



A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Richard Willstätter, *Fritz Haber zum sechzigsten Geburtstag*. Glückwünsche. Mitteilungen über einige Abschnitte des Lebensinhalts von F. HABER. (Naturwiss. 16. 1053—60. 14/12. 1928. München.) BEHRLE.

H. Freundlich, *Fritz Haber im Karlsruher und Dahlemer Laboratorium*. (Naturwiss. 16. 1060—62. 14/12. 1928. Berlin-Dahlem.) BEHRLE.

Georg v. Hevesy und **Otto Stern**, *Fritz Habers Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie und Elektrochemie*. (Naturwiss. 16. 1062—68. 14/12. 1928. Freiburg i. B. u. Hamburg.) BEHRLE.

Ernst Terres, *Die Bedeutung Fritz Habers für die technische Chemie und die chemische Technik*. (Naturwiss. 16. 1068—70. 14/12. 1928. Braunschweig.) BEHRLE.

Robert Le Rossignol, *Zur Geschichte der Herstellung des synthetischen Ammoniaks*. Geschichte der von HABER u. Vf. durchgeführten Unterss. u. deren Schicksalen. (Naturwiss. 16. 1070—71. 14/12. 1928. Harrow.) BEHRLE.

M. v. Wrangell, *Fritz Habers Bedeutung für die Landwirtschaft*. (Naturwiss. 16. 1071—75. 14/12. 1928. Hohenheim.) BEHRLE.

J. Franck, *Fritz Habers Arbeiten über Anregung und Ionisierung durch chemische Reaktionen*. (Naturwiss. 16. 1075—78. 14/12. 1928. Göttingen.) BEHRLE.

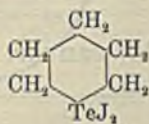
—, **Hendrik Antoon Lorentz 1853—1928**. Nekrolog. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 121. Nr. 788. XX—XXVIII. 3/12. 1928.) RABINOWITSCH.

Otto Reinmuth, *Die Struktur der Materie*. II. *Die periodische Klassifizierung der Elemente*. (I. vgl. C. 1928. II. 2525.) Kurze histor. Darst. der Entw. des period. Systems unter Berücksichtigung der Isotopie u. des Packeffekts. (Journ. chem. Education 5. 1312—20. Okt. 1928.) LESZYNSKI.

A. v. Antropoff, *Die Haupttypen der chemischen Verbindungen I. Ordnung, erläutert an den Carbiden*. Es ist vorteilhaft, die verschiedenen Verb.-Typen, die GRIMM (Hdb. d. Phys. von GEIGER u. SCHEEL, Bd. 24) festgelegt hat, an Verb. eines u. desselben Elementes zu studieren. Als solches kommt C in Frage. Es gibt Carbide von salzartiger Natur (Alkalien, Erdalkalien, Cu-Gruppe, Sc-Gruppe), solche von unpolarem Typus (H, B, N-, O- u. F-Gruppe), diamantartige Carbide (Diamant, SiC) u. metall. Carbide (Ti, V, Cr, Mn, Fe usw.). Schließlich gibt es auch zwischenmolekulare C-Verb. in Gestalt von kondensierten KW-stoffen usw. Vf. faßt diese 5 Verb.-Gruppen zu 3 Haupttypen zusammen: Ia. Polare Verb., mit bestimmter Valenz; Ib. unpolare Verb. ebenfalls mit bestimmter Valenz u. II. Verb. ohne bestimmte Valenz (in denen meist 1 Atom C auf 1 Atom eines anderen Elements zukommt). Dem Typus Ia. entsprechen Ionengitter, dem Typus Ib. Molekulargitter; die „tetraedr.“ Verb. mit Diamantgitter rechnet Vf. unter Berufung auf die Analogie zwischen dem Diamant u. den aliph. Verb. zu der Gruppe Ib. u. bezeichnet dieses Gitter als „Pseudoatomgitter.“ Dem Typus II entsprechen dagegen „wahre“ Atomgitter, hier ist weder Elektronenübertritt von einem Partner zum andern, noch Zusammentritt zu gemeinsamen Elektronenschalen anzunehmen, die Gitterkräfte sind also von v. D. WAALSSchem Typus. Nach Vf. sollen bei der Bldg. der Verb. vom Typus II geomet. Verhältnisse die Hauptrolle spielen; er schlägt daher die Bezeichnung „Packungsverb.“ vor. Das Ce-Carbid ist in der Schmelze dreiwertig, also wohl vom Typus Ia; beim Krystallisieren wird aber ein C, offenbar aus geomet. Gründen, abgestoßen u. es entsteht eine Verb. vom Typus II. Auch andere, durchweg „anomal-wertige“ (zweiwertige) Carbide der seltenen Erden sollen zu den „Packungsverb.“ mit Atomgittern gehören. (Ztschr. Elektrochem. 34. 533—36. Sept. 1928. Bonn.) RABINOWITSCH.

T. M. Lowry, *Gespannte und spannungsfreie Ringe*. Vf. gibt einen kurzen Abriß über den gegenwärtigen Stand der Spannungstheorie im Rahmen einer Besprechung

des gleichnamigen HÜCKELschen Buches (Berlin 1927). Im Gegensatz zur BAEYERSchen Spannungstheorie ist der Sechsring spannungsfrei, wie thermochem. Daten beweisen. Auch die RUZICKASchen vielgliedrigen Ringsysteme sprechen gegen die genannte



Theorie. Man muß zwei Formen des Sechsrings annehmen (die „stuhlförmige“ und die „schifförmige“). Diese Formen repräsentieren isomere Verb., wie sie vielleicht in den verschiedenfarbigen Formen des Cycloelluropentandijodids vorliegen; der entscheidende Beweis für ihre Existenzmöglichkeit liegt in der Entdeckung der vier isomeren α -Dekalole u. ähnlicher Verb. durch

HÜCKEL. Vf. bespricht weiter ablehnend die Theorie von INGOLD, die um die Erfahrungen mit der Spannungstheorie in Einklang zu bringen, statt der Uniplanarität des Cyclohexans das starre Tetraeder aufgibt (vgl. dazu C. 1928. II. 729) u. die Abhängigkeit der Valenzwinkel im Ring von der Natur (Molekularvol.) der Substituenten postuliert. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 1149—50. 2/11. 1928.) BERGMANN.

Feliks Dobrzyński, *Studien über das aktive Volumen*. Auf Grund der experimentellen Unterss. von BERTHELOT u. L. PÉAN DE SAINT-GILLES über die Bldg. der Ester, kommt Vf. zu dem Schluß, daß das chem. Gleichgewicht eine Funktion der „akt. Volumina“ u. nicht der akt. Massen ist. Unter akt. Volum ist der Quotient aus dem Volum einer im chem. Gleichgewicht befindlichen Substanz durch das Gesamtvolum des Rk.-Gemisches zu verstehen u. dies unter Berücksichtigung der eintretenden Kontraktionen resp. Dilatationen. Bezeichnet man mit m die Anzahl Mole der gegebenen Substanz, mit f ihr Molekularvolum, mit C ihre variable Kontraktion resp. Dilatation, mit V das Gesamtvolum der Lsg. — so erhöht man für das akt. Volum die Gleichung $z = \frac{mf \pm C}{V}$, für die akt. Masse dagegen $c = m/V$. Die Annahme eines Volum-

wirkungsprinzips erklärt im Falle der Bldg. von Äthylacetat die Ursache einer geringeren Wrkg. von n -Molen des A. auf 1 Mol. Essigsäure als der Wrkg. von n -Molen Essigsäure auf 1 Mol. A. — überdies erklärt es die unvollständige Veresterung von 1 Mol. Essigsäure durch einen unendlich großen Überschuß von A. Das Volumwirkungsprinzip gestattet die Grenze der obigen unvollständigen Veresterung zu berechnen. (Roczniki Chemji 8. 369—76. 1928. Berlin.) GOINKIS.

Stefan Poznański, *Über das Gleichgewicht der Veresterungsreaktion in flüssiger Phase*. Es wird nachgewiesen, daß die von GULDBERG u. WAAGE, sowie auch von VAN'T HOFF auf Grund der Daten von BERTHELOT u. PÉAN DE SAINT-GILLES ausgeführte Berechnung der sogenannten Gleichgewichtskonstante der Rk. zwischen Essigsäure u. A. eine bedeutende Ungenauigkeit enthält. Schon den letzten Autoren war es bekannt, daß Säure u. A. in verschiedenem Maße das Gleichgewicht beeinflussen, ebenso wie auch W. u. Ester, was im Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz in seiner einfachen Form steht. Auf Grund der genannten Daten, sowie auch der Daten von SCHWAB wurden von Vf. die Schwankungen der sogenannten Gleichgewichtskonstante zwischen 1,0 bis 6,8 gefunden, sowie auch eine gewisse Regelmäßigkeit des Verlaufs der Werte der Gleichgewichtskonstante bei Einführung immer größerer Mengen von Säure in einzelne Mischungen von A. mit W. Es wurden die Werte für K_c experimentell bestimmt für folgende Gemische: 1. 1 Mol. Säure + 1 Mol. A. ($K_c = 3,79$); 2. 3 Mol. Säure + 1 Mol. A. ($K_c = 4,73$); 3. 1 Mol. Säure + 3 Mol. A. ($K_c = 2,45$); 4. 1 Mol. Säure + 1 Mol. A. + 23 Mol. W. ($K_c = 3,56$). (Roczniki Chemji 8. 377—93. 1928. Physik.-Chem. Inst. d. Univ. Warschau.) GOINKIS.

A. Leipunsky und A. Sagulin, *Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff. 1. Lichtanregung*. Ein Gemisch aus Hg-Dampf u. O_2 wird mittels einer Hg-Bogenlampe angeregt u. die Druckabnahme durch Bldg. von HgO zeitlich verfolgt. Wenn das Licht zuerst durch Hg-Dampf filtriert wird, findet keine Rk. statt, es ist also nur die Linie 2537 Å wirksam. Die Rk. geht zuerst rasch, verlangsamt sich dann u. geht nicht bis zum Ende. Vf. erklärt dies durch Bldg. eines HgO-Nd., der das Licht absorbiert. Bei Erhöhung des O_2 -Drucks von 0,3 mm auf 0,8 mm wird die Rk. stark verlangsamt, durch Erhöhung des Hg-Drucks beschleunigt. 2. *Elektronenanregung*: Bei Gebrauch einer Glühkathode findet auch ohne Anlegung einer Spannung die Rk. $O_2 + Hg \rightarrow HgO$ im Gas statt (s. nachfolgendes Ref.). Die Rk. geht bis zu einem gewissen Minimaldruck. Wenn jetzt die Spannung über 5 Volt erhöht wird, sinkt der Druck rasch auf einen kleineren Wert, um dann wieder konstant zu bleiben. Die Rk. wird also jedenfalls durch Bldg. von angeregten Hg-Atomen günstig beeinflusst. Es

ist also sicher, daß Hg-Atome im ersten angeregten Zustande als „aktiviert“ für die Rk. mit O₂ zu betrachten sind. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 362—68. Nov. 1928. Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.) RABINOWITSCH.

A. Leipunsky, *Die Oxydation des Quecksilbers in Gegenwart von glühendem Platin*. Die Rk. Hg + O₂ an glühendem Pt (vgl. vorst. Ref.) wird näher untersucht. Der O₂-Druck im O₂ + Hg-Gemisch nimmt beim Kontakt mit glühendem Platin linear mit der Zeit ab, doch nur bis zu einem bestimmten Restwert. Der Restdruck wird als dynam. Druck des aus den warmen in die kalten App.-Teile strömenden Hg-Dampfes erklärt. Diese Deutung wird durch Konstruktion einer im Ganzen geheizten App. bestätigt; in dieser geht die Druckabnahme bis 0. An glühendem Ni konnte keine Rk. beobachtet werden. Drei Erfahrungen: a) Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit mit der Temp.; b) ihre Unabhängigkeit vom O₂-Druck u. c) Abfall mit zunehmendem Hg-Druck, können durch die Annahme erklärt werden, daß die Rk. durch katalyt. Aktivierung des O₂ an Pt-Oberfläche zustande kommt, u. daß die Adsorptionswärme des Hg an Pt größer ist, als die des O₂, so daß mit zunehmendem Hg-Druck die zur Aktivierung des O₂ freistehende Pt-Oberfläche abnimmt; der O₂-Druck ist relativ so hoch, daß seine Variation keinen Einfluß auf die Adsorption von O₂ ausüben kann; dieses bedeckt in allen Fällen fast die gesamte Pt-Fläche. Die Hypothese, daß aktivierter (etwa atomarer) O nicht unmittelbar an Pt mit Hg reagiert, sondern sich losreißt u. im Gasraum umsetzt, wird dadurch wenig wahrscheinlich gemacht, daß bei der Rk. weder Ozonbildg., noch Chemilumineszenz nachweisbar ist (photoelektr. Prüfung auf 2537 Å). Freie O-Atome müßten aber a) nach der Gleichung O₂ + O = O₃ reagieren u. b) bei der Umsetzung mit Hg so energiereiches HgO liefern, daß dieses bei Zusammenstößen mit Hg-Atomen letztere anregen sollte. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 369—74. Nov. 1928. Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.) RABINOWITSCH.

F. Hurn Constable, *Höhere Kohlenwasserstoffe aus Methan*. Vf. untersucht nach seiner früheren Methode (C. 1928. II. 421) die Einw. von auf Kaolinstäbe abgeschiedenen Graphitoberflächen bei 800—1200° auf H₂, Methan, Äthylen, Acetylen u. Propylen. Auf der Außenseite des Graphitfilms wie auch in den Poren des Kaolins schlug sich immer Gaskohle nieder, wodurch die Diffusion vom Zentrum des Stabs zur Außenseite im Falle des Propylens bei 5-minütigem Erhitzen auf 1100° um das 10-fache vermindert wurde. Während der Verss. mit CH₄ u. C₂H₆ wurden diese Gase plötzlich durch reinen H₂ bei Drucken von 5, 10, 20 u. 50 cm ersetzt, ohne daß irgendeine Druckveränderung eintrat, woraus geschlossen wird, daß unter obigen Bedingungen die niedergeschlagene Kohle nicht imstande ist, sich mit Wasserstoff zu vereinigen. (Nature 122. 882. 8/12. 1928. Cambridge, St. Johns Coll.) BEHRLE.

Azariah T. Lincoln and George B. Banks, *Laboratory manual in general chemistry*. New York: Prentice-Hall 1928. (128 S.) 8°. 1928. Lw. \$ 1.50.

G. Rumeau, *Cours de chimie, à l'usage de la classe de mathématiques spéciales et des candidats aux grandes écoles. II. Métalloïdes*. Paris: Delagrave 1928. (179 S.) 4°.

Pietro Viglietto, *Appunti di chimica generale, raccolti da Mario Benacchio*. Padova: Cedam 1927. (216 S.) 8°.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Arthur Edward Ruark und Harold C. Urey, *Bezeichnungen in der Atomphysik*. Zur Unterscheidung von Frequenz u. Wellenzahl schlagen die Vff. vor, letztere stets durch eine Wellenlinie über dem Buchstaben, z. B. durch $\bar{\nu}$ zu bezeichnen. Zur Bezeichnung der Amplitude der SCHRÖDINGERSchen Schwingungen (im Gegensatz zu dem Feldskalar ψ selbst) wird der allgemeine Gebrauch des großen Buchstabens Ψ vorgeschlagen, mit dem Index n — also Ψ_n — für den n -ten Quantenzustand. Eine allgemeine Regelung der atomphysikal. Symbolen wird angeregt. (Science 68. 298—99. 28/9. 1928. Mellon Inst.) RABINOWITSCH.

Gaviola, *Eine experimentelle Prüfung der Schrödingerschen Theorie*. Nach der SCHRÖDINGERSchen Theorie hängt die Intensität einer Emissionslinie von der Besetzungsdichte der der Linie entsprechenden Energieniveaus ab. Betrachtet man nun zwei Linien, die das obere Energieniveau gemeinsam haben, so kann man ihre Intensitätsverhältnisse verändern, wenn man die Besetzungsdichte der entsprechenden niederen Energieniveaus verändert. Dies kann nun im Falle der Hg-Linien 4358 u. 4046 Å, die ²³S₁ gemeinsam haben, durchgeführt werden. Durch einige mm N₂ oder W.-Dampf läßt sich die Besetzungsdichte von ²3P₁ u. ²3P₀ erheblich variieren; ohne

Fremdgase ist die Zahl der Resonanzatome größer als die der metastabilen Atome, während bei Ggw. der Fremdgase mindestens 100-mal so viel metastabile Atome als Resonanzatome vorhanden sind. Obwohl nach der Theorie das Verhältnis der Intensitäten der beiden Linien in Fluoreszenz durch die Fremdgase in demselben Verhältnis hätte verändert sein müssen, ergab das Experiment keine Veränderung, steht also im Widerspruch zu der üblichen Interpretation der SCHRÖDINGERSchen Theorie. (Nature 122. 772. 17/11. 1928. Washington, Carnegie Inst., Dep. of Terrestrial Magnetism.) LE.

D. Enskog, Magnetismus und Kernbau. Es werden Berichtigungen zu der C. 1928. I. 1257 ref. Arbeit gegeben, durch die die Übereinstimmung zwischen Experiment u. Theorie wesentlich verbessert wird. Es werden ferner Berechnungen über den Kernaufbau durch Protonenbindung gegeben. Es werden Packungseffekte erhalten, die, soweit man aus den bis jetzt vorliegenden Daten beurteilen kann, die richtige Größe haben. (Ztschr. Physik 52. 203—20. 22/11. 1928. Gävle [Schweden].) LE.

Hans Bauer, Die Berechnung der Materiewellen vom Standpunkt der speziellen Relativitätstheorie. (Ztschr. Physik 52. 221—34. 22/11. 1928. Wien, II. Physik. Inst. d. Techn. Hochsch.) LESZYNSKI.

G. Temple, Streuungsvermögen eines nackten Kerns nach der Wellenmechanik. a) Die Wellengleichung eines Elektrons wird auf parabol. Koordinaten transformiert u. eine elementare Lsg. in diesen Koordinaten angegeben. b) Diese Lsg. wird auf das Problem der Streuung einer ebenen Elektronenwelle durch einen Kern angewandt u. die klass. Gleichung von RUTHERFORD wiedergefunden. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 121. 673—75. 3/12. 1928. Imperial College.) RABINOWITSCH.

L. H. Germer, Optische Versuche mit Elektronen. Teil II. (I. vgl. C. 1928. II. 2528.) Fortsetzung der Diskussion der Verss. über Brechung u. Beugung von Elektronen u. über Krystalstrukturunters. mit Hilfe der Elektronenwellen. (Journ. chem. Education 5. 1255—71. Okt. 1928. New York City, Bell Telephone Lab.) LESZ.

E. Rupp, Über Elektronenbeugung an einem geritzten Gitter. Nach der Methode des streifenden Einfalls (vgl. C. 1928. II. 1525) wird am mechan. geritzten Gitter Elektronenbeugung für verschiedene Einfallswinkel u. für Elektronengeschwindigkeiten von 70 u. 150 Volt (vgl. l. c.) u. von 310 Volt (entsprechend 0,70 Å) nachgewiesen. Die DE BROGLIESche Wellenlängenbeziehung ist auf $\pm 2\%$ in Übereinstimmung mit der nach einer Relativmethode (Best. des Beugungswinkels θ bei gleichem Einfallswinkel u. verschiedener Strahlgeschwindigkeit, Auswertung von θ unter Voraussetzung der Gültigkeit der Beziehung) u. absol. aus Längenmessungen erhaltenen Elektronenwellenlänge. (Ztschr. Physik 52. 8—15. 16/11. 1928. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. d. AEG.) LESZYNSKI.

L. W. Nordheim, Der Einfluß von elektrischen Bildkräften auf die Emission und Reflexion von Elektronen durch Metalle. In zwei früheren Arbeiten (C. 1928. I. 2161 u. FOWLER u. NORDHEIM, C. 1928. II. 1062) wurde die Emission u. Reflexion der Glühelktroden u. Elektronen, die durch starke Felder herausgezogen werden, auf Grund der SOMMERFELDSchen Theorie bei Annahme eines plötzlichen Potentialsprungs an der Oberfläche des Metalls behandelt. In vorliegender Arbeit werden die Rechnungen durch Berücksichtigung der Bildkräfte vervollständigt, die eine stetige Abnahme des Potentials an der Oberfläche bedingen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 121. 626—39. 3/12. 1928.) RABINOWITSCH.

H. Jones und R. Whiddington, Energieverluste von Elektronen im Wasserstoff. Ein Elektronenstrahl bestimmter Geschwindigkeit (V) u. Richtung läuft eine Strecke von ca. 3 cm im H_2 ab; der unabgelenkte Teil wird durch Blenden ausgesondert u. magnet. auf Geschwindigkeitsverluste analysiert. Es ergeben sich zwei Arten von Geschwindigkeitsverlusten; a) solche von 12,26 Volt (korr. 12,6 Volt); diese Verluste wurden bei $V = 16$ bis 50 Volt beobachtet; b) Verluste von 8,5—9,5 Volt (Werte schwankend in Abhängigkeit von V); die Wahrscheinlichkeit der Verluste dieser zweiten Art ist bei $V \geq 25$ Volt nur noch sehr gering; bei $V = 16$ Volt sind sie nur 4-mal seltener, als die der ersten Art. Der Energieverlust 12,6 Volt entspricht dem Übergang aus dem Normalzustand des H_2 („A“) in den zweiten angeregten Zustand („C“) unter gleichzeitiger Anregung von 1—2 Schwingungsquanten. (Wenn man sich mit FRANCK vorstellt, daß die ganze Energie zunächst vom Elektron aufgenommen wird, wobei die Kerne in ihrer Normalentfernung bleiben, u. daß erst nachher die Kerne zu schwingen beginnen, mit einer Energie, die der Differenz der Gleichgewichtsentfernungen bei normalen u. angeregtem Elektronengebäude entspricht, so findet man, daß die Anregung von 2—3 Schwingungsquanten als der wahrscheinlichste Effekt des Über-

ganges „A“ —→ „C“ zu erwarten ist). Verluste, die der Anregung des ersten angeregten Zustandes („B“) (bei 11 Volt) entsprechen hätten, wurden bei diesen Verss. nicht beobachtet. Wahrscheinlich wird dieser Zustand wegen großer Änderung des Kernabstands im Vergleich zum Normalzustand nur mit zahlreichen Schwingungsquanten behaftet angeregt, u. die entsprechende Anregungsenergie wäre dann bei ca. 14 Volt zu suchen. Auch Verluste von 4,3 Volt, die der einfachen Dissoziation $H_2 = H + H$ entsprechen hätten, wurden nicht beobachtet. Die Verluste b), in der Gegend von 8,5—9,5 Volt, erklären die Vff. durch einen komplizierteren Vorgang, der letzten Endes zur Dissoziation u. Emission des kontinuierlichen Spektrums führen soll. Unter Annahme des gaskinet. Molekularquerschnitts berechnen die Vff. schließlich die Wahrscheinlichkeit des 12,6 Volt-Verlustes bei einem Zusammenstoß für 150 Volt-Elektronen zu nur 1—2% (Philos. Magazine [7] 6. 889—910. Nov. 1928. Leeds, Univ.) RABIN.

C. Ramsauer, *Über den Wirkungsquerschnitt neutraler Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen*. Übersicht über die histor. Entw. u. den Stand der experimentellen Unters. der Wirkungsquerschnittsprobleme. (Physikal. Ztschr. 29. 823—30. 15/11. 1928. Berlin.) LESZYNSKI.

E. Brüche, *„Wirkungsquerschnitt und Molekelbau“ in der Pseudo-Edelgasreihe Ne-HF-H₂O-NH₃-CH₄*. (Vgl. C. 1927. II. 2734.) Zur Diskussion des Zusammenhanges zwischen Wirkungsquerschnitt u. Molekelbau in der Hydridreihe: CH₄-OH₂-FH-Ne werden die für CH₄ u. Ne vorliegenden Daten durch die Aufnahme der Wirkungsquerschnittskurven von NH₃ u. H₂O nach der magnet. Methode (vgl. l. c.) ergänzt. Die NH₃-Kurve zeigt ähnlich der CH₄-Kurve ein ausgeprägtes Maximum, biegt jedoch bei Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten deutlich in die Horizontale ab. Die H₂O-Kurve zeigt bereits das Maximum nur noch als Andeutung u. einen steilen Anstieg bei kleinen Geschwindigkeiten. Die Diskussion der Kurven ergibt: 1. Da die H₂O-Kurve nicht den Ar-Typ hat, ist die Zahl der Außenelektronen allein für den Kurventyp nicht maßgebend. Es kommt also zumindest auf den Molekelbau an der Außenschale an. Für HCl bedeutet dies, daß die Zuordnung zur Ar-Gruppe wahrscheinlich nicht richtig ist. — 2. Im Bereich von rund $3\sqrt{V}$ bis $7\sqrt{V}$ ist eine Ordnung der Kurvenhöhen, wie es der GRIMMSche Verschiebungssatz (bzw. die gaskinet. Querschnitte) erwarten lassen, vorhanden. Im Bereich unterhalb $3\sqrt{V}$ ist der Hydridverschiebungssatz nicht erfüllt. Hier findet bei den bei höheren Geschwindigkeiten ähnlich verlaufenden Kurven eine Entw. zu selbständigen Typen statt. Eine Zusammenstellung zeigt, daß die erreichte Endgruppierung: Ne-CH₄-NH₃-H₂O bei allen denjenigen physikal. Konstanten wiederzufinden ist, die durch die mit dem Einbau von H-Kernen bedingte asymm. Ladungsverteilung (Dipolmoment) verknüpft sind. — 3. Da der Gleichzahligkeit der Außenelektronen keine besondere Bedeutung mehr zuzumessen ist, muß zwischen CH₄ u. demjenigen Edelgas, das mit CH₄ die ähnlichste Kurve hat, das ist Kr, eine weitgehende Ähnlichkeit des Aufbaus an der Außenschale bestehen. (Physikal. Ztschr. 29. 830—34. 15/11. 1928. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. d. AEG.) LE.

R. Kollath, *Über den Anteil der „Reflexion“ an der Gesamtwirkung neutraler Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen*. Gekürzte Wiedergabe der bereits (C. 1928. II. 2433) referierten Arbeit. (Physikal. Ztschr. 29. 834—36. 15/11. 1928. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. d. AEG.) LESZYNSKI.

Herbert Mayer, *Über eine experimentelle Methode zur Messung von Molekularstrahlung*. I. Mitt. Es wird eine Drehwaagenmethode zur Messung der Intensität von Molekularstrahlen beschrieben. Mit dieser Methode werden die von KNUDSEN (Ann. Physik 28 [1909]. 299) experimentell geprüften Strömungsgesetze verd. Gase durch enge Öffnungen bestätigt. Ferner wird mit dieser Methode zum ersten Male direkt die Gültigkeit des Kosinusetzes der Molekularstrahlung experimentell bestätigt. (Ztschr. Physik 52. 235—48. 22/11. 1928. Cernauti, zurzeit Tübingen, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

Erich Rumpf, *Über die Gitterkonstanten von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd*. (Vgl. C. 1928. I. 11; C. 1929. I. 357.) Es wird an einer Anzahl von CaO- u. Ca(OH)₂-Präparaten eine erneute Best. der Gitterkonstanten ausgeführt. Für die Gitterkonstante des CaO wird gefunden: $4,799 \pm 0,002 \text{ \AA}$. — Die für Ca(OH)₂ gefundenen Daten sind: $a = 3,582 \pm 0,001$; $c = 4,904 \pm 0,008 \text{ \AA}$; $c/a = 1,3692$. (Ann. Physik [4] 87. 595—96. Okt. 1928. Graz, Univ., Physikal. Inst.) TOLKSDORF.

A. Reis und W. Schneider, *Über den Krystallbau von Indigo und Fumarsäure*. Die verwendeten Indigokristalle waren kleine, sehr dünne Nadeln, die durch Subli-

mation entstanden waren. Nach den bisher vorliegenden Unters. kristallisiert Indigo rhomb. mit der *c*-Achse als Nadelrichtung. Ausmessung von Schichtlinienaufnahmen zeigte, daß nicht rhomb., sondern monokline Symmetrie vorliegt; das monokline Achsenkreuz wurde so aufgestellt, daß die *b*-Achse in der Nadelrichtung zu liegen kommt. Röntgenograph. u. opt. Unters. führten zu dem Achsenverhältnis $a : b : c = 1,897 : 1 : 1,741$, $\beta = 107^\circ 30'$, u. den Elementarkörperdimensionen $a = 11,00$, $b = 5,8$ u. $c = 10,1$ Å. Drehkristallaufnahmen mit den Flächendiagonalen u. einer Raumdiagonalen schlossen Zentrierung der Zelle aus. Im Elementarbereich sind 2 Moll. $C_{16}H_{10}O_2N_2$ enthalten. Die beobachteten Auslöschungen führen zu der Raumgruppe C_{2h}^5 . Die Translationszelle dieser Raumgruppe enthält zwei Krystallmoll. von der Symmetrie C_i ; da die Zelle 2 Moll. enthält, ist Assoziation nicht vorhanden. Das Mol. im Indigo-kristall ist daher streng zentrosymm. gebaut, entspricht also der Transkonfiguration. Für den Aufbau eines Krystalls in C_{2h}^5 bestehen zwei Möglichkeiten, entweder führt von einem Mikrobaustein die stärkste Bindung zu dem Nachbarn, der durch Schraubung nach der *b*-Achse mit ihm zur Deckung kommt, oder zu einem Nachbarn, der durch Translation innerhalb der *b*-Ebene zur Deckung kommt. Achsenverhältnis u. Habitus sprechen für die Schraubung; diese führt ohne Verkettung zur sofortigen Vernetzung der Mikrobausteine. — Von *Fumarsäure* wurden brauchbare Einkristalle durch sehr langsames Eindunsten einer wss. Lsg. bei 62° erhalten. Die Krystalle hatten die Form vierseitiger Doppelpyramiden; goniometr. Vermessung ergab monokline Symmetrie mit einem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,503 : 1 : 0,438$, $\beta = 111^\circ 5' \pm 5'$. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach (001) u. (010). Oft beobachtete Zwillingbildg. fand nach der Ebene (001) als Zwillingebene statt. Pyroelektrizität u. Piezoelektrizität wurden nicht beobachtet. Die röntgenograph. Aufnahmen ergaben die Elementarkörperdimensionen $a = 7,6$, $b = 15,1$, $c = 6,65$ Å, sowie nichtzentriertes, monoklines Gitter. In der Basiszelle sind 6 Moll. $C_4H_4O_4$ enthalten. Die beobachteten Auslöschungen führten zu der Raumgruppe C_{2h}^5 . Die von YARDLEY (C. 1926. I. 1930) beobachtete triklin Symmetrie ist wohl auf das dort verwandte, nicht genügend einwandfreie Kristallmaterial zurückzuführen. — In C_{2h}^5 kommt nur eine Art Hauptpunktgitter vor, nämlich C_i mit der Zähligkeit 2. Da die Basis 6 Moll. enthält, besteht ein Mikrobaustein aus 3 Moll., von denen eines zentral gelegen u. streng zentrosymm. gebaut ist. Die beiden anderen sind in Transstellung an das Zentralmol. angelagert, werden dadurch unsymm. bleiben, aber untereinander spiegelbildlich gleich. Aus den Intensitäten läßt sich ein Schluß ziehen auf die Schwerpunkte der 4 unsymm. Einfachmoll.; angenähert liegen die Schwerpunkte entweder in $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0)$ $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ $(\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2})$, oder in $(\frac{1}{2} \frac{2}{3} 0)$ $(\frac{2}{3} \frac{1}{2} 0)$ $(\frac{2}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{1}{2})$. Für den Aufbau des Gitters spricht der Habitus der Kohäsion für eine Verkettung der Mikrobausteine nach $T_{[100]}$, da sämtliche Spaltflächen in der *a*-Zone liegen. Für den Zusammenbau des Gitters aus Ketten wäre dann Schraubung nach der *b*-Achse durch die Symmetrieeigg. des Gitters notwendig; dies führt ohne Vernetzung zur direkten Vergitterung der Mikrobausteine. Dieser zentrosymm. Bau des Fumarsäuremol. ist mit der Transkonfiguration, die aus chem. Erfahrungen resultiert, im Einklang. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 543—66. Okt. 1928. Karlsruhe, Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) GOTTFRIED.

A. Reis und W. Schneider. Über den Kristallbau der *cis*-Äthylendioxydicarbon-säure. Gute Krystalle von *cis*-Äthylendioxydicarbon-säure wurden erhalten durch langsames Eindunsten einer äth. Lsg. bei 30° . Die Krystalle gehören dem monoklinen System an mit $a : b : c = 3,118 : 1 : 0,998$, $\beta = 91^\circ 10'$. Beobachtete Wachstumsformen sind: {100}, {110}, {211}, {011} u. {211}; Spaltbarkeit nach *a* vollkommen, schlecht, aber merklich nach *b*. Die Prüfungen auf Piezo- u. Pyroelektrizität fielen negativ aus; dies, sowie die Symmetrie der Wachstumsformen spricht für Holoedrie. Durch Drehkristallaufnahmen um mehrere Richtungen wurden die folgenden Translationsperioden bestimmt: [100] = 21,5 Å, [010] = 6,91 Å, [001] = 6,93 Å, [011] = 10,0 Å, [101] = 22,1 Å, [110] = 22,6 Å, [111] = 12,1 Å, [102] = 26,3 Å. Durch die Aufnahme um [111] ein zentriertes Translationsgitter festgestellt. Im Elementarbereich sind 8 Moll. $C_4H_4O_6$ enthalten. Raumgruppe C_{2h}^6 . In C_{2h}^6 kommen Hauptpunktlagen C_i und C_2 vor, jede mit der Zähligkeit 4. Da die kleinste Zelle 8 Moll. enthält, sind in jedem Falle zwei unsymm. Einfachmoll. zu einem Mikrobaustein assoziiert. Da eine Assoziation nach C_2 sehr selten, nach C_i dagegen oft beobachtet worden ist, ist auch für den vorliegenden Fall eine Assoziation von je 2 Einfachmoll. zu einem zentrosymm. Mikrobaustein wahrscheinlich. Zwei translator. ident. Mikrobausteine besetzen Eckpunkt u. Raummittelpunkt der Translationszelle, die beiden anderen Mikrobausteine

besetzen entweder die Mitten der *a*-Kante u. *a*-Fläche, oder die Mitten der *c*-Kante u. *c*-Fläche. Da die *a*-Kante etwa dreimal so lang ist als die *c*-Kante, u. da ferner nach der *a*-Fläche vollkommene, nach der *c*-Fläche gar keine Spaltbarkeit vorliegt, müssen die Zentrierungspunkte in der *a*-Fläche u. auch der *a*-Kante sitzen. Aus den Dimensionen der Zelle folgt weiter, daß es sich vorwiegend um langgestreckte Moll. handelt, die mit ihrer Längsrichtung annähernd in die *a*-Richtung zeigen, eine Annahme, die weiter durch die beobachteten Intensitäten eine starke Stütze findet. Für den Aufbau des Gitters kommt aus Symmetriegründen entweder Verkettung nach der *a*-Kante, oder Vernetzung nach der *a*-Fläche in Betracht; aus den Dimensionen der Zelle u. dem Habitus der Krystalle ist auf Vernetzung nach der *a*-Fläche zu schließen. Die vernetzende Symmetrieeoperation kann als Gleitspiegelung mit der Gleitkomponente $c/2$ beschrieben werden. (Ztschr. Kristallogr. Mineral. 68. 586—94. Okt. 1928. Karlsruhe, Inst. f. phys. Chem. Techn. Hochsch.)

GOTTFRIED.

Marcella Lindeman Phillips, *Intensität der sichtbaren Strahlung von glühenden Oxyden*. Unters. über die Emissionsfähigkeit der Oxyde von Y, Ce, La, Nd, Er, Y, Zr, Th, Al, Be, Mg, sowie der Gemische aus Th-Oxyd mit 1% Ce-Oxyd, U-Oxyd, N-Oxyd oder Mn-Oxyd, zwischen 1400 u. 2000° abs. Die gepreßten oder geschmolzenen Oxyde werden durch Elektronenbombardierung oder mittels Gasflamme erhitzt, u. die Intensität der Emission in Blau (effektive Wellenlänge 467 $m\mu$) mit der Intensität in Rot (665 $m\mu$) verglichen. Es werden Tabellen angegeben für die Anzahl von Kerzen pro cm u. für das Verhältnis der blauen zu der roten Intensität bei verschiedener Temp. (Physical Rev. [2] 32. 832—39. Nov. 1928. Nela Park, Cleveland, Ohio; Research Lab., Incandescent Lamp Dep., Gen. El. Co.)

RABINOWITSCH.

Victor F. Hess, *Die mittlere Lebensdauer der Ionen in der Luft über dem Meere*. (Nach neuen Messungen auf Helgoland, Sommer 1928.) Vorläufige Mitteilungen über die im Sommer 1928 auf Helgoland ausgeführten Unters. Die Lebensdauer der leichten Ionen beträgt, wenn die Luft aus Nordnordwest oder Nord, d. h. aus dem landfreien Polarbecken stammt, 200 bis 300 Sek., ist also 5- bis 6-mal größer als in reiner Landluft. Der Geh. an Kondensationskernen beträgt für solch reine „Polarluft“ nur 500 bis 1500 Kerne pro cm (in den Alpen im Tal von Gastein wurden 5000 bis 10 000 gezählt). Man darf annehmen, daß in landfernen Gebieten der Ozeane die Höhenstrahlung der einzige Ionisator der Atmosphäre ist. Das für Kernzahlen von 3000 u. darüber erfüllte lineare Wiedervereinigungsgesetz gilt für reine Polarluft nur noch sehr näherungsweise. (Physikal. Ztschr. 29. 849—51. 15/11. 1928. Graz, Lehrkanzel für Experimentalphysik d. Univ.)

LESZYNSKI.

Fritz Sauter, *Intensitätsproblem und Lichtquantentheorie*. (Der Comptonische Streuprozeß.) Die Lichtquantentheorie kann bei Heranziehung geeigneter Zusatzbedingungen über die Natur der Elektronen u. Lichtquanten eine mit dem Experiment befriedigend übereinstimmende Intensitätsformel liefern, ohne daß halbklass. Vorstellungen herangezogen werden müssen. Als Zusatzhypothese wird angenommen, daß sich die Elektronen u. Lichtquanten beim Stoßprozeß wie vollkommen elast. Körper verhalten. Die auf diese Weise abgeleitete Formel sowie das Streukoeffizientenverhältnis stehen mit der COMPTONschen Theorie der Streuung für das Gebiet radioaktiver Strahlen in guter Übereinstimmung. Trotz großer Diskrepanz der beiden Theorien für langwelliges Licht kann durch das Experiment keine Entscheidung für die eine der beiden getroffen werden. (Ztschr. Physik 52. 225—34. 22/11. 1928. Innsbruck, Zentralröntgeninst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

Y. Nishina, *Die Polarisation der Compton-Streuung nach der Diracschen relativistischen Dynamik*. (Nature 122. 843. 1/12. 1928. Copenhagen, Univ. Inst. f. teoret. Fysik.)

LESZYNSKI.

H. Behnken, *Über die Auslösung von Elektronen durch Röntgenstrahlen*. (Nach gemeinsamen Versuchen mit R. Jaeger.) Vff. knüpfen an die Arbeit von BERG u. ELLINGER (C. 1923. III. 336) an, die die Ionisationswrkg. der an einer Reihe von Elementen durch Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen in Abhängigkeit von der Atomnummer untersuchten. Vff. verbessern die Vers.-Bedingungen, indem sie homogenisierte Strahlung verwenden u. die Emission nur auf der Vorderseite der bestrahlten Substanzen messen. Die erhaltenen Kurven zeigen zwar auch im allgemeinen einen Anstieg mit der Atomnummer, weichen aber im übrigen von denen BERGS u. ELLINGERS ab. Auf Grund der zurzeit vorliegenden Daten für die Energiebilanz der Emission wird eine Formel ausgestellt, die mit den experimentellen weitgehend ähnliche Kurven liefert. (Physikal. Ztschr. 29. 836—37. 15/11. 1928. Berlin.)

LESZYNSKI.

Hiram W. Edwards, *Totalreflexion von Röntgenstrahlen in Nickelschichten verschiedener Dicke*. STAUSS (C. 1928. I. 2694) u. HANAWALT u. INGERSOLL (C. 1927. I. 2397) gaben an, daß die D. der durch Zerstäubung erzeugten Ni-Schichten bedeutend kleiner ist, als die des kompakten Nickels. Der Vf. prüft diese Angaben durch Best. des Winkels, unter dem die totale Reflexion eines Röntgenstrahls von 0,707 Å an solchen Schichten beginnt. Er erhält für Schichtdicken von etwa 0,15 mg/qcm ab einen Winkel, der mit dem theoret. aus der Dispersionsgleichung von DRUDE-LORENTZ berechneten übereinstimmt, wenn man in der Berechnung den normalen Wert der D. verwendet. Bei dünneren Schichten wird zwar der Winkel der totalen Reflexion kleiner, doch wird dies am einfachsten auf den Umstand zurückgeführt, daß für die Totalreflexion eine gewisse Minimalschichtdicke erforderlich ist, so daß bei zu dünnen Schichten auch die Glasunterlage an der Reflexion teilnimmt; die Annahme einer anomal kleinen D. der durch Zerstäubung erzeugten Ni-Schichten wird durch diese Verss. nicht gerechtfertigt. Analoge Ergebnisse erhielt der Vf. auch an Ag-Schichten. (Physical Rev. [2] 32. 712—14. Nov. 1928. Los Angeles, Univ. of California.) RAB.

E. J. Williams, J. M. Nuttall und H. S. Barlow, *Räumliche Verteilung von Photoelektronen, die durch Röntgenstrahlen erzeugt werden*. Photoelektronen, die im Gas durch einen Röntgenstrahl erzeugt werden, zeigen eine asymmetr. räumliche Verteilung; mehr Elektronen werden in der Richtung „nach vorne“ als „nach hinten“ ausgesandt. Die Vff. rechnen die Angaben früherer Forscher über den Grad der Asymmetrie auf einen von ihnen definierten „Asymmetriekoeffizienten“ um, um einen Vergleich zu ermöglichen u. finden, daß sie schlecht übereinstimmen. Es werden neue Verss. nach der WILSONSchen Nebelstrahlmethode im N₂ u. O₂ mit Strahlen von 0,54, 0,61 u. 0,71 Å unternommen; die Vff. finden — im Gegensatz zu den Angaben von AUGER (C. 1927. I. 2711) — daß der mittlere Moment der Photoelektronen in der Richtung des Röntgenstrahls um 40% größer ist, als theoret. zu erwarten wäre, wenn die Asymmetrie auf der Übertragung des Impulses des absorbierten Quants, $h\nu/c$, auf das Photoelektron beruht hätte. Abgesehen von der Asymmetrie, erweist sich das Verteilungsgesetz von AUGER u. PERRIN (C. 1925. II. 1508): „Zahl der Photoelektronen unter einem bestimmten Winkel θ zum Röntgenstrahl proportional dem Quadrat der Komponente der elektr. Kraft in dieser Richtung“ („ $\cos^2 \theta$ -Gesetz“) als gültig. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 121. 611—25. 3/12. 1928.) RABINOWITSCH.

H. Mark und Karl Wolf, *Über die Polarisation der charakteristischen Röntgenstrahlung*. Mittels einer photograph. Methode wird festgestellt, daß der mögliche Polarisationsgrad der charakterist. CuK α -Strahlung innerhalb der Fehlergrenze von etwa 1% liegt. (Ztschr. Physik 52. 1—7. 16/11. 1928. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenind. A. G.) LESZYNSKI.

Otto Stelling, *Röntgenabsorptionsspektren und chemische Bindung*. Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten LINDHS (vgl. C. 1925. I. 1994) u. des Vfs. (vgl. C. 1929. I. 195). Als neues Beispiel der Best. von chem. Konst. auf röntgenspekt. Wege teilt Vf. mit, daß die Aldehyd- u. Ketonbisulfitverb. dieselbe Schwefel-K-Kante haben, wie die Sulfonsäuren, während die Ester der schwefligen Säure einen um 4 X.-E. größeren Wert liefern; die Aldehyd- u. Ketonverb. sind also Oxysulfonsäuren. (Ztschr. Elektrochem. 34. 520—22. Sept. 1928. Lund.) RABINOWITSCH.

B. B. Ray, *Sekundäre Röntgenabsorptionskanten*. Im Anschluß an die Arbeit von NUTTALL (C. 1928. II. 324) nimmt Vf. zur Deutung der sekundären Absorptionskanten einen Mechanismus an, nach dem ein einziges Quant nacheinander von zwei oder mehr Elektronen in verschiedenen Energieniveaus absorbiert werden kann. (Nature 122. 771—72. 17/11. 1928. Calcutta, Coll. of Science.) LESZYNSKI.

B. B. Weatherby, *Bestimmung der Wellenlänge der K- α -Linie des Kohlenstoffs*. Die K- α -Linie des C tritt in allen Röntgenröhren unabhängig vom Antikathodenmaterial auf, u. wäre eine gute Standardlinie für Messungen im Gebiet extrem weicher Röntgenstrahlen. Die von verschiedener Seite angegebenen Werte ihrer Wellenlänge schwanken aber zwischen 44 u. 46 Å. Es wird daher eine Neubest. mittels eines Vakuum-spektrographen mit Plangitter (250 Striche pro mm) unternommen, die zu dem Wert $\lambda = 45,4$ Å führt (Mittel aus 10 Bestst., die zwischen 45,2 u. 45,5 Å schwanken). (Physical Rev. [2] 32. 707—11. Nov. 1928. Univ. of Pennsylvania, Research Sect. Randal Morgan Lab. of Phys.) RABINOWITSCH.

Geo. A. Lindsay und H. R. Voorhees, *K-Absorptionskante des Eisens*. Die Feinstruktur der K-Kante des Fe wird nach zwei Methoden untersucht; a) mittels Absorptionsschirmen u. eines KCl-Krystals, u. b) mittels Fe-haltiger Krystalle, die

gleichzeitig als Absorbentien u. Streuer wirken. Nach a) wurden untersucht: FeCO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ; $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ein mechan. Gemenge der letzten beiden Substanzen, Lepidomelan u. metall. Fe. Nach b): FeS_2 (Pyrit), AsFeS_2 (Arsenopyrit), Fe_2O_3 (Hämatit), Epidot, Lepidomelan u. Magnetit. Folgende Werte wurden erhalten:

nach a)

Absorptionskante in X-E.	K	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
Fe	1739,3	..26,7	..15,2	..01,3	·683,4	·63,0	..14,0
FeCO_3	1737,9	..28,4	..16,0	..09,5			
Fe-NH ₄ -Sulfat	1737,4	..28,0	..16,8	..06,2	·682,1	·62,4	
Fe_3O_4	1736,8	..25,6	..13,3	..04,5			
FeCl_3	1736,8	..25,5	..14,9	..07,1	·682,0	·65,7	
$\text{FeSO}_4 + \text{FeCl}_3$	1737,5	..26,8	..16,5	..07,2	·683,2	·65,7	
Lepidomelan	1737,3	..27,6	..13,8	·699,3	·683,1		
Fe_3O_4	1737,4	..26,3	..15,2	..01,3	·683,4	·63,0	..14,0

nach b)

Absorptionskante in X-E	K	K_1	K_2	K_3
Hämatit	1737,2	..25,8	..11,5	
Pyrit	1738,7	..24,4	..10,9	·698,5
Arsenopyrit	1738,7	..23,9	..12,4	
Epidot	1737,2	..26,1	..13,3	·696,2
Lepidomelan	1737,5	..23,5	..14,1	·695,9
Magnetit	1737,6			

Außer den angeführten gibt es noch schwächere „Zwischenkanten“ K'_1 , K'_2 usw. Die Feinstruktur ist für alle Fe-Verbb. sehr ähnlich. Sie erstreckt sich auf 130 X-E. (300 Volt), also auf ein viel breiteres Gebiet, als man bis jetzt jemals für eine Kantenstruktur gefunden hatte. Die KOSELSche Theorie der Feinstruktur (Überführung des K -Elektrons auf verschiedene äußere Bahnen) könnte beim Fe — auch als Fe^{+++} — nicht mehr als 50 Volt Feinstrukturbreite erklären, im metall. Fe — das die größte Breite zeigt — noch weniger. Es muß also nach einer neuen Erklärung gesucht werden. Die Vff. sehen eine solche in einer gleichzeitigen Ionisierung in der K -Schale u. in einer der äußeren Schalen. Ob die KOSELSche Erklärung für einen Teil der Feinstruktur stimmt, oder ob schon die erste Hauptkante der vollen Loslösung des K -Elektrons entspricht, kann noch nicht entschieden werden. Die Tabelle zeigt, daß (wie schon bekannt), die Hauptkante K sich mit wachsender Valenz nach kurzen Wellenlängen verschiebt. In einem Gemisch einer drei- mit einer zweiwertigen Fe-Verb. kann die Superposition zweier Kanten entdeckt werden; in einer Verb. wie Lepidomelan, die Fe^{++} u. Fe^{+++} enthält, sieht man aber keine Superposition. (Philos. Magazine [7] 6. 910—20. Nov. 1928. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) RABINOWITSCH.

Manne Siegbahn. Sekundäre Normale von Röntgenwellenlängen. Der Vorschlag von IWATA (C. 1928. II. 1972), 2 der von ihm ermittelten Wellenlängen als sekundäre Normale einzuführen, ist abzulehnen, da seine Messungen nicht die erforderliche Genauigkeit besitzen. Für die $\text{Mo-K } \alpha_1$ -Linie liegen schon die weit genaueren Messungen von LEIDE (C. 1925. II. 266), ALLISON u. ARMSTRONG (C. 1926. I. 2534) u. LARSSON (C. 1927. II. 1668) vor, deren Mittelwert (707,83 X-E.) von dem von IWATA angegebenen (708,05) erheblich abweicht. In dem Wellenlängengebiet der Normalen $W_L \alpha_1$ wäre besser die Fe- $K \alpha_1$ -Linie zu wählen, deren Wert wahrscheinlich genauer bekannt ist u. mehrfach kontrolliert wurde. (Ztschr. Physik 50. 443—47. 7/9. 1928. Upsala Univ.) KRÜGER.

G. Gentile und E. Majorana. Über die Verdoppelung der Röntgen- und der optischen Terme durch das rotierende Elektron und über die Intensität der Linien des Cäsiums. Vff. berechnen auf Grund der FERMISchen Statistik die Verdoppelung der Röntgensterme $3d$ von Gd u. U u. der opt. Terme $6p$ u. $7p$ des Cs unter Berücksichtigung der Eigenfunktionen. Es werden Tabellen der z -Werte gegeben. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 229—33. 1928.) R. K. MÜLLER.

Robert S. Mulliken, Zuordnung von Quantenzahlen zu den Elektronenzuständen in Molekeln. II. Übergänge zwischen Elektronenzuständen im Atom und in der Molekel. (I. vgl. C. 1928. II. 2219.) In Mitt. I. wurde eine Zuordnung von Quantenzahlen zu den Elektronenzuständen bestimmter Molekeln versucht, u. es wurden Regeln angegeben, nach denen man voraussagen kann, welche atomare Zustände aus einem bestimmten Molekelzustand sich bei der Dissoziation ergeben. In vorliegender Arbeit soll durch nähere Betrachtung der Übergänge von der Mol. zum Atom diese Zuordnungen u. Regeln geprüft werden. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß ein Molekularzustand von bestimmter Konfiguration — (etwa $\sigma^{10}\pi^4$) — u. von bestimmten Termtypus — etwa $\sigma^{10}\pi^4\cdot^3\Sigma$ — im Molekeltermsystem nicht einmal, sondern vielfach auftritt; so ergeben bei N_2 folgende Atompaarungen Terme vom Typus $\sigma^{10}\pi^4\cdot^3\Sigma$: $^4\Sigma + ^4\Sigma$ (ein Term); $^4\Sigma + ^2\Delta$ (1 Term); $^2\Delta + ^2\Delta$ (3 Terme); $^2\Delta + ^2\Pi$ (3 Terme); $^2\Pi + ^2\Pi$ (1 Term). Zur Unterscheidung, welcher $\sigma^{10}\pi^4\cdot^3\Sigma$ -Term vorliegt, muß das Termsystem der Mol. gut bekannt sein (was selten der Fall ist); speziell müssen die Dissoziationsvorgänge nach FRANCK gut erforscht werden, so daß man wenigstens für einen N_2 -Zustand die Dissoziationsenergie u. die Dissoziationsprodd. genau angeben kann. In Ermangelung solcher direkter Angaben kann man sich bei der Zuordnung auf die Erwartung stützen, daß der tiefste Mol.-Zustand vom bestimmten Typus auch aus den tiefsten Atomzuständen entsteht (z. B. der tiefste $\sigma^{10}\pi^4\cdot^3\Sigma$ -Zustand des N_2 aus $^4\Sigma + ^4\Sigma$). Doch kann man selten sicher sein, daß man den tiefsten Zustand vom gegebenen Typus in der Mol. auch wirklich kennt; außerdem sind theoret. Überkreuzungen zwischen verschiedenen Zuständen bei der adiabat. Dissoziation nicht unmöglich, so daß z. B. die unangeregte Mol. aus zwei angeregten Atomen u. eine angeregte aus zwei unangeregten entsteht. Beispiel HF hat den Grundzustand: $\sigma^6\pi^4\cdot^1\Sigma$. Ein solcher kann aus H ($^2\Sigma$) u. F ($^2\Sigma$) oder aus H- ($^1\Sigma$) u. F+ ($^1\Sigma$) entstehen. Dabei ist die Kombination H- + F+ energiereicher als H + F; u. doch muß man nach PAULING (C. 1928. II. 124) annehmen, daß sie zu dem Grundzustand des HF führt, während H + F einen angeregten Zustand ergibt.

Einige Beispiele für die Korrelation zwischen Mol.- u. Atomzuständen werden näher diskutiert. *Li*: Der tiefste Zustand muß ein $\sigma^6\cdot^1\Sigma$ -Zustand sein, gebildet aus $\sigma^3\cdot^2\Sigma + \sigma^3\cdot^2\Sigma$. LiF u. andere Alkali-Halogenide: Tiefster Zustand $\sigma^6\pi^4\cdot^1\Sigma$, wahrscheinlich entstanden aus Li+ ($\sigma^2\cdot^1\Sigma$) u. F- ($\sigma^6\pi^4\cdot^1\Sigma$). LiF-Zustände, die sich aus Atomen Li + F ableiten, sind als angeregte Terme zu erwarten. Ihnen entsprechen wahrscheinlich die in den Spektren der Alkalihalogenide im Ultraviolett beobachteten Kontinua (Übergang von der normalen „Ionenmolekel“ zu der angeregten Atommolekel, begleitet mit Dissoziation, wegen gleichzeitiger Anregung „zu vieler“ Kernschwingungsquanten). *BeO*: Von zwei bekannten $^1\Sigma$ -Zuständen des BeO entspricht vielleicht einer Be^{++} ($^1\Sigma$) + O^{-} ($^1\Sigma$), der zweite dem Be^+ ($\sigma^3\cdot^2\Sigma$) + O^- ($\sigma^5\pi^4\cdot^1\Sigma$). *C₂-Molekel* („SWAN-Banden“). Zwei $^3\Pi$ -Terme sind bekannt, beide vom $\sigma^6\pi^3$ -Typus. Zwei normale C-Atome ($^2\Pi$) können einen solchen Term ergeben; der andere muß unter Mitwrgk. von mindestens einem angeregten Atom entstanden sein. *BO*, *CO*⁺, *CN*, *N₂*⁺ (13-Elektronenmolekeln): Normales B (oder C⁺) mit normalem O kann folgende Terme ergeben: $\sigma^{11}\pi^2\cdot^4\Sigma$ u. $^2\Sigma$; $\sigma^{10}\pi^3$, $^4\Pi$, $^2\Pi$, $^4\Pi$, $^2\Pi$; $\sigma^9\pi^4\cdot^4\Delta$, $^2\Delta$, $^4\Sigma$, $^2\Sigma$, $^4\Sigma$, $^2\Sigma$. Bekannt sind in BO u. (CO)⁺ drei Zustände — $\sigma^8\pi^4\cdot^2\Sigma$; $\sigma^{10}\pi^3\cdot^2\Pi$; $\sigma^9\pi^4\cdot^2\Sigma$, die wahrscheinlich alle aus der angeschriebenen Reihe entnommen sind, also zwei unangeregten neutralen Atomen entsprechen. Bei (CO)⁺ ist aber auch Korrelation mit C + O⁺ (statt C⁺ + O) nicht ganz unmöglich. Normales C (oder N⁺) + normales N ergibt nur $\sigma^{10}\pi^3\cdot^6\Pi$, $^4\Pi$, $^2\Pi$ u. $\sigma^9\pi^4\cdot^6\Sigma$, $^4\Sigma$, $^2\Sigma$. Diese Reihe enthält zwei von den bekannten Zuständen des CN u. des N₂⁺. Der dritte bekannte Zustand $\sigma^9\pi^4\cdot^2\Sigma$ muß von angeregten Atomen stammen, etwa normales C (bzw. N⁺) + angeregtes N ($^2\Delta$ oder $^2\Pi$): Nach HERZBERG (C. 1928. II. 848) soll gerade der normale Zustand des CN u. N⁺ aus [C + angeregtes N] entstehen. Hier soll also Termüberkreuzung bei der Dissoziation stattfinden. *N₂*: BIRGE u. SPONER (vgl. SPONER, C. 1927. II. 544) erhielten unter der Annahme, daß die beiden tiefsten N₂-Terme „X“ u. „A“ der Zerlegung $^4\Sigma + ^4\Sigma$ (also in zwei normale Atome) entsprechen, die Dissoziationsenergie des N₂ zu 11,8 Volt. Vf. zeigt, daß wenn man alle 10 bekannten N₂-Terme berücksichtigt, man dann zu einer besseren Übereinstimmung mit der Erfahrung kommt, wenn man D = 9,5 V setzt; dem N₂-Term, „A“ muß dann die Dissoziation in [$^4\Sigma + ^2\Delta$] entsprechen (11,9 V); die Dissoziationsenergie des ersten Terms soll aber nach Vf. 9,5 V betragen u. bei BIRGE u. SPONER nur falsch extrapoliert sein. *CO*: Die Zustände „X“, „A“, „B“, „a“ u. „b“ scheinen alle aus unangeregten Atomen C + O

zu entstehen. Diese Kombination könnte theoret. 18 verschiedene Terme liefern. Es ist möglich, daß einige davon sehr instabil sind; andere bleiben aber noch zu entdecken. NO : Der normale Zustand $\sigma^{10} \pi^5 \cdot {}^2\Pi$ ($D = 6,8V$) scheint zwei unangeregten Atomen [$N({}^4\Sigma) + O({}^3\Pi)$] zugeordnet zu sein. NO^+ : Der ${}^1\Sigma$ -Grundzustand kann aus [$N({}^4\Sigma) + O^+({}^4\Sigma)$] oder aus [$N^+({}^3\Pi) + O({}^2\Pi)$] entstehen; im ersten Fall wäre $D = 11,2 C$, im zweiten $D = 12,4 V$ zu erwarten. O_2 : Die beiden $\sigma^{10} \pi^6 \cdot {}^3\Sigma$ -Terme der Molekel geben wahrscheinlich zwei unangeregte Atome (von deren Vereinigung theoret. 18 verschiedene Terme zu erwarten sind). O_2^+ : Empir. scheinen beide bekannten O_2^+ -Zustände $\sigma^{10} \pi^5 \cdot {}^2\Pi$ zu unangeregten Atomen [$O^+({}^4\Sigma) + O({}^2\Pi)$] zu führen. Theoret. ist dies unmöglich; der eine (wahrscheinlich der tiefste) ${}^2\Pi$ -Term muß der Kombination [$O^+({}^2A) + O({}^3\Pi)$] entsprechen. F_2 : Zwei bekannte Terme, beide $\sigma^{10} \pi^8 \cdot {}^1\Sigma$, müssen der Vereinigung von zwei unangeregten F-Atomen ($\sigma^6 \pi^3$) entsprechen. Auf diese Weise wäre aber $\sigma^{12} \pi^6$ zu erwarten; die Regel, daß bei der Molekelbildung die individuellen σ_{17} -Werte (i_{17} in der HUNDSchen Bezeichnung) der einzelnen Elektronen unverändert bleiben, scheint also keine allgemeine Gültigkeit zu besitzen. Die HUNDSchen Regeln von der Zusammensetzung von σ_i (i_1 bei HUND) u. s der Molekel aus resultierenden σ_i u. s der einzelnen Atome bleiben in allen diskutierten Beispielen (mit evtl. Ausnahme des Zustandes „ a “ beim N_2 u. eines Zustandes des O_2^+) in Kraft. (Physical Rev. [2] 32. 761—72. Nov. 1928. New York, Univ., Washington Square Coll.) RABINOW.

B. Rosen, *Über diffuse Molekülspektren*. Es wird an den diffusen Absorptionsbanden des Schwefels untersucht inwieweit die von BONHOEFFER u. FARKAS (vgl. C. 1928. II. 1187) zur Deutung der Prädissoziationspektren herangezogenen AUGER-Prozesse die Verwaschenheit der Banden verursachen können. In der Nähe der Dissoziationswärme verschwindet jede Feinstruktur der Banden, die Häufigkeit der AUGER-Prozesse ist in diesem Gebiet wegen der starken Resonanz der Anregungsenergie mit der Dissoziationswärme des Moleküls, sehr groß. Etwas oberhalb der Dissoziationswärme nimmt die Häufigkeit der AUGER-Prozesse ab; es erscheint eine „Gruppenstruktur“ der Banden. — Knapp unterhalb der Dissoziationswärme dürften äußere Stöße mit AUGER-Prozessen zusammenwirken: auch hier ist eine Gruppenstruktur vorhanden. — Man kann jedoch die Verwaschenheit im Sichtbaren u. äußeren Ultraviolett mit AUGER-Prozessen nicht erklären. Hier kommen strahlungslose Quantensprünge aus energet. Gründen nicht vor u. die Verwaschenheit der Banden in diesem Gebiet muß auf den vergrößerten Wirkungsquerschnitt der stark schwingenden Moleküle zurückgeführt werden. (Ztschr. Physik 52. 16—20. 16/11. 1928. Berlin, Phys. Inst. d. Univ.) FARKAS.

Yoshio Ishida und **Genji Kamijima**, *Starkeffekt in Helium*. Der Starkeffekt im He wird mit Hilfe einer neuen Methode zur Herst. sehr starker Felder mittels eines Transformators untersucht. Die erhaltenen Aufspaltungsbilder stimmen mit den mittels Hochspannungsbatterie gewonnenen überein; die Methode wird durch diese Übereinstimmung gerechtfertigt u. der Einwand, bei unvollständiger Gleichrichtung können keine einwandfreien Starkeffektbilder erzielt werden, entkräftet. Es werden alle stärkeren He-Linien untersucht, davon zum ersten Mal die Linien 2^1P-3^1P , 2^1S-4^1S , 2^1S-3^1D , 2^3P-3^3P u. 2^3S-3^3S . Die Theorie von FOSTER (C. 1927. I. 2508) wird durch diese Vers. in bezug auf die Anzahl der Zweige u. ihre relative Intensität wenigstens qualitativ bestätigt u. zwar auch in Feldern, die viel stärker sind, als die von FOSTER selbst benutzten (bis 600 kV/cm). (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 9. 117—40. 18/9. 1928.) RABINOWITSCH.

Yoshio Ishida und **Masaichi Fukushima**, *Starkeffekt in Lithium*. Bei der Unters. des Li auf Starkeffekt in der LO SURDO-Anordnung ist es schwierig, Li-Dampf in die Nähe der Kathode zu führen, die sich im engen Capillarraum befindet. Die Vf. benutzen zu diesem Zweck eine Kathode mit kleinem Loch, welches zu einem inneren Hohlraum führt; in den Hohlraum wird ein Stück Li eingeführt. Mit dieser Anordnung wird der Starkeffekt an den Linien $1S-2P$, $2P-3D$, $2P-3S$ u. $2P-4S$ zum ersten Mal nachgewiesen u. bis 180 kV/cm untersucht. An der Linie $2P-5F$ wird der Starkeffekt auch in Absorption nachgewiesen. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 9. 141—50. 24/9. 1928.) RABINOWITSCH.

Ira M. Freeman, *Spektrum der Sonnenkorona*. Von den 44 Spektrallinien der Sonnenkorona (nach der Zusammenstellung von CAMPBELL u. MOORE, Lick Obs. Bull. 10 [1918]. 21) fallen 22 nach Vf. mit bekannten Ar-Linien zusammen; weitere 10 können durch „verbotene“ Übergänge zwischen bekannten Ar-Termen gedeutet werden: Zu dieser letzten Gruppe gehört auch die grüne Hauptlinie 5303 Å, die z w e i

verbotenen Übergängen entspricht ($2p_4 - 9s_4$ u. $2p_5 - 7s'_1$) u. dementsprechend ein Dublett sein könnte. Der Vers., die Koronalinien mit den Linien anderer Elemente zu identifizieren, ergibt höchstens 14 (schlechte) Koinzidenzen von schwächeren Linien (mit dem sek. Wasserstoffspektrum) bzw. 12 Koinzidenzen (mit Ca I, II, III). Weder diese Elemente, noch 14 andere, die event. in Frage kämen, ergeben die grüne Hauptlinie oder andere starke Koronalinien. Die Wahrscheinlichkeit für einen zufälligen Charakter des Zusammenfallens von Koronalinien mit Ar-Linien ist nach Vf. sehr gering. Die physikal. Möglichkeiten der Anregung von Ar-Linien in der Korona werden diskutiert. (Astrophysical Journ. 68. 177—93. Okt. 1928. Chicago Univ., Ryerson Phys. Lab.)

RABINOWITSCH.

Giorgio Piccardi, *Molekularer Wasserstoff in Sonnenflecken*. An einigen Photographien des Sonnenfleckenspektrums stellt Vf. zwischen $\lambda 6400$ u. $\lambda 4450$ zahlreiche Koinzidenzen mit dem sekundären, d. h. dem Molekularspektrum des Wasserstoffs mit einem Maximalfehler von $\pm 0,03 \text{ \AA}$ fest. (Nature 122. 880. 8/12. 1928. Florenz, Univ.)

BEHRLE.

Louis A. Turner, *Ionisierungsspannungen und Linien im extremen Ultraviolett bei leichten Atomen*. MILLIKAN u. BOWEN (C. 1927. II. 1542) gaben eine Tabelle von Ionisierungsspannungen, die der Entfernung eines $2p$ -Elektrons aus den Atomen der zweiten Periode bei verschiedener Elektronenzahl entsprechen. Der Vf. sucht, diese Tabelle zu vervollständigen, u. eine analoge Tabelle für die $2s$ -Elektronen aufzustellen. In der Tabelle von MILLIKAN u. BOWEN hält der Vf. die Ionisierungsspannungen I des F u. des F^+ für fehlerhaft, da sie in die Gesetzmäßigkeiten in den Reihen der isoelektronischen Atome nicht passen; er schlägt daher vor, für $F J = 17,4$ Volt (statt 16,9) u. für $F^+ J = 34,5$ (statt 32,3) Volt anzunehmen. Linien, aus denen BOWEN seine J-Werte des F berechnete, müssen nach Vf. umgedeutet werden. Die Ionisierungsspannungen, die der Entfernung des $2s$ -Elektrons entsprechen, berechnet der Vf. aus den Linien der Funkenspektren, die dem Übergang eines Elektrons im Ion aus der $2s$ - in die $2p$ -Bahn entsprechen. Er erhält folgende Werte für die „Haupt- s -Ionisierungsspannungen“ (Übergänge vom Normalzustand $s^2 p^n$ zum Normalzustand des Ions $s p^n$):

$B - 11,9$;	$C - 29,6$ Volt	$O - 28,4$;	$F^+ - 53,3$ Volt
$C - 20,5$;	$N^+ - 43,1$;	$O^+ - 70,4$ Volt	$F - 37,7$ Volt
$N - 25,9$;	$O^+ - 49,8$ Volt		$Ne - 48,2$ Volt.

Aus den s -Ionisierungsspannungen der Ionen u. den p -Ionisierungsspannungen der Atome u. der Ionen können die p -Ionisierungsspannungen von Ionen mit fehlendem s -Elektron berechnet werden (Übergang vom Normalzustand des einwertigen Ions sp^n zum Normalzustand des zweiwertigen Ions sp^{n-1}): $B - 20,6$; $F - 33,0$; $Ne - 39,3$ Volt. Aus diesen Werten kann man die Abschirmungswrk. des $2s$ -Elektrons auf die $2p$ -Elektronen berechnen. Die Ion.-Sp. des Mg^{++} extrapoliert sich zu 80,4 Volt. Einige von MILLIKAN bei $2-300 \text{ \AA}$ gefundene Mg-Linien werden als bestimmte Übergänge im Mg^{++} gedeutet. (Physical Rev. [2] 32. 727—36. Nov. 1928. Princeton. N. J., Palmer Phys. Lab.)

RABINOWITSCH.

A. Campetti, *Über die Funkenspektren in Flüssigkeiten im ultravioletten Gebiet*. Vf. untersucht die Funkenspektren von Cd, Zn, Mg, Ca, Cu, Ag, Au, Al, Pb, Sn, Bi u. Sb unter W., einige auch unter fl. Vaseline u. unter CCl_4 . Der kontinuierliche Untergrund der Spektren entstammt in der Hauptsache der zentralen Zone des Funkens. Die Zahl der umgekehrten Linien wächst im allgemeinen mit der Annäherung an das äußere Ultraviolett. In der Regel sind die Linien, die der ersten u. zweiten Resonanzspannung des Elements entsprechen, stark umgekehrt. Bemerkenswert ist die Zuordnung der Mg-Linie 4226,73 zum neutralen Mg-Atom, aber einer H-Gruppe, ferner die Zuordnung der Linie 4057,97 des Pb zu O-Gruppen. (Nuovo Cimento 5. 291—306. Juni/Okt. 1928. Catania, Univ., Physik. Inst.)

R. K. MÜLLER.

H. D. Smyth und **E. C. G. Stueckelberg**, *Ionisation des Sauerstoffs durch Stoße zweiter Art in Gemischen mit Edelgasen*. Die Ionisierungsspannungen V_J des O_2 sind noch nicht genau bekannt. Es erschien daher von Interesse, die Ionisierung des O_2 durch Stoße zweiter Art mit Atomen, deren V_J genau bekannt ist, zu untersuchen. Die Vff. führen diese Unters. in der App. von HARNWELL (C. 1927. II. 542) durch. In Anwesenheit von Argon wird das Verhältnis der Ionenzahlen $O_2^+ : O^+$ im Vergleich zu seinem Wert in reinem O_2 stark erhöht. Dies spricht für den Vorgang $O_2 + Ar^+ = O_2^+ + Ar$. Auch im trockensten Ar (ohne O_2) findet man immer H_2O^+ -Ionen. Dies beweist eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit des Vorganges $Ar^+ + H_2O = Ar + H_2O^+$. Beim Zusatz von O_2 verschwindet H_2O^+ , offenbar infolge des Vorganges

$H_2O^+ + O_2 = H_2O + O_2^+$. Die hohe Wahrscheinlichkeit des Elektronenüberganges von H_2O auf Ar ist merkwürdig, in Anbetracht der schlechten Resonanz (V_J des $H_2O = 13,0$ Volt, V_J des Ar = 15,7 Volt); es muß entweder ein zweites V_J des H_2O existieren, oder die Ionisierung durch Stöße zweiter Art muß mit Anregung von viel Schwingungsquanten verbunden sein. Über den V_J von O_2 kann aus diesen Verss. nur gefolgert werden, daß es jedenfalls kleiner als 15,67 Volt (V_{Ar}) ist — vielleicht auch kleiner als 13 Volt (V_{H_2O}). Neon erhöht die Menge der O^+ -Ionen, was auf den Vorgang $Ne^+ + O_2 = Ne + O + O^+$ hinweist. Die Resonanz ist in diesem Falle gut ($V_{Ne} = 21,6$ Volt; Bildungsenergie der O^+ -Ionen aus O_2 ein wenig über 20 Volt). Im Helium tritt der Vorgang $He^+ + O_2 = O + O^+ + He$ ebenfalls auf, aber entsprechend der schlechteren Resonanz ($V_{He} = 24,5$ Volt) seltener, als in Ne. (Physical Rev. [2] 32. 779—83. Nov. 1928. Princeton, N. J., Palmer Phys. Lab.) RABINOWITSCH.

T. R. Hogness und **R. W. Harkness**, *Die Ionisierungsvorgänge im Jod, untersucht mit Hilfe des Massenspektrographen*. Die durch Elektronenstoß im Jod erzeugten Ionen werden in bekannter Weise einer magnet. Analyse unterworfen. Aus der Änderung der relativen Menge verschiedener Ionen mit dem Druck wird bestimmt, welche Ionen von Elektronenstößen u. welche von Stößen zweiter Art stammen. Es werden positive Ionen J^+ , J_2^+ u. J_3^+ u. negative Ionen J^- , J_2^- u. J_3^- beobachtet. Ihre Entstehungsarten sind: a) Positive Ionen: J^+ nur primär nach $J_2 \rightarrow J + J^+ + \text{Elektron}$; J_2^+ primär nach $J_2 \rightarrow J_2^+ + \text{Elektron}$ u. sekundär nach $J + J_2 \rightarrow J + J_2^+$; J_3^+ nur sekundär nach $J_2^+ + J_2 \rightarrow J_3^+ + J$. b) Negative Ionen: $J_2 + \text{Elektron} \rightarrow J + J^-$; $J_2 + J^- \rightarrow J_2^- + J$; $J_2^- + J_2 \rightarrow J_3^- + J$. Es werden Beweise dafür angeführt, daß andere Anlagerungs- u. Übertragungsvorgänge nicht stattfinden (z. B. keine Anlagerung $J_2 + \text{Elektron} \rightarrow J_2^-$). (Physical Rev. [2] 32. 784—90. Nov. 1928. Univ. of California, Chem. Lab.) RAB.

Raymond T. Birge, *Die Dissoziationswärme von Stickstoff*. Auf Grund der Daten von HERZBERG (C. 1928. II. 848; vgl. auch C. 1928. II. 2703) ergibt sich die Dissoziationswärme des N_2^+ zu 7,1 Volt u. daraus die Dissoziationswärme des N_2 zu 9,5 Volt oder etwas niedriger. Gemeinsam mit **Mulliken** (vgl. folgendes Ref.) sieht Vf. für die Dissoziationswärmen von O_2 , CO u. NO die Werte 7,0 Volt, 11 Volt u. 7 Volt als die wahrscheinlichsten an. (Nature 122. 842. 1/12. 1928. Univ. of California.) LE.

R. S. Mulliken, *Die Dissoziationswärme von Stickstoff*. (Vgl. C. 1928. II. 2219.) Eine Berechnung der notwendigen Gesamtenergien zur Anregung u. Dissoziation des N_2 liefert eine Stütze des Wertes 9,5 Volt für die Dissoziationswärme des N_2 (vgl. vorst. Ref.). Voraussetzung für die Berechnung BIRGES ist, daß N_2^+ im angeregten A' -Zustand in ein unangeregtes Atom u. Ion zerfällt. Dann muß unangeregtes N_2^+ ein angeregtes Atom oder Ion bei der Dissoziation liefern. Nimmt man ein angeregtes Atom im 2D -Zustand u. ein unangeregtes Ion als Dissoziationsprodd. an, so ergibt sich für die zur Anregung u. Dissoziation notwendige Gesamtenergie in guter Übereinstimmung mit dem Wert HERZBERGS (C. 1928. II. 2703), der Wert 26,4 Volt. (Nature 122. 842 bis 843. 1/12. 1928. Univ. of Chicago.) LESZYNSKI.

I. Clyde Cornog, *Untersuchung der Intensität der Heliumspektrallinien*. Die Intensität def He-Bogenlinien 4922 Å, 4713 Å, 4437 Å u. 3614 Å wird als Funktion der Spannung der anregenden Elektronen im Gebiet 50—60 Volt mit Hilfe einer Äquipotentialkathode in Schritten von 0,1 Volt untersucht. Es ergibt sich für alle Linien ein scharfes Maximum, gefolgt vom Abfall, in der Gegend von 54,2 Volt — d. h. an der Stelle, die der Ionisierungsspannung des He^+ entspricht. (Physical Rev. [2] 32. 746—52. Nov. 1928. Univ. of Pennsylvania, Randal Morgan Lab. of Phys.) RAB.

H. R. Wei, *Analyse der Feinstruktur der Heliumlinie D_3* . In Übereinstimmung mit der Theorie u. den (nach Vf. weniger sicheren) experimentellen Ergebnissen von HOUSTON (C. 1927. II. 784) wird die gelbe He-Linie 5876 Å mittels eines hochauflösenden Gitters u. eines Etalons, in einer besonderen Anordnung, die eine Verbreiterung durch Starkeffekt u. eine Selbstumkehr durch Absorption unmöglich macht, in drei Komponenten aufgelöst. Das Intensitätsverhältnis ist 4,5:3:1, die Aufspaltung 10:3:1. (Astrophysical Journ. 68. 246—56. Okt. 1928. Chicago Univ., Ryerson Phys. Lab.) RABINOWITSCH.

Walter Weizel, *Über das Bandenspektrum des Heliums*. (Vgl. WEIZEL u. FÜCHTBAUER, C. 1927. II. 1669.) Eine Betrachtung der Anregungsbedingungen für das He-Bandenspektrum ergibt, daß das He_2 -Mol. durch Verb. zweier angeregter (metastabiler) He-Atome u. nicht durch Verb. eines angeregten u. eines n. Atoms zustande kommt. Es wird auf Grund der HUNDSchen Theorie eine Erweiterung des MULLIKENSchen

Termschemas entwickelt. Eine Diskussion der von DIEKE, TAKAMINE u. SUGA (C. 1928. I. 2907) gefundenen Banden $2p-3x$ u. $2p-3y$ ergibt die Möglichkeit einer andersartigen Einordnung. Es werden drei bisher nicht bekannte Banden bei $\lambda 414 \mu$, $\lambda 472 \mu$ (2^1p-4^1s) u. $\lambda 440 \mu$ (vielleicht 2^3p-4^3d) mitgeteilt. (Ztschr. Physik 51. 328—40. Okt. 1928. Rostock, Physikal. Inst. d. Univ.) LESZ.

Z. Bay und W. Steiner, *Über Schwingungenentladungen in Wasserstoff*. Von LAU (C. 1927. I. 238) wurde die Zugehörigkeit des „kontinuierlichen H-Spektrums“ zum Element H angezweifelt u. vermutet, daß dieses Spektrum von Verunreinigungen, vielleicht von H_2O stamme. Zur Nachprüfung untersuchen Vf. das H-Spektrum in einer elektrodenlosen Quarzröhre, wobei das Gas besonders sorgfältig gereinigt u. getrocknet u. durch eine Pd-Capillare in die Apparatur eingelassen wird. Das kontinuierliche Spektrum erscheint unter diesen Bedingungen mit gewöhnlicher Intensität; seine Zugehörigkeit zum Element H kann also als bewiesen gelten. *Kontinuierliches H-Spektrum als Lichtquelle für Absorptionsmessungen im Ultraviolett*. Es werden verbesserte Konstruktionen von Entladungsröhren beschrieben (vgl. C. 1928. I. 94), die eine hohe Strombelastung vertragen u. dabei das kontinuierliche H-Spektrum mit großer Intensität liefern; sie sind als Lichtquellen für Absorptionsmessungen im Gebiet 3300—1900 Å geeignet. (Ztschr. Elektrochem. 34. 657—62. Sept. 1928. Berlin, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) RABINOWITSCH.

A. Rubinowicz, *Über „verbotene“ Wasserstofflinien*. Es werden die verbotenen Übergänge im einfachsten Falle der LYMAN-Wasserstoffserie untersucht, indem die SCHRÖDINGERSchen Ansätze für die Strom- u. Ladungsdichte als Ausgangspunkt genommen u. die retardierenden Potentiale streng berücksichtigt werden. Es erweisen sich Übergänge aus allen Anfangszuständen in den Grundzustand als möglich, mit alleiniger Ausnahme solcher, mit verschwindender azimutaler Quantenzahl; mit wachsender azimutaler Quantenzahl nimmt jedoch die Intensität der entsprechenden Linien sehr stark ab. (Physikal. Ztschr. 29. 817—23. 15/11. 1928.) LESZYNSKI.

F. H. Newman, *Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum*. Eine neue Methode zur Beobachtung des kontinuierlichen Spektrums mittels eines Bogens in Wasserstoff bei kleinem Druck wird beschrieben. Wenn man dafür sorgt, daß die Fe-Elektroden kalt bleiben, erscheint dieses Spektrum stark, während Fe-Linien fehlen u. von den Balmerlinien nur wenige vorhanden sind. Feuchtigkeit bringt das kontinuierliche Spektrum zum Verschwinden. Verschiedene Hypothesen über den Ursprung des Kontinuums werden diskutiert. (Philos. Magazine [7] 6. 807—11. Nov. 1928. Exeter, Univ. College of the South-West of England.) RABINOWITSCH.

J. E. Mack und R. A. Sawyer, *Über das Spektrum des doppelt ionisierten Magnesiums*. Die Analyse des Spektrums des Vakuumfunken zwischen Mg-Elektroden ergab die Möglichkeit, die tiefen Terme des Mg^{++} (Spektrum Mg III) zu identifizieren; die ungefähre Lage der zu erwartenden Terme konnte dabei aus den bekannten Termen der isoelektronigen Atome Ne u. Na^+ extrapoliert werden. Es wurde der Grundterm $2p^6 \cdot 1S$, die vier $2p^5 \cdot 2s$ -Terme u. die zehn $2p^5 \cdot 3p$ -Terme festgelegt. Die Ionisierungsspannung des Mg^+ ist 14,97 Volt (Übergang von $2p^6 \cdot 3s \cdot 2S_1$ des Mg^+ zu $2p^6 \cdot 1S_0$ des Mg^{++}); die Ionisierungsspannung des Mg^{++} ist 80 ± 2 Volt (Übergang von $2p^6 \cdot 1S_0$ des Mg^{++} zu $2p^5 \cdot 2P_2$ des Mg^{+++}). Der Gang der Term aufspaltung im Triplett s_2, s_1, s_0 in der Reihe Ne- Na^+ - Mg^{++} scheint gegen die HUNDSche Zuordnung der umgekehrten Multipllett-komponenten zu den Seriegrenzen zu sprechen. Die Resonanzlinien des Mg III liegen bei 231,7 u. 234,3 Å. (Science 68. 306. 28/9. 1928. Univ. of Michigan, Dep. of Phys.) RABINOWITSCH.

Arthur S. King, *Temperatur-Klassifikation der Spektrallinien von Cerium und Praseodym*. Durch Vergleich der Spektren des Ce u. Pd im Bogen, Funken u. im elektr. Ofen bei verschiedener Temp. werden 1362 Linien des Ce u. 1018 Linien des Pd in Temperaturklassen eingeteilt. Viele Linien werden als dem Funkenspektrum (Ce II u. Pd II) angehörig erkannt; unter den Bogenlinien können die mit verschieden hoch gelegenen Ausgangsniveaus unterschieden werden. (Astrophysical Journ. 68. 194—245. Okt. 1928. Mount Wilson Obs.) RABINOWITSCH.

L. R. Maxwell, *Quecksilberspektrum oberhalb der Ionisierungsspannung*. Wenn Hg-Dampf mit Elektronen von einer Geschwindigkeit von ca. 200 Volt beschossen wird, so zeigt das Spektrum (neben Funkenlinien) stark die Bogenlinien. Können diese durch Rekombination nach erfolgter Ionisation, oder durch Anregung zustande? Der Vf. macht Verss., in denen die durch Elektronenstöße erzeugten positiven Ionen mittels eines elektr. Feldes aus dem Strahl herausgeholt werden, so daß das

Rekombinationslicht unmöglich gemacht wird. Die Intensität der Bogenlinien wird dabei nicht wesentlich beeinflusst; Rekombinationsvorgänge sind also für die Ausendung von Bogenlinien unter diesen Bedingungen unwesentlich. Andererseits folgt aus den Verss. verschiedener Forscher, daß die Wahrscheinlichkeit der direkten Anregung von Bogenlinien durch 200 Volt-Elektronen nur sehr klein sein kann. Der Vf. stellt daher die Vermutung auf, daß folgende Vorgänge für die starke Emission der Bogenlinien verantwortlich sind: a) Anregung eines „inneren“ Elektrons, wobei dieses auf eine äußere angeregte Bahn gebracht wird; bei Rückkehr des Atoms zum Normalzustand wird ein Röntgenquant u. ein opt. Quant gleichzeitig emittiert. (Ein Valenzelektron fällt in die innere Lücke, das angeregte Elektron in die freigewordene Stelle des Valenzelektrons), b) „Rekombinationen“ besonderer Art, bei denen das Ion mit dem eigenen e^- , noch in seinem Wirkungsbereich befindlichen Elektron rekombiniert, so daß das äußere Feld keine Gelegenheit hat, die beiden geladenen Teilchen vollständig voneinander zu trennen. (Physical Rev. [2] 32. 715—20. Nov. 1928. Philadelphia, Pa.; Bartol Research Found. Franklin Inst.)

RABINOWITSCH.

L. R. Maxwell, Bestimmung der mittleren Lebensdauer des Ausgangszustandes bei der Emission der Linie 4797 Å des Hg^{++} . In voriger Mitt. (vorst. Ref.) wurde eine Methode zum „Herausziehen“ von positiven Ionen aus einem durch einen Elektronenstrahl leuchtenden im Hg-Dampf beschrieben. Die Ionen bewegen sich dabei quer durch den Elektronenstrahl auf bestimmten Bahnen, die man ausrechnen kann. Die Intensität der Funkenlinien zeigt eine charakterist. Änderung mit der Entfernung von der Achse des Strahls. (Man kann diese Änderung zur Unterscheidung der Funkenlinien von Bogenlinien benutzen.) Die beobachtete Intensitätsabnahme wird mit derjenigen verglichen, die man theoret. für bestimmte Verteilungen der Elektronenstromdichte im Strahl u. bestimmte Lebensdauer des angeregten Zustandes des Hg erwarten sollte, wenn man die Annahme macht, daß die Anregung in einem Elementarakt oder in zwei Akten (Ionisierung, dann Anregung) erfolgt. Die Rechnung wird für den Zustand durchgeführt, der zur Emission der Hg III-Linie 4797 Å führt. Man erhält Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn man die Lebensdauer zu $4 \cdot 10^{-7}$ sec. ansetzt, die Elektronendichte im Strahl als durch den ganzen Strahlquerschnitt konstant behandelt u. nur Anregungen in einem Elementarakt zuläßt. Für die Linien des Hg^+ ergibt eine vorläufige Rechnung Lebensdauer kleiner als $1 \cdot 10^{-7}$ sec. (Physical Rev. [2] 32. 721—26. Nov. 1928. Philadelphia, Bartol Research Found., Franklin Inst.)

RABINOWITSCH.

T. Asada, Über die Lebensdauer angeregter Hg-Atome. Ergänzungen zu der Arbeit von ASADA, LADENBURG u. TIETZE (C. 1928. II. 2102). Es wurde ein gut meßbares Nachleuchten der Linie 2537 beobachtet, die bei ca. 14 mm N_2 noch nach $\frac{1}{100}$ Sek. Dunkelzeit in 4 Min. photographierbar war. Dieses Nachleuchten entsteht dadurch, daß beim Zusammenstoß energiereicher N-Moll. mit 3P_0 -Atomen wieder der 3P_1 -Zustand entsteht, der entweder durch spontane Emission von 2537 zerfällt, oder durch Zusammenstoß mit N_2 wieder in den 3P_0 -Zustand übergeht, so daß der instabile Zustand 3P vom metastabilen Zustand 3P_0 aus immer wieder nachgefüllt wird u. daher ähnlich langlobig erscheint wie dieser. Nach FOOTE (C. 1927. II. 2437) liefert jeder 6000. Zusammenstoß mit N_2 eine ausreichende Energie. Daß für diesen gegenseitigen Ausgleich der beiden Zustände häufige Zusammenstöße mit N-Moll. notwendig sind, ersieht man daraus, daß bei 0,4 mm N_2 — wo die sichtbare Fluoreszenz noch schwach wahrnehmbar ist — bereits (unter gleichen Vers.-Bedingungen wie oben) nach einer Dunkelzeit von $5 \cdot 10^{-6}$ Sek. kein Nachleuchten mehr nachweisbar war. (Physikal. Ztschr. 29. 708—10. 1/10. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.)

LESZYNSKI.

E. Hobart Collins, Die Hyperfeinstruktur des Triplets $2^3P_{0,1,2} - 2^3S_0$ des Quecksilbers bei optischer Anregung. Die Hyperfeinstruktur der drei Linien 5461, 4358 u. 4047 Å, die das Triplet bilden, wurde von NAGAOKA (Proceed. physical Soc., London 39 [1917]. 91) im Bogen untersucht. Der Vf. sucht nach einer Abhängigkeit dieser Hyperfeinstruktur von den Anregungsbedingungen, indem er den Hg-Dampf opt. in zweifacher Weise anregt; a) in reinem Hg-Dampf, durch sukzessive Absorption von $1^1S_0 \rightarrow 2^3P_1$ u. $2^3P_1 \rightarrow 2^3S_1$; b) in Anwesenheit von N_2 , was den Vorgang $1^1S_0 \rightarrow 2^3P_1$; $2^3P_1 \rightarrow 2^3P_0$ (Stöße zweiter Art mit N_2) u. $2^3P_0 \rightarrow 2^3S_1$ möglich macht. Es ergeben sich für 5461 an Stelle der 12 Hyperfeinstrukturkomponenten, die NAGAOKA fand, im Falle a) nur eine, im Falle b) zwei Komponenten; für 4358 statt 19 Komponenten — 7 oder 5; für 4047 statt 9 Komponenten in beiden Fällen 4.

Es folgt also, daß die Hyperfeinstruktur bei opt. Anregung eine andere ist, als bei elektr. Anregung, u. daß sie auch von der Art der opt. Anregung eines bestimmten Zustandes abhängt. Die zur Erklärung der Hyperfeinstruktur vorgeschlagenen Energieniveauschemen werden diskutiert. (Physical Rev. [2] **32**. 753—60. Nov. 1928. Univ. of Iowa; Phys. Lab.)

RABINOWITSCH.

R. J. Lang, *Über die Spektren der zweiwertigen Ionen von Arsen, Antimon und Wismut*. Eine Reihe von Spektrallinien des As III, Sb III u. Bi III wird im Vakuum-spektrographen mit Hilfe eines h. Funkens ausgemessen. Durch Heranziehung der bereits analysierten Spektren der isoelektronigen Atome Ga, In, Tl; Ge^+ , Sn^+ , Pb^+ werden die Linien bestimmten Übergängen zugeordnet u. Termwerte werden berechnet. Im As III werden Terme gefunden, die den Konfigurationen $4s^2 4p$; $4s^2 5p$; $4s^2 5s$; $4s^2 6s$; $4s^2 4d$; $4s^2 5d$; $4s 4p^2$ u. $4p^3$ entsprechen; im Sb III nur die den Konfigurationen $5s^2 6s$; $5s^2 7s$; $5s^2 6p$ u. $5s^2 6d$ entsprechenden; im Bi III werden Terme der Konfigurationen $6s^2 6p$; $6s^2 7p$; $6s^2 7s$; $6s^2 7d$; $6s 6p^2$ identifiziert. Die Absolutwerte der Terme konnten nur ungefähr bestimmt werden, da von keiner Serie mehr als zwei Glieder bekannt sind. Folgende wahrscheinlichste Werte der Ionisierungsspannungen konnten trotzdem extrapoliert werden; $\text{As}^{++} \rightarrow \text{As}^{+++} = 28,0$ Volt; $\text{Bi}^{++} \rightarrow \text{Bi}^{+++} = 25,9$ Volt. Die Ionisierungsspannungen des Ga u. des Ge^+ berechnet Vf. zu 5,97 bzw. 15,6 Volt. Alle beobachteten Terme gehören zum Dublettsystem; Quartetterme wurden noch nicht gefunden. (Physical Rev. [2] **32**. 737—45. Nov. 1928. Edmonton, Canada, Univ. of Alberta.)

RABINOWITSCH.

Harold H. Nielsen, *Das kurzwellige Ultrarotschwingungsspektrum der Carbonate*. Es wird angenommen, daß das C-Atom in den Carbonaten im Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks liegt, dessen Ecken von O-Atomen eingenommen werden. Unter dieser Voraussetzung werden die Frequenzen der unendlich kleinen Schwingungen, deren das System fähig ist, theoret. berechnet; es ergeben sich drei Grundfrequenzen, die mit den experimentell von SCHÄFER u. SCHUBERT (Ann. Physik **50** [1916]. 283) gefundenen gut übereinstimmen; auch die vierte, opt. inaktive Grundfrequenz ergibt sich in Übereinstimmung mit den Voraussagen von SCHÄFER, BORMUTH u. MATOSI (C. 1927. I. 237). Die Intensitäten werden durch Betrachtung der mit den Schwingungen verknüpften Änderung des elektr. Moments ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet. (Physical Rev. [2] **32**. 773—78. Nov. 1928.)

RABINOWITSCH.

Fr. Schacherl, *Die Druckabhängigkeit der Atomrefraktion von Helium und Argon bei niederen Drucken*. Zur Messung des Brechungsvermögens von Gasen wird eine Apparatur verwendet, die im wesentlichen aus einem Interferometer besteht, dessen Interferenzstreifen durch ein LUMMER-BRODRUNSCHES Spektralphotometer beobachtet werden. Die Messungen werden bei Drucken zwischen 90 u. 700 mm Hg durchgeführt. Die Atomrefraktion von He erweist sich als druckunabhängig; die des Ar wächst mit steigendem Druck linear an. Der Zusammenhang von Druckabhängigkeit der Atomrefraktion mit den Abweichungen vom BOYLESCHEN Gesetz wird erörtert. Die bekannte Druckabhängigkeit der Molekularrefraktion des O_2 ist doppelt so groß als bei Ar, während die Druckabhängigkeit der Dichte bei beiden Gasen annähernd dieselbe ist. (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1928. No. 98. 3—15. Brünn.)

EISENSCH.

Fr. Schacherl, *Die Druckabhängigkeit der Molekularrefraktion von Kohlenoxyd, Stickstoff und Stickoxydul bei niederen Drucken*. Die in der vorst. Arbeit mitgeteilten Messungen werden auf CO , N_2 u. N_2O ausgedehnt. Darst. u. Reinigung der Gase wird ausführlich beschrieben. In allen untersuchten Fällen wächst die Refraktion mit zunehmendem Druck an, bei CO u. N_2 linear, bei N_2O in weniger einfacher Weise. In Gasmischungen setzt sich der Druckkoeffizient der Refraktion additiv aus denen der Komponenten zusammen, dagegen nicht in chem. Verb. Die Druck-Refraktionskurven haben für CO_2 u. N_2O sowie für CO u. N_2 jeweils denselben charakteristischen Verlauf u. liegen für jedes Paar nahe aneinander. (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1928. No. 99. 3—29. Brünn.)

EISENSCHITZ.

E. Gryszkiewicz-Trochimowski und **S. F. Sikorski**, *Über die optischen Eigenschaften des Arsens*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 380.) Es wurde die Mol.-Refr. für 26 organ. Verb. des Arsens bestimmt. Cl, H oder ein Alkyl haben fast den gleichen Einfluß auf die Atomrefraktion im Falle des dreiwertigen As. F u. CN wirken im Sinne der Verringerung der Refraktionszahl des As, während Br u. vor allem J die Refraktionszahlen des As vergrößern. Die Halogene können in bezug auf ihren Einfluß auf die Atomrefraktion des As in folgende Reihe zusammengestellt werden: CN, F, Cl, Br, J, wobei die Atomrefraktion des As für CN die geringste u. für J die größte ist. Beim

Ersatz des Alkyls, Cl oder H durch eine Methoxyl- oder Äthoxylgruppe findet eine Abnahme der Atomrefraktion des As statt. (Roczniki Chemji 8. 405—22. 1928. Warschau, Lab. des Militär-Inst. für Gase.)
GOINKIS.

L. Rosenfeld, *Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen*. Quantenmechan. Ableitung einer allgemeinen Formel für das Drehungsvermögen. (Ztschr. Physik 52. 161—74. 22/11. 1928. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.)
LESZYNSKI.

Oliver R. Wulf, *Aus der photochemischen Ozonisation abgeschätzte Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls*. Aus der langwelligen Grenze der photochem. Ozonisation (2530 Å) abgeschätzte Dissoziationswärme des Sauerstoffs stimmt nur zufällig überein mit der spektroskop. bestimmten Dissoziationswärme. Langwelligeres Licht bildet nämlich nicht deshalb kein Ozon, weil die Energie zur Ozonisation nicht ausreicht, sondern weil das Licht vom Sauerstoff unterhalb 2530 Å gar nicht absorbiert wird. Auch der Mechanismus der photochem. Ozonisation scheint bei verschiedenen Wellenlängen verschieden zu sein, da die Absorption im Gebiet 2070 u. 2530 Å zum größten Teil von O₂ herrührt. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 14. 614—17. 1928. California, Univ.)
FARKAS.

A. Galecki und R. Szychalski, *Einführende Untersuchungen über die Einwirkung des Lichts auf Silberkeimhydrosole und ihre Derivate*. Silberkeimhydrosole u. ihre Deriv., nach GALECKI hergestellt (A. GALECKI u. R. KEMPF, C. 1928. I. 2362) wurden mittels der Quarzlampe von HERÄUS (6 Amp., 220 V) beleuchtet. Die Hydrosole wurden dann opt. untersucht, sowie auch Viscositäts-, Leitfähigkeits- u. elektrometr. Messungen der beleuchteten Hydrosole ausgeführt wurden. Vff. kommen zum Schluß, daß das ultraviolette Licht das Dispersionsmittel (W.) in der Weise beeinflußt, das es kolloidales Ag auflöst, u. zwar desto leichter, je kleinere Teilchen das gegebene Sol enthält. Das Sol entfärbt sich, wobei das Ag teilweise als Ion in Lsg. geht (wachsende Leitfähigkeit, abnehmende Viscosität); bei weiterer Beleuchtung mit ultraviolettem Licht werden die soeben gebildeten Silberionen von neuem teilweise als Kolloide ausreduziert (abnehmende Leitfähigkeit, abermalige Färbung der vorher entfärbten Lsg.). Alle diese aufeinanderfolgenden Veränderungen in den mannigfaltigen, abgesondert hergestellten Portionen derselben Sole sind ziemlich verschieden. (Roczniki Chemji 8. 394—404. 1928. Posen, Physik.-Chem. Inst. d. Univ.)
GOINKIS.

Donald Murray, *Wirkung des Lichtes auf gefärbten Bakelit*. Im Anschluß an die Veröffentlichung von RAYLEIGH (C. 1929. I. 200) berichtet Vf. von Beobachtungen, nach denen auch an gefärbtem Bakelit unter der Einw. des Lichtes Veränderungen auftreten. (Nature 122. 845. 1/12. 1928. Monte Carlo.)
LESZYNSKI.

Hans Th. Wolff, *Zur Theorie der lichtelektrischen Wirkung*. Es wird eine Hypothese vorgeschlagen, nach der beim Photoeffekt Leitungselektronen der Metalle emittiert werden, denen durch Stöße zweiter Art Energie von opt. angeregten Atomen übertragen wurde. Diese Anschauung steht mit den Vorstellungen des „Elektronengases“ in Metallen in Einklang. Für die durch Röntgen- oder γ -Strahlen bewirkte Elektronenemission kommen diese Stöße zweiter Art nicht in Frage, in diesem Falle werden die Atomelektronen selbst emittiert. (Ztschr. Physik 52. 158—60. 22/11. 1928. Dresden.)
LESZYNSKI.

Rud. Suhrmann, *Wasserstoffionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums*. (Vgl. C. 1928. II. 1532.) Wird eine K-Zelle mit gründlich gereinigtem u. getrocknetem H₂ von Atmosphärendruck gefüllt u. etwa 6 Std. stehen gelassen, so kann nach dem Evakuieren keine Änderung der gesamten Empfindlichkeitskurve festgestellt werden. — Zur Klärung der Frage nach der Ursache des selektiven Maximums bei 440 m μ wird in einer K-Zelle Wasserstoff durch Elektronenstoß angeregt u. dieser angeregte Wasserstoff mit der K-Oberfläche in Berührung gebracht. Diese Verss. sprechen mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß die an die K-Oberfläche gelangenden H⁺-Ionen das selektive Maximum hervorrufen. Diese H⁺-Ionen polarisieren die K-Atome u. bilden mit ihnen eine äußerst lockere, nur an der Metalloberfläche beständige Verb., sozusagen *ionisierte KH-Moll.*, die besonders leicht ein Elektron abzuspalten vermögen. (Physikal. Ztschr. 29. 811—15. 15/11. 1928. Breslau, Physik.-Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)
LESZYNSKI.

F. K. Richtmyer, *Introduction to modern physics*. New York: Mc Graw-Hill 1928. (506 S.)
8°. Lw. § 5.—

Johannes Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik. 2., erw., auf photomechan. Wege hergest. Aufl. (1911). Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft 1928. (XVI, 1 454 S.) gr. 8°. M. 20.—; geb. M. 21.60.

Lars Vegard, Die Röntgenstrahlen im Dienste der Materienforschung. Übersicht über Ergebn. aus d. physik. Inst., Oslo. Oslo: J. Dybwad in Komm. 1928. (28 S.) gr. 8°. = Avhandlingar utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo. 1. Mat. Naturv. Klasse 1927. Nr. 11. nn. Kr. 2.—.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Ronald W. Gurney, *Ausbeute an Wasserstoffionen bei dem Bombardement durch positive Strahlen von 7000 Volt*. Das Problem der Ionisation durch Ionenstoß ist noch dunkel. Nebeneffekte pflegen den gesuchten Effekt zu verdecken. In folgender Arbeit wird die Ionisation von H₂ durch K-Ionen, die 7000 Volt abgelaufen haben, mittels einer DEMPSTER-Anlage zur magnet. Analyse von Ionen (Beschreibung s. C. 1928. II. 2622) verfolgt. In dieser App. können aber nur solche positive Ionen durch den Spalt durchkommen u. gemessen werden, die bei ihrer Entstehung entweder gar keine kinet. Energie vom stoßenden Ion erhalten haben, oder gerade in der Richtung auf den Spalt in Bewegung gesetzt wurden. Die Unters. ergab nur primäre K-Ionen u. keine nachweisbare Menge von H₂⁺- oder H⁺-Ionen. Dieses beweist, daß entweder die Bldg. von Ionen durch Stoß von 7000 Volt-Ionen verschwindend gering ist (weniger als 1/150 der Ionenproduktion seitens eines 50 Volt-Elektrons auf gleicher Strecke bei gleichem Druck), oder daß die entstandenen Ionen Impulse in verschiedenen Richtungen erhalten, so daß sie in allen Richtungen zerstreut werden u. nur sehr wenige in den Spalt geraten. Auch Verss. an HCl ergaben keine positiven Ergebnisse. Es wurden weder H⁺ noch Cl⁻-Ionen beobachtet; auf HCl⁺-Ionen konnte nicht geprüft werden, da sie durch die vielen an Metallwänden gestreuten u. in die Meßkammer geratenen K⁺-Ionen verdeckt wurden. (Physical Rev. [2] 32. 795—98. Nov. 1928. Princeton Univ., Palmer Phys. Lab.) RABINOWITSCH.

W. Schmitz, *Messungen der durch Elektronenstrahlen verursachten Ionisation der Luft*. Vf. beschreibt eine Apparatur zur Unters. der durch Elektronenstrahlen verursachten Ionisation der Luft. Die Apparatur gestattet die Best. der Elektronengeschwindigkeit, der Elektronenzahl u. der Zahl der gebildeten Ionen, so daß die mittlere Voltgeschwindigkeit ermittelt werden kann, die zur Bldg. eines Ionenpaares verbraucht wird. Dieser Wert scheint im untersuchten Geschwindigkeitsintervall von 1000 bis 10 000 V konstant zu sein, ohne feinere Korrektur beträgt der Mittelwert 42 Volt. (Physikal. Ztschr. 29. 846—49. 15/11. 1928. Bonn, Röntgenforschungs-Inst.) LESZYNSKI.

Henry A. Erikson, *Einfluß des Wasserdampfes auf die Beweglichkeit von Gasionen in Luft*. Die Ergebnisse einer früheren Arbeit (C. 1927. II. 2147) werden mit einer neuen App. bestätigt u. näher verfolgt. Wasserdampfzusatz vergrößert in Luft die Anzahl von „primären“ positiven Ionen (Beweglichkeit 1,87) im Vergleich zu der Anzahl der „sekundären“ (Beweglichkeit 1,36). Es wird vermutet, daß primäre Ionen einmolekular, sekundäre zweimolekular sind; der Einfluß des W. beruht auf der Vermehrung der Anzahl von einmolekularen Ionen durch den Vorgang H₂O + zweimolekulares Luftion → H₂O⁺ + Luft. Da verschiedene einmolekulare Ionen prakt. gleiche Beweglichkeit haben, können H₂O⁺-Ionen durch Beweglichkeitsmessungen von primären Luftionen nicht unterschieden werden. Die Beweglichkeit der negativen Luftionen wird durch Feuchtigkeit verkleinert; die Beziehung zwischen der reziproken Beweglichkeit u. der Feuchtigkeit ist linear. Die Erklärung für diesen Effekt wird im zusätzlichen Widerstand gesucht, den die H₂O-Molekeln der Bewegung von Ionen durch die Luft entgegenstellen. (Physical Rev. [2] 32. 791—94. Nov. 1928. Univ. of Minnesota, Phys. Lab.) RABINOWITSCH.

J. S. Townsend und S. P. Mac Callum, *Elektrische Eigenschaften des Neons*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (TOWNSEND u. FOCHEN, C. 1926. II. 1823) wird Neon in einer neuen App. untersucht, die eine Best. der Koeffizienten α u. β der TOWNSENDschen Stoßionisationsgleichung ermöglicht. Funkenpotential des Ne (V) wird als Funktion von $s \cdot p$ bestimmt (s = Plattenabstand in cm, p = Druck in mm Hg). Es ergibt sich $V = 280$ Volt bei $p \cdot s = 1$; $V_{\min} = 185$ bei $p \cdot s = 3$ dann linearer Anstieg bis $V = 336$ bei $p \cdot s = 26$. Stoßionisation. Es wird die Ausbildung des Stromes im Ne zwischen zwei parallelen Platten untersucht, wenn aus der oberen n_0 Elektronen pro Sek. photoelektr. losgelöst werden. Der entstehende Strom

wird als Funktion des Plattenabstandes x bei konstanter Feldstärke X (variable Gesamtspannung xX) bestimmt. Zwischen einem Wert S_{\min} u. der Entfernung, in der der Funken einsetzt, S , ist n durch die TOWNSENDSche Gleichung:

$$n = n_0 (\alpha - \beta) e^{(\alpha - \beta)(x - \delta)} / \alpha - \beta e^{(\alpha - \beta)(x - \delta)}$$

bestimmt. Diese Formel wird geprüft u. die Ausdrücke α/p u. β/p als Funktionen von X/p berechnet. Es wird nachgewiesen, daß photoelektr. Effekte an den Elektroden, die von der Anregung von Strahlung in Gas stammen könnten, für die Stromausbildung belanglos seien; diese ist nur durch Stoßionisation im Gas (bzw. Stoßbefreiung von Elektronen aus den Elektroden) bedingt. Funkenpotential des Heliums (Neubest.): $V = 360$ Volt bei $p_{\text{mm}} \cdot s_{\text{cm}} = 1,6$; $V_{\min} = 223$ Volt ($p \cdot s = 4$); $V = 324$ Volt ($p \cdot s = 16$). Diese Werte sind höher, als die früher gefundenen. (Philos. Magazine [7] 6. 857—78. Nov. 1928. Oxford.) RABINOWITSCH.

J. Bannon und H. L. Brose, Elektronenbewegung im Äthylen. Nach der von TOWNSEND angegebenen Methode (s. z. B. TOWNSEND u. BAILEY, C. 1922. I. 1269) wird die Elektronenbewegung in C_2H_4 untersucht u. folgende Größen berechnet: W = Geschwindigkeit des Fortschreitens im elektr. Feld (velocity of motion); U = Geschwindigkeit der ungeordneten Elektronenbewegung (velocity of agitation), L = mittlere freie Weglänge (bezogen auf 1 mm Druck) u. λ = mittlerer prozentualer Energieverlust bei jedem Zusammenstoß. Ergebnisse: W u. U hängen — analog wie bei andern Gasen — nur vom Quotienten Z/p ab (Z = Feldstärke in Volt/cm, p = Druck in mm). Nur bei $Z/p < 5$ zeigt sich eine Abhängigkeit von p bei $Z/p = \text{const.}$, was auf Ionenbildung hinweist. Doch erweisen Ablenkungsvers. in magnet. Feldern, daß auch bei den tiefsten Z/p -Werten noch 90% des Stromes — Stärke ca. 10^{-12} Amp. — aus freien Elektronen besteht. Die Werte von U u. W sind im Original nachzusehen. L hat ein Maximum bei $U = \text{ca. } 4 \cdot 10^6$ cm/sec, u. fällt nach kleineren U ab. (Dies entspricht einem Minimum des Wirkungsquerschnitts von C_2H_4 -Moll. für Elektronen von ca. 0,4 Volt.) Bei $U = 1 \cdot 10^{-4}$ (2,9 Volt) ist ein Minimum der freien Weglänge L angedeutet. λ beträgt etwa 50% u. hat bei $U = 77 \cdot 10^{-6}$ cm/sec ein Minimum von ca. 20%. Die Messungen werden durch zeitliche Veränderungen erschwert, die offenbar durch die Umwandlung des C_2H_4 bedingt sind — wahrscheinlich unter Einfluß der ultravioletten Bestrahlung, die zur Elektronenauslösung dient. (Philos. Magazine [7] 6. 817—24. Nov. 1928. Sidney, Univ., Dep. of Phys.) RABINOWITSCH.

Fr. Klingelfuss, Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential, unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt. (Ztschr. Physik 52. 126—40. 16/11. 1928. Basel.) LESZYNSKI.

W. G. Kannuluik und T. H. Laby, Thermische und elektrische Leitfähigkeit von Kupferkristallen bei verschiedenen Temperaturen. Wärmeleitfähigkeit eines Cu-Einkrystals wird nach der therm. Methode bestimmt u. folgende Werte des Wärmeleitkoeffizienten λ (in kcal. cm. sec. grad) erhalten:

$t = 19,4^{\circ}$	$-73,7^{\circ}$	$-174,8^{\circ}$
$\lambda = 0,989$	1,054	1,131

Der erste Wert ist 4% geringer als der an Polykristalliten gefundene. Er stimmt mit dem von SCHOTT (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 18 [1916]. 27) an einem natürlichen Cu-Krystall gefundenen Wert überein; die beiden letzten Werte sind kleiner als die von SCHOTT. Die elektr. Leitfähigkeit k des Einkrystals ist dieselbe wie die des polykristallinen Cu. Für die konstante $\lambda/(kT)$ des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes erhalten die Vf.: $1,69 \cdot 10^{-8}$ (watt. ohm. grad⁻²) bei $90,2^{\circ}$ absol. u. $2,42 \cdot 10^{-8}$ bei $273,3^{\circ}$ absol. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A 121. 640—53. 3/12. 1928. Melbourne, Univ., Natur. Phil. Lab.) RABINOWITSCH.

R. D. Kleeman, Chemische Wechselwirkungen entsprechend der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes als Funktion von Volumen und Masse der Bestandteile sowie der Temperatur und die Katalysatorwirkung. II. (I. vgl. C. 1929. I. 186.) Es werden betrachtet: Die Wrkg. schwacher Dissoziation auf die Konstante des Massenwirkungsgesetzes einer Gasmischung, die katalyt. Wrkg. eines Oberflächenkatalysators, sowie eines durch sein ganzes Volumen absorbierenden Katalysators auf diese Konstante. Ferner die funktionelle Natur der Konstante in Elektrolyten, die auch hier volumenabhängig gefunden wird, woraus sich die kinet. Vorstellung ergibt, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit eines Moleküls von seiner Vorgeschichte abhängt. (Philos. Magazine [7] 6. 648—59. Okt. 1928. Schenectady, N. Y., U. S. A.) KYROPOULOS.

F. Bourion und Ch. Tuttle, *Kryoskopische Bestimmung der molekularen Gleichgewichte von Resorcin und Brenzcatechin in wässriger Lösung*. Ausführlichere Wiedergabe der bereits C. 1928. I. 2914 referierten Arbeit. (Journ. Chim. physique 25. 485—96. 1928. Nancy.) R. K. MÜLLER.

Wilhelm Klemm, Woldemar Tilk und Sigelin v. Müllenheim, *Dilatometrische Messung der Wärmeausdehnung zersetzlicher kristallisierter Salze*. In der vorliegenden Abhandlung wird nur der experimentelle Teil behandelt; über die theoret. Auswertung vgl. C. 1928. II. 2094. Vff. erörtern die verschiedenen Methoden, für die Best. des therm. Ausdehnungskoeffizienten α ; am geeignetsten sind für luftempfindliche Stoffe dilatometrisch. Verff. Angewendet wurde Hg als Sperrfl. Näher behandelt sind: Gefäßmaterial, Meßcapillaren, das Einbringen der luftempfindlichen Stoffe in die Gefäße — z. T. Eindestillieren bzw. Überschmelzen in geschlossener Apparatur — das Einfüllen fettfreien u. trockenen Hg in Vakuum, Vorbehandlung u. Durchführung der Messung. Die Meßgenauigkeit betrug bei kleinen α -Werten ($\sim 50 \cdot 10^{-6}$) 4%, bei mittleren ($100 \cdot 10^{-6}$) 2%. Die Darst. der Präparate wird z. T. ausführlich beschrieben; verwendet wurden aus der Schmelze erstarrte Präparate, bei HgCl gepreßte Pillen. Die gefundenen α -Werte sind folgende (dabei gibt die erste Zahl $\alpha \cdot 10^6$, die zweite β gemäß: $v_{t_2} = v_{t_1} [1 + \alpha(t_2 - t_1) + \beta(t_2 - t_1)^2]$; die Werte gelten meist für 20—150°): Naphthalin 280; Anthracen 213; $3 \cdot 10^{-7}$; Campher 484; Benzoesäure ~ 90 ; $\sim 3 \cdot 10^{-8}$; Salicylsäure ~ 100 ; $\sim 1 \cdot 10^{-8}$; KCl 113; BaCl₂ 60; LaCl₃ 48; CuCl ~ 30 ; $\sim 4 \cdot 10^{-8}$; CuBr 56; CuJ 67; TlCl 168; TlBr 172; PbCl₂ 93; PbJ₂ 108; CdJ₂ 107; HgCl 103; ZnF₂ 34; CdF₂ 80; MgF₂ 32; AlCl₃ 60; AlBr₃ 283; AlJ₃ 182; $2 \cdot 10^{-7}$; BiCl₃ 167; SbCl₃ 239; TiBr₄ 283; TiJ₄ 222; BeCl₂ 113; ZnCl₂ 87; CdCl₂ 73; MgCl₂ 74; CdCl₂ 67; CaJ₂ 91; ThCl₄ 30; ZrCl₄ ≤ 90 ; LiOH 80; NaOH 80; KOH ~ 190 . — Folgende Dichten im festen Zustand wurden bei 25° neu bestimmt: Anthrazen 1,253; Campher 0,992; TiBr₄ 3,37; TiJ₄ 4,40; PbJ₂ 6,06; MgF₂ 3,13; ZnF₂ 4,95; CdF₂ 6,11; ZnCl₂ 2,925; LiOH 1,43; NaOH 2,02; KOH 2,12. Die erhaltenen Mol.-Voll. werden kurz diskutiert. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176. 1—22. 1/11. 1928. Hannover, Techn. Hochsch.) KLEMM.

M. Lurje, *Über die spezifischen Wärmen der Gase*. Literaturzusammenstellung u. Übersicht über die Methoden zur Messung der *spezif. Wärmen der Gase*, Diskussion der erhaltenen Werte u. der Fehlerquellen, graph. u. tabellar. Zusammenstellung der zuverlässigsten Werte. (Ber. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija teplotchnitscheskogo Instituta] 1926. 1 [14]. 5—31. Moskau, Trocknungsab. d. Wärmetechn. Inst.) RÖLL.

G. Antonoff, *Physikalische Eigenschaften der Flüssigkeiten als Temperaturfunktionen*. Vf. belegt seine Theorie (vgl. C. 1928. I. 2229), daß die physikal. Eig. der Fl. diskontinuierliche Temp.-Funktionen sind, mit den experimentell vorliegenden Daten über die Änderung der latenten Verdampfungswärme u. der D. des Bzl. mit der Temp. Die vorliegenden Abweichungen an den Diskontinuitätsstellen liegen außerhalb der Vers.-Fehlergrenzen. (Journ. Chim. physique 25. 497—500. 1928.) R. K. MÜ.

K. Tawada und W. E. Garner, *Das Hydroxylradikal in Flammen*. Im Anschluß an die Veröffentlichung von BONHOEFFER u. HABER (C. 1928. II. 2711) geben Vff. eine vorläufige Mitteilung über Messungen der Gesamtstrahlung (hauptsächlich infrarot) von Flammen aus H₂ u. O₂ von wechselnder Zus., die eine Bestätigung der Ansicht ergeben, daß ein Teil der Infrarotstrahlung der Flamme vom OH-Radikal u. nicht vom Wasserdampf herrührt. Sie schließen dies daraus, daß das Maximum der Emission nicht bei der Mischung von 2 Voll. H₂ auf 1 Vol. O₂ liegt, die die höchste Flammentemp. ergibt, sondern sehr nahe bei der Zus. H₂ + O₂. (Nature 122. 879 bis 880. 8/12. 1928. Bristol, Univ.) BEHRLE.

J. P. Koettwitz, *Über den Zerfall von Sprengstoffen*. I. Ist der Explosionsvorgang eine Vergasung mit folgender Dissoziation, so kann man nach der NERNST'schen Näherungsformel die Verpuffungstemp. T_v , die Verpuffungswärme Q_v , den Druck = 1 Atmosphäre u. n_r , die Zahl der infolge der detonierenden Zers. reagierenden Molekeln, miteinander verknüpfen. Für n_r wird zunächst n_A die Zahl der Atome nach beendeter Rk. gesetzt. — *Knallquecksilber*, Hg(ONC)₂, $n_A = 7$, $Q_v = 104,8$ kcal., t_v in Übereinstimmung mit der Literatur je nach Wahl der chem. Konstanten 150—162°. — *Cyanurtriazid*, C₃N₃, $n_A = 15$, $Q_v = 232,7$ kcal., $t_v = 195^\circ$, beobachtet bei schnellem Erhitzen 190°. — *Schwefelstickstoff*, S₈N₄, $n_A = 8$, $Q_v = 127,6$ kcal., $t_v = 206^\circ$, beobachtet 190—207°. — *Nitroglycerin*, C₃H₅(ONO₂)₃, $Q_v = 337,0$ kcal., $t_v = 195^\circ$, wenn $n_A = 20$; beobachtet bei raschem Erhitzen 189°, bei langsamem 200—205°. Die Annahme, daß $n_r = n_A$ ist, ist also berechtigt: der Wärmestoß, der zur lokalen Zers.

in kleinere Moleküle führt, entbindet Wärme, sekundär wird diese zur Dissoziation in die Atome verbraucht (chem. Explosionswelle), die dann zu neuen Molekeln zusammen-treten (physikal. Explosionswelle).

Auf Grund dieser Anschauung werden durch Probieren weitere *Verpuffungstemp.* berechnet. *Pentaerythritnitrat*, $C(CH_2ONO_2)_4$. $Q_v = 461$ kcal., $n_r = n_A = 29$; t_v berechnet sich zu 190° . — *Mannithexanitrat*, $C_6H_8(ONO_2)_6$. $Q_v = 615,5$ kcal., $n_A = 38$. t_v ber. 180° . — *Nitrohexamethylenetetramin*, $C_6H_8N_6O_8$. Zerfall in $CO_2 + 2 CO + 2 H_2O + H_2 + 3 N_2$ (KAST); $Q_v = 302,6$ kcal., $n_A = 21$; $t_v = 140^\circ$. — *Methylnitrat*, $2 CH_3ONO_2$. $Q_v = 229,5$ kcal., $n_A = 16$; $t_v = 140^\circ$; Literaturwert 150° . — *Athylenglykoldinitrat*, $(CH_2ONO_2)_2$. $Q_v = 234,9$ kcal., $n_A = 14$; $t_v = 190^\circ$. — *Pikrinsäure*, $2 C_6H_3N_3O_7$. $Q_v = 458,0$ kcal., $n_r = n_e =$ Zahl der Molekeln nach beendeter Rk. = $18 (10 CO + 2 CO_2 + 3 N_2)$; $t_v = 424^\circ$. Literaturangaben schwanken. — *Trinitrotoluol*, $2 C_6H_5(NO_2)_3$. $Q_v = 430,0$ kcal., $n_r = 12 CO + 3 N_2 + 2 CH_4 + H_2 = 18$; $t_v = 377^\circ$. Literaturangaben sind niedriger. — *Diazobenzolnitrat*, $C_6H_5N_3O_3$. $Q_v = 116,0$ kcal., $n_r = 10 (3 CO + 3 C + 2,5 H_2 + 1,5 N_2)$, $t_v = 83^\circ$; Literaturangabe 90° . — *Schießbaumwolle*, $2 C_6H_7(ONO_2)_3$, $n_r = \frac{1}{2}(n_A + n_e) = 38$. Q_v für Zers. in $6 CO_2 + 6 CO + 4 H_2O + 3 H_2 + 3 N_2 = 614$ kcal. t_v für $n_r = 38$, 183° , beobachtet bei raschem Erhitzen 185° . — *Silberoxalat*, $(AgCOO)_2$. $Q_v = 29,5$ kcal., $n_r = n_e =$ Zahl der Gasmolekeln nach der Rk. = 2 ; $t_v = 140^\circ$, niedrigster Literaturwert. — *Bleitritroresorcinat*, $2 C_6H(NO_3)_2O_2Pb$. $Q_v = 335$ kcal. ($4 CO_2 + 8 CO + H_2 + 3 N_2$), $n_r = \frac{1}{2} n_A = 19$; $t_v = 260^\circ$, wie gefunden. — *Bleiazid*, PbN_6 . $Q_v = 74,5$ kcal., $n_r = \frac{1}{2} n_A = 3,5$; $t_v = 337^\circ$, wie bei raschem Erhitzen gefunden. — *Acetylsilber*, Ag_2C_2 . $Q_v = 87,15$ kcal., $n_r = n_A = 4$, da die Temp. so hoch ist, daß einatomiger Ag-Dampf entsteht. $t_v = 200^\circ$, beob. $170-200^\circ$. Diskussion der metallhaltigen Sprengstoffe s. im Original; Vf. behandelt die *Antiklopfmittel* thermodynam. — *Chlorstickstoff*, $2 NCl_3$; Q_v zu $114,3$ kcal. ber. (für $2 NCl_3$ in CCl_4 -Lsg. beob. $-109,4$ kcal.; Anm. d. Ref.), $n_r = n_A = 8$, $t_v = 90^\circ$. — Für *Ammonitrat* berechnet sich bei atomarem Zerfall eine viel zu tiefe Verpuffungstemp., der Zerfall ist also molekular. Die verschiedenen Sprengstoffe werden nach der Art der Rk. (Größe von n_r) klassifiziert.

II. Der *Höchstdruck* u. die *Höchsttemp.* des im eigenen Vol. detonierenden Sprengstoffs werden mit Hilfe der etwas umgewandelten NERNSTschen Näherungsformel berechnet: $t_{max.} = Q_v/n_A \cdot 2R$, um so sicherer, je höher t liegt. Aus der Formel für den Druck eines Atoms ($P_A = ca. 11700$ Atm.) kann man die Formel für den ursprünglichen Sprengstoff ableiten: $(NCl_3)_2$, $(CH_3ONO_2)_2$ etc. Ist n_{ae} die Zahl der Äquivalente vor der Rk., so ist $2R \log(2/n_{ae} \cdot P_A) = 17,5$, der TROUTONschen Konstanten für die bei der Zers. frei werden Gase, woraus $P_A = n_{ae} \cdot 11500$ Atm. folgt. $Q_v = 1,25 \cdot n_A \cdot \frac{1}{2} RT_{max.}$ ($T_{max.}$ meist $3800-4500^\circ$). Die Formel $2P_A = 23000 \cdot n_{ae}$ ähnelt durchaus der elektrochem. Gleichung $Q: E = 23000 \cdot n_{ae}$. Ist e' die durchschnittliche EK. (elektromotor. Zerfallskraft in Volt) zwischen zwei Atomen im Detonator, so ist $Q_v = 11500 \cdot n_A \cdot e'$. — III. Die von STAUDINGER erforschten Explosionen mit Alkalimetallen werden theoret. behandelt. Für die Rk. $CCl_4 + 4 K = 4 KCl + C$ gelten alle vom Vf. abgeleiteten Beziehungen. Die Oxydation von H_2 mit O_2 fügt sich nur, falls sie über H_2O_2 führt, in das Gesamtbild ein. Die chem. Konstanten scheinen die idealen Molwärmen zu sein. Weitere Spekulationen s. im Original, ebenso die ausführliche Zusammenfassung, deren wichtigster Satz ist: Die Detonation ist eine Atomrk., die Explosion eine Molrk. auf elektrochem. Grundlage, während die u., sich nicht selbst beschleunigenden Rkk. auf thermochem. Grundlage beruhen. (Ztschr. Elektrochem. 34. 768—83. Nov. 1928. Pirna-Neundorf.)

W. A. ROTH.

M. Polanyi und G. Schay, *Berichtigung zu der Arbeit „Über hochverdünnte Flammen. III.“*. Zwei Berichtigungen der Rechnungen (C. 1928. II. 2709), die aber die im Ref. angeführten Ergebnisse nicht wesentlich beeinflussen: a) Die Anzahl der pro sec. durch den Rohrquerschnitt hindurchströmenden Na_2 -Moll. ist gleich $4 \cdot 10^{-9}$ zu setzen, die Anzahl der durch Na_2 erklärlichen Lichtquanten daher zu $2,3 \cdot 10^{15}$ (statt $1,2 \cdot 10^{14}$, l. c. unter g); b) Der „Halbwertsdruck“ des N_2 bei der Auslöschung der D-Fluoreszenz ist (l. c. unter c) zu 20 mm statt zu $1,5$ mm angenommen worden; bei Einführung der richtigen Zahl ergeben sich gewisse Widersprüche in der Deutung, die neue Annahmen erforderlich machen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 1. 384. Nov. 1928.)

RABINOWITSCH.

J. G. Modderman, *Adsorptie-warmte in verband met de theorieen over gasadsorptie*. Amsterdam: J. H. Paris 1928. (V, 139 S.) 8^o. fl. 3.25.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. Lachs und **Karolina Gestel**, *Über kolloide Kohlelösungen*. Die von den Vff. bereits früher (vgl. LACHS u. GOLDBERG, C. 1922. III. 1078) studierten kolloiden Kohlelsgg. werden nach SABBATANI (Kolloid-Ztschr. 14 [1914]. 29) durch Einw. von konz. H₂SO₄ auf Rohrzucker dargestellt. Wahrscheinlich liegt in der eigentlichen Substanz des Sols ein stark anhydriertes Kohlenhydrat vor. Ultramkr. beobachtet man schwer erkennbare Submikronen, in konz. Solsen auch funkelnde Teilchen; Strömungsdoppelbrechung zeigt sich nicht. In einer 1923 ausgeführten Unters. fand P. SCHERRER röntgenograph. keine Krystallinterferenzen. Durch Filtrieren mit Membranen verschiedener Porenweite erhielt man 3 Anteile: 70% Teilchen von etwa 140,8 μ Durchmesser, je 15% von 70,4 bzw. 4,4 μ ; die Best. der Größe erfolgte mit kolloiden Goldlsgg. nach ZSIGMONDY-BACHMANN (C. 1918. II. 430). Trotz der großen Teilchen sind die Sole sehr beständig; vermutlich bestehen sie aus sehr stark hydratisierten Sekundärteilchen. — Die einzelnen Filtrerrückstände lösten sich in frischem Zustande leicht wieder in W. auf; so erhielt man z. B. leicht annähernd monodisperse Kohlesole vom Teilchendurchmesser 140,8 μ . — Die durch **B. Lange** ausgeführte Untersuchung der Depolarisation des TYNDALL-Lichtes ergab bei Verdünnung des genannten 140,8- μ -Sols Anzeichen für Kugelform, wenn mit Leitfähigkeitswasser verdünnt wurde; verdünnte man mit gewöhnlichem W., so ergab sich ein neuartiger Verlauf der Konz./Depolarisationskurve. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 137. 193—200. Okt. 1928. Warschau, Ges. d. Wiss. u. Univ.) KLEMM.

Hugh Nicol, *Weitere Untersuchungen über kolloidales Gold*. (Vgl. C. 1927. II. 228.) Vf. ersetzt in seinem früheren Verf. H₂O₂ durch 0,15%ig. alkoh. Lsg. von „Hyperol“ (1H₂O₂ + 1Harnstoff); der A. wird zweckmäßig durch Hydrolyse aus Urethan gewonnen, um die Ggw. von Acetaldehyd auszuschließen. Es wird ein rein rotes gegen Elektrolyte empfindliches Goldsol erhalten. Die Red.-Dauer wird vom Gefäßmaterial stark beeinflusst. Es werden z. B. in einem Monaxkolben zu fast 500 ccm frisch dest. W. 5 ccm einer frischen 2%ig. wss. K₂CO₃-Lsg. u. 5 ccm einer 1%ig. wss. NaAuCl₄-Lsg. zugefügt, rasch über freier Flamme unter Rühren auf 80° erhitzt, dann 3 ccm einer Lsg. von 0,15 g „Hyperol“ in 100 ccm A. zugegeben u. bis zur Vertreibung aller flüchtigen Prodd. gekocht. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 343—44. 16/11. 1928. London W 9. Hospital for Epilepsy and Paralysis.) R. K. MÜLLER.

Br. Jirgensons, *Beiträge zur Kolloidchemie der Hämoglobine*. I. Das Spektrum von Oxy- u. Methämoglobin wird verändert in Ggw. von organ., besonders capillark. Stoffen (Vers. mit Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol, Harnstoff, Pyridin). Salze (KCl u. MgCl₂) haben keinen Einfluß. Temp.-Erhöhung begünstigt die spektralen Veränderungen. (Biochem. Ztschr. 194. 140—50. 20/3. 1928. Riga, Dispersidolog. Inst. d. lett. Univ.) OPPENHEIMER.

H. Sirk, *Über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Verdampfungswärme*. Es wird eine Beziehung abgeleitet zwischen der Gesamtenergie der Oberfläche pro Flächeneinheit, dem Mol.-Vol. beim Kp. u. der molekularen inneren Verdampfungswärme. (Ztschr. Physik 52. 21—26. 16/11. 1928. Laibach, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

G. Ettisch und **R. Koganei**, *Über die Oberflächenspannung von wäßrigen Lösungen hochmolekularer Salze*. (Kurzer Bericht.) Die σ - c -Kurven (σ = Oberflächenspannung, c = Konz.) von chol-, glykochol u. taurocholsaurem Na in wss. Lsgg. besitzen ein deutliches Minimum. Dieses scheint abhängig zu sein von der durch Hydrolyse entstehenden Menge freier Cholsäure. Die Kurve für Na-Oleat zeigt kein Minimum. Im Serum oder Plasma besitzt die σ - c -Kurve kein Minimum. In einer Eieralbuminlsg. nähert sich die Kurve wieder dem Bilde, das sie in wss. Lsg. gibt. Die Unterschiede lassen sich mit pH-Verschiedenheiten nicht erklären. (Biochem. Ztschr. 193. 390—92. 7/3. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) OPP.

Boris Nekrassow, *Adsorptionserscheinungen in Lösungen*. XVI. *Über die Umkehrung der Traubeschen Adsorptionsregel*. (XV. vgl. C. 1929. I. 215.) Es wird die Adsorption von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, n-Valeriansäure, n-Caprionsäure, Önanthsäure, Caprylsäure u. Pelargonsäure an mit HNO₃ behandelte Zuckerkohle untersucht. Die Säuren gruppieren sich nach den Werten von $1/n$ der Adsorptionsisotherme $a = k \cdot c^{1/n}$ paarweise, indem die Werte von $1/n$ für eine Säure mit gerader Zahl der C-Atome u. die unmittelbar vorhergehende mit ungerader Zahl

der C-Atome nahe liegen. Die Werte von k fallen von Ameisensäure bis zu Capronsäure ziemlich regelmäßig. Die gefundene Umkehrung der TRAUBESchen Regel kann durch die Struktur der adsorbierenden Kohleoberflächen gedeutet werden. Die mit HNO_3 behandelte Zuckerkohle stellt offenbar eine stark (u. zwar stärker als W.) polare Phase dar; daher soll die TRAUBESche Regel, die für schwächer als W. polare Phasen abgeleitet wurde u. für solche gültig ist, im vorliegenden Fall eine Umkehrung erleiden. (Ztschr. physikal. Chem. 136. 379—84. Sept. 1928. Moskau, Wissenschaftl.-chem. Forschungskonst.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

L. Fernandes, *Untersuchungen über die Sulfosalze*. VII. *Polysulfovanadate*. (VI. vgl. C. 1928. II. 530.) (Experimenteller Teil mit **C. Orlandi**.) *Ammoniumsulfovanadat*, $(\text{NH}_4)_2\text{VS}_4$ zers. sich unter Entw. von NH_3 u. Bldg. eines Polysulfovanadats, das sich weiter zers. zu Vanadylsalz u. S. Die Zers. erfolgt sehr rasch u. unter Wärmcentw., so kann in wss. Lsg. durch einige Tropfen NH_4OH oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ unterbunden werden. Sind letztere in Überschuß, dann entsteht zunächst dunkelviolett, mikrokristallines *Metasulfovanadat*, bei Einw. von H_2S *Ammoniumvanadothioquat*, $[\text{H}_2(\text{VS}_3)_6](\text{NH}_4)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, fast schwarz, von ausgesprochener Krystallinität, sehr instabil. Die entsprechenden *Guanidinsalze* sind heller u. etwas stabiler. Auch das mikrokristalline *Thalliumvanadothioquat*, $[\text{H}_2(\text{VS}_3)_6]\text{Tl}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ist stabiler als das NH_4 -Salz. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 234—38. 1928.) R. K. MÜLLER.

Carl Kenty und **Louis A. Turner**, *Oberflächenschichten auf Wolfram und die Aktivierung des Stickstoffs durch Elektronenstoß*. (Vorl. Bericht s. C. 1928. I. 24.) Die Elektronenemission eines W-Fadens sinkt beim Kontakt mit aktiviertem N. Als Ursache wird eine Temp.-Abnahme erkannt; diese bleibt auch nach Entfernung des akt. N bestehen, beruht also auf Veränderung des Fadens. Es wird gezeigt, daß der Widerstand des W-Fadens nach Berührung mit akt. N verkleinert ist. Es bildet sich eine Oberflächenschicht, die anscheinend die Eig. hat, die Wärmeabgabe an das Gas zu erleichtern u. damit die Erwärmung des Fadens herabzusetzen. (Erhöhung des Wärmeverlustes durch Strahlung ist nicht anzunehmen, da der Effekt mit zunehmendem Gasdruck zu- u. nicht abnimmt.) Der Abkühlungseffekt kann als empfindlicher Nachweis für akt. Stickstoff dienen. Es wurde versucht, auf diese Weise die Bldg. des akt. Stickstoffs durch Elektronenstoß (statt wie üblich durch einen Bogen) nachzuweisen. In einer Röhre mit Ni-Anode mit großer Oberfläche konnte der Effekt bis $10,8 \pm 0,5$ Volt hinunter beobachtet werden; dies soll also die krit. Spannung für die N_2 -Aktivierung sein. Spuren von O_2 erzeugen auf W eine Schicht, die ihn vor dem Einfluß des akt. N schützt; Spuren H_2 verhindern die Entstehung der durch N gebildeten Schicht, u. zerstören sie, wenn sie schon vorhanden ist. Es wurde versucht, die Menge des bei der Rk. mit W absorbierten N durch Benutzung von W-Scheiben mit großer Oberfläche zu bestimmen; es ergaben sich Mengen von der Größenordnung, die etwa zur Bldg. monoatomarer Schichten ausgereicht hätte. Die Verminderung der Glühemission durch akt. N erklärt einige Erscheinungen beim Einschalten eines Bogens in N_2 . (Physical Rev. [2] 32. 799—811. Nov. 1928. Princeton, N. J.; Palmer Phys. Lab.) RAR.

W. H. Keesom, *Die Aggregatzustände des kondensierten Heliums*. Vortrag. Vf. beschreibt kurz die Anordnungen zur Verflüssigung u. Verfestigung von He u. gibt eine Übersicht über die Eigg. des He bei tiefen Temp. (Nature 122. 847—49. 1/12. 1928.) LESZYNSKI.

G. P. Baxter, **H. W. Starkweather** und **R. B. Ellestad**, *Das Entweichen von Helium durch Pyrexglas bei Zimmertemperatur*. In mit He gefüllten Pyrexglasbehältern konnte in 24 Stdn. eine Änderung des Druckes infolge Entweichens von He beobachtet werden. Da in einer zweiten Versuchsreihe bedeutend unter Atmosphärendruck gearbeitet wurde, kann es sich nicht um Fehler in der Apparatur handeln, es wurde auch bei vorhergehenden Verss. mit Ar kein derartiger Effekt beobachtet. Bei den Verss. unter Atmosphärendruck betrug der Abgang an He bei einer Dicke des Glases von 1,5—2 mm pro qcm Glasoberfläche u. Tag 0,04 cmm. Daß es sich hierbei um eine Diffusion durch u. nicht in Glas handelt, zeigte sich bei Verss., bei denen das Gewicht einer mit He bei 75 cm Druck u. 20° gefüllten Pyrexglaskugel während 12 Monaten mit einem bei 79 cm Druck mit Ar gefüllten Gegengewicht verglichen wurde, wobei ein durchschnittlicher Gewichtsverlust entsprechend einem Abgang von 0,059 cmm He pro qcm Glasoberfläche bei 1,34 mm Durchschnittsdicke

beobachtet wurde. — Für die Verss. von BAXTER u. STARKWEATHER (C. 1925. II. 446. 1926. I. 2311) liegt die Berücksichtigung obiger Ergebnisse innerhalb der Verss.-Fehler. (Science 68. 516—17. 23/11. 1928. Cambridge [Mass.]) BEHRLE.

Geo. Glockler, *Struktur von Borhydriden*. Es wird vorgeschlagen, die Bor-Radikale BH , BH_2 , BH_3 u. BH_4 entsprechend dem Hydridverschiebungssatz als vier-, drei-, zwei- u. einwertig zu betrachten, u. den bekannten Borhydriden mehrfache Bindungen (also Formeln wie $BH_3 = BH_3$) zuzuschreiben. (Science 68. 305—06. 28/9. 1928.) RABINOWITSCH.

Otto Erbacher und **Kurt Philipp**, *Trennung und Reindarstellung von Radium D, Radium E und Polonium (Radium F)*. Die Vff. schildern zuerst die von ihnen angewendete Meßmethodik. Ein mit Ra E u. Po im radioakt. Gleichgewicht befindliches Ra D-Präparat wurde in einem β -Strahlen-Elektroskop u. in einem Kondensator gemessen. Letzterer wurde mit den α -Strahlen eines Ra B + C-Präparats geeicht, dessen Ra-Äquivalent durch γ -Strahlungsmessung genau bekannt war. Auf diese Weise konnte bei den Po-Messungen im Kondensator u. bei den Ra E- bzw. Ra D-Messungen im β -Elektroskop angegeben werden, wieviel Milligrammen Ra-Element das jeweils gemessene Präparat entspricht. Sodann geben die Vff. eine neue Methode an, um Ra D-Präparate zu reinigen. Durch eine fraktionierte Elektrolyse aus 7 $\frac{1}{2}$ % HNO₃-Lsg. unter Verwendung von Platinelektroden wird das reine Ra D ohne Zugabe von inakt. Blei aus der viel inakt. Substanz enthaltenden Lsg. herausgeholt. Solange erhebliche inakt. Verunreinigungen vorhanden sind, erfolgt die Abscheidung bei 3·10⁻³ oder mehr Amp. an der Kathode. Die völlige Reinigung geschieht dann durch Niederschlagen bei 3·10⁻⁴ Amp. an der Anode. Die Vff. gewannen auf diese Weise aus einem Ra D-Präparat von 12,87 mg Ra-Äquivalent u. 0,5 g Trockengewicht 12,59 mg reines Ra D, d. i. 98%. Mit verschiedenen Mengen Ra D, das auf diese Weise gereinigt war, führten die Vff. Abtrennungen von Po u. Ra E durch. Die Po-Abscheidungen erfolgten auf einem rotierenden Ag-Blech in $\frac{1}{2}$ -n. salzsaurer Lsg., die Ra E-Abscheidungen (nach völliger Entfernung des Po durch mehrere Ag-Bleche) auf einem rotierenden Ni-Blech in 0,2- oder 0,5% HCl-Lsg. auf dem Wasserbade. In beiden Fällen erfolgt fast vollständige Abscheidung auf dem ersten Blech. Da auf dem Ag-Blech nur ganz geringe Mengen Ra E und Ra D u. auf dem Ni-Blech nur ganz geringe Mengen Ra D niedergeschlagen werden, ist mit der Abtrennung von Po bzw. Ra E zugleich eine Reindarst. dieser beiden Radioelemente verbunden. Nach erfolgter Abtrennung von Po u. Ra E kann schließlich aus der Ra D-Lsg. durch anod. Elektrolyse radioakt. reines Ra D gewonnen werden. Am Schlusse besprechen die Vff. die Abscheidungsgeschwindigkeiten des Po u. des Ra E. (Ztschr. Physik 51. 309—20. 18/10. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chem.) ERBACHER.

Wakasaburo Ogawa, *Chemische Untersuchungen von synthetischem Bleiglanz als Radiodetektor. I. Metallographische Beobachtung der synthetischen Krystalle*. Metallograph. Unters. von synthet. Ag-freiem u. Ag-haltigem Bleiglanz ergibt bei letzterem die Ggw. von metall. Ag-Teilchen; ihre Menge hat bei 10% Ag₂S ein Maximum, läuft also der Empfindlichkeit des künstlichen Bleiglanz parallel. Die Bldg. von metall. Ag ist bei der Schmelzmethode des Vfs. unvermeidbar. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 116B bis 116B. 1928.) KRÜGER.

Wakasaburo Ogawa, *Chemische Untersuchungen von synthetischem Bleiglanz als Radiodetektor. II. Aktivierung von Bleiglanz durch metallisches Silber und seine Verbindungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Zusatz von metall. Ag oder leicht zersetzlichen Ag-Salzen beim Schmelzen des PbS wirkt ebenso günstig wie Zusatz von Ag₂S. Verss. mit Zusatz von AgNO₃, Ag₂O, AgJ, AgCl, AgBr, Ag₂CO₃ u. Ag₂SO₄ ergeben, daß die Empfindlichkeit des synthet. Bleiglanz mit steigender Zersetzlichkeit der Ag-Verb. wächst. Krystalle mit guter Empfindlichkeit, die Ag nur auf oder nahe der Oberfläche enthalten, können nach folgenden Methoden gewonnen werden: 1. Einbetten eines Bleiglanzkrystalles in Ag-Pulver oder in leicht zersetzliches Ag-Salz, gegebenenfalls im Gemisch mit neutralen Stoffen (SiO₂, Kohlepulver) u. Erhitzen unterhalb des F. von Ag; 2. elektrochem. Abscheidung von Ag auf dem Bleiglanzkrystall durch Eintauchen in $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lsg. u. 2 Stdn. auf 800° Erhitzen. Die Red. des Ag erfolgt in synthet. Bleiglanz schneller als in natürlichem, wahrscheinlich wegen Ggw. von metall. Pb. 3. Pressen von gepulvertem Bleiglanz mit Ag-Pulver, festen Ag-Salzen oder AgNO₃-Lsg. u. Erhitzen auf 700—800°. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 116B bis 118B. 1928.) KRÜGER.

Wakasaburo Ogawa, *Chemische Untersuchungen von synthetischem Bleiglanz als Radiodetektor*. III. *Aktivierung von Bleiglanz durch verschiedene Elemente und Verbindungen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Unters. der Aktivierbarkeit durch S ergab, daß bei den nassen oder trockenen Methoden bei niedriger Temp. die Wrkg. von S kaum merklich ist, beim Erhitzen in S oder H₂S über 800° trat jedoch merkliche Aktivierung ein. *Bleiglas*, *Borax* u. *Na-Phosphat* mit S haben eine aktivierende Wrkg. S scheint erst zu wirken, wenn er im Überschuß über die zur Umwandlung von Pb in n. PbS erforderliche Menge vorliegt. Durch *Tl* aktivierter Bleiglanz von sehr gleichförmiger, guter Empfindlichkeit läßt sich nach folgenden Methoden erhalten: 1. Eintauchen eines synthet. *Bleiglanz*krystals in gesätt. *TlNO₃-Lsg.*, Trocknen, Einbetten in C u. 2—4 Stdn. auf 500—800° erhitzen; 2. Gepulverten synthet. Bleiglanz mit wenig *TlNO₃-Lsg.* mischen, zu einem Stab pressen u. erhitzen. Vf. untersucht ferner die Aktivierung durch verschiedene Metallsalze (*Na₂S*, *NaNO₃*, *Na₂SiO₃*, *NaCl*, *Na₂CO₃*, *Na₂SO₄*, *KNO₃*, *K₂S*, *LiNO₃*, *(NH₄)₂S*, *CsNO₃*, *Cu(NO₃)₂*, *Be(NO₃)₂*, *Mg(NO₃)₂*, *Ca(NO₃)₂*, *Sr(NO₃)₂*, *Ba(NO₃)₂*, *MgSO₄*, *BaS*, *Zn(NO₃)₂*, *Cd(NO₃)₂*, *Hg(NO₃)₂*, *AgNO₃*, *B(OH)₃*, *Al(NO₃)₃*, *Y(NO₃)₃*, *La(NO₃)₃*, *Er(NO₃)₃*, *Zr(NO₃)₄*, *Ti₂(SO₄)₃*, *SnS₃(NH₄)₂*, *Th(NO₃)₄*, *As₂S₄(NH₄)₃*, *SbCl₃*, *SbKC₄H₄O₆*, *SbS₄(NH₄)₃*, *Bi(NO₃)₃*, *Cr(NO₃)₃*, *MoO₄(NH₄)₃*, *WO₄(NH₄)₂*, *Uranylacetat*, *MnSO₄*, *Fe(NO₃)₃*, *Co(NO₃)₂*, *Ni(NO₃)₂* u. *TlNO₃* oder Salzgemische) durch Imprägnierung (Eintauchen in 2-n. Lsgg. der Salze, mit C-Pulver bedeckt 3 Stdn. auf 800° erhitzen). Die Salze der Alkalien u. von Fe, Al, Zr u. vielen seltenen Erden (d. h. im allgemeinen Elemente der 1. u. 3. Gruppe des period. Systems) haben eine sehr ausgesprochene Wrkg., Ba, Hg, Zn, Th, As, Sb, Cr, Mo, U u. Mn aktivieren etwas. Der Einfluß der Anionen scheint unbedeutend zu sein; Halogene sind schädlich. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 118B bis 120B. 1928.)

KRÜGER.

Wakasaburo Ogawa, *Chemische Untersuchungen von synthetischem Bleiglanz als Radiodetektor*. IV. *Gleichrichtende Eigenschaften von synthetischem Bleiglanz*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die mit *Ag*, *Tl*, *Al*, *Fe*, *Y* u. anderen seltenen Erden u. mit *Alkalimetallen* aktivierten, synthet. *Bleiglanz-Präparate* gehören zu den besten *Krystall-detektoren*, u. die Gleichförmigkeit ihrer Empfindlichkeit übertrifft alle Arten natürlicher *Krystalle*. Vf. bestimmt für einen synthet. *PbS-Krystall* mit 7,5% *Ag* u. eine *Pt-Spitze* die Beziehung zwischen Empfindlichkeit u. *Kontaktdruck*, sowie die Charakteristiken von *Präparaten* mit verschiedenem *Ag-Geh.* Bis zu einer gewissen Grenze ist die Empfindlichkeit bei kleinerem *Kontaktdruck* besser. Die metall. Leitung nimmt durch Erhöhung des Widerstandes sowohl infolge leichteren *Kontakts* als auch infolge wachsenden *Ag-Geh.* ab. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 135B bis 136B. 1928.) Krü.

Wakasaburo Ogawa, *Chemische Untersuchungen von synthetischem Bleiglanz als Radiodetektor*. V. *Richtung des gleichgerichteten Stromes*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei synthet. *PbS* geben *Spitzen* aus *Edelmetallen* (*Pt*, *Au* oder *Ag*) geringere *Empfindlichkeit* als stärker *elektropositive Metalle* (*Zn*, *Al*, *Mg*). *Scharfe Spitzen* sind günstig. Bei Vergrößerung der *Kontaktfläche* (*Kontakt* zwischen einer *Metallplatte* u. einer *flachen Krystallfläche*) hatten nur *Al* u. *Mg* eine *gleichrichtende Wrkg.* Wurde eine *scharfe Spitze* eines synthet. *PbS-Krystals* mit *Metallplatten* in *losen Kontakt* gebracht, so ergab bei natürlichen *Spitzen* von *Ag-haltigem PbS* eine *Ag-Platte* eine geringere *Empfindlichkeit* als eine *Cu-* oder *Al-Platte*; bei natürlichen *Spitzen* anderer *PbS-Arten* u. bei durch *Schmirgeln* hergestellten *Spitzen* des *Ag-haltigen PbS* war die *Empfindlichkeit* mit allen *Metallen* nur gering. Die *Richtung* des *gleichgerichteten Stromes* ist bei einer künstlichen *Spitze* auf einer *Metallplatte* u. vorübergehend bei einer *Metallspitze* auf einer *flach geschmirgelten Krystallfläche* entgegengesetzt als im n. Fall. Wird die *Richtung Metallspitze* → *Krystallfläche* als *positiv* bezeichnet, so geben alle synthet. *Ag-haltigen Präparate* einen *negativen gleichgerichteten Strom*, natürliche u. *Ag-freie synthet. PbS-Krystalle* sowie auch mit anderen *Metallen* aktivierte *Präparate* sowohl *negative* als *positive Richtung*. Bei fast allen *Krystallen* mit guter *Empfindlichkeit* war die *Richtung negativ*. Vf. bestimmt die *Richtungen* der *gleichgerichteten Ströme* für *Paare* verschiedener *Krystalle* u. gelangt zu der folgenden *Reihe*, wobei der *gleichgerichtete Strom* stets von dem *vorangehenden* zu dem *nachstehenden Krystall* fließt. *Ag-haltiges PbS* — *Carborund A* — *Si* — *Te* — *Ni* — *Bornit* — *Chalcopyrit* — *Eisenpyrit* — *Carborund B* — *Zinkit*. — Die *Richtung* der *Gleichrichtung* wird hauptsächlich durch die *chem. Zus.* der *Stoffe*, die die *Kontaktteile* beider *Elektroden* bilden, bestimmt u. ist wie das *Voltaphänomen* *relativer Natur*; sie wird nicht nur durch *kleine Mengen* von *Verunreinigungen*, sondern auch durch

physikal. Veränderungen der Oberfläche modifiziert. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 136B bis 138B. 1928.)
KRÜGER.

Wakasaburo Ogawa, *Chemische Untersuchungen von synthetischem Bleiglanz als Radiodetektor*. VI. *Elektrische Leitfähigkeit*. (V. vgl. vorst. Ref.) Ein synthet. PbS-Krystall hat eine bessere Leitfähigkeit als ein natürlicher, u. die Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Ag-Geh. bis zu einer gewissen Grenze zu. In synthet. Ag-freiem PbS fällt die Leitfähigkeit mit der Zeit langsam, in synthet. PbS mit 7,5% Ag steigt sie an, was mit dem verschiedenen Vorzeichen des Temp.-Koeffizienten des elektr. Widerstandes in beiden Fällen zusammenhängt. Ag-freies synthet. PbS hat einen positiven Temp.-Koeffizient, durch Schmelzen mit AgS oder Ag + S hergestellte Ag-haltige Präparate haben, außer bei kleinem Ag-Geh., negative Temp.-Koeffizienten, durch Schmelzen mit Ag allein gewonnenes Ag-haltiges PbS hat einen positiven Koeffizienten. Es werden Formeln für die Temp.-Abhängigkeit des Widerstandes für Präparate verschiedener Zus. angegeben. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 138B bis 140B. 1928.)
KRÜGER.

Frederic Barry Kipping, *Ein Versuch, optisch aktive Derivate des vierwertigen Zinns herzustellen*. Die Leitfähigkeit, mit der die einzelnen Gruppen aus Stannanen mit 2 oder 3 verschiedenen Radikalen durch J entfernt werden, nimmt in der Reihenfolge o-Tolyl, p-Tolyl, Phenyl, Benzyl ab. Die Sn-Aryle werden auch durch Kochen mit konz. HCl zers., wobei häufig 2 Arylgruppen entfernt werden. Die Reihenfolge der Entfernung ist bei HCl dieselbe wie bei J, nur bei *Tribenzyläthylstannan* wird durch J 1 Benzylradikal, durch HCl die Äthylgruppe eliminiert. Vf. stellt *Phenylbenzyl-p-tolylzinnhydroxyd* in folgender Weise her (vgl. POPE u. PEACHEY, C. 1900. I. 654.

II. 34): $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \xrightarrow{\text{J}_2} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{J} \xrightarrow{\text{BzlMgCl}} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bz} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BzCl}_2$
 $\text{MgBr}(\text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) \xrightarrow{\text{J}_2} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Bz}(\text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) \xrightarrow{\text{J}_2} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Bz}(\text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{J} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}}$
 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Bz}(\text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{OH}$, sowie Salze dieser Base mit d-Campfersulfosäure, d- α -Brom- π -campfersulfosäure u. Weinsäure, die jedoch nicht kristallisiert erhalten werden konnten. *Phenylbenzyl-n-Butylstannijodid* wurde nach dem Schema:
 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bz} \xrightarrow{\text{J}_2} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BzJ} \xrightarrow{\text{MgBuBr}} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BzBu} \xrightarrow{\text{J}_2} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BzBuJ}$
 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{J} \xrightarrow{\text{MgBuBr}} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bu} \xrightarrow{\text{J}_2} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BuJ} \xrightarrow{\text{MgBzCl}} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BzBu} \xrightarrow{\text{J}_2}$
 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BzBuJ}$ gewonnen; die Salze mit Ausnahme des Fluorids waren Öle. Auch die Salze von *Benzyläthyl-n-butylstannijodid*: $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl} \xrightarrow{\text{MgC}_6\text{H}_5\text{Br}} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5) \xrightarrow{\text{J}_2}$
 $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} \xrightarrow{\text{MgBuBr}} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Bu} \xrightarrow{\text{J}_2} \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BuJ}$ ließen sich nicht kristallisieren.

Versuche. *Phenyltribenzylstannan* $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Sn}$ (SMITH u. KIPPING, Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 2553): Aus Phenylmagnesiumbromid u. Tribenzylstannichlorid. Kp.₅ 290°; erstarrt bei 0° nicht, mit allen gewöhnlichen Lösungsmm. außer A. mischbar; durch Kochen mit konz. HCl in Tribenzylstannichlorid u. Bzl. verwandelt. — *Tribenzylstannijodid* $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{JSn}$: aus Tribenzylstannihydroxyd (PFEIFFER; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 68 [1910]. 102) durch Erwärmen mit verd. HJ; aus Eg. glänzende, nadelähnliche Prismen, F. 102—103°. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Behandlung von Phenyltribenzylstannan in CCl_4 mit J. — *Dibenzylstannichlorid*: Behandlung von Tribenzylchlorid mit 2 Moll. J u. Überführung des Dibenzylstannijodids in Chlorid; F. 158°. — *Tetraphenylstannan* nach einer Modifikation der Methode von PFEIFFER u. SCHNURMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 319) in einer Ausbeute von 50 bis 55%₀, aus Xylol dünne Nadeln. — *Triphenylstannichlorid*: Verss., die Verb. ähnlich wie bei Tribenzylstannichlorid (SMITH u. KIPPING, l. c.) direkt aus SnCl_4 u. Phenylmagnesiumbromid zu gewinnen, ergaben als Hauptprod. Tetraphenylstannan neben geringen Mengen des Chlorids. Die beste Methode zur Herst. des Chlorids u. *Jodids* ist diejenige von CHAMBERS u. SCHERER (C. 1926. I. 3469): Tetraphenylstannan wird mit HCl 10 Min. gekocht u. das ölige Prod. mit Petroleum extrahiert; beim Stehen bildet sich eine feste M. von *Diphenylstannichlorid*, F. 42°; daraus durch Kochen mit W. *Diphenylstannioxychlorid*, F. 187°. — *Triphenylbenzylstannan* $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Sn}$ aus Triphenylstannijodid u. Benzylmagnesiumchlorid; aus A. schöne farblose Platten, F. 90°, Kp.₃ 250°; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmm. außer A.-Phenylbenzylstannichlorid $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{SnCl}_2$: Zusatz von J zu Triphenylbenzylstannan in Chlf., Dest. mit W.-Dampf oder unter vermindertem Druck, Behandlung des entstehenden nichtkristallisierenden

Öls mit NH_3 u. Erwärmen des erhaltenen Hydroxyds mit verd. HCl ; aus Petroleum (Kp. 80—100°), farblose Nadeln, F. 83—84°. Das schwache Erwärmen mit KCl scheint hier schon die Abspaltung einer Phenylgruppe zu bewirken. Bildet sich auch, wenn Triphenylbenzylstannan mit konz. HCl wenige Min. erwärmt wird. — *Tribenzyl-p-tolylstannan* aus Tribenzylstannichlorid u. p-Tolylmagnesiumbromid; erstarrt bei 0° nicht, gibt bei Behandlung mit J oder HCl Tribenzylstannijodid bzw. -chlorid. — *Triphenyl-p-tolylstannan* (KRAUSE u. SCHMITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52 [1918]. 2150) gibt bei Behandlung mit J u. Umwandlung des Jodids in Chlorid Triphenylstannichlorid. — *Triphenyl-o-tolylstannan* $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Sn}$ aus Triphenylstannijodid u. o-Tolylmagnesiumbromid; aus Diacetonalkohol oder Petroleum dicke, farblose Nadeln, F. 165°; mit J behandelt oder mit konz. HCl einige Sekunden gekocht, gibt es Triphenylstannijodid u. o-Jodtoluol bzw. Triphenylstannichlorid u. Toluol. — *Tetra-p-tolylstannan* (PFEIFFER, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 68 [1910]. 102) liefert mit J Tri-p-tolylstannijodid; sd. HCl verwandelt es in ein Öl, das mit Petroleum extrahiert wurde; nach langem Stehen bildeten sich Kristalle, F. 38—40°, zweifellos Di-p-tolylstannichlorid. — *Tri-p-tolyl-o-tolylstannan* $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Sn}$ aus Tri-p-tolylstannichlorid u. o-Tolylmagnesiumbromid; aus Petroleum farblose Prismen, F. 168°; ll. in Bzl. u. Chlf. , zl. in h. Aceton, nicht ll. in A.; mit J Bldg. von Tri-p-tolylstannichlorid u. o-Jodtoluol. — *Tri-m-tolylstannichlorid* $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{SnCl}$: Bei Einw. von J auf Tetra-m-tolylstannan entsteht ein öliges Jodid, das mit NH_3 zers. u. mit verd. HCl in Chlorid übergeführt wurde; aus A. oder Petroleum kleine, farblose Prismen, F. 108—109°. — *Tri-m-tolyl-p-tolylstannan* $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Sn}$ aus Tri-m-tolylstannichlorid u. p-Tolylmagnesiumbromid; aus A. sehr kleine, farblose Nadeln, F. 103°; mit J Bldg. eines Jodids, das nicht rein erhalten werden konnte, wahrscheinlich ein Gemisch von Tri-m-tolylstannijodid u. Di-m-tolyl-p-tolylstannijodid. — *Phenyl-di-p-tolylbenzylstannan* $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Sn}$: Zusatz von Phenylbenzylstannichlorid zu überschüssigem p-Tolylmagnesiumbromid; Kp.₂₋₃ 265—270°, erstarrt nicht, ll. in den geschönlichen Lösungsm. außer Methylalkohol u. A.; beim Kochen mit HCl entsteht Phenylbenzylstannichlorid. — *Phenyl-p-tolylstannihydroxyd* $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{OSn}$: Bei Behandlung von Phenylbenzylstannichlorid mit p-Tolylmagnesiumbromid bildet sich Phenyl-di-p-tolylbenzylstannan, wobei ein Teil des Halogenids nicht angegriffen wird; bei Behandlung von Phenyl-di-p-tolylbenzylstannan in Chlf. mit J entsteht aber unter Austritt von p-Jodtoluol ein öliges Jodid u. daraus mit NH_3 das feste Hydroxyd; aus Äthylacetat F. 136—137°. — *d-Camphersulfonat*: Öl, ll. in Aceton, A., Äthylacetat u. Chlf. , fast unl. in W. u. Petroleum; *d- α -Brom- π -camphersulfonat*: Öl, ll. in Ä., wl. in A., fast unl. in W.; *d-Tartrat*: fest, amorph, unl. in den geschönlichen Lösungsm. außer A.; die aus dem Salz zurückgewonnene Base war inakt. — *Triphenyl-n-butylstannan* $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Sn}$ aus Triphenylstannijodid u. n-Butylmagnesiumbromid; aus h. A. farblose Nadeln, F. 61—62°, Kp.₃ 222°, ll. in Petroleum, Äthylacetat u. Bzl.; wenige Sekunden mit HCl gekocht gibt es *Phenyl-n-butylstannichlorid* $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{SnCl}_2$, aus Petroläther (Kp. 40—60°) in farblosen Prismen, Kp. 50°. — *Diphenylbenzyl-n-butylstannan* $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Sn}$: Triphenylbenzylstannan wird in Chlf. mit J behandelt, das Chlf. u. Jodbz. unter vermindertem Druck abdestilliert, das gebildete ölige Jodid mit einer äther. Lsg. von n-Butylmagnesiumbromid versetzt u. wie üblich aufgearbeitet; farbloses Öl, Kp.₂₋₃ 215°; entsteht auch, wenn Triphenylbutylstannan nacheinander mit J u. Benzylmagnesiumchlorid behandelt wird. — *Phenylbenzyl-n-butylstannihydroxyd* $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{OSn}$: Bei Einw. von J auf Diphenylbenzylbutylstannan in Chlf. , Abdunsten des Lösungsm. u. Destillation des Rückstandes unter vermindertem Druck hinterbleibt ein Öl, das durch NH_3 in das feste Hydroxyd verwandelt wird; 2-mal aus Bzl. u. dann 2-mal aus A. umkristallisiert. F. (unscharf) 135—137°. Chlorid, Bromid u. Jodid der Base sind Öle, bei Zusatz einer wss. KF-Lsg. zu einer Lsg. der Base in A. u. Eg. fällt jedoch ein kristallines *Fluorid* $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{SnF}$ aus, aus A. farblose Nadeln, F. 218°. — *α -Camphersulfonat*, *d- α -Brom- π -camphersulfonat* u. *d-camphersaures Salz*. Öle; das *d-Tartrat* ist ein fester amorpher Körper, der bei 250° nicht schm., aber unter h. A. schm., bei Auflösung in A., mehrfacher Wiederabscheidung u. Fällung der alkoh. Lsg. mit wss. KF entsteht ein in A. inakt. Fluorid. — HCl reagiert mit *Tribenzyläthylstannan* sehr langsam; nach 1-std. Erhitzen am Rückflußkühler scheidet sich Tribenzylstannichlorid ab. — *Di-benzyläthyl-n-butylstannan* $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Sn}$ aus Tribenzyläthylstannan analog wie Diphenylbenzyl-n-butylstannan aus Triphenylbenzylstannan; farbloses Öl, Kp.₃₋₅ 195—200°. — Salze des *Benzyläthyl-n-butylstannihydroxyds*: Behandlung der vorst. Verb. mit J gibt ein öliges Jodid, dessen alkoh. Lsg. mit Ag-d-camphersulfonat versetzt wurde; weder das *d-Camphersulfonat*, noch das in entsprechender Weise gewonnene *d- α -Brom-*

π-campfersulfonat konnte kristallisiert werden. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2365—72. Sept. 1928. Cambridge, Univ.)

KRÜGER.

K. R. Krishnaswami, *Herstellung von Tantalpentabromid*. $TaBr_5$ läßt sich leicht darstellen durch Einw. von Bromdampf auf gepulvertes, auf 260° bis 300° erhitztes Ta in N_2 - oder Ar-Atmosphäre. Erhitzung auf Rotglut (vgl. MOISSAN, Compt. rend. Acad. Sciences 134 [1902]. 211) ist nicht notwendig. (Nature 122. 845. 1/12. 1928.) LE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Walter Schmidt und Ernst Baier, *Versuche über die Kinetik der Änderung optischer Eigenschaften mit der Temperatur*. Die Vff. untersuchen, ob die bekannten Änderungen der Kristalloptik bei Temp.-Änderung reine Temp.-Funktionen sind oder ob sich ein Einfluß einer Vorbehandlung geltend macht in der Art, daß die Optik verschieden sein kann bei derselben Temp., je nach der Vorgeschichte der untersuchten sonst gleichen Krystalle. Die Doppelbrechung wurde nach der sog. Streifenmethode von EHRINGHAUS bestimmt (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Beil. Bd. 41. 342. 43. 557). Diese Methode beruht auf der Erscheinung, daß Licht, welches eine zwischen gekreuzten Nikols stehende doppelbrechende Platte durchlaufen hat, in seinem Spektrum eine Reihe dunkler Streifen zeigt, „MÜLLERSche Streifen“. Immer dort, wo der Gangunterschied in der Platte für die betreffenden Wellenlängen gerade ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge beträgt, steht ein schwarzer Streifen. Ändert sich die Doppelbrechung, so werden die Streifen wandern. Dieses Wandern der Streifen in Abhängigkeit von der Temp. wurde untersucht. Zuerst wurden eine Reihe von Orthoklasen verschiedener Herkunft untersucht. Die Ergebnisse sind kurz folgende: Im Gange von $(\gamma - \alpha)$ wurde eine bedeutende bleibende Änderung mit der Temp. beobachtet, u. zwar unterscheiden sich Adulare u. Sanidine ausgesprochen durch den Temp.-Koeffizienten. Im Gange von $(\beta - \alpha)$ wurden keine bleibenden Änderungen beobachtet, dagegen besteht wohl eine Reibungshysteresis. Für $(\beta - \alpha)$ ist der Temp.-Koeffizient des Sanidins gleich dem des Adulars. Es muß daher wohl γ als dasjenige angesprochen werden, das diese Änderungen sowohl in seiner Größe als auch in seinem Temp.-Koeffizienten erleidet. Diese gleichbleibende Änderung von γ mit der Temp. deuten die Vff. in der Art, daß sie annehmen, daß eine bleibende Erhöhung der Auflockerung an den Zwillingflächen auftritt oder daß die Zahl der Zwillingsebenen sich vergrößert. Die zweite Deutung halten Vff. für die wahrscheinlichere. Bei der Unters. eines hell gelbgrünen *Berylls* von Nertschinsk zeigte sich, daß sich bei der Erwärmung zwischen 200 u. 600° ein Vorgang abspielte, der eine bleibende Änderung der Doppelbrechung bewirkte. Bei der ersten Erwärmung verschwand die gelbe Färbung u. es resultierte ein Aquamarin mit einem hellen, etwas grünlichen Blau. Durch weitere Verss. wurde die Annahme bestätigt gefunden, daß die Änderung der Doppelbrechung mit dem Verschwinden der Gelbfärbung zusammenhängt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 477—502. Okt. 1928. Tübingen, Mineral. Inst. d. Univ.)

GOTTFRIED.

B. Göfner und O. Kraus, *Über die chemische Zusammensetzung von Apophyllit. Eine Anwendung röntgenographischer Methoden auf Probleme der Silicatchemie*. Es wurden zuerst neue Analysen von Apophylliten von verschiedenen Fundorten angefertigt. Berechnet man die gefundenen Prozentgehalte auf die Molekularzahlen um, so zeigte sich, daß die Zahlen für SiO_2 , CaO , H_2O u. für die Summe $K_2O + Na_2O$ in allen Analysen fast die gleichen sind. Bemerkenswert ist der hohe Geh. an F, der auch ziemlich schwankend ist. Da der Fluorgeh. in geolog. Hinsicht auffallend ist — der größere Teil der untersuchten Proben kam aus einer bas. Gesteinsumgebung, wo gerade der Mangel an Fluorverb. bezeichnend ist —, wurden noch weitere Mineralien speziell auch F untersucht, jedoch mit demselben Resultat. Der Geh. an F schwankte zwischen $1,2$ — $1,5\%$. Bei der Deutung der chem. Analyse fassen die Vff. die beiden Bestandteile mit der kleinsten Molekularverhältniszahl, K u. F, zusammen zu der Komponente KF. Da jedoch die F-Menge zu gering ist, um das gesamte Alkali zu binden, vermuten Vff., daß ein Teil des KF isomorph durch KOH vertreten ist. Unter diesen Annahmen kommen Vff. zu der Formel für Apophyllit: $4 [Si_4O_8H_2 \cdot CaO_2H_2] \cdot KF$. Nach den Analysen sind 28 — 44 Mol.-% der Komponente KF durch KOH ersetzt. Daß der H_2O -Geh. nicht als Krystallwasser, sondern in der engeren Vereinigung zu Hydroxyden zur Darst. gebracht worden ist, wird durch die Ergebnisse der Verss. über die Entwässerung des Minerals begründet. Im größeren Bruchstück stundenlang

auf 150° erhitzt, ergab nur einen Gewichtsverlust von 0,1—0,2%. In gepulvertem Zustand verliert das Mineral über CaCl_2 nur etwa 0,3% H_2O , bei 50° 0,7% u. bei 100° 1,0%. Bei 248° war Gewichtskonstanz — Verlust 9,24% — erst nach 3—4 Tagen erreicht. Dieses Prod. nahm an feuchter Luft innerhalb 100 Tagen nur 1,75% H_2O wieder auf. Die opt. Anomalien beruhen wahrscheinlich auf der Erscheinung der Isomorphie. Der Ersatz von F u. OH vollzieht sich ohne nennenswerte Atomverlagerung, so daß die Zugehörigkeit zum tetragonalen System hinsichtlich der Atomanordnung u. damit auch der geometr. Form gewahrt bleibt. Der Ersatz erfährt dagegen Hemmungen in der Verschiedenheit des Volumens von F u. OH. Es entstehen dadurch gewisse Spannungszustände, die sich in einer Atomdeformation äußern, die ihrerseits die opt. Vorgänge beeinflusst. — Die Röntgenunters. ergab die folgenden Elementarkörperdimensionen $a = 12,73$, $c = 15,84 \text{ \AA}$, $a:c = 1:1,244$. Im Elementarbereich sind 4 Moll. der obigen Zus. enthalten. Die systemat. Auslöschungen führen schließlich zu der Raumgruppe D_{4h}^{12} . (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 595—615. Okt. 1928.)

GOTTFRIED.

W. F. de Jong, *Die Enargitgruppe. Struktur des Sulvanit, Cu_3VS_4* . Zur Enargitgruppe gehören die Mineralien *Enargit*, Cu_3AsS_4 , *Famatinit*, Cu_3SbS_4 , u. *Sulvanit*, Cu_3VS_4 . Von Enargit sind zwei Arten bekannt, eine „rosa“ rhomb. u. eine „grüne“, angeblich isotrope Art. DEBYE-Aufnahmen eines Enargits von Silverton, der die reguläre Komponente nicht enthielt u. fast aus reinem Cu_3AsS_4 bestand, u. eines *Famatinit*s (Mina Upulungos, Argentinien) von der Zus. $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{3,2}\text{S}_4$ geben fast gleiche Diagramme; es besteht demnach kein Zweifel, daß die beiden Mineralien demselben Strukturtyp angehören; auffallend ist, daß selbst die Gitterdimensionen fast vollkommen die gleichen sind. Von Sulvanit von Burra Burra in Südastralien ergab eine Analyse die folgenden Werte: Cu 51,20%, V 14,20%, S 34,60%, was fast genau auf die Zus. Cu_3VS_4 stimmt. Unters. im auffallenden polarisierten Licht ergab, daß das Mineral nicht rhomb., sondern kub. kristallisiert. Präzisionspulveraufnahme führte zu der Würfelkantenlänge $a = 10,750 \pm 0,005 \text{ \AA}$. In der Basiszelle sind 8 Moll. Cu_3VS_4 enthalten. Unter der Annahme, daß chem. gleiche Moll. kristallograph. äquivalent sind, ergibt sich, daß eine Basis von $\text{Cu}_{24}\text{V}_8\text{S}_{32}$ nur in den regulären Raumgruppen T_h^h , T_d^d , O_h^5 , O_h^5 vorkommen kann. Die in Frage kommenden Punktlagen sind in T_h^h , O_h^5 u. O_h^5 die gleichen, während die in T_d^d andere sind, die der Anordnung des Tetraedrits entsprechen. Da nun zwischen den Diagrammen des Sulvanits u. des Tetraedrits große Unterschiede bestehen, scheidet diese Raumgruppe aus. Es folgt somit für den Sulvanit die Raumgruppe O_h^5 . Die Koordinaten der einzelnen Atome sind die folgenden:

Cu: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} 0$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $0 \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $0 \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} 0 \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$.

V: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$.

S: $u \ u \ u$; $u + \frac{1}{2}$, $u + \frac{1}{2}$, u ; $u + \frac{1}{2}$, u , $u + \frac{1}{2}$; u , $u + \frac{1}{2}$, $u + \frac{1}{2}$; $u \bar{u} \bar{u}$; $u + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - u$, \bar{u} ; $u + \frac{1}{2}$, \bar{u} , $\frac{1}{2} - u$; u , $\frac{1}{2} - u$, $\frac{1}{2} - u$; $\bar{u} \bar{u} \bar{u}$; $\frac{1}{2} - u$, $\frac{1}{2} - u$, u ; $\frac{1}{2} - u$, \bar{u} , $u + \frac{1}{2}$; \bar{u} , $\frac{1}{2} - u$, $u + \frac{1}{2}$; $\bar{u} \bar{u} \bar{u}$; $\frac{1}{2} - u$, $\frac{1}{2} - u$, \bar{u} ; $\frac{1}{2} - u$, \bar{u} , $\frac{1}{2} - u$; \bar{u} , $\frac{1}{2} - u$, $\frac{1}{2} - u$; $\bar{u} u u$; $\frac{1}{2} - u$, $u + \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - u$, u , $u + \frac{1}{2}$; \bar{u} , $u + \frac{1}{2}$, $u + \frac{1}{2}$; $u \bar{u} u$; $u + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - u$, u ; $u + \frac{1}{2}$, u , $u + \frac{1}{2}$; u , $\frac{1}{2} - u$, $u + \frac{1}{2}$; $u \bar{u} \bar{u}$; $u + \frac{1}{2}$, $u + \frac{1}{2}$, \bar{u} ; $u + \frac{1}{2}$, u , $\frac{1}{2} - u$; u , $u + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - u$.

Für einen Parameter von $u = \frac{1}{8}$ stimmen die beobachteten u. berechneten Werte gut überein. Der Abstand Cu—V beträgt 2,69 Å, Cu—S bei $u = \frac{1}{8}$: 2,33 Å u. V—S ebenfalls 2,33 Å. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 522—30. Okt. 1928. Delft, Min. Lab. Techn. Hochsch.)

GOTTFRIED.

W. H. Taylor, *Die Struktur des Sillimanits und Mullits*. Durch Drehkristallaufnahmen wurden die Elementarkörperdimensionen an einem dunkelbraunen Sillimanit von Nordamerika bestimmt zu $a = 7,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 7,58 \pm 0,04 \text{ \AA}$. u. $c = 5,74 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $a:b:c = 0,980:1:0,757$. Der Elementarbereich enthält 4 Moll. Al_2SiO_5 . Die systemat. Auslöschungen führten im Falle der Holoedrie auf die Raumgruppe V_h^{16} , im Falle der Hemimorphie auf die Raumgruppe C_{2v}^8 . Zur Strukturbest. wurde die Raumgruppe V_h^{16} zugrunde gelegt, ferner wurde die Annahme gemacht, daß im Gitter tetraedr. SiO_4 -Gruppen vorhanden sind u. daß jedes Al-Atom von 6 O-Atomen umgeben ist. Die Tatsache, daß alle Reflexionen mit ungeradem l sehr schwach sind im Verhältnis zu denen mit geradem l , läßt vermuten, daß die Zelle in der Richtung senkrecht zur c -Achse annähernd halbiert erscheint. Die weiteren Intensitätsbetrachtungen führen schließlich zu den folgenden Punktlagen: Dreimal je 4 Sauerstoffatome liegen auf den Spiegelebenen mit den Koordinaten $(x y \frac{1}{2})$ u.

den Parametern $x_1 = 0,11$, $y_1 = 0,12$; $x_2 = -0,10$, $y_2 = -0,16$; $x_3 = 0,08$, $y_3 = 0,46$; die restlichen 8 Sauerstoffatome liegen in der allgemeinsten Lage mit den Parametern $x = 0,15$, $y = -0,18$ u. $z = 0$. 4 Al-Atome sitzen in dem Symmetriezentrum (0 0 0), die anderen 4 Al-Atome auf den Spiegelebenen mit den Koordinaten $(x y \frac{1}{2})$, wo $x = -0,14$, $y = 0,33$ ist. Die 4 Si-Atome schließlich befinden sich ebenfalls auf den Spiegelebenen mit den Koordinaten $(x y \frac{1}{2})$ u. den Parameterwerten $x = 0,18$, $y = -0,35$. Der vermutliche Fehler für die Parameterwerte beträgt etwa $\pm 0,02$. — In kristallogr. u. opt. Hinsicht ist der Mullit $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ dem *Sillimanit* fast ident. Drehkrystallaufnahmen von Mullit ergeben dieselbe Elementarquelle wie der Sillimanit. Im Elementarbereich sind $1\frac{1}{2}$ Moll. $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ enthalten, das sind 9 Al-Atome + 3 Si-Atome = 12 u. $19\frac{1}{2}$ Sauerstoffatome. Im Elementarbereich des Sillimanits sind 8 Al + 4 Si-Atome = 12 u. 20 O-Atome enthalten. Vf denkt sich nun die Struktur des Mullits aus der des Sillimanits derart entstanden, daß eines der 4 Si-Atome des Sillimanits im Mullit durch 1 Al ersetzt wird. Da die Al-Atome u. die Si-Atome annähernd dasselbe Streuvermögen besitzen, mußten die Diagramme nahezu ident. erscheinen, was in der Tat auch beobachtet wurde. Aus Valenzgründen u. um den richtigen Wert für die D. zu erhalten, muß man annehmen, daß nach dem jedesmaligen Ersatz von 2 Si-Atomen durch 2 Al-Atome 1 Sauerstoffatom fortfällt. — In dem nun folgenden Teil der Arbeit bringt Vf. einige Beispiele, bei denen man auch einen ähnlichen Atomersatz annehmen könnte. *Kaolin*, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert monoklin prismat.; Röntgendiagramme zeigen keine Ähnlichkeit mit denen von Mullit oder Sillimanit, was auch nicht verwunderlich erscheint, da im Elementarbereich des Kaolins 27 O-Atome, in denen des Mullits u. Sillimanits $19\frac{1}{2}$ bzw. 20 O-Atome enthalten sind. Beim Erhitzen zerfällt der Kaolin zwischen 500 u. 1000° wahrscheinlich in Sillimanit u. Korund. Bei 1000° zeigen die Diagramme des geglihten Kaolins Mullitlinien. Bildet sich Mullit, dann müßte ein Überschuß von SiO_2 vorhanden sein, der jedoch röntgenograph. nicht nachgewiesen werden kann; das SiO_2 mußte also im amorphen Zustand in der Probe enthalten sein. Vf. gibt nun eine andere mögliche Lsg. des Problems. Wenn sich nämlich in der geglihten Probe nicht $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ bilden würde, sondern $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, so würde diese Substanz eine ähnliche Struktur haben müssen wie Sillimanit u. Mullit, denn die Atomzahlen betragen 12 Al + Si-Atome u. 21 O-Atome gegen 12:20 im Sillimanit oder 12: $19\frac{1}{2}$ im Mullit. Geht man von der Sillimanitzelle aus u. ersetzt 2 Al-Atome durch 2 Si-Atome u. fügt aus Valenzgründen 1 O-Atom hinzu, so würde die Elementarzelle $3 \text{Moll. Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ enthalten u. ein dem Sillimanit u. Mullit ident. Diagramm liefern müssen. Dieselben Betrachtungen dehnt Vf. noch auf die 4 Na-Ca-Silicate $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{Na}_4\text{CaSi}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ u. die Feldspatgruppe aus. (Ztschr. Kristallogr. Mineral. 68. 503—21. Okt. 1928. Manchester, Univ.)

GOTTFRIED.

J. Böhm, *Röntgenographische Untersuchung der mikrokrystallinen Eisenhydroxydminerale*. Eisenhydroxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tritt bekanntlich in zwei kristallograph. verschiedenen Modifikationen auf, die beide rhomb. kristallisieren. Die eine — die α -Form — entspricht den schwarzen Krystallen von säuligem Habitus, die andere — die β -Form — den roten durchscheinenden Täfelchen des Rubinglimmers. Die Daten für α - FeO_2H sind: rhomb.-holocedr., $a = 4,60$, $b = 10,01$, $c = 3,04 \text{ \AA}$, $a : b : c = 0,459 : 1 : 0,303$, $d = 4,195$; für die γ -Form ergaben sich die folgenden Werte: $a = 3,85$, $b = 12,5$, $c = 3,07 \text{ \AA}$, $a : b : c = 0,308 : 1 : 0,246$, $\alpha = 3,97$. Folgende Eisenhydroxydminerale wurden nach der DEBYE-Methode untersucht: *Xanthosiderit* (Samt-*blende*), *brauner Glaskopf*, *Brauneisenstalgmit*, *Limonit* (Brauneisenstein), *Bohnerz*, *Ocker*, *Hypoazanthit* u. *Schillerschichten*. Die meisten Proben lieferten das Diagramm des α - FeO_2H ohne Fremddlinien; meßbare Abweichungen in der Lage der Linien gegenüber den Vergleichsdiagrammen wurden nicht beobachtet. Bei einigen Proben wenig reiner Limonite waren noch Linien von Quarz, Eisenglanz u. anderer Verunreinigungen zu erkennen. Beimengungen nichtkrystallinen Charakters konnten nach vorheriger Erhitzung der Präparate in einzelnen Fällen nachgewiesen werden. Die wichtigste Beimengung ist die Kieselsäure, die beim Lösen der Mineralien in konz. HCl als eine weißlichtrübe Pseudomorphose zurückbleibt. Es ist anzunehmen, daß die Kieselsäure bereits in den Mineralien in jenem gelartigen Zustand enthalten ist, in dem sie nach dem Lösen der Mineralien erhalten wird, u. nicht etwa in Form eines krystallinen Silicats. Die Verss. ergaben jedenfalls, daß das Eisenhydroxyd in sämtlichen untersuchten Mineralien als mikrokrystallines α - FeO_2H vorliegt. Der wechselnde Wassergeh. wird auf Adsorptionswasser zurückgeführt. — *Hydrohämmit* u. *roter Glaskopf* liefern das

Diagramm des α - Fe_2O_3 . Meßbare Abweichungen in der Lage der Interferenzen gegen ein Diagramm von reinem geglühtem Fe_2O_3 u. gegen die Diagramme der geglühten Minerale traten nicht auf; dies spricht gegen die Existenz fester Legg., die gelegentlich zur Deutung der wechselnden Wassergehalte herangezogen worden waren. — Gewisse Arten von *Pech*- u. *Sumpferzen* geben keine Interferenzen, das Eisenhydroxyd ist demnach nicht als kristallines Hydroxyd in dem Mineral enthalten. γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}$ wurde in keinem Mineral gefunden; es ist gegenüber dem α - $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}$ instabil. — Es wurde weiter die Struktur der braunen Glasköpfe untersucht; diese bilden radialfaserige u. konzentr. schalige Aggregate, gelegentlich auch tropfsteinartige Bildungen. DEBY-Aufnahmen einer abgesplitterten feinen Nadel ergaben ein deutliches Faserdiagramm. Eine Reihe von Proben ergab einfache Faserung mit der *c*-Achse als Faserachse. Auch die bekannten schillernden Schichten auf den Brauneisenstein ergaben dasselbe Faserdiagramm mit der *c*-Achse als Faserachse. — Die roten Glasköpfe treten in zwei Typen auf: 1. Faserstruktur nach der 210-Richtung, d. h. der *b*-Achse der Eisenglanzkrystalle in orthohexagonaler Aufstellung, u. 2. Faserung nach der *c*-Achse. Die letztere Faserung tritt vorwiegend bei Glasköpfen auf, die als Hydrohämatische bezeichnet werden. — Beim Entwässern von Krystallen von α - $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}$ wandeln sie sich in aus Eisenglanz bestehende Pseudomorphosen um; die äußere Krystallform bleibt nicht nur völlig erhalten, sondern die Pseudomorphose hat auch innerlich eine völlig einheitliche Gitterstruktur. Drehkrystallaufnahmen zeigten, daß die *c*-Achse des Eisenglanzgitters in der Richtung der *b*-Achse des früheren Eisenhydroxydgitters liegt, u. umgekehrt die orthohexagonale *b*-Achse des Eisenglanzes in der Richtung der *c*-Achse des ursprünglichen Gitters. Die Vermutung, daß alle roten Glasköpfe mit *b*-Achsenfaserung Pseudomorphosen nach braunem Glaskopf vorstellen, wurde an Material geprüft, bei dem Schichten von rotem u. braunem Glaskopf in mehrfacher Lage übereinander aufgewachsen waren. Die Unters. einer Reihe von Proben ergab, daß *c*-Achsenfaserung vorherrschte, in zwei Fällen konnte auch das Vorhandensein von *b*-Achsenfaserung nachgewiesen werden, u. zwar an Schichten, die beiderseitig von braunem Glaskopf eingeschlossen waren. Die Frage nach der primären oder sekundären Entstehungsart roter Glasköpfe mit *b*-Achsenfaserung konnte vorläufig nicht beantwortet werden. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 567—85. Okt. 1928. Freiburg i. Br., Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

GOTTFRIED.

W. F. Ferrier und R. P. D. Graham, *Pseudomorphosen von Korund nach Spinell von Bathurst-Township, Lanark County, Ontario; mit einer Bemerkung über die Feststellung des ursprünglichen Fundorts des Spinells*. An dem angegebenen Fundort wurden dunkelgrüne Oktaeder einer Pseudomorphose von Korund u. Spinell gefunden. An der Verdrängung des Spinells beteiligt sich auch Calcit, welcher Parallelverwachsungen mit Korund bildet. Der Spinell ist eisenhaltig, hat die D. 3,55 ($[\text{Mg}, \text{Fe}^{11}]\text{Al}_2\text{O}_4$). Bei der Zers. wird MgO u. FeO weggeführt u. Al_2O_3 bleibt in Form von Korund zurück. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 22. Sect. IV. 31—38. 1928.)

ENSLIN.

A. F. Hallimond, *Untersuchungen über die Glimmergruppe. (Eine Diskussion.)* Erwiderung auf die Einwände von WINCHELL (vgl. C. 1928. I. 2947) betreffs der Theorie des Baues der Glimmer an Hand der Analysen von KUNITZ (C. 1923. III. 1511). (Amer. Mineralogist 13. 451—52. 1928. London Geological Survey and Museum.)

ENSLIN.

Thomas G. Thompson und Robert C. Miller, *Unterschiede, die in der Beschaffenheit des Meerwassers an den Rändern zweier entgegengesetzter Gezeitenströmungen beobachtet wurden*. Im Kanal nördlich von San Juan Island entnehmen Vf. aus 2 entgegengesetzt fließenden, verschiedenfarbigen, scharf voneinander getrennten Gezeitenströmungen Wasserproben, die einen Unterschied von $2,4^\circ$ in der Temp., von 0,22 pH u. von $2,8^\circ_{00}$ des Cl-Geh. aufwiesen. (Science 68. 517—18. 23/11. 1928. Washington, Univ., Puget Sound Biol. Stat.)

BEHRLE.

Th. v. Fellenberg, *Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur*. XII. Mitt. *Zur Geochemie des Jods*. III. *Der atmosphäre Charakter des Jods*. (Vgl. auch C. 1927. II. 1462.) *Unters. über den J-Geh. des Mofettengases der Mineralquellen in Graubünden*. Interessante geochem. Folgerungen. (Biochem. Ztschr. 193. 384—89. 1928. Bern, Eidgenöss. Gesundheitsamt.)

OPPENHEIMER.

Fritz Paneth (mit H. Gehlen und P. L. Günther), *Über den Helium-Gehalt und das Alter von Meteoriten*. Über das Alter der Meteorite (d. h. die Zeit seit ihrem Erstarren) war bis jetzt nichts bekannt. Die vom Vf. zusammen mit PETERS (C. 1928. II. 1238) entwickelte Präzisionsmethode zur spektroskop. He-Best. erlaubt eine Altersbest. nach der „He-Methode“ (d. h. durch Vergleich der He-Menge im Mineral mit

der Ra-Menge) noch an 3—5 g schwach-akt. Material erfolgreich durchzuführen. Die Meteoritproben werden im Vakuum mittels besonderer Vorrichtungen in Lösung gebracht (Eisenmeteoriten) oder aufgeschlossen (Steinmeteoriten) u. die freigewordenen Gase werden in der von PANETH u. PETERS (l. c.) beschriebenen Weise gereinigt u. spektral untersucht. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

	Meteorit	He ccm·10 ⁰ in g	Ra 10 ¹⁴ in g	Alter in Millionen Jahre
Fc-Met.	Savik	0,0002	—	—
"	Toluca	1,2	21	16
"	Seeläsgen	2	—	—
"	São Julião	2	—	—
"	Mount Joy	9,7	4,7	570
"	Cocke County	14	4,0	930
"	Nelson Co	20	1,8	2600
Stein-Met.	Waconda	18	71	73

Die Ra-Konz. sind früheren Analysen anderer Forscher entnommen. Da die Aktivität von Probe zu Probe in einem u. denselben Meteoriten schwanken könnte, wäre eine Best. der Aktivität u. des He-Geh. an denselben Proben wünschenswert. Die Th-Gehalte sind bei der Berechnung des Alters nicht berücksichtigt, dürften aber die Größenordnungen nicht beeinflussen. An ird. Mineralien wurde bis jetzt ein Maximalalter von 1600 Millionen Jahren nachgewiesen; es ist also kein soweit untersuchtes Meteorit bedeutend älter, als die Erde. Das Savikmeteorit hätte nach seinem He-Geh. — bei Annahme mittlerer Aktivität — ein Alter von nur 8000 Jahren. Es muß wohl angenommen werden, daß dieses Meteorit beim Vorbeifliegen an der Sonne geschmolzen wurde u. seinen He-Geh. verloren hatte. (Ztschr. Elektrochem. 34. 645—52. Sept. 1928. Berlin.)

RABINOWITSCH.

- Max Bauer, Edelsteinkunde. 3. Aufl. vollkommen neu bearb. von Karl Schlossmacher. Etwa 10 Lfgn. Lfg. 1. (64 S.) Leipzig; Chr. Herm. Tauchnitz 1928. 4^o. je M. 4.—
- H. Buttgenbach, Notions élémentaires de cristallographie géométrique et optique, de minéralogie et de pétrographie. 2^e éd. Paris: Dunod. Liège: H. Vaillant-Carmanne 1926. (104 S.) 20 fr.
- N. H. Winchell and A. N. Winchell, Elements of optical mineralogy; an introduction to microscopic petrography; pt. I, Principles and methods; 3rd ed. rev. New York: Wiley 1928. (260 S.) 8^o. Lw. \$ 3.50.

D. Organische Chemie.

F Henrich, *Neuere Untersuchungen über organische Radikale aus den Jahren 1922—1928*. Übersichtsreferat über die neueren Forschungen an Radikalen mit dreiwertigem C, zweiwertigem N u. einwertigem O. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1214—18. 1239—42. November 1928. Erlangen.) OSTERTAG.

Hans Lindemann, *Zum Abbau der Säureazide nach Curtius*. Vf. ist der Ansicht, daß NAEGLI u. STEFANOWITSCH (C. 1928. II. 752) nicht berechtigt sind, von einem „modifizierten“ CURTIUSschen Abbau zu sprechen, lediglich weil sie das Säureazid nicht über das Hydrazid, sondern aus dem Säurechlorid u. N₃Na hergestellt haben. Dieses einfachere Verf. hat auch CURTIUS später mehrfach benutzt, ebenso Vf. u. Mitarbeiter (C. 1925. II. 1043. 1928. II. 349). — Der Abbau von Säureaziden, welche leicht veränderliche Gruppen enthalten, erfolgt zweckmäßig durch Erhitzen mit Essigsäure (1:1) im W.-Bad. Die einfachsten Azide, z. B. Benzazid, liefern hauptsächlich Harnstoffe, andere jedoch unmittelbar die Amine. Einige Beispiele vgl. l. c. Weiteres Beispiel: 3-Aminoindoxazen, C₇H₆ON₂. Aus Indoxazen-3-carbonsäureazid. Nach Eindampfen mit Soda zerlegen. Nadeln aus W., F. 110°. (Helv. chim. Acta 11. 1027—28. 1/12. 1928. Braunschweig, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Sachindra Nath Chakrabarty und Sikhibhusan Dutt, *Chrompulver in der organischen Synthese*. Bei Anwendung von Chrompulver an Stelle des Al in einer Reihe organ. Synthesen verhielt sich das Cr analog dem Al, wenn auch der Rk.-Verlauf weniger heftig u. infolgedessen die Ausbeuten geringer waren. Während organ. Br- u. J-Verbb. nicht mit Cr reagierten, lieferten die Cl-Verbb., in denen die Halogenatome

man es erhitzt oder mit Säuren behandelt; das feste dagegen wird durch Mg vollständig in das fl. verwandelt. Durch Einw. von S_2Cl_2 erhält man die dimolekulare Verb. $ClCH_2 \cdot CMe : CMe \cdot CH_2 \cdot S_2 \cdot CH_2 \cdot CMe : CMe \cdot CH_2 \cdot Cl$. Bei Einw. von CH_3MgI erhält man nicht, wie zu erwarten wäre, 3,4-Dimethylhexen-(3), sondern teils unverändertes Dimethylbutadien, teils 2 ölige Dimere des letzteren.

Versuche. Das *Dimethylbutadien*, hergestellt durch Red. von Aceton zu Pinakon u. Dest. desselben über Kalialaun, wird bei 0° in CCl_4 , Äther- oder Äthylchloridslg. bromiert. Feste Modifikation: Kp._{18,5} 105—110°, n_D^{50} = 1,5470, D_4^{50} 1,6912. fl. Modifikation: Kp._{18,5} 105—110°, n_D^{50} = 1,5390, D_4^{50} 1,6502. Nach Ozonisierung bei gewöhnlicher Temp. in 15%₀ig. Äthylchloridslg. erhielten Vf. durch Wasserdampfdest. 84,15%₀ Bromaceton. — *1,4-Dimethoxy-2,3-dimethylbuten-(2)*. Öl mit schwachem Pfefferminzgeruch. Kp._{33,5} 81—84°. — *1,4-Diäthoxy-2,3-dimethylbuten-(2)*. Öl von schwachem Rosenduft. Kp.₂₅ 90—95°. — *1,1,3,4-Tetramethyl-Δ³-pyrroliniumbromid*, $C_8H_{16}NBr$. Isoliert als *Platinchloridsalz*, $2 C_8H_{16}NCl + PtCl_4$. F. 199° (Zers.). Wl. — *1,4-Bisdimethylamino-2,3-dimethyl-Δ²-butendihydrobromid*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 + 2 HBr$. Isoliert als *Goldchloridsalz*, $C_{10}H_{24}N_2Cl_2 + 2 AuCl_3$. F. 188—189°. — *1,4-Bismethylamino-2,3-dimethyl-Δ²-buten*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. F. 76—77°. — *2,3-Dimethyl-Δ²-buten-1,4-dipyridiniumdibromid*, $C_5H_5 \cdot NBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_5) \cdot Br$. Aus dem festen Dibromid u. 20 Tln. Pyridin. Nadeln. F. 124°. $C_{16}H_{20}N_2Cl_2 + PtCl_4$. F. 229° (Zers.). — Durch Einw. von Metallen auf das Dibromid tritt keine Polymerisation ein. (Trans. Roy. Soc. Canada. [3] 22. Sect. III. 33—38. 1928. Montreal, Univ.) AMMERL.

A. D. Macallum und G. S. Whitby, *Ein neues Tetramethylbutadien*. Das bisher unbekannte $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetramethylbutadien [3,4-Dimethylhexadien-(2,4)] wird gewonnen durch Wasserabspaltung des 3,4-Dimethylhexandiols-(3,4), $[(C_2H_5)(CH_3) \cdot C(OH)]_2$. Das Tetramethylbutadien besitzt keine Neigung zur Polymerisation; H_2SO_4 verwandelt es in ein Dimeres. Das als Ausgangsmaterial benutzte Pinakon wurde durch Red. von Methyläthylketon in Bzl. mit Mg-Amalgam gewonnen; die Überführung des Glykols in den KW-stoff wurde durch Dest. mit 1 Tropfen verd. H_2SO_4 bewirkt. Da das hierbei erhaltene Prod. durch Oxydation Essigsäure ohne Beimengung von Propionsäure liefert, ist die obenangegebene Konst. bewiesen.

Versuche. *2,4-Dimethylhexadien-(2,4)*. 10—30 g des Pinakons werden mit 1 Tropfen 20%₀ig. H_2SO_4 gemischt u. bei 140—150° dest. Ausbeute 84%₀. Kp. 132° bis 134°, Kp.₁₀₀ 71—73°, n_D^{25} = 1,4630, $d_4^{19,2}$ = 0,7832. Durch Bromierung bei 0° werden 2 Atome Br unter Bldg. eines leicht zersetzlichen Öles aufgenommen. Mol.-Refr. 38,78, Exaltation 0,68. Ein Vers., das 3,4-Dimethylhexadien-(2,4) durch Einw. von Mg auf 2-Brombuten-(2) zu gewinnen, führte nur zu einem dimolekularen Prod. $C_{16}H_{34}O$. (Trans. Roy. Soc. Canada. [3] 22. Sect. III. 39—44. 1928. Montreal, Univ.) AMMERLAHN.

A. W. Goodall und W. C. M. Lewis, *Die Zersetzung von Nitrosotriacetamin in Gegenwart von Hydroxylion*. An Verss. über die Zers. von Nitrosotriacetamin in verschiedenen starken Lsgg. von KOH in W. u. Glycerin-W.-Gemischen bei 0, 25 u. 30° wird gezeigt, daß die Rk. in stark alkal. Lsgg. durch H^+ katalysiert wird. Das krit. Inkrement der H^+ -Rk. ist verschieden von dem der OH^- -Rk. Die Zers. in mäßig konz. Alkali („Driftgebiet“ von FRANCIS) besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Rkk., von denen die eine durch OH^- , die andere durch H^+ katalysiert wird. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 137. 45—62. Okt. 1928. Liverpool, Univ. Muspratt Lab.) OSTERTAG.

E. Gryszkiewicz-Trochimowski, M. Buczwiński und J. Kwapiszewski, *Untersuchungen über organische Verbindungen des Arsens. Einwirkung von Alkalien auf das Chlorür des Diäthylarsens*. Bei der Einw. von W. in Ggw. von Alkalien auf das Chlorür des Diäthylarsens verläuft die Rk. in zwei Richtungen: einerseits entsteht das normale Rk.-Prod., das Diäthylarsinoxyd $(C_2H_5)_2As \cdot O \cdot As(C_2H_5)_2$, andererseits bilden sich gleichzeitig Triäthylarsin $(C_2H_5)_3As$ u. das Äthylarsinoxyd $C_2H_5As = O$. Das Oxyd des Diäthylarsins ist eine leicht bewegliche Fl. von sehr unangenehmem Geruch, der an Kakodyl erinnert; es oxydiert sich leicht an der Luft unter Bldg. der entsprechenden Säure u. gibt eine Verb. mit $HgCl_2$. Kp. 90,5—93,5° (bei 8—9 mm). $D_4^{18,5}$ 1,2989. (Roczniki Chemji 8. 423—31. 1928. Warschau, Lab. d. Militärinst. für Gase.) GOINKIS.

Herbert Ben Watson und Emrys Haddon Roberts, *Die Umsetzung von Brom mit Acetanhydrid*. IV. Vergleich zwischen Bromierung und Chlorierung. (III. vgl. C. 1928. I. 1385.) Die Chlorierung von Acetanhydrid weist eine ähnliche Geschwindigkeit

keitskurve auf wie die von ORTON, WATSON u. HUGHES (C. 1928. I. 29) untersuchte Bromierung; daß in beiden Fällen ganz analoge Rkk. stattfinden, geht daraus hervor, daß die Rk. in gleicher Weise durch Säurechloride, FeCl_3 , H_2SO_4 , Jod oder Chlorjod beschleunigt wird, u. daß die Werte für $C = 1/t \cdot \ln(a + P)/(a + P - x)$ konstant sind. Die Chlorierung verläuft ebenso wie die Bromierung auf zwei Wegen, Halogenierung des Säurechlorids u. Enolisierung des Anhydrids. Chlor wirkt viel langsamer als Brom; dieser Unterschied ist auf einen Unterschied in der Halogenierungsgeschwindigkeit der Acylhalogenide zurückzuführen; dagegen bleibt die Enolisierungsgeschwindigkeit des Anhydrids unbeeinflusst. Chinolin, Pyridin u. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$, die die Bromierung von Acetanhydrid hemmen, haben keinen derartigen Einfluß auf die Chlorierung, im Gegenteil wirken die Basen beschleunigend. Dieser Unterschied läßt sich durch die geringere Neigung der HCl zur Perhalogenidbildung erklären. Acetylnitrat, das die Bromierung durch Oxydation von HBr kräftig verzögert, hat auf die Chlorierung keinen Einfluß, weil HCl gegen Oxydationsmittel verhältnismäßig unempfindlich ist. Zusatz einer geringen Menge HNO_3 beschleunigt die Rk., da die Säure unvollständig in Acetylnitrat übergeführt wird.

Die Chlorierung von Acetylchlorid bei 25° verläuft langsamer als die Bromierung. Unerwarteterweise steigt der Verbrauch an Cl mit dem Fortschreiten der Rk. an. Dies wird durch Nebenrkk. verursacht, hauptsächlich durch Ersatz von Carbonyl-O durch 2 Cl-Atome u. weitere Chlorierung von $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ zu Hexachloräthan, dessen Geruch unverkennbar ist. Zusatz einer geringen Menge Jod begünstigt die Bldg. von Chloracetylchlorid so kräftig, daß die Nebenrkk. nicht zur Geltung kommen. — Die Chlorierung von Essigsäure bei 100° verläuft ähnlich wie die Bromierung (WATSON, C. 1926. I. 345), aber langsamer. Zwischen der Konz. des Cl u. der Rk.-Geschwindigkeit bestehen keine direkten Beziehungen; vgl. die Nebenrkk. beim Acetylchlorid. Eine geringe Menge Acetylchlorid wirkt stark beschleunigend; auf die Wrkg. von $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ ist auch die beschleunigende Wrkg. von Acetanhydrid, P u. PCl_5 zweifellos zurückzuführen. HCl bewirkt ebenfalls durch Bldg. von $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ Beschleunigung. H_2SO_4 u. FeCl_3 , die enolisierend wirken, üben keine nennenswerte Wrkg. aus; eine Rk. des Cl mit enolisierter Essigsäure findet deshalb wohl nur in geringem Umfang statt. — Jod greift Acetanhydrid bei 25° nicht an, auf Zusatz von HJ oder H_2SO_4 erfolgt keine Rk.; beim Erhitzen mit J auf 100° wird etwas J verbraucht, aber unter Kohlebleibd. Beim Erhitzen von Eg. mit Jod auf 100° erfolgt keine Rk. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2779—86. Okt. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.) OSTERTAG.

Mary W. Porter, Die Ditartrate der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium und von Ammonium und Thallium. Goniometr. Vermessung u. Unters. der opt. Eig. der Ditartrate von K, Rb, Cs, NH_4 u. Tl. Im Original sind für die angeführten Verbb. die gefundenen Werte für D., Mol.-Vol., Achsenverhältnis, Achsenwinkel u. Brechungsindizes zusammengestellt. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 531—42. Okt. 1928. Oxford, Somerville Coll.) GOTTFRIED.

Armando Novelli, Kohlenhydrate. Kurze zusammenfassende Darst. des Gebietes. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 312—16. 1928.) WILLSTAEDT.

Edward Hunter, Die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse von Baumwollcellulose durch Salzsäure, allein und in Gegenwart von Alkalichlorid. VI. verfolgt die Hydrolyse von Baumwolle durch verd. HCl allein u. in Ggw. von KCl, LiCl u. NaCl bei 40° mit Hilfe der Kupferzahl. Bei reiner HCl ist die Hydrolysegeschwindigkeit ziemlich proportional der H⁺-Aktivität; die Resultate sind bei starker Säure durch weitgehende Veränderungen in der Beschaffenheit der Baumwolle beeinflusst. Durch Salzzusatz wird die Hydrolysegeschwindigkeit bei $1/10$ -n. HCl erhöht; über die Verss. zur Erklärung dieser Erscheinung vgl. Original. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2643—48. Okt. London, Univ. Kings Coll.) OSTERTAG.

Masakazu Yamada, Eine neue Methode der Isolierung von Diaminen. Durch Zugabe von Naphtholgelb wird Arginin aus seiner Lsg. ausgefällt. Bei Cadaverin u. Putrescin tritt eine Krystallisation nur dann ein, wenn die Löslichkeit durch Zusatz von NaCl herabgesetzt wird. Reinigung der Präparate durch Zerlegung mit 33% H_2SO_4 , Umkrystallisieren, Entfärben mit Tierkohle u. Überführung in Pikrat. (Journ. of the agricult. chem. Soc. of Japan 2 [1916]. 39—41. Sep.) MEIER.

Esther Marangoni und M. Juana Lamort, Studie über den Einfluß verschiedener Alkohole bei der Darstellung von cyclischen Thioharnstoffen. GUGLIAMELLI u. NOVELLI (C. 1926. II. 21) haben festgestellt, daß α -Naphthylamin, wenn es in Bzn. gel. ist, nicht mit CS_2 zum Thioharnstoffderiv. reagiert. Vff. untersuchen nun den Einfluß

verschiedener Alkohole auf den Verlauf der Rk., wenn sie als Lösungsm. verwendet werden. Es wurden untersucht: *Methanol* (techn. u. rein), *A.*, *Propanol*, *Isobutylalkohol*, *Isoamylalkohol*, *Allylalkohol*, *Glycerin*, Phenol, Cyclohexanol u. Benzylalkohol. Nur bei Ggw. von S oder Xanthogenat tritt Bldg. größerer Mengen des Thioharnstoffderivates ein (mit Ausnahme von techn. Methanol, da Aceton die Rk. gleichfalls fördert). Äthyl- u. Allylalkohol geben die günstigsten Ausbeuten, mit Phenol, Cyclohexanol u. Benzylalkohol tritt keine Rk. ein. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 21—26. 64—70. 1928. Buenos-Aires, Organ.-chem. Lab.) WILLSTAEDT.

L. Ruzicka und M. Stoll, Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XIII. Über die Oxydation der 13- bis 17-gliedrigen monocyclischen Ketone mit Caroscher Säure zu den 14- bis 18-gliedrigen Lactonen. (XII. vgl. C. 1928. II. 751.) KERSCHBAUM (C. 1927. I. 2530) hat zwar nachgewiesen, daß der moschusartige Riechstoff des Angelicaöls das Lacton der Pentadecanol-(15)-säure-(1) u. der des Moschuskörneröls das Lacton der Ambrettolsäure ist, aber diese Lactone nicht in reiner Form isoliert. Zur Prüfung des Zusammenhangs zwischen Ringgliederzahl, Geruch u. anderen Eigg. war jedoch die Kenntnis der reinen Lactone erwünscht. Diese haben Vff. durch Oxydation der Ketone mit CAROSCHER Säure nach BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 862 u. frühere Arbeiten) dargestellt. Das Verf. wurde zuerst am *Exalton* (Cyclopentadecanon) erprobt. In PAc. bei 30° oder in Eg. bei 40° bildet sich außer dem Lacton auch *polymeres Peroxyd*, dagegen in PAe. bei 50—65° nur Lacton. Daneben entstehen immer saure Prodd., Gemisch von *Etholiden*, wohl gebildet durch teilweise Aufspaltung des Lactons zur Oxsäure u. gegenseitige Veresterung zwischen OH u. CO₂H zweier oder mehrerer Moll. Ein dimolekulares Etholid konnte rein erhalten werden. In dem Lacton der *Pentadecanol-(15)-säure-(1)*, welches Vff. *Exaltolid* nennen, ist der hochgliedrige Ring überraschend beständig. — Analog wurden aus den 13-, 14-, 16- u. 17-gliedrigen Ketonen die Lactone dargestellt. Die physikal. Eigg. dieser homologen Lactone zeichnen sich durch einen sehr regelmäßigen Verlauf aus (Tabelle u. Kurven im Original). Kp., F. u. D. zeigen eine zwar sehr geringe, aber anscheinend regelmäßige Oszillation, indem die Lactone mit ungerader Ringgliederzahl (also gerader C-Zahl) relativ höhere D. u. Kp., aber relativ niedrigeren F. besitzen. Bei den entsprechenden Oxsäuren ist die Oszillation der FF. viel stärker, u. zwar besitzen die Säuren mit gerader C-Zahl den höheren F., also wie bei homologen Reihen anderer aliph. Verbb. Bei den cycl. Ketonen (teilweise unveröffentlicht) ist oberhalb des 14-Ringes der Verlauf der D. ziemlich regelmäßig u. fast ohne Oszillation, der des F. ganz unregelmäßig. Bei den 7- bis 14-gliedrigen Ketonen zeigt sich deutliche Oszillation; höhere Werte bei den geradzähligen Gliedern. — Aus der D. des 17-gliedrigen Ketons (Dihydroambrettolid) würde sich für Ambrettolid D.₂₀⁴ ca. 0,961 errechnen, wenn man den zwischen Zibeton u. Dihydrozibeton gefundenen Unterschied (0,012) auch hier in Rechnung stellt. Das KERSCHBAUMSche Ambrettolid (D.₂₀⁴ 0,938) muß also sehr unrein gewesen sein. — Die Lactone weisen eine Depression der Mol.-Refr. von durchschnittlich 0,43 auf, eine für hochgliedrige Verbb. anscheinend charakterist. Erscheinung (vgl. 6. Mitt.). — Die 14-, 15-, 17- u. 18-gliedrigen Lactone riechen wie die Ketone mit gleicher Ringgliederzahl. Das Geruchsoptimum findet sich beim 15-gliedrigen Keton u. beim 16-gliedrigen Lacton, d. h. auch hier beim C₁₅-Glied.

Versuche. *Exaltolid* oder Lacton der *Pentadecanol-(15)-säure-(1)*, C₁₅H₂₈O₂. 1. In Lsg. von 30 g Exalton in 45 g PAc. Gemisch von 620 g konz. H₂SO₄, 120 g W. u. 240 g K₂S₂O₈ unter Rühren bei ca. 30° eintropfen (Eiskühlung), nach 4 Stdn. auf Eis gießen, ausgeschiedenes Peroxyd (dieses vgl. unten) abfiltrieren, mit Ä. waschen, äth. Schicht mit Carbonat u. W. waschen, trocknen usw., Prod. mit alkoh. Semicarbazidlg. erwärmen, verdunsten, mit PAc. ausziehen, wobei etwas Semicarbazon zurückbleibt. Bei der 1. Dest. starkes Schäumen (etwas Peroxyd). Kp.₁₄ 171—174°, erstarrend. Ausbeute 7,6 g. 2. Ebenso bei ca. 50°. Auf 27 g Exalton 160 g K₂S₂O₈. Es bildet sich kein Peroxyd. Kp.₁₀ 167—170°. Ausbeute 11,9 g. Ein Vers. bei 65° verlief ähnlich. In Eg. bei 40° wurde viel weniger Lacton erhalten. Dieses bildet Nadeln von F. 31—32°, D.₁₄⁴ 0,9383, n_D⁴¹ = 1,4633, EM_D = -0,37. Geruch erinnert an Ambr u. Moschus. — *Pentadecanol-(15)-säure-(1)*, C₁₅H₃₀O₃. Voriges wird selbst von h. 5⁰/₁₀ig. NaOH nur langsam angegriffen; erst auf Zusatz von A. tritt sofortige Verseifung ein (titrimetr. Best.). A. verdampfen, in W. lösen, unter Eiskühlung mit 2⁰/₁₀ig. H₂SO₄ fällen, ausäthern, usw. Nadelchen aus Ä.-Bzl., F. 82—82,5°. Wird durch CrO₃ in Eg. zu *Tridecan-1,13-dicarbonsäure* (aus Bzl., F. 108—109°) oxy-

diert. — *Exaltonperoxyd*, $C_{15}H_{28}O_2$. Nebenprod. bei der 1. Dest. des Lactons. Krystalle aus Toluol, F. 179—180°, unl. in W., Carbonat, w. NaOH, swl. in Ä. Scheidet aus KJ kein J aus. Geruch an Exalton erinnernd, schwach, aber anhaftend. Geht beim Erhitzen auf den F. oder mit 90%ig. H_2SO_4 , ferner durch Red. mit Zinkstaub u. Eg. in h. Bzl. in Exalton zurück. — *Etholid* $C_{30}H_{58}O_5$. In Carbonat I. Anteile von der Lactondarst. mit HCl ansäuern, in Ä. aufnehmen, mit alkoh. KOH versetzen, vorsichtig ansäuern. Aus Essigester, F. 81—82°, bei weiterem Umkrystallisieren F. 75 bis 77°. Wird durch CrO_3 in Eg. ebenfalls zu Tridecan-1,13-dicarbonensäure (aus Bzl., F. 110—112°) oxydiert. — *Lacton der Tridecanol-(13)-säure-(I)*, $C_{13}H_{24}O_2$. Aus Cyclo-tridecanon (5 g Keton, 40 g $K_2S_2O_8$). Temp. erst auf 45° steigen, dann wieder auf 30° sinken lassen. Weitere Verarbeitung wie oben. Kp.₁₆ 147—148°, F. 25—26°, D.₃₃ 0,9590, n_D³³ = 1,4649, EM_D = -0,54, sonst wie obiges. Verseifung liefert *Tridecanol-(13)-säure-(I)*, Nadeln aus Bzl.-Ä., F. 77—78°, ident. mit synthet. Prod. (spätere Mitt.). — *Lacton der Tetradecanol-(14)-säure-(I)*, $C_{14}H_{26}O_2$. Aus Cyclo-tetradecanon (10 g Keton, 160 g $K_2S_2O_8$) bei 43—44°. Kp.₁₆ 164—165°, F. 27—28°, D.₃₃ 0,9528, n_D³⁹ = 1,4644, EM_D = -0,41. Riecht dem Exalton sehr ähnlich. — *Tetradecanol-(14)-säure-(I)*, $C_{14}H_{28}O_3$, aus Bzl.-Ä., F. 93—95°. — *Lacton der Hexadecanol-(16)-säure-(I)* (*Dihydroambrettolid*), $C_{16}H_{30}O_2$. Ebenso aus Cyclohexadecanon. Kp.₁₅ 188°, aus A., F. 33—34°, D.₃₉ 0,9348, n_D³⁹ = 1,4644, EM_D = -0,46. Geruch erinnert an Dihydrozibeton. Verseifung ergibt *Juniperinsäure*, aus Bzl.-Ä., F. 91—93°. — *Lacton der Heptadecanol-(17)-säure-(I)*, $C_{17}H_{32}O_2$. Aus Dihydrozibeton (25,7 g Keton, 160 g $K_2S_2O_8$). Temp. erst 50°, dann 30°. Erhalten 9 g von Kp.₁₅ 152—153°, aus 85%ig. A. bei 0°, F. 40—41°, D.₄₅ 0,9231, n_D⁴⁵ = 1,4615, EM_D = -0,36. Geruch lachend anhaftend, schwach an Dihydrozibeton erinnernd. — *Heptadecanol-(17)-säure-(I)*, $C_{17}H_{34}O_3$, Blättchen aus Bzl.-Ä., F. 84—85°. Wird durch CrO_3 in Eg. zu *Pentadecan-1,15-dicarbonensäure* (aus Bzl., F. 113°) oxydiert. Diese wurde auch aus den sauren Anteilen von der Lactondarst. (Etholide) durch Verseifen mit starker NaOH bei 150° u. Oxydation der rohen Säure mit CrO_3 in Eg. erhalten. (Helv. chim. Acta 11. 1159 bis 1173. 1/12. 1928.)

LINDENBAUM.

L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. XIV. *Die Ketone des 19-, 21- und 29-gliedrigen Kohlenstoffringes*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Diese Ketone wurden aus den Th- bzw. Y-Salzen der entsprechenden Dicarbonensäuren dargestellt. Da die Ausbeuten einige % betragen, wird man wohl auch über den 30-gliedrigen Ring hinaus vordringen können. Die Konst. der Ketone wurde durch Oxydation zu den Dicarbonensäuren mit gleicher C-Zahl bewiesen. Nur beim 29-gliedrigen Keton wurde wegen zu geringen Materials darauf verzichtet. Daß die Bldg. eines solchen Ringes gut möglich ist, hat die Bldg. des 30-gliedrigen Ringes (10. Mitt.) gezeigt.

Versuche. *Cyclononadecanon*, $C_{19}H_{36}O$. Octadecan-1,18-dicarbonensäure in das Dinatriumsalz, dieses mit $Th(NO_3)_3$, in das Th-Salz übergeführt, dieses zers., neutrale Prodd. dest., Fraktionen mit Semicarbazid in A. behandelt. Fraktion 150—180° (0,5 mm) lieferte das meiste *Semicarbazon*, $C_{20}H_{38}ON_3$, Blättchen aus A., F. 184°. Danach Ausbeute an Keton ca. 2,5%. Daraus mit Oxalsäurelsg. das Keton, Kp._{0,3} 160°, völlig zu Strahlenbüscheln von F. 72° erstarrend. Geruch sehr schwach nach Zibeton. Wird durch CrO_3 in Eg. zu *Heptadecan-1,17-dicarbonensäure* (aus Essigester, F. 119 bis 120,5°; vgl. CHUIT, C. 1926. I. 3033) oxydiert. — *Cyclohexeikosanon*, $C_{21}H_{40}O$. Durch Zers. des Y-Salzes der Eikosan-1,20-dicarbonensäure im Vakuum bei 350—450°, weiter wie vorst. Fraktion 162—215° (1 mm) lieferte das meiste *Semicarbazon*, $C_{22}H_{43}ON_3$, Blättchen aus A., F. 177—178°. Daraus mit 20%ig. HCl das Keton, Kp._{0,3} 176—177°, Blättchen aus 80%ig. A., F. 45—46°, D.₅₄ 0,8746, n_D⁵² = 1,4617. Ausbeute ca. 3,8%. — Abbau des Ketons erfolgte, wie für Cyclopentadecanon beschrieben (10. Mitt.), über das Benzylidenderiv. (zähes, gelbes Öl, Kp._{0,3} 260—265°, teilweise erstarrend) durch Ozon u. CrO_3 u. Veresterung mit methylalkoh. H_2SO_4 . Die Hauptfraktion des Esters (Kp. im Hochvakuum 210—225°) lieferte durch Verseifung *Nonadecan-1,19-dicarbonensäure*, $C_{21}H_{40}O_4$, Pulver aus Bzl. u. Essigester, F. 118 bis 120° (vgl. 11. Mitt.). — *Cyclononakosanon*, $C_{29}H_{56}O$. Durch Zers. des Y-Salzes der Octakosan-1,28-dicarbonensäure unter 15 mm bei 300—470°. Fraktion 225—285° (1 mm) wurde mit A. ausgekocht u. aus der alkoh. Lsg. das *Semicarbazon*, $C_{30}H_{59}ON_3$, erhalten, aus viel A., F. 152—154°. Daraus mit 15%ig. HCl das Keton, Kp._{0,1} 220°, sehr langsam erstarrend, Nadelchen aus A., F. 45—47°, D.₃₁ 0,8802, n_D³¹ = 1,4702. — *Octadecan-1,18-dicarbonensäure*, $C_{20}H_{38}O_4$. Nonan-1,9-dicarbonensäurediäthylester (CHUIT, l. c.) zur Estersäure partiell verseifen, diese in CH_3OH + wenig KOH elektrolysieren

(0,5 Amp., 30—55 Volt), neutrale Prodd. fraktionieren, Fraktion 210—230° (0,5 mm) nach mehrfachem Umkrystallisieren aus A. mit sd. alkoh. KOH verseifen. Aus Essigester u. Bzl., F. 124—125°. — *Eikosan-1,20-dicarbonsäure*. Decan-1,10-dicarbonsäure-dimethylester (CHUIT) partiell verseifen zum *Monomethylester* (Blättchen, F. 39—41°), dessen K-Salz elektrolysieren. Neutrale Hauptfraktion zeigte Kp.₃ ca. 250°, die Säure, aus Bzl., F. 123—124° (vgl. FAIRWEATHER, C. 1926. II. 188). — *Octakosan-1,28-dicarbonsäure*, C₃₀H₅₈O₄. Thapsiasäuredimethylester mit k. methylalkoh. KOH partiell verseifen zum *Monomethylester* (Blättchen aus Bzl., F. 65—67°), diesen in h. CH₃OH + K₂CO₃ elektrolysieren (2,5—3,3 Amp./qdm, 80 Volt), Rohprod. in die Methylester überführen, diese fraktionieren. Fraktion 240—270° (0,3 mm) lieferte aus A. den *Dimethylester*, Blättchen, F. 74—75°. Daraus mit sd. 5%ig. alkoh. KOH (1 Tag) die Säure, mehrfach aus Bzl., F. 110° (vgl. FAIRWEATHER, l. c.). (Helv. chim. Acta 11. 1174—80. 1/12. 1928. Utrecht, Univ., u. Genf, Lab. d. Firma m. NAEF & Co.) LB.

Bernhard Flürscheim und **Eric Leighton Holmes**, *Pentanitroanilin*. Das von FLÜRSCHHEIM u. SIMON (vgl. Proc. Chem. Soc. 26 [1910] 81) bei der Nitrierung von 3,5-Dinitroanilin isolierte *Pentanitroanilin*, das in geringer Ausbeute u. sehr unreinem Zustande erhalten wurde, bildete den Gegenstand folgender Unterss. Während m-Nitranilin beim Behandeln mit Mischsäure über intermediär entstehende Nitroamide nur reines 2,3,4,6-Tetranitranilin bildet, lieferte das 3,5-Dinitroanilin eine höhere Ausbeute an wl. Nitroamiden, die sich infolge ihrer geringen Löslichkeit nicht in kernsubstituierte Nitroderivv. umlagerten u. unter heftiger Explosion zersetzen. Bei Verhütung dieser Zers. gingen die Nitroamide in beinahe reines Pentanitränilin über, wobei die Farbe der Lsg. von Orangerot zum tiefen Gelb wechselte. In seinen chem. u. physikal. Eigg. ähnelte das Prod. in vielen Punkten dem Tetranitroderiv. So wurden die beiden Nitrogruppen in m-Stellung bei der Behandlung mit Laugen oder Alkoholen leichter angegriffen als die Aminogruppe u. auf diese Weise eine Anzahl von substituierten Bzl.-Derivv. hergestellt. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln u. seines Verh. bei der Acetylierung, wo bei Einführung der Acetylgruppe mindestens eine Nitrogruppe verändert wurde, unterschied sich das Pentanitroanilin von der Tetranitroverb.

Versuche. *Pentanitroanilin*, C₆H₂O₁₀N₆. Durch Lösen von 3,5-Dinitroanilin in Oleum, Zufügen von HNO₃ unterhalb 20° u. Erhitzen auf 70—75° ohne Schütteln oder Rühren (1). Aus Bzl. monokline oder trikline Prismen mit 1 Mol. Krystallbzl. F. des benzolfreien Prod. 192° unter heftiger Zers. Löslichkeiten in Bzl., Essigsäure, Aceton u. H₂SO₄ vgl. Original. Aus dem 3,5-Dinitroacetanilid Bldg. in geringerer Ausbeute. — *2,4,6-Trinitro-5-aminoresorcin*, C₆H₄O₆N₄. Aus vorigem durch Einw. von Na-Acetat oder Na₂CO₃-Lsg. Aus Bzl.-A. kleine, tiefgelbe Krystalle vom F. 236—237° (Zers.). — *2,4,6-Trinitrophenyloroglucin*. Durch Erhitzen von Pentanitroanilin in Na₂CO₃-Lsg. mit wss. KOH. Ll. in h. W. Charakterist., lange, speerähnliche Krystalle vom F. 167°. — *2,4,6-Trinitro-5-aminoresorcin-dimethyläther*, C₈H₈O₈N₄. Aus Pentanitränilin u. CH₃OH. Aus Bzl. citronengelbe Nadeln vom F. 127,5°. *Diäthyläther*, C₁₀H₁₂O₈N₄. Analog mit A. Aus A. Blätter vom F. 127,25—127,75°. — *2,4,6-Trinitro-1,3,5-triaminobenzol*, C₆H₃O₆N₆. Aus dem Pentanitroanilin u. wss. NH₃. Unl. in beinahe allen Lösungsm., krystallisierbar aus Anilin. — *Tetranitrodiacetaminophenol* (?), C₁₀H₉O₁₁N₅. Durch Kochen des Pentanitränilins mit Eg. (+ H₂SO₄) u. unmittelbares Abkühlen der Lsg. Aus Bzl. oder PAc. kurze, schwertförmige Krystalle vom F. 147 bis 147,5°. — *2,3,4,6-Tetranitroacetanilid*, C₈H₅O₈N₅. Analog aus dem Tetranitränilin. Aus Bzl.-Eg. kleine Nadeln, Zers. bei 169°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3041 bis 3046. Nov. Davy Faraday Lab.)

POETSCH.

E. Bureš und **T. Rubeš**, *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-aminobenzol* und einige seiner *Derivate*. Vff. haben Acetyl-p-xylydin in Eg. unter verschiedenen Bedingungen chloriert u. erhielten im Gegensatz zur WERNERSCHEN Theorie als höchstchloriertes Prod. *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-acetaminobenzol*. Identifiziert wurde das Prod. durch Entacetylieren u. Überführen des entstandenen 1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-aminobenzols (I) in das Tetrachlor-p-xylen (2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dimethylbenzol). Das Cl-Atom beeinflußt den Charakter von I ganz wesentlich. I wird dadurch widerstandsfähiger, aber zugleich auch weniger reaktionsfähig. Es ist an der Luft beständiger als das entsprechende, nichtchlorierte Amin. Der Ersatz eines Wasserstoffs der Aminogruppe von I liefert geringe Ausbeuten. Die Diazotierung von I gelingt nur schwer u. erfordert einen großen Überschub von NaNO₂. Am leichtesten läßt sich das Cl, am schwierigsten das CN oder OH an Stelle des NH₂ einführen. Die Salze von I hydro-

lysieren sehr leicht. Die Verseifung des CN-Deriv. von I gelang nicht, ebenso nicht die Überführung des CN-Deriv. von I in ein Amid. Die allgemeine Widerstandsfähigkeit von I erklären sich Vff. durch die Abschwächung der NH_2 -Gruppe, sowie durch die Ggw. der CH_3 -Gruppen, insbesondere aber durch die 3 am Kern haftenden Cl-Atome, wodurch alle inneren Valenzen von I absorbiert werden.

Versuche. *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-acetaminobenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ONCl}_3$ (I). In eine Eg.-Lsg. von Acetyl-p-xylydin wird trockenes Chlor eingeleitet, bis die Lsg. gelbgrün erscheint. Temp. steigt bis 50° . Nadelförmige Krystalle aus A. F. 222° . Ll. in Bzl., Ä. u. Chlf., wl. in A., in W. prakt. unl. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-aminobenzol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{NCl}_3$ (II). Durch mehrtägiges Kochen einer Lsg. von I in A. + KOH. Aus A. lange, rosafarbige Nadeln. F. 206° . L. in A., Ä., PAe. u. Chlf. In W. prakt. unl. — *Pikrat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}_3$. Rötlich-blaue Krystalle, T. 100° (Zers.). Zerfällt in W. u. anderen Lösungsmm. in seine Ausgangsprödd. — *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ONCl}_3$. Rosafarbige Krystalle aus A., F. 223° . Ll. in A., Ä. PAe., u. Bzl., in W. prakt. unl. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-methylaminobenzol*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NCl}_3$. Dimethylsulfat u. II wurden 5 Stdn. im Ölbad erhitzt. Graugefärbte Nadeln. F. 62° . Sll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., in W. unl. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-oxymethylbenzol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}_3$ (III). Ein Gemisch von entwässertem Na_2SO_4 , konz. H_2SO_4 u. W. wurde auf 140° erwärmt, dazu eine Lsg. von aus II durch Diazotieren dargestelltem *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-diazobenzolsulfat* (IV) hinzugefügt, mit W.-Dampf dest. Aus A., PAe., verd. Essigsäure u. durch Sublimation, schwach grünliche Nadeln. F. 175° . L. in Bzl., Ä. u. Chlf., wl. in A. u. anderen organ. Lösungsmm. — *Bas. Hg-Salz*. Aus III, NaOH u. HgCl_2 . Feines, amorphes, gelbes Pulver, unl. in W. u. den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. — *Bas. Bi-Salz*. Aus III, NaOH, dazu eine wss. Lsg. von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + NaCl. — Fleischfarbencs, amorphes Pulver, unl. in W. u. organ. Lösungsmm. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-methoxybenzol*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}_3$, aus III durch Alkylierung nach ULLMANN u. WENNER (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33** [1900]. 2476). Aus verd. A. + PAe. gelbliche Nadeln, F. 91° , ll. in A., Bzl. u. Ä., wl. in PAe., in W. unl. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-äthoxybenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}_3$, entspr. vorst. Verb. Krystalle F. 79° . Ll. in A., Ä. u. Bzl., wl. in PAe., in W. unl. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-phenoxybenzol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_3$, aus III nach SCHOTTEN-BAUMANN. Krystalle, F. 101° . Ll. in A., Ä. u. Chlf., wl. in PAe. u. Bzl. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-acetoxybenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3$, aus III u. Essigsäureanhydrid (H_2SO_4). Aus A. + Ä. Krystalle, F. 103° . Ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., in W. unl. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlorbenzol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3$, aus II, konz. H_2SO_4 , A., dazu eine konz. wss. Lsg. von NaNO_2 . Dies Gemisch 20 Stdn. auf dem W.-Bad erwärmt. Nadelförmige Krystalle. F. 96° . Ll. in A., Ä., PAe. u. Bzl., in W. unl. — *1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetrachlorbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4$. — Aus einer Suspension von II in HCl, dazu tropfenweise wss. NaNO_2 -Lsg. Bei 0° 48 Stdn. umrühren unter Hinzufügung von kleinen Teilchen von Kupferbronze. Nadelförmige Krystalle aus A. + Ä. F. 223 . Ll. in Bzl., PAe. u. Ä. — *1,4-Dimethyl-3,5,6-trichlor-2-benzonitril*, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCl}_3$. Zu einer wss. CuSO_4 -Lsg. wird tropfenweise eine wss. KCN-Lsg. hinzugefügt. Nach Zugabe von IV erwärmt man 3 Stdn. auf dem W.-Bad. Aus A., PAe., A. + Ä. u. CCl_4 , grüne, feine, nadelförmige Krystalle. F. 213° . Ll. in Ä. u. PAe., wl. in A., unl. in W. (Časopis Československého Lékárnictva **8**. 225—31. 258—64. 1928.)

James Burns, Hamilton McCombie und Harold Archibald Scarborough, *Einige Substitutionsprodukte des Azobenzols.* Von den durch direkte Substitution entstehenden Deriv. des Azobenzols sind nur fünf als einheitliche Verb. von sicherer Konst. anzusehen (4-Nitrozobenzol, F. 149° ; 4,4'-Dinitrozobenzol, F. 221° ; 4-Bromazobenzol, F. 94° ; 4,4'-Dibromazobenzol, F. 205° ; Azobenzol-4-sulfonsäure, F. 127°); anscheinend werden nur die beiden p-Stellungen leicht substituiert. Die Einführung von Substituenten in die Methylazobenzole ist anscheinend noch nicht versucht worden. 4-Methylazobenzol wird nur durch rauchende HNO_3 nitriert, 2- u. 3-Methylazobenzol geben mit HNO_3 in Eg. die 4,4'-Dinitroprodd. 4-Methylazobenzol wird nur durch reines Br in 4'-Brom-4-methylazobenzol übergeführt; 3-Methylazobenzol gibt in Eg. 4-Brom-3-methylazobenzol; das aus 2-Methylazobenzol u. Br entstehende Prod. ist anscheinend keine Azoverb., die Struktur ist unbekannt. Die $\text{C}_6\text{H}_5\text{:N:N}$ -Gruppe dirigiert stärker als CH_3 ; in 2 oder 3 ermöglicht CH_3 aber eine viel leichtere Substitution als in 4, wo es aktivierende Wrkgs. ausübt. Bei Anwesenheit von Cl im Azobenzol erfolgt weitere Substitution in 4' des unsubstituierten Phenyls. Im 4-Methoxyazobenzol dirigiert die OCH_3 -Gruppe stärker als $\text{C}_6\text{H}_5\text{:N:N}$; es gibt mit Cl 3,5-Dichlor-4-methoxyazobenzol,

GÜNTHER.

mit Br 3-Brom- u. 3,5,4'-Tribrom-4-methoxyazobenzol, mit HNO_3 das 3,4'-Dinitroprod. $\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}$ setzt trotz seiner nach *p* lenkenden Eig. die Reaktivität der damit besetzten Kerne herab. 4-Acetaminoazobenzol gibt mit Cl in Eg. die 3-Chlorverb.; Vers., andere Substituenten einzuführen, schlugen fehl. (Nitrierung zur 4'-Nitroverb. vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. IV, S. 1021). Der Unterschied im Substitutionsort ist wohl auf die bei der Nitrierung benutzte H_2SO_4 zurückzuführen. Chlorierung von 4-Aminoazobenzol in CCl_4 -Lsg. gab ein untrennbares Gemisch von Di- u. Trichlorverb., Bromierung in Eg. das 3,5-Dibromderiv. Jodierung u. Nitrierung lieferten teerige Prodd. — Ermittlung der Konst. der Subst.-Prodd. erfolgte meist durch Kondensation passender Nitrosobenzole u. Aniline.

Versuche. 4-Methylazobenzol. Aus Nitrosobenzol u. *p*-Toluidin in Eg. Tiefgelbe Tafeln aus A., F. 72°. — 4'-Nitro-4-methylazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus 4-Methylazobenzol u. HNO_3 (D. 1,5) unterhalb 5° oder aus *p*-Nitrosotoluol u. *p*-Nitroanilin. Tiefrote Nadeln aus A., F. 183°. — 4'-Brom-4-methylazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$. Aus 4-Methylazobenzol u. trockenem Br. Orange Nadeln aus A., F. 152°. — 3-Nitro-4-methylazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4$. Aus 2-Nitro-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 = 1$) u. Nitrosobenzol. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 105°. — 3-Brom-4-methylazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$. Aus 2-Brom-*p*-toluidin u. Nitrosobenzol. Gelbe Nadeln aus A., F. 84°. — ω -Brom-4-methylazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$. Aus 4-Methylazobenzol u. Br in Eg. bei Ggw. von Natriumacetat auf dem Wasserbad. Rote Nadeln aus A., F. 115°. Gibt mit alkoh. KOH KBr. — 3-Methylazobenzol. Aus Nitrosobenzol u. *m*-Toluidin. Rote Fl., Kp.₁₅ 165°. Erstarrt zu roten Nadeln, F. 18°. — 4,4'-Dinitro-3-methylazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus 3-Methylazobenzol u. HNO_3 (D. 1,5) unterhalb 5°. Hellrote Nadeln aus A., F. 183°. Red. mit SnCl_2 u. alkoh. KCl gibt *p*-Phenylendiamin (Diacetylverb., F. 310°) u. 2-Methyl-*p*-phenylendiamin (Diacetylverb., F. 310°) u. 2-Methyl-*p*-phenylendiamin (Diacetylverb., F. 224°). — 4-Brom-3-methylazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$. Aus 3-Methylazobenzol u. Brom in Eg. auf dem Wasserbad oder aus 6-Brom-*m*-toluidin u. Nitrosobenzol. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 69°. — 2-Methylazobenzol. Aus Nitrosobenzol u. *o*-Toluidin. Hellrote Fl., Kp.₃₀ 180°. — 4,4'-Dinitro-2-methylazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus 2-Methylazobenzol u. HNO_3 (D. 1,5) unterhalb 5°. Dunkelrote Nadeln aus Aceton, F. 220°. Gibt mit SnCl_2 u. alkoh. HCl *p*-Phenylendiamin u. 2-Methyl-*p*-phenylendiamin. — Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{Br}_3$. Aus 2-Methylazobenzol u. Br in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat. Nadeln aus Aceton, F. 210°. — 4-Chlorazobenzol. Aus *p*-Chloranilin u. Nitrosobenzol. Rote Tafeln aus A., F. 92°. — 4-Chlor-4'-bromazobenzol. Aus 4-Chlorazobenzol u. Br in Ggw. von FeCl_3 oder aus *p*-Chlornitrosobenzol u. *p*-Bromanilin. Hellgelbe Nadeln aus Aceton, F. 195°. — 4,4'-Dichlorazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$. Aus 4-Chlorazobenzol u. Cl in Ggw. von FeCl_3 oder aus *p*-Chlornitrosobenzol u. *p*-Chloranilin. Hellgelbe Nadeln, F. 188°. Gibt mit H_2O_2 in Eg. 4,4'-Dichlorazoxybenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2$, strohgelbe Nadeln aus A., F. 157°. — 4-Chlor-4'-nitroazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Aus 4-Chlorazobenzol u. HNO_3 (D. 1,5) unterhalb 10° oder aus *p*-Nitroanilin u. *p*-Chlornitrosobenzol in Eg. auf dem Wasserbad. Rote Nadeln aus A., F. 169°. — 3-Chlorazobenzol. Aus Nitrosobenzol u. *m*-Chloranilin. Orangefarbene Nadeln, F. 68°. — 3-Chlor-4'-nitroazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Aus 3-Chlorazobenzol u. HNO_3 (D. 1,16) bei 0° oder aus *m*-Chlornitrosobenzol u. *p*-Nitroanilin. Rote Nadeln aus A., F. 129°. — 3-Chlor-4'-bromazobenzol. Aus 3-Chlorazobenzol u. Brom in Ggw. von FeCl_3 oder aus *m*-Chlornitrosobenzol u. *p*-Bromanilin. Tiefgelbe Nadeln aus A., F. 128°. — 4-Methoxyazobenzol. Aus Nitrosobenzol u. *p*-Anisidin. Hellgelbe Tafeln aus A., F. 64°. — 2-Brom-4-methoxyazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Br}$. Aus 4-Methoxyazobenzol u. Brom in Eg. + Na-Acetat oder aus (nicht isoliertem) 2-Brom-4-aminoanisol u. Nitrosobenzol. Gelbe Nadeln aus A., F. 78°. — 2-Brom-4-nitroanisol, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}$. Aus 4-Nitroanisol u. Br in Ggw. von Pyridin. Nadeln aus verd. A., F. 108°. — 3,4'-Dibrom-4-methoxyazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Br}_2$. Aus *p*-Bromnitrosobenzol u. 2-Brom-4-anisidin. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 123°. — 3,5,4'-Tribrom-4-methoxyazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}_3$. Aus 4-Methoxyazobenzol oder dessen 3-Brom- oder 3,4'-Dibromderivat u. viel Br in Eg. + Na-Acetat. Gelbe Nadeln aus A., F. 130°. — 3,5-Dichlor-4-methoxyazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}_2$. Aus 4-Methoxyazobenzol u. Cl in Eg. + Na-Acetat. Gelbe Nadeln aus A., F. 98°. — 3,5-Dichlor-4-oxiazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2$. Aus 3,5-Dichlor-4-methoxyazobenzol beim Kochen mit konz. HBr u. Eg. oder aus Nitrosobenzol u. 2,6-Dichlor-4-aminophenol in Eg. Bräunliche Nadeln aus A., F. 116°. — 3,4'-Dinitro-4-methoxyazobenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus 4-Methoxyazobenzol, KNO_3 u. H_2SO_4 . Rote Nadeln aus Aceton, F. 190°. Gibt mit SnCl_2 u. alkoh. HCl u. a. *p*-Phenylendiamin. — 4-Acetaminazobenzol. Nadeln aus verd. A., F. 144°. — 3-Chlor-4-acetaminazobenzol, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{Cl}$.

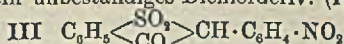
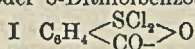
Aus 4-Acetaminoazobenzol u. Cl in Eg. + Na-Acetat bei 10°. Orange Tafeln aus A., F. 134°. Gibt beim Kochen mit alkoh. HCl 3-Chlor-4-aminoazobenzol, $C_{12}H_{10}N_3Cl$, tiefgelbe Nadeln aus verd. A., F. 99,5°; daraus beim Diazotieren u. Verkohen mit A. 3-Chlorazobenzol, F. 67,5°. Dieses liefert beim Kochen mit $SnCl_2$ u. alkoh. HCl 2-Chlorbenzidin, $C_{12}H_{11}N_2Cl$, Nadeln, F. 113°. — 3,5-Dibrom-4-aminoazobenzol, $C_{12}H_9N_3Br_2$. Aus 4-Aminoazobenzol u. Br in Eg. + Na-Acetat. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 168°. Red. mit $SnCl_2$ u. alkoh. HCl gibt Anilin u. 2,6-Dibrom-p-phenylen-diamin, $C_6H_6N_2Br_2$ (Nadeln aus W., F. 138°). — 3,5-Dibromazobenzol, $C_{12}H_8N_2Br_2$. Aus 3,5-Dibrom-4-aminoazobenzol durch Diazotieren mit Amylnitrit in alkoh. Lsg. oder aus Nitrosobenzol u. 3,5-Dibromanilin. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 104°. Gibt mit Br in Eg. bei Wasserbadtemp. 2,4,6-Tribromanilin, mit $SnCl_2$ u. NaOH in A. 3,5-Dibromhydrazobenzol, $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ (Tafeln aus PAc., F. 114°), mit $SnCl_2$ u. HCl in A. 2,6-Dibrombenzidin, $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ (Nadeln aus verd. A., F. 185°), das auch aus 3,5-Dibromhydrazobenzol beim Kochen mit konz. HCl entsteht. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2928—36. Nov. Cambridge, Univ.) OSTERTAG.

A. Thiel und W. Springemann, Beiträge zur systematischen Indicatorenkunde. 13. Mitt. Über Lösungsmittelfehler. I. Der Alkoholfehler des Methylorange und verwandter Azoindicators. (12. vgl. C. 1928. II. 2235.) Der Alkoholfehler bei Azoindicators beruht nicht nur auf einer Veränderung der Stärke der Indicatoren als Elektrolyte (Verschiebung der Halbwertsstufe), sondern es wird auf die Farbe des Indicators ein ganz spezif. qualitativer u. quantitativer Einfluß ausgeübt. (Vgl. C. 1924. II. 2385.) Die Absorptionskurven der reinen Grenzfarben verändern sich. In alkoh.-wss. Lsgg. schien im Gegensatz zum Verh. in rein wss. Lsg. keine Additivität der Mischfarbkomponenten zu herrschen, es gab im Isobathmensystem keinen isosbest. Punkt. Diese Anomalie findet jetzt ihre Erklärung in einer Ausbleichrk., der die gelben Grenzformen von Azoindicators in Ggw. von A. bei Belichtung unterworfen sind (vgl. nachst. Ref.). Wenn die Messungen mit im Dunkeln aufbewahrten (ausgeruhten) Lsgg. unter möglichst kurzer Belichtung ausgeführt werden, verschwinden die Schwankungen der Extinktionen, es ergeben sich normale Isobathmensysteme auch für alkoholhaltige Lsgg. — Die Extinktionsmessungen erfolgten mittels des KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometers. Als zweites Lösungsm. wurde sorgfältig gereinigter, wasserfreier Äthylalkohol verwendet. Anstatt NaOH als Base wurde Tetramethylammoniumhydroxyd gewählt. Die Frage nach der Säurestufe in nichtwss. Lsgg. u. Lösungsgemischen, die sich nur durch Potentialmessungen bestimmen läßt, ist noch nicht geklärt, weil noch nichts Sichereres darüber bekannt ist, wie sich das Potential des Wasserstoffs bei stofflicher Veränderung des Lösungsm. verhält. Die Verschiebung der Säurestufe steckt im Bruttowert des Alkoholfehlers mit darin. — Die opt. Grundlage des Alkoholfehlers wurde für folgende Azoindicators ermittelt: a) Methylorange (p'-Helianthin, p-Dimethylaminoazobenzol-p'-sulfonsäure), b) Methylgelb (p-Dimethylaminoazobenzol), c) Monomethylorange (p-Monomethylaminoazobenzol-p'-sulfonsäure), d) Methylrot (p-Dimethylaminoazobenzol-o'-carbonsäure). Aus den in Tabellen enthaltenen Zahlenwerten für $\log \epsilon = f(\lambda)$ sieht man, wie sich der Farbcharakter der Grenzzustände des Indicators mit dem allmählichen Ersatz des W. durch A. verändert. Es lassen sich Isobathmensysteme konstruieren für Lsgg. mit 40, 60, 80 u. 100% A. (für wss. Lsgg. ist das Isobathmensystem des Methylorange in der 12. Mitt., l. e., dargestellt). Aus dem in Original gegebenen Isobathmensystem in 100%ig. A. ist ersichtlich, daß alle Kurven durch einen gemeinsamen (isosbest.) Punkt gehen. Es zeigt sich also der in der 10. Mitt. (l. c.) noch vermifste Zusammenhang hier erfüllt. Ferner ergibt sich, daß der Umschlagsgrad von Methylorange (bei konstanter Säurekonz.) ein Minimum bei 80—90% A. hat. Dies ist eine spektral-photometr. Bestätigung für die auf colorimetr. Wege von KOLTHOFF (Der Gebrauch von Farbindicators, Berlin, Springer, 3. Aufl. 1926) gemachte Beobachtung, daß Methylorange bei einem bestimmten A.-Geh. ein Minimum der Säureempfindlichkeit zeigt. — Die Farben der rein wss. u. rein alkoh. Indicatorformen verhalten sich nicht additiv. Die Farbe einer A.-W.-Mischung ergibt sich nicht aus den beiden Reinfarben, was auch theoret. nicht zu erwarten ist. — Aus einer vergleichenden Zusammenstellung der opt. Daten der 4 Indicators folgt, daß die Farbtiefe der gelben Grenzformen beim Ersatz von W. durch A. abnimmt (hypsochromat. Verschiebung von $\lambda_{max.}$). Die Farbächtigkeit steigt (Zunahme von $\epsilon_{max.}$). Bei den roten Grenzformen aber bewirkt (abgesehen vom Methylrot) der Übergang von W. zum A. eine bathochromat. Verschiebung (Zunahme von $\lambda_{max.}$) u. eine Abnahme der Farbächtigkeit (Abnahme von

$\epsilon_{\max.}$). Beim *Methylrot* zeigt die Grenzform Rot II sich gegen A. unempfindlich, so daß es sich hier wohl um ein Indicatorokation handelt. Das Zwitterion (Vf. empfindt die Bezeichnung „Amphion“) des Methylrots dagegen, das Rot I, ist alkoholempfindlich. Seine Farbtüchtigkeit ändert sich im selben Sinne wie die der anderen Zwitterionen, die Farbtiefe jedoch im umgekehrten Sinne. — Was nun die Verschiebung des Umschlagsintervalls (Halbwertstufe) beim Ersatz von W. durch A. anbetrifft, wodurch sich die Veränderung der Elektrolytnatur des Indicators ausdrücken würde, so wurden mit Hilfe eines Näherungsverf. die Stufenwerte für 0,1- u. 0,01-n. HCl im Bereich zwischen 0 u. 100% A. berechnet u. in einer Tabelle dargestellt, woraus sich für die 4 Indicatoren die elektrochem. Grundlage des Alkoholfehlers ergibt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176. 64—80. 1/11. 1928. Marburg, Univ.) FIEDLER.

A. Thiel und W. Springemann, *Beiträge zur systematischen Indicatorenkunde*. 14. Mitt. *Eine neue Fehlerquelle bei colorimetrischen Messungen: Der „Lichtfehler“ einiger Azoindicatoren in Gegenwart organischer Lösungsmittel*. (13. vgl. vorst. Ref.) Die gelbe Grenzform von *Methylorange* u. anderen Azoindicatoren ist, wie gezeigt wurde, in Ggw. von A. lichtempfindlich, während die rote Form lichtbeständig ist. Bei Unters. dieser Lichtrk. ergab sich, daß Belichtung Abnahme, Aufbewahren im Dunkeln Zunahme der Extinktion verursachte. Es handelt sich also um eine Lichtrk. mit inverser Dunkelrk. Der bei Belichtung erreichte Grenzzustand stellt ein Lichtgleichgewicht dar. Der durch die Belichtung entstehende neue Stoff ist als farblos anzusprechen. Das Lichtgleichgewicht ist abhängig von der Belichtungsintensität. Nach Messungen am *Methylgelb* wirkt zerstreutes Tageslicht ungefähr so stark wie eine 150 Watt-Osramlampe in 30 cm Entfernung. Ferner ist nach Messungen am *Methylorange* der Alkoholgeh. von Einfluß. Die Dunkelrk. verläuft sowohl beim *Methylgelb* wie beim *Methylorange* unimolekular. Dagegen ist die Temp. ohne erkennbaren Einfluß. Hinsichtlich der chem. Grundlagen der Ausbleichrk. nimmt Vf. an, daß der A. selbst Reaktionsteilnehmer ist. Der Farbstoff wird durch Licht aktiviert u. reagiert in diesem angeregten Zustand mit dem A. oder anderen Lösungsmm., wie Methylalkohol u. Aceton. Da der Azo-Chromophor verschwindet, wird Anlagerung des Alkohols an die Azogruppe angenommen u. rückwärtiges Zerfallen unter Regeneration des Chromophors. Aus einer Tabelle, die das Verh. verschiedener Azofarbstoffe bei gleichartiger Belichtung wiedergibt, geht der Zusammenhang zwischen Konst. der Azoverb. u. Fähigkeit zur Ausbleichrk. hervor. Nur die Azoverbb. sind lichtempfindlich, die eine zweifach substituierte Aminogruppe haben, wobei Fragen der Valenzbeanspruchung entscheidend mitsprechen dürften, wie beim Zusammenhang zwischen Zustand der Aminogruppe u. Farbeigg. der gelben Form der Azoindicatoren (vgl. C. 1928. II. 2235). Bei der Verwendung lichtempfindlicher Azoindicatoren ist diese Ausbleichrk. von Bedeutung, wenn die absol. Farbstärke bestimmt werden muß, es kann durch dieselbe eine neue Art von Indicatorfehler, der „Lichtfehler“, verursacht werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176. 112—20. 1/11. 1928. Marburg, Univ.) FIEDLER.

William Bennett Price und Samuel Smiles, *o-Sulfinobenzoesäure*. Die bisherigen Darst.-Verff. sind für die Darst. größerer Mengen ungeeignet. Nach D. R. P. 35230 erhält man durch Einleiten von Cl in *o*-Thiolbenzoesäure in indifferenten Mitteln Lsgg. von *o*-Chlorthiolbenzoesäure. Bei Nachprüfung dieser Angabe zeigte sich, daß aus *o*-Thiol- oder *o*-Dithiolbenzoesäure u. Cl ein unbeständiges Dichlorderiv. (I) entsteht,



das mit W. fast reine *o*-Sulfinobenzoesäure liefert; mit *p*-Nitrobenzylalkohol gibt es *p*-Nitrobenzylchlorid u. den vom isomeren Sulfon verschiedenen Sulfinsäureester $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (II), mit Phenolen Oxxyderiv. des *o*-Carboxy-diphenylsulfids u. Chlorphenole; Carbonsäureester werden weder bei der Einw. von Alkoholen noch von Phenolen beobachtet. — *o*-Sulfinobenzoesäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{H}$. In ein Gemisch von CCl_4 u. *o*-Thiolbenzoesäure leitet man Cl, bis die Säure gel. ist, dann trockene Luft oder N, zur Entfernung von HCl u. überschüssigem Cl. Das Dichloranhydrid (I) wird mit Eis behandelt. F. 126°; zers. sich einige Grade oberhalb u. wird wieder fest; unreine Präparate zersetzen sich vor dem F. u. zeigen dann annähernd den F. der *o*-Dithiobenzoesäure (289°). — *Dichloranhydrid der o-Sulfinobenzoesäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ (I). Cremefarbige Nadeln. F. 62°. — *o*-Carboxybenzolsulfinsäure-*p*-nitrobenzylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}$. Aus einer Lsg. des Dichloranhydrids in CCl_4 u. *p*-Nitrobenzylalkohol in Ä., neben Benzylchlorid Nadeln aus Ä. F. 121°. Reagiert nicht mit Chinon. Gibt mit W. *p*-Nitrobenzylalkohol u. *o*-Sulfinobenzoesäure. —

o-Carboxyphenyl-*p*-nitrobenzylsulfon, $C_{14}H_{11}O_6NS$. Aus dem K-Salz der *o*-Sulfinobenzoesäure u. 1 Mol. *p*-Nitrobenzylbromid in A. + etwas W. F. 226° (aus Essigsäure). — *p*-Nitrobenzylester des *o*-Carboxyphenyl-*p*-nitrobenzylsulfons, $C_{21}H_{16}O_8N_2S$. Aus dem K-Salz der *o*-Sulfinobenzoesäure u. 2 Moll. *p*-Nitrobenzylbromid in sd. A. oder aus dem entsprechenden Sulfid u. H_2O_2 in Eg. Tafeln aus Essigsäure. F. 190°. — *p*-Nitrobenzylester des *m*-Carboxyphenyl-*p*-nitrobenzylsulfons, $C_{21}H_{16}O_8N_2S$. Tafeln. F. 203°. — *3*-Keto-2-*p*-nitrophenyl-2,3-dihydrothionaphthen-1,1-dioxyd, $C_{14}H_9O_6S$ (III). Aus dem Nitrobenzylester des *o*-Carboxyphenyl-*p*-nitrobenzylsulfons u. Na in A. Prismen aus Essigsäure. F. 186°. Wl. in h. W. mit gelber Farbe. Die Na-Verb. ist rot. — *3*-Keto-2-carbäthoxy-2,3-dihydrothionaphthen-1,1-dioxyd (analog III). Aus Chloressigester u. dem K-Salz der *o*-Sulfinobenzoesäure in A. + wenig W. Vgl. FEIST (C. 1928. I. 1564) u. ARNDT, KIRSCH u. NACHTWEY (C. 1928. II. 409). — 2-Carboxy-4'-oxydiphenylsulfid, $C_{13}H_{10}O_3S$. Aus einer Lsg. von I in CCl_4 u. 2 Moll. Phenol. Nadeln aus Essigsäure. F. 193°. Gibt mit w. H_2SO_4 2-Oxythioxanthon. — 2-Carboxy-2',4'-dioxydiphenylsulfid, $C_{13}H_{10}O_4S$. Aus I u. 2 Moll. Resorcin. Nadeln aus W. F. 190°. Wird im Licht gelb. — Bis-2'-carboxyphenylthiol-2,4-dioxybenzol, $C_{20}H_{14}O_6S_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot (S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. Aus I u. 1 Mol. Resorcin. Nadeln. F. 272°. L. in h. A., unl. in W. *o*-Carboxyphenyl-2-oxyl- α -naphthylsulfid, $C_{17}H_{12}O_3S$. Aus I u. β -Naphthol. Nadeln aus A. F. 237°. Wird im Licht gelb. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2858—63. Nov. 1928. London, Kings Coll.) OSTERTAG.

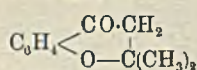
A. Chrzyszczewska und **S. Chwaliński**, *Über einige Derivate des Phenacylsulfids*. Folgende Verb. wurden dargestellt 1. *Das Sulfid des p*-Methylphenacyls ($p\text{-CH}_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2$)₂S. Eine Lsg. von 55 g *p*-Methylphenacylchlorid in 150 cem A. wurde auf dem Wasserbade erhitzt u. zu der sd. Lsg. eine warme (60°) alkoh. Na₂S-Lsg. (36 g Na₂S · 9 H₂O in 250 cem A.) im Laufe von 2 Stdn. zugegropft. Nach 1-std. Kochen wird der entstehende NaCl-Nd. abgesaugt. Aus dem gelben Filtrat fallen beim Erkalten Krystalle aus. Umkrystallisieren aus A., F. 88,8—89,3°. L. in Aceton u. sd. A., swl. in A.; unl. in W. u. in Ä. Ausbeute 73,5%. — *Dioxy*m, farblose kleine Krystalle aus A. — 2. *Das Sulfid des p*-Bromphenacyls ($p\text{-Br} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2$)₂S. aus *p*-Bromphenacylchlorid entsprechend vorst. Darst. Umkrystallisieren des hellgelben Rohprod. aus Aceton. Blättchen, F. 142,2—143,1°. Schwerl. in A., Ä. u. Aceton, ll. in sd. Aceton. Ausbeute 85,5%. — *Dioxy*m. Farblose Nadeln, F. 180 bis 180,5 (Zers.). *Dioxy*m des *p*-Chlorphenacylsulfids, kleine Krystalle aus A., F. 150 bis 150,5° (Zers.). — *Diphenylhydrazon des p*-Chlorphenacyls, F. 127—128° (Zers.). (Roczniki Chemji 8. 432—44. 1928. Warschau. Annalen der Chemie 1928. Bd. 8. Heft 7.) GOINKIS.

Siegfried Skraup, *Zur Überhitzung des β,β -Dimethylacrylsäurephenylesters*. Die von AUWERS (vgl. C. 1928. I. 1761) angezweifelte Bldg. des *o*-[β,β -Dimethylacryl]-phenols (I), das vom Vf. (C. 1927. I. 2994) durch Überhitzen des Dimethylacrylsäurephenylesters erhalten wurde, wurde durch neue Verss. bestätigt u. die negativen Resultate von AUWERS, der eine Acylwanderung bei der FRIESSchen Verschiebung vermutete, darauf zurückgeführt, daß dem Einfluß der Temp. auf die Rk. nicht genügend Rechnung getragen wurde.

Versuche. α -Bromisovaleriansäurebromid. Aus Isovaleriansäure. Kp.₁₂ 70 bis 72°. — α -Bromisovaleriansäurephenylester, Kp.₁₂ 144°. $d^{10} = 1,313$. — β,β -Dimethylacrylsäurephenylester. Kp.₁₂ 126—130°. — *o*-[β,β -Dimethylacryl]-phenol (I). Aus vorigem mit geringen Beimengungen α -Bromisovaleriansäurephenylester durch Erhitzen auf 235°. Aus Cyclohexan Krystalle vom F. 89°. Borsterrk. nach DIMROTH positiv. Mit Diazosulfanilsäure unter Zusatz von Lauge oder Na-Acetat Kuppelung unter Bldg. einer braunroten Lsg. Beim Erhitzen auf 245° konnte I aus den Rk.-Prodd. nicht isoliert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1665—66. 19/9. 1928. Würzburg, Univ.) POETSCH.

K. v. Auwers und **W. Mauss**, *Über das vermeintliche *o*-[β,β -Dimethylacryl]-phenol von S. Skraup*. (Vgl. C. 1928. I. 1761.) Genannte Verb. (F. 88°) hat kürzlich SKRAUP (vgl. vorst. Ref.) von neuem dargestellt u. Vff. eine Probe zur Unters. überlassen. Ein Vergleich mit dem bekannten *o*-[β,β -Dimethylacryl]-*p*-kresol (v. AUWERS, C. 1920. III. 624) ergab folgendes: Letzteres wird von $KMnO_4$ lebhaft angegriffen, addiert 1 Br₂, gibt mit $FeCl_3$ schmutzgrüne Färbung u. löst sich in wss. NaOH gelb unter schneller Umwandlung in 2,2,6-Trimethylchromanon (l. c.). Die SKRAUPsche Verb. ist beständig gegen $KMnO_4$ u. Br, gibt keine $FeCl_3$ -Färbung u. ist unl. in NaOH, kann also kein ungesätt. Oxykton sein. Dieses dürfte zwar bei der SKRAUPschen Rk.

in erster Phase entstehen, erleidet aber sofort Umlagerung, welche nach den früheren Unters. (I. c.) zu einem Cumaranon, Chromanon oder Oxyhydrindon führen kann. Ein Oxyhydrindon kann die Verb. nicht sein. Es ließ sich aber leicht beweisen, daß



2,2-Dimethylchromanon (nebenst.) vorliegt. Zwar reagiert die Verb. ebenso wenig wie 2,2,6-Trimethylchromanon mit Benzaldehyd, weil das CH_3 ster. gehindert ist, liefert aber wie jenes ein *Di-bromderiv.*, dessen beide Br sich im Heteroring befinden, da sie

durch sd. alkoh. Lauge glatt abgespalten werden. Ferner bildet die Verb. ein *p-Nitrophenylhydraton* u. zeigt in wenig konz. H_2SO_4 goldgelbe, in viel grünlich gelbe Färbung. Mit Diazobenzolsulfonsäure geben auch Chromanone gelbe bis rote Färbungen. Die Aufspaltung mit sd. alkoh. Lauge zu *o*-Oxyacetophenon ist ebenfalls verständlich; 2,2,6-Trimethylchromanon liefert unter gleichen Bedingungen *o*-Aceto-*p*-kresol. — Vers. zur Synthese der Verb. waren erfolglos, weil die erforderliche β -Bromisovaleriansäure u. ihre Derivv. zu leicht HBr abspalten. — Über den Mechanismus der FRIESschen Verschiebung vgl. C. 1928. II. 1079. Dieselbe liefert — entgegen der Behauptung SKRAUPS — meist 70–80, selten unter 60%, in Nitroblz. noch höhere Ausbeuten.

Versuche. 2,2-Dimethyl-3,3-dibromchromanon, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$. Darst. in CS_2 bei Raumtemp. Die Rk. beginnt erst nach ca. 10 Min. Kryställchen aus PAe., F. 95–96°. — 2,2-Dimethylchromanon-*p*-nitrophenylhydraton, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Mit *p*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid in sd. A. Gelbrote Nadeln aus verd. A., F. 193–194°. — β -Bromisovaleriansäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$. 1. Absol. alkoh. Lsg. der Säure mit HBr sättigen, stehen lassen. 2. Säurechlorid (v. AUWERS, C. 1921. III. 326) in absol. A. eintragen, stehen lassen. Kp.₁₆ 78–80°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2545–49. 5/12. 1928. Marburg. Univ.)

LINDENBAUM.

P. Karrer, Notiz über den *p*-Methoxyzimtalkohol. (Vgl. KARRER u. HORLACHER, C. 1922. III. 769.) Der F. dieser Verb. konnte auf 79–80° erhöht werden. (Helv. chim. Acta 11. 1209. 1/12. 1928. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

Leonard Eric Hinkel und Donald Holroyde Hey, Überführung von hydroaromatischen in aromatische Verbindungen. III. 3,5-Dichlor-1-phenylcyclohexadien-(2,4) und sein Verhalten gegen Chlor. (II. vgl. C. 1928. II. 349.) Durch Einw. von PCl_5 auf Phenylidihydroresorcin (vgl. KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2337. [1894]) entstehen 3,5-Dichlordiphenyl u. 3,5-Dichlor-1-phenylcyclohexadien-(2,4) (I) (Hauptprod.). Dieses gibt mit überschüssigem Cl neben 3,5-Dichlorphenyl eine geringe Menge 2,3,5-Trichlordiphenyl. Höhere Chlorierungsprod. entstehen nicht, im Gegensatz zum früher beschriebenen Verb. des 3,5-Dichlor-1,1-dimethylcyclohexadiens-(2,4); auch hier macht sich der Einfluß des C_6H_5 geltend. — 3,5-Dichlor-1-phenylcyclohexadien-(2,4), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Aus Phenylidihydroresorcin u. PCl_5 in Chlf. Kp.₁₀ 156°. Daneben 3,5-Dichlordiphenyl, F. 36°, Kp.₁₀ 166°. — Dichlorphenylcyclohexadien gibt mit Cl in Chlf. unter Wasserkühlung hauptsächlich 3,5-Dichlordiphenyl (Kp. 164–166°), in der Wärme daneben wesentliche Mengen höhersd. Prodd. (170–200° bei 10 mm), aus denen sich durch Kochen mit CrO_3 in Eg. 2,3,5-Trichlordiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$ (F. 41°), u. etwas 3,5-Dichlorbenzoesäure isolieren läßt. Die Fraktion Kp.₁₀ 175–180° gibt mit HNO_3 in Eg. hauptsächlich 3,5-Dichlor-4'-nitrodiphenyl, daneben 2,3,5-Dichlor-4'-nitrodiphenyl u. 3,5-Dichlor-2'-nitrodiphenyl. — 3,5-Dichlor-4'-nitrodiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$. Aus 3,5-Dichlordiphenyl u. rauchender HNO_3 in Eg. Schwach gelbe Nadeln aus A. F. 146°. Daneben 3,5-Dichlor-2'-nitrodiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}$, Nadeln, F. 75°. — 3,5-Dichlor-4'-aminodiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NCl}_2$. Aus der Nitroverb. in A. mit SnCl_2 + HCl. Tafeln aus verd. A. F. 124°. Acetylverb., $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ONCl}_2$, Nadeln aus A. F. 188°. — 3,5-Dichlor-2'-aminodiphenyl, Nadeln aus wss. A. F. 74°. Acetylverb. Tafeln aus A. F. 163°. — 3,5,4'-Trichlordiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$. Aus diazotiertem 3,5-Dichlor-4'-aminodiphenyl mit CuCl . Nadeln aus A. F. 88°. — 3,5,2'-Trichlordiphenyl. Aus 3,5-Dichlor-2-aminodiphenyl. Schwach gelbe Nadeln. F. 58°. — 2,3,5-Trichlor-4'-nitrodiphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_3$. Aus 2,3,5-Trichlordiphenyl u. rauchender HNO_3 in Eg. Gelbe Nadeln aus A. F. 155°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2786–91. Okt. Swaneau, Univ. Coll.)

OSTERTAG.

H. Rupe und Heinrich Hirschmann, Zur Kenntnis der Camphan-2-carbonsäure und der Camphanketone. Diese Unters. ist eine Ergänzung zu der von RUPE u. KOPP (C. 1925. I. 1292) über die opt.-akt. Ketone nach der Camphan-3-carbonsäure. — Die Darst. der Camphan-2-carbonsäure (I) nach HOUBEN u. DOESCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 3796) wurde verbessert. Vers., α -Halogenderivv. darzustellen, scheiterten wegen großer Empfindlichkeit von I u. ihrer Derivv. gegen Halogen.

Kühlung Bzl.-Lsg. des Chlorids tropfen, nach 2 Stdn. mit Eis zers., schwach alkalisieren, mit Dampf dest. Campherähnlich riechend, nach Reinigung über das Semicarbazon Kp.₁₃ 106°, D.₄²⁰ 0,96186, $[\alpha]_D^{20} = -54,25^\circ$, $[\alpha]_F: [\alpha]_C = 2,450$, $\lambda_\alpha = 575,2$, $\lambda_0^2 = 0,1006$ bzw. 0,1012, P. R. D. = 182,5. Semicarbazon, C₁₃H₂₃ON₃, Nadeln aus A., F. 216°. Oxim, C₁₂H₂₁ON, Nadeln, F. 69°, Kp.₁₀ 147—148°, stark riechend. — Benzyliden-2-acetylcamphan, C₁₉H₂₄O (IV). Aus III u. Benzaldehyd mit HCl-Gas unter Eiskühlung. Nach Vakuumdest. dicke, gelbe Fl., sehr langsam erstarrend. Kp. im Hochvakuum 120—121°, hellgelbe Nadeln, F. 46°, D.₄²⁰ 0,89345, $[\alpha]_D^{20} = +25,85^\circ$ in Bzl. (10%), $[\alpha]_F: [\alpha]_C = 2,147$, $\lambda_\alpha = 619,9$, $\lambda_0^2 = 0,0704$ bzw. 0,0683, P. R. D. = 164,5. — Benzyl-2-acetylcamphan, C₁₉H₂₆O (V). Durch Hydrieren von IV in verd. A. mit Ni-Katalysator. Kp.₁₃ 200—201°, zu wachsartiger M. erstarrend, F. 36°, camphanähnlich riechend, D.₄²⁰ 0,8907, $[\alpha]_D^{20} = -24,04^\circ$ in Bzl. (10%), $[\alpha]_F: [\alpha]_C = 2,757$, $\lambda_\alpha = 548,5$, $\lambda_0^2 = 0,1261$ bzw. 0,1256, P. R. D. = 194,8. — o-Nitrobenzyliden-2-acetylcamphan, C₁₉H₂₃O₃N. Nit o-Nitrobenzaldehyd in NaOC₂H₅-Lsg. (24 Stdn. im Eiskasten). Hellgelb, feinkristallin. aus A., F. 77—78°. — Camphan-2-äthylketon (2-Propionylcamphan), C₁₃H₂₂O (III, R = C₂H₅). Mit Zn(C₂H₅)₂ wie oben. Kp.₁₃ 128—129°, D.₄²⁰ 0,9549, $[\alpha]_D^{20} = -55,69^\circ$, $[\alpha]_F: [\alpha]_C = 2,438$, $\lambda_\alpha = 573,5$, $\lambda_0^2 = 0,1015$ bzw. 0,1016, P. R. D. = 182,7. Semicarbazon, C₁₄H₂₅ON₃, mkr. Nadelchen aus A., F. 186°. Oxim, C₁₃H₂₃ON, Nadeln aus A., F. 97—98°, durchdringend riechend. — 2-Benzoylcamphan, C₁₇H₂₂O (III, R = C₆H₅). Aus Chlorid von I, Bzl. u. AlCl₃ in sd. CS₂ (2 Stdn.). Kp.₁₁ 178—180°, D.₄²⁰ 1,0391, $[\alpha]_D^{20} = +12,13^\circ$, $[\alpha]_F: [\alpha]_C = 1,859$, $\lambda_\alpha = 703,4$, $\lambda_0^2 = 0,0112$ bzw. 0,0107, P. R. D. = 75,1. — Benzoyl-2-camphanylemethan, C₁₆H₂₄O₂ (VI). Aus III (R = CH₃), Benzoesäureäthylester u. NH₂Na in Ä., mehrere Stdn. rühren, stehen lassen, mit Eis zers. Bläßgelbe Blättchen aus A., F. 61°, schwach fruchtartig riechend. Mit FeCl₃ in A. carminrot. Na-Salz, durch Schütteln mit verd. NaOH in Ä., soidige Nadelchen. — Isomere Camphan-2-carbonsäure, C₁₁H₁₈O₂, III (R = CH₃) mit frisch dargestellter NaOBr-Lsg. 18 Stdn. im Dunkeln schütteln, Filtrat von CHBr₃ nach Zusatz von etwas Bisulfit mit HCl fällen, Rohprod. mit Zinkstaub u. Eg. in sd. A. behandeln. Nadelchen aus A., F. 83—84°, immer noch Spuren Br enthaltend, D.₄²⁰ 0,8931, $[\alpha]_D^{20} = -12,99^\circ$ in Bzl. (10%), $[\alpha]_F: [\alpha]_C = 2,190$, $\lambda_\alpha = 613,7$, $\lambda_0^2 = 0,0715$ bzw. 0,0728, P. R. D. = 164,1. — Methylester. Aus dem Ag-Salz mit CH₃F u. etwas CH₃OH (Rohr, 100°, 8 Stdn.). Kp.₁₀ 102°, D.₄²⁰ 1,0017, $[\alpha]_D^{20} = -28,00^\circ$, $[\alpha]_F: [\alpha]_C = 2,085$, $\lambda_\alpha = 639,6$, $\lambda_0^2 = 0,0353$ bzw. 0,0572, P. R. D. = 120,2. Wird mit methylalkoh. KOH zur vorigen Säure verseift. — Bornyl-MgCl reagiert mit Benzaldehyd heftig. Das Rk.-Prod. liefert eine höhere Fraktion von Kp.₁₄ 170—175°, in welcher wahrscheinlich das Carbinol C₁₀H₁₇-CH(OH)-C₇H₇ vorliegt. Benzoylderiv., Kp.₂₀ 205—210° (Helv. chim. Acta 11. 1180—1200. 1/12. 1928. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

Walter Fuchs, Über die Einwirkung von Calciumhydrid auf Biphenyloxyd. Durch Ersatz des heterocycl. gebundenen Sauerstoffs durch Wasserstoff wurde bei Einw. von Calciumhydrid Biphenyloxyd im H-Strom in Biphenyl übergeführt.

Versuche. Biphenyloxyd (F. 85°) wurde im H-Strom über eine Schicht von CaH₂ bei 450° dest. u. in der Vorlage eine Substanz erhalten, die nach dem Erstarren durch Lösen in PAe. u. Ausfällen des unveränderten Oxyds als Pikrat gereinigt wurde. Das petroläther. Filtrat wurde zur Trockne eingedampft u. nach weiterer Reinigung des Rückstandes durch A. u. PAe. reines Biphenyl vom F. 70° in einer Ausbeute von 80% isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 2599—2600. 5/12. 1928. Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm-Inst.)

POETSCH.

William Bradley und Gerold Schwarzenbach, Die Acylierung von Diazomethan. Die Wirkungen von Veränderungen in den Bedingungen auf den Umfang der Bildung von Chloracetophenon aus Benzoylchlorid. Bei der Einw. von Säurechloriden auf Diazomethan erfolgt bei Anwendung von 1 Mol. Chlorid u. 2 Moll. Diazomethan in erster Linie Bldg. von Diazoketonen: R·COCl + CH₂N₂ → RCO·CHN₂ + HCl (a), daneben Bldg. von Methylchlorid: CH₂N₂ + HCl → CH₃ + N₂ (b), Chlorketone bilden sich nur in untergeordneter Menge: R·CO·CHN₂ + HCl → R·CO·CH₂Cl + N₂ (c) (vgl. ARNDT u. AMENDE, C. 1928. I. 2826; BRADLEY u. ROBINSON, C. 1928. II. 552. 994. 2238). Gegenteilige Angabe von NIERENSTEIN u. Mitarbeitern (vgl. z. B. C. 1928. II. 1553) über reichliche Bldg. von Chlorketonen ließen sich nicht reproduzieren; in allen Fällen war Diazoacetophenon das Hauptprod. der Einw. von Benzoylchlorid auf Diazomethan. Bei Überschuß an Diazomethan überwiegen die Rkk. (a) u. (b), bei Überschuß an Benzoylchlorid verläuft auch die Rk. (c) in geringem Umfang; aus 1 Mol. Chlorid u. 1 Mol. Diazomethan wurden maximal 10—13% w. Chloracet-

phenon neben annähernd 50% Diazoacetophenon erhalten. Diese Ausbeuten bleiben gleich, wenn man mit P_2O_5 oder $CaCl_2$ getrocknete Lösungsm. verwendet; es ist einerlei, ob man die Prodd. nach einigen Min. oder nach mehreren Stdn. aufarbeitet. Erhitzen der Prodd. vor der Aufarbeitung bedingt Verluste an Diazoacetophenon, ohne die Ausbeute an Chloracetophenon zu erhöhen. Ungenügendes Mischen der Reagenzien vermindert ebenfalls die Ausbeute an Chloracetophenon.

Versuche. *p*-Nitrobenzoyloxymethylbenzylketon, $C_{16}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus Phenylacetylchlorid (Kp.₁₅ 107—108°) u. Diazomethan in Ä., das zunächst entstehende ölige Diazomethylketon wird mit *p*-Nitrobenzoesäure in Aceton gekocht. Tafeln aus wss. A. F. 120°. — *ω*-Diazo-*p*-nitroacetophenon, $C_8H_5O_3N_2$. Aus *p*-Nitrobenzoylchlorid u. Diazomethan in Ä. Krystalle aus A. F. 116—117°. Entwickelt bei 120—125° N. Wird im Sonnenlicht ockergelb, aber anscheinend nicht weiter verändert. Zll. in organ. Mitteln außer PAe. Reagiert mit Jod, Säuren, alkoh. NaOH schwächer als *ω*-Diazophenon. — *p*-Nitro-*ω*-acetoxyacetophenon, $C_{10}H_9O_5N$. Aus Diazo-*p*-nitroacetophenon beim Erwärmen mit Eg. Dicke gelbe Prismen aus A. F. 121—122°. Wird durch w. FEHLINGSche Lsg. leicht oxydiert. DALE u. NIERENSTEIN (C. 1927. I. 2986) beschrieben eine in dunkelgefärbten Nadeln vom F. 132° krystallisierende Substanz als *p*-Nitro-*ω*-acetoxyacetophenon. — 3,4-Diacetoxybenzoylchlorid. F. 48—50° (aus $CCl_4 + PAe.$). — *ω*-Diazo-3,4-diacetoxyacetophenon, $C_{12}H_{10}O_5N_2$. Aus 3,4-Diacetoxybenzoylchlorid u. Diazomethan in Ä. Citronengelbe Prismen aus Bzl.-PAe. F. 76—77°; zersetzen sich bei 103—105°. Ll. außer in PAe. Gibt in k. A. mit NaOH eine orange Färbung u. nach einiger Zeit einen flockigen Nd. — 3,4-*ω*-Triacetoxyacetophenon. Aus dem Diazoketon u. h. Eg. Tafeln aus Bzl.-PAe. F. 92—93°. Reduziert FEHLINGSche Lsg. langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, sofort nach dem Kochen mit verd. H_2SO_4 . — *ω*-Chlor-3,4-diacetoxyacetophenon, $C_{12}H_{11}O_5Cl$. Aus dem Diazoketon in Ä. beim Einleiten von HCl. Geruchlose, fast farblose Tafeln aus Bzl.-PAe., F. 107,5—108°. — Cinnamoylchlorid gibt mit Diazomethan in Ä. eine schwach gelbe, krystalline Substanz, die beim Aufbewahren ölig wird. Beim Ausfrieren einer Lsg. in PAe. erhält man gelbe Prismen, F. 77—78°, die wohl hauptsächlich aus dem zum Diazomethylstyrylketon gehörigen Pyrazolinderiv. gehören. — Einzelheiten der Verss. mit Benzoylchlorid u. Diazomethan vgl. Original. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2904—12. Nov. Manchester, Univ.) OSTERTAG.

Isidor Morris Heilbron und Rowland Hill, Die Umsetzung von Acetessigestern mit Styrylketon. IV. *Selektive Addition an unsymmetrische Chlordistyrylketone.* (III. vgl. C. 1927. II. 572.) Angesichts der l. c. beschriebenen unerwarteten Resultate bei der Anlagerung von Acetessigestern an chlorierte o-Oxydistyrylketone erschien es wünschenswert, diese Rk. bei Mono- u. Dichlordistyrylketonen zu untersuchen, die keine störend wirkende OH-Gruppe enthalten. Bei den Monochlorketonen erfolgt die Anlagerung stets an der Doppelbindung, die dem unsubst. Benzolkern benachbart ist. Die Tendenz des Carbonyl-O zur Aufnahme einer negativen Ladung beeinflusst die Aktivierung der Doppelbindung, die auf der subst. Seite durch den „allgemeinen Effekt“ des Cl behindert wird. Bei den Dichlorketonen erfolgt die Addition auf der Seite des Kerns, dessen zugehörige Benzoesäure die größte Dissoziationskonstante aufweist ($o > m > p$). — Die Darst. der Monochlorketone bot Schwierigkeiten, weil sich Styrylmethylketon in Ggw. von alkoh. $NaOC_2H_5$ mit den Chloraldehyden zu hochschm. amorphen Prodd. kondensiert. Die Darst. der Ketone oder der zugehörigen Aldole gelang durch Anwendung geringer Alkalikonz. (0,01—0,03 Mol. $NaOC_2H_5$). Die Dichlorketone ließen sich in alkal. Lsg. infolge der leichten Spaltung der Monochlorketone nicht darstellen, z. B. entstand aus 2-Chlorstyrylmethylketon u. *m*-Chlorbenzaldehyd in Ggw. von 0,05 Mol. wss. Alkali nicht 2,3'-, sondern 2,2'-Dichlordistyrylketon (F. 124°). Die gewünschten Verb. ließen sich aber durch Kondensation in Ggw. von HCl-Gas bei 0° in Form gefärbter krystallin. Salze darstellen.

Versuche. [*β*-Oxy-*β*-*o*-chlorphenyläthyl]-styrylketon, $C_{17}H_{15}O_2Cl$. Aus Styrylmethylketon u. *o*-Chlorbenzaldehyd in wss. A. bei Ggw. von 0,01 Mol. NaOH bei 0°. Nadeln aus absol. A. F. 79—80°. Durch Kochen dieser Verb. mit Acetanhydrid oder durch Kondensation in Ggw. von 0,03 Mol. NaOH 2-Chlordistyrylketon, $C_{17}H_{13}OCl$, gelbe Nadeln aus absol. A., F. 82—83°. — 3-Chlordistyrylketon, $C_{17}H_{13}OCl$. Tafeln aus A. F. 108—109°. — [*β*-Oxy-*β*-*p*-chlorphenyläthyl]-styrylketon, $C_{17}H_{15}O_2Cl$. Aus Styrylmethylketon u. *p*-Chlorbenzaldehyd in wss. A. bei Ggw. von 0,1 Mol. NaOH bei Zimmertemp. Nadeln aus Bzl. Durch Kochen dieser Verb. mit Acetanhydrid oder durch Kondensation in Ggw. von 0,5 Mol. NaOH 4-Chlordistyrylketon, schwach gelbe

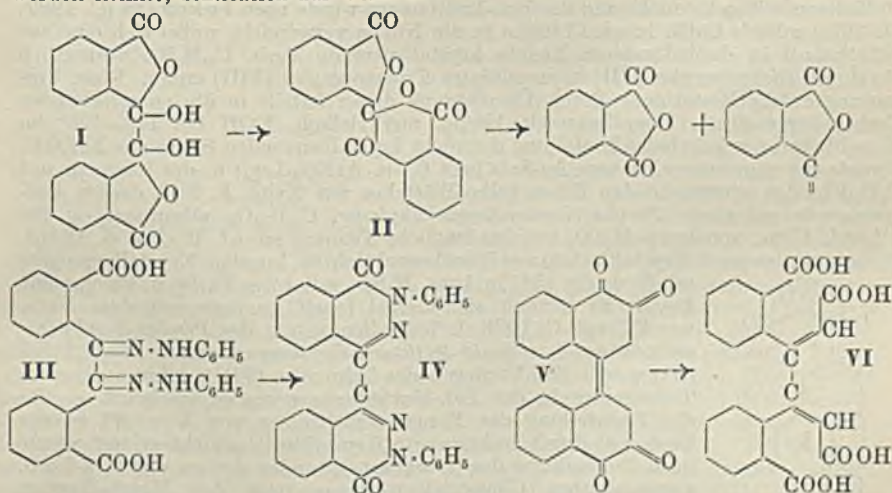
Blättchen aus A., F. 134°. Bei der Darst. nach STRAUS u. BLANKENHORN (C. 1918. II. 724) erhielten Vff. das Aldol. — 2,3'-Dichlordistyrylketon, $C_{17}H_{12}OCl_2$. Aus 2-Chlorstyrylmethylketon u. m-Chlorbenzaldehyd in Ä. beim Einleiten von HCl; das rote, krystalline HCl-Salz wird mit Na_2CO_3 zerlegt. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 67—68°. Wl. in PAe., Ä., CS_2 . — 2,4'-Dichlordistyrylketon. Gelbe Nadeln aus A., F. 109°. — 3-Chlorstyrylmethylketon, $C_{10}H_9OCl$. Aus m-Chlorbenzaldehyd, Aceton u. verd. NaOH. Gelbe Tafeln aus PAe. F. 28—29°. Ll. in organ. Mitteln. Gibt mit p-Chlorbenzaldehyd u. HCl 3,4'-Dichlordistyrylketon, schwach gelbe Tafeln aus A., F. 134°. — γ -Keto- α -phenyl- ε -o-chlorphenyl- δ -pentylacetessigester, $C_{23}H_{23}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (I). Aus 2-Chlordistyrylketon u. Acetessigester in Ggw. von Piperidin u. dem Wasserbad. Nadeln aus absol. A. F. 112°. Ll. in konz. H_2SO_4 orange. — 3-Phenyl-5-chlorstyrylcyclohexen-(5)-on-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester, $C_{23}H_{21}O_3Cl$ (II). Aus I durch Erhitzen mit alkoh. $NaOC_2H_5$, besser aus 2-Chlordistyrylketon u. Acetessigester mit $NaOC_2H_5$ in A. Nadeln aus verd. A. F. 137°. Wl. in k. A., PAe., sl. in Chlf., Eg. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orange. Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton gibt o-Chlorbenzoesäure. — 3-Phenyl-5-o-chlorstyrylcyclohexen-(5)-on-(1), $C_{20}H_{15}OCl$. Aus II beim Erhitzen mit Eg. u. 40%ig. H_2SO_4 . Gelbe Tafeln aus A. F. 142°. — 3-Phenyl-5-chlorstyrylcyclohexen-(4)-on-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (?) (oder Stereoisomeres von II ?). Nebenprod. bei der Bldg. von II. Tafeln aus A. F. 107°. In organ. Mitteln leichter l. als II, Lsg. in konz. H_2SO_4 orange. Oxydation gibt o-Chlorbenzoesäure, Kochen mit Eg. u. verd. H_2SO_4 . 3-Phenyl-5-o-chlorstyrylcyclohexen-(4)-on-(1) (?), goldgelbe Nadeln aus absol. A. F. 136—137°. — 3-Phenyl-5-m-chlorstyrylcyclohexen-(5)-on-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester. Aus 3-Chlordistyrylketon u. Acetessigester. Gelbe Prismen aus Methanol. F. 105—106°. Oxydation liefert m-Chlorbenzoesäure. — 3-Phenyl-5-p-chlorstyrylcyclohexen-(5)-on-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester. Aus 4-Chlordistyrylketon. Prismen aus A. F. 124—125°. Oxydation liefert p-Oxybenzoesäure. — 3-o-Chlorphenyl-5-m-chlorstyrylcyclohexen-(5)-on-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester. Aus 2,4'-Dichlordistyrylketon. Gelbe Nadeln aus A. F. 143°. Oxydation liefert p-Chlorbenzoesäure. — 3-m-Chlorphenyl-5-p-chlorstyrylcyclohexen-(5)-on-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester. Aus 3,4'-Dichlordistyrylketon. Gelbe Prismen aus absol. A. F. 122°. Ll. in konz. H_2SO_4 orangerot, wl. in k. A., CS_2 , ll. in Aceton, Bzl., Essigester. Oxydation gibt p-Chlorbenzoesäure. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2863—70. Nov. Liverpool, Univ.) OSTERTAG.

P. Ferrero und G. Bolliger, Untersuchungen über α -Chlornaphthalin. III. Studium der Sulfonierung. (II. vgl. C. 1928. II. 2462.) Die Literaturangaben über die Sulfonierung des α -Chlornaphthalins sind ungenügend. Vff. haben zunächst die Monosulfonierung untersucht, was die Darst. reiner Vergleichspräparate notwendig machte. Die Naphthylaminsulfonsäuren 1,4, 1,5 u. 1,6 wurden nach SANDMEYER in die α -Chlornaphthalinsulfonsäuren übergeführt. Im Falle 1,6 ist ein Überschuß von 5% Nitrit erforderlich, um Selbstkuppelung zu vermeiden. — Sodann wurden von den Isomeren 1,4 u. 1,5, welche bei der gemäßigten Sulfonierung des α -Chlornaphthalins allein zu erwarten sind, einige Derivv. dargestellt: Sulfochloride. Mit PCl_5 u. $POCl_3$ (W.-Bad). Aus Eg. umkrystallisieren. 1,4: F. 94—95°. 1,5: F. 95—96°. — Sulfamide. Aus vorigen mit w. konz. NH_4OH . Aus A. umkrystallisieren. 1,4: F. 185°. 1,5: F. 226°. — Sulfanilide. Mit Anilin. Selbstwärmung auf über 40°, dann 1 Stde. W.-Bad. Dicke Prismen bzw. Nadelbüschel aus A. oder Nitroblz. 1,4: F. 145—146°. 1,5: F. 138°. — Dichlornaphthaline. Durch 1-std. Erhitzen der Sulfochloride mit 5 Teilen PCl_5 auf 160—180°. Mit Dampf übertreiben, aus CH_3OH umkrystallisieren. 1,4: F. 65—66°. 1,5: F. 105—107°. — Die Säuren krystallisieren leicht, sind nicht hygroskop., ll. in W. u. werden daraus durch HCl oder H_3PO_4 leicht, aber unvollständig, durch Alkalichlorid vollständig als Alkalisalze gefällt. Die meisten Metallsalze bieten wenig Interesse, da die Löslichkeitsunterschiede sehr gering sind. Nur die Alkali- u. Erdalkalisalze weisen etwas größere Unterschiede auf, indem die Salze der 1,4-Säure schwerer l. sind als die der 1,5-Säure (Tabellen im Original), aber für eine wirksame Trennung sind die Unterschiede doch zu gering.

Sulfonierung des α -Chlornaphthalins. Zu den Vers. diente ein Präparat von Kp.₁₂ 121—125°, welches 1,2% 1,4-Dichlornaphthalin enthält. Dieses wird nicht sulfoniert u. kann durch Dampfdest. entfernt werden. Zur Einhaltung bestimmter Temp., was wichtig ist, dienen, so weit möglich, sd. Fl.: Aceton (56°), A. (78°), W. (98°). Folgende Aufarbeitung hat sich am besten bewährt: H_2SO_4 mit Baryt neutralisieren, Sulfonsäuren als unl. Ba-Salze fällen, diese mit Alkali-

carbonat in die Alkalisalze überführen. — 1. Bei 18—20° in 3 Teile H_2SO_4 von 66° B \acute{e} . einrühren. Nach 1 Tag ist das Gemisch fest. Erhalten 31% *1,4-Na-Salz*, aus der Mutterlauge kein definiertes Prod. Gleiches Resultat mit 2 Teilen Monohydrat, aber Sulfonierung schon nach 1 Stde. beendigt. — 2. Mit 2 Teilen konz. H_2SO_4 bei 56°, zum Schluß einige g Monohydrat zugeben. Dauer $\frac{3}{4}$ Stdn. Erhalten 70% *1,4-K-Salz*. — 3. Dasselbe bei 78°. Ausbeute 57%. — 4. Mit 2 Teilen konz. H_2SO_4 bei 98°. Dauer $\frac{3}{4}$ Stdn. Ausbeute 31%. — 5. Bei 140 u. 150° wurde kein brauchbares Prod., bei 160° ein Isomerengemisch u. daraus *1,6-K-Salz* erhalten (Sulfochlorid, F. 112°; 1,6-Dichlornaphthalin, F. 48°). — In keinem Falle konnte 1,5-Säure isoliert werden. Bei allen Verss. zwischen 20 u. 100° wurde aus den stark eingeeengten Mutterlauge ein feinkrystallin., schwer zu reinigendes Salz erhalten, dessen Natur noch unbekannt ist. — 6. Mit 2 Teilen $Cl \cdot SO_3H$ bei 30°. Es entsteht keine Sulfonsäure, sondern *1,4-Sulfochlorid*. Direkt schwer rein zu erhalten, daher zum K-Salz verseift, dieses umkrystallisiert u. in das Sulfochlorid zurückverwandelt. F. 94° (Helv. chim. Acta 11. 1144—51. 1/12. 1928. Genf, Univ.)
LINDENBAUM.

Otto Dischendorfer, *Über eine Abbausäure des α -Naphthols*. In Fortführung einer früheren Arbeit über den oxydativen Abbau des β -Naphthols (vgl. C. 1927. II. 1839) wurde die Unters. von HENRIQUES (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1614) über die Oxydation von α -Naphthol, die zu einer konstitutionell nicht aufgeklärten Säure (F. 246°) u. einer durch deren Hitzebehandlung hervorgehenden lactonartigen Substanz (F. 162—163°) geführt hatte, nachgeprüft u. aufgeklärt. Bei der Oxydation ergab sich eine weit höher schmelzende, zweibas. Säure, $C_{16}H_{10}O_6$, die durch ihren Äthylester als *Benzildicarbonsäure-2,2'* (I) erkannt wurde. Die lactonartige Verb. erwies sich als das bei kurzem, mäßigem Erhitzen entstehende Anhydrid dieser Säure (II) (vgl. hierzu GRAEBE u. JUILLARD, LIEBIGS Ann. 242 [1887]. 229), das bei längerem Erhitzen (vgl. auch ADOR, LIEBIGS Ann. 164 [1872]. 243) in *Phthalsäureanhydrid* u. *Diphthalyl* zeffällt. Bei kurzer Behandlung von I mit Phenylhydrazin konnte ein *Bisphenylhydrazon* (III) erhalten werden, das bei längerem Kochen in das *Bisphenyl-lactazam* von I (IV) übergeht. — Es findet also auch bei Oxydation von α -Naphthol ein Zusammentritt mehrerer Naphthalinkomplexe statt, wobei zunächst sowohl die Bldg. von α -Dinaphthol als auch von *Di- β -naphthochinon* (V) möglich ist. Die weitere Oxydation führt wohl über das Zwischenprod. (VI), das nicht isoliert oder synthetisiert werden konnte, schließlich zur Verb. I.



Versuche. *Benzildicarbonsäure-2,2'*, $C_{16}H_{10}O_6(COOH)_2$ (I). Oxydation von α -Naphthol in sehr verd. natronalkal. Lsg. bei 20° mit festem $KMnO_4$ (5 Stdn.). Nach Entfernung von MnO_2 wird eingeeengt (Vol. 1 l) u. mit H_2SO_4 schwach angesäuert. Waschen der gelbflockigen Fällung mit W., Trocknen bei 110°, Auskochen mit viel Eg. u. Ä., Umfällung aus der filtrierten NaOH-Lsg. mit verd. H_2SO_4 . Weiße Blättchen aus Nitrobenzol oder Phenol, die bei 264° sintern, F. 266° (Zers.). — *Ba-Salz*, $C_{16}H_8O_6Ba$.

Aus der Lsg. des NH_4 -Salzes mit konz. Ba-Acetatlg. Krystallisation aus wenig W. u. Trocknen bei 130° . — *Ag-Salz*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{Ag}_2$. Fällung der NH_4 -Salzlg. mit AgNO_3 . Gelbe Blätter aus viel W. — *Diäthylester*. Kochen des Ag-Salzes mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ am W.-Bad, F. 154 — 155° . — *Anhydrid der Benzildicarbonsäure-2,2'*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_5$. Kurzes Erhitzen von I etwas über den F., Entfernung von etwas Phthalsäureanhydrid mit wenig k. A., dann Auskochen mit A. (im Rückstand etwas Diphthalyl) u. Krystallisation des alkoh. Eindampfrückstands aus wenig Eg. Weiße, würfelige Krystalle, F. 164° (unkorr.). Warme NaOH verwandelt wieder in I. — *Bisphenyllactazam der Benzildicarbonsäure-2,2'*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ (IV). Erhitzen von I in A. mit Phenylhydrazin unter Rückfluß (ca. 3 Stdn.). Fällung mit angesäuertem W. u. Trocknen. Weiße Nadelchen aus Bzl., F. 305 — 306° (Zers.). — *Bisphenylhydrazon der Benzildicarbonsäure-2,2'*, $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ (III). Behandlung wie vorhin, nur mit weniger A. bis zur eben erfolgten Lsg. von I. Aus der erkalteten Fl. wird nach Entfernung von IV die Lsg. mit HCl -haltigem W. gefällt u. die Fällung nach Trocknen aus Bzl. krystallisiert. Weiße Nadelchen, F. 175° (Zers.). (Monatsh. Chem. 50. 97—104. Okt. 1928. Graz, Techn. Hochsch.)

HERZOG.

Alois Zinke, A. Dadiou, K. Funke und A. Pongratz, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*. XVII. Mitt. (XVI. vgl. C. 1928. I. 1521.) Aus den in der vorhergehenden Abhandlung durch Chlorieren von Perylen I in CCl_4 gewonnenen Prodd. $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{Cl}_9$ (II) bzw. $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Cl}_7$ (III), die 8 bzw. 4 Atome Cl addiert enthalten, werden nun mittels nascerendem H (Eg., amalgamiertes Zn u. HCl), der nach Verss. am 3,9-Dichlorperylen (IV) arom. gebundenes Halogen nicht angreift, die addierten Cl-Atome zu eliminieren getrachtet. Hierbei ergab sich bei II nach Fällung mit W. eine gelbe Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{Cl}$ (?), Blättchen aus Eg. u. Toluol, F. 228 — 231° , die sich auf Grund der spektrophotometr. Unters. [Darst. des Extinktionskoeffizienten (als Maß der Absorption) als Funktion von λ (Kurven u. Tabelle)] als ein ca. hälftiges Gemisch von I u. IV erwies. Sohlin stellt auch die Verb. II ein Gemenge vor, vermutlich der *Verbb.* $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_{10}$ u. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_8$. Auf demselben Weg der Red. ergibt sich aus III eine in der Analyse vorerst auf ein Trichlorperylen deutende gelbe Verb., die indes bei häufiger Krystallisation aus Nitrobenzol (F. 280 — 281°) in Zus. u. Eigg. der Verb. IV entspricht. Vermutlich liegt daher auch in der Verb. III ein Gemenge vor, u. zwar der *Verbb.* $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Cl}_8$ u. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_6$. — Bei der Bromierung von I am sd. W.-Bad in Bzl. ergab sich eine gelbe, krystallisierte Ausscheidung (A), ein Gemenge von 3,9-Dibromperylen (V) u. 3,10-Dibromperylen (VI), $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (vgl. C. 1925. I. 2164). Der braune nicht krystallisierende Trockenrückstand der Bzl.-Mutterlauge wurde nach PONGRATZ (C. 1927. II. 2672) mittels CuCN in sd. Chinolin in die Nitrile verwandelt, wobei sich eine aus Nitrobenzol in dunkelbraunen Nadeln krystallisierende Verb. $\text{C}_{23}\text{H}_9\text{N}_3$, vermutlich ein durch *Dicyanperylen* (VII) verunreinigtes *Tricyanperylen* (VIII) ergab. Diese Vermutung erfuhrt Bestätigung durch Überführung dieser Nitrile in die entsprechenden Carbonsäuren durch Verseifung mit 15% ig. methylalkoh. KOH bei 140 — 150° im Einschlußrohr, wiederholte Umfällung der nicht krystallisierenden Säure aus NH_4OH , Umsetzung zum orangebraunen Ag-Salz (mit 0,1-n. AgNO_3 -Lsg.) u. des letzteren mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in den entsprechenden Ester, gelbe Blättchen aus Xylol, F. 252° , dessen Analysenwerte auf einen *Perylencarbonsäuretriäthylester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6$, stimmten. — Bei $2\frac{1}{2}$ -std. Einw. von konz. H_2SO_4 auf das fragliche Trinitril am sd. W.-Bad u. 12-std. Stehen wurden nach Krystallisation aus Nitrobenzol tiefrote, kugelige Krystallaggregate erhalten, die sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe u. Fluoreszenz lösen. Es handelt sich hierbei (nach Analogie mit dem Verb. von IX, vgl. C. 1928. I. 704) offenbar um das *Perylen-3-anhydro-carbonsäure-4-sulfimid-9,10-dicarbonsäureanhydrid*, $\text{C}_{23}\text{H}_9\text{O}_8\text{NS}$ (X), womit das Vorliegen des Trinitriles (VIII), sohin auch eines Tribromides in der Bzl.-Mutterlauge erwiesen erscheint. — Da die Feststellung des Mengenverhältnisses von V u. VI in der Verb. (A) durch fraktionierte Krystallisation nicht gelang, wurde nach Behandlung des Trockenrückstandes der an der 3,10-Verb. angereicherten Chinolin-Mutterlauge (von der Krystallisation dieser Verb.) mit CuCN , das so erhebliche nicht einheitliche Dicyanperylen dem reinen 3,9-Dicyanperylen (IX) spektrophotometr. gegenübergestellt (Kurven u. Tabelle), woraus mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Mischung von vorwiegend IX mit einem anderen isomeren konstitutionell nicht geklärten Dicyanperylen geschlossen werden konnte. Unter der Annahme der Gleichheit der mol.

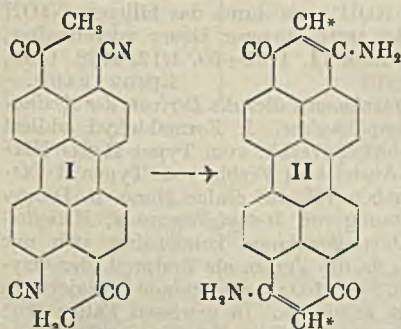


perylen geschlossen werden konnte. Unter der Annahme der Gleichheit der mol.

Extinktionskoeffizienten für diese beiden Isomeren kann die Menge von IX auf ungefähr 60% geschätzt werden. (Monatsh. Chem. 50. 77—86. Okt. 1928. Graz, Univ. u. Techn. Hochsch.)

Alfred Pongratz, *Untersuchungen über Perylen und seine Derivate*. XVIII. Mitt. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Die Umwandlung der 3,9-Dihalogenperylene in das 3,9-Perylen-dinitril durch Erhitzen mit CuCN wird nun auf die 4,10-Diacetyl- bzw. 4,10-Diaroyl-3,9-dihalogenperylene übertragen, wobei die Rk. je nach der Natur des Acylrestes verschieden verläuft. Während das 3,9-Dichlor-(Dibrom)-4,10-dibenzoylperylen (Darst. vgl. C. 1925. I. 2164. 2165; C. 1926. I. 657) hierbei unter Bldg. eines Diisonitrils reagiert, das beim Verseifen ein Diaminodibenzoylperylen ergibt, liefern die entsprechenden Diacyldihalogenperylene (Acetyl-, Propionyl- u. Butyrylverb.) dunkel gefärbte, kristallisierte, verküpbare Prodd., die offenbar in Anlehnung an die Unterss. von KARDOS (vgl. FRIEDLÄNDER, Bd. 12, 392) Derivv. der Perylentetracarbonsäure vorstellen, wofür die Möglichkeit des Abbaues zur Perylentetracarbonsäure spricht. Es scheint sich bei dieser Rk. um die intermediäre Bldg. von Diacyldicyanperylenen (I) zu handeln, die später durch Ringschluß u. Abwanderung von H₂ an den N in Verb. vom Typ II übergehen. Bei den entsprechenden Propionyl- bzw. Butyrylverb. (II, Ersatz von H* durch CH₃ bzw. CH₂CH₃) wäre evtl. noch die Abwanderung von Alkyl an den N in Betracht zu ziehen. Der Nachweis einer freien NH₂-Gruppe in der Verb. II gelingt durch Darst. einer Tetrabenzoylverb., die nicht mehr verküpb. (zu großes Mol., Enolisierung der Carboxylgruppe?) u. durch H₂SO₄ wieder verseifbar ist. Essigsäureanhydrid wirkt nur unvollständig acetylierend. Mit Benzaldehyd ergibt II eine nur schwer verküpbare Benzylidenverb., hingegen reagiert das 4,10-Dipropionyl-3,5-dichlorperylen (III) mit Benzaldehyd nicht mehr, weshalb auf eine freie NH₂-Gruppe hier nur durch den negativen Ausfall einer Methylmidbest. geschlossen werden kann.

Versuche. 4,10-Dibutyryl-3,9-dichlorperylen, C₂₆H₂₂O₂Cl₂. Aus 3,9-Dichlorperylen u. n-Buttersäurechlorid in CS₂ mit AlCl₃. Nach 24-std. Stehen bei 0—5° Dest. von CS₂, Zers. mit Eiswasser, Waschen mit W. u. A., dann mit Xylol-Nitrobenzol (1:1) u. Krystallisation aus diesem Lsg.-Gemisch. Gelblich Blättchen, F. 258—259°. Umsetzung von 4,10-Diacetyl-3,9-dichlorperylen mit CuCN in sd. Chinolin (20 Min.)



oder in Pyridin bei 200° unter Druck (4 Stdn.). Der in feinen Nadelchen abgeschiedene Farbstoff wird nach 12-std. Stehen mit Chinolin u. A. gewaschen, mit verd. HCl ausgekocht u. das dunkelbronze glänzende Pulver aus verd. NaOH umgeküpt. Der Farbstoff, C₂₆H₁₄O₂N₂ (II) färbt Baumwolle aus der Küpe in feuerroten, an der Luft nach rotviolett gehenden Tönen an. — Umsetzung von III mit CuCN. Kondensation u. Reinigung analog. Krystallisation des Farbstoffes, C₂₆H₁₈O₂N₂ aus Benzaldehyd. — Umsetzung von 4,10-Dibutyryl-3,9-dichlorperylen mit CuCN. Kondensation u. Aufarbeitung wie vorhin.

Reinigung des kristallisierten Farbstoffes, C₃₀H₂₂O₂N₂, durch Umküpen. — Perylentetracarbonsäureanhydrid, C₂₄H₈O₆. Oxydativer Abbau 1. von II, a) durch Einw. von 1%ig. KMnO₄-Lsg. unter Rühren auf die Suspension von II in verd. H₂SO₄. Mehrmalige Umfällung der mit h. W. gewaschenen Säure aus verd. NaOH; rotbraune Nadelchen aus sehr viel Nitrobenzol. Anhydrisierung mit sd. Acetanhydrid. Das Ca-Salz der Säure, die ca. 1% N an Verunreinigungen enthält, ergibt bei trockner Dest. Perylen. b) mittels Chromsäure (Na₂Cr₂O₇) in schwefelsaurer Suspension, Reinigung wie vorhin. 2. des Farbstoffes aus III u. CuCN mit 1%ig. KMnO₄-Lsg. wie unter a). — Tetrabenzoylverb. von II, C₅₄H₃₀O₆N₂. Nachwaschen mit Benzoylchlorid u. A. u. Trocknen bei 180°, goldbraune Nadeln aus Nitrobenzol + 10% Xylol. — Benzylidenverb. von II, C₄₀H₂₂O₂N₂. Erhitzen von II, Benzaldehyd u. W.-freiem Na-Acetat unter Rückfluß (4 Stdn.), Waschen mit W. u. A. u. Trocknen bei 180°. Die schwer verküpbare, nicht ganz rein zu erhaltende Verb. färbt Baumwolle aus violettblauer Küpe rotstichig blau an. (Monatsh. Chem. 50. 87—96. Okt. 1928. Graz, Univ.)

P. Ferrero und A. Conzetti, *Untersuchung der Alkalischemelze der Anthracenmonosulfonsäuren*. Zunächst wurde die Darst. der beiden Anthracenmonosulfonsäuren

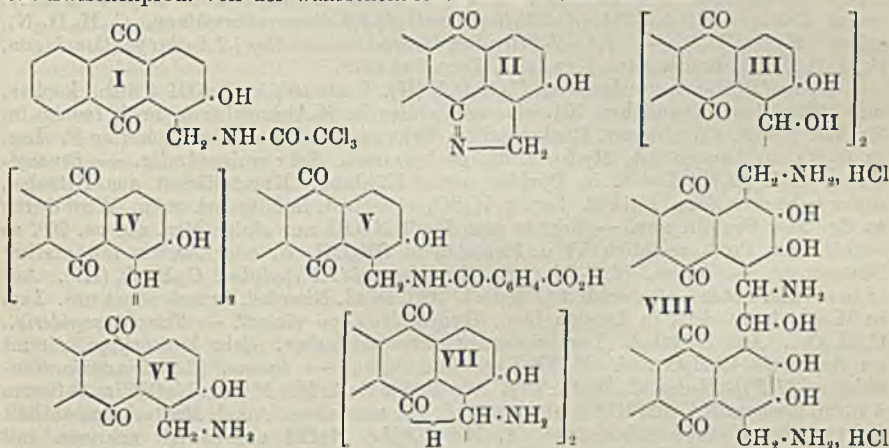
verbessert. Zu 100 g anthrachinonmonosulfonsaurem K u. 80 g Zinkstaub in Kolben mit Rührer u. Kühler unter Erhitzen auf W.-Bad langsam 600 ccm 20%ig. NH_4OH fließen lassen. Meist nach 3 Stdn. Entfärbung. Nach Zugabe weiterer 40 g Zinkstaub noch 1 Stde. erhitzen, h. absaugen, mit 1500 ccm sd. W. nachwaschen, mit Essigsäure ansäuern, 10 Min. H_2S einleiten, h. absaugen, Rückstand nochmals mit h. W. aufnehmen, Fl. mit KOH alkalisieren, NH_3 fortkochen. Beim Erkalten kristallisiert ein Teil des K-Salzes aus. Mutterlauge mehrfach einengen bis auf ca. 500 ccm. Ausbeute 85%. — Die ersten Alkalischnelzen wurden im Silbertiegel ausgeführt. Nach Literaturangaben soll die Schmelze des α -sulfonsauren K mit 8 Teilen KOH bei ca. 300° in $\frac{1}{2}$ Stde. beendet sein. Sie ist jedoch unvollständig, u. bei längerer Dauer wird das α -Anthrol oxydiert. Dagegen erhielten Vff. mit 3 Teilen KOH bei 270° in 3 Stdn. 90% Ausbeute. NaOH erfordert zu hohe Temp., wobei das α -Anthrol oxydiert wird. Darst. des β -Anthrols gelingt mit 3 Teilen KOH bei 300° in $\frac{1}{2}$ Stde., mit 3 Teilen NaOH bei 310° in 1 Stde. — Vorteilhafter werden die Schmelzen in Autoklaven vorgenommen. Als solche dienten 20 cm lange, 250 ccm fassende Stahlrohre mit Schraubendeckel u. Bleidichtung, welche im Ölbad erhitzt wurden. In jedem Rohr wurden 40 g Sulfonat verarbeitet. Wesentlich ist, daß dieses mit der Lauge völlig homogen angelegt wird. Nach beendigt Rk. wird in eine Schale gegossen, mit h. W. nachgespült (Gesamtvol. ca. 800 ccm), sofort mit HCl neutralisiert, rohes Anthrol abfiltriert, mit sd. W. gewaschen, im Vakuum getrocknet, zur Best. der Reinausbeute ein Teil aus A. oder Eg. umkristallisiert. Die Mutterlauge liefert durch Einengen oder Aussalzen unverändertes Sulfonat. — α -Sulfonat. Beste Bedingungen für die Kalischmelze: 2 Teile KOH, 3 Teile W., 230°, 5 Stdn.; Ausbeute 95%. Oder 1 Teil KOH, 2 Teile W., 230°, 7 Stdn.; Ausbeute 98%. Die Natronschmelze bleibt bei 230° unvollständig; bei 250° erfolgt schon starke Oxydation. Beste Bedingungen: 1—2 Teile NaOH, 3 Teile W., 240°, 10—12 Stdn.; Ausbeute ca. 95%. — β -Sulfonat. Erfordert stärkere Bedingungen. Kalischmelze: 3 Teile KOH, 3 Teile W., 260°, 14 Stdn.; Ausbeute 85%. Natronschmelze: 3 Teile NaOH, 3 Teile W., 290°, $4\frac{1}{2}$ Stdn.; Ausbeute 95%. — Hier wie in der Naphthalinreihe ist die β -Sulfonsäure beständiger, aber die Alkalischnelzen erfolgen in der Anthracenreihe leichter. Der in der Literatur angegebene große Alkaliüberschuß ist unnötig. KOH kann durch das billigere NaOH ersetzt werden. Das Arbeiten in Autoklaven ist trotz längerer Dauer vorteilhafter, weil die Luft keinen Zutritt hat. (Helv. chim. Acta 11. 1152—59. 1/12. 1928. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

Henri de Diesbach und Paul Gubser, Untersuchungen über die Derivate der Amino-methylloxanthrachinone und Dioxyanthrachinonyläthylene. I. Formaldehyd addiert sich bekanntlich an Säureamide u. -imide zu Methylolverb. vom Typus $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, welche sich mit Phenolen unter H_2O -Austritt zu Verb. vom Typus $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}'\cdot\text{OH}$ kondensieren. Letztere Rk. haben Vff. auf einige Mono- u. Dioxyanthrachinone ausgedehnt, u. zwar unter Benutzung von Methylolbenzamid, Methyloltrichloracetamid u. Methylolphthalimid. — 2-Oxyanthrachinon kondensiert sich nur mit 1 Mol. Methylolverb., u. zwar in Stellung 1, da die Verb. als Endprod. der Oxydation 2-Oxyanthrachinon-1-carbonsäure liefern. — 1-Oxyanthrachinon reagiert in Stellung 4, denn bei Besetzung derselben erfolgt keine Rk. In gewissen Fällen tritt noch ein zweiter Rest ein, u. zwar nach Stellung 2. — 1,5- u. 1,8-Dioxyanthrachinon nehmen bis 4 Reste auf, vermutlich in die gleichen Stellen wie die Monoxyanthrachinone. — Die neuen Verb. besitzen Interesse als Deriv. von [Aminomethyl]-anthrachinonen, welche durch Verseifung aus ihnen erhalten werden sollten. Hierzu mußten besonders gut die Verb. mit dem leicht abspaltbaren Trichloressigsäurerest geeignet sein. Die Verseifungsverss. ergaben jedoch auffallende Resultate. Als Beispiel diene Verb. I. Bei der alkal. Verseifung derselben in H-Atmosphäre bildet sich die Aminoverb. vorübergehend, anhydriert sich aber schnell zu II. Dieser Verb.-Typus entspricht den Aryl-1,9-pyrroleninoanthronen von SCHOLL (C. 1928. I. 3068 u. frühere Arbeiten); Vff. bevorzugten die Bezeichnung *Isopyrrolanthrone*. In diesen Verb. ist ein H äußerst labil, was durch benachbarte Substituenten (wie in II durch OH) noch gesteigert wird. Wird II für sich oder in Eg. unter Luftabschluß erhitzt, so treten 2 Moll. wie folgt zusammen: $2\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$. Der neuen Verb. wird Formel III erteilt. — Wird die alkal. Verseifung von I in Ggw. von O ausgeführt oder II mit gelinden Mitteln oxydiert, so wird nur ein kleiner Teil des N als NH_3 abgespalten u. III weiter zu 2-Oxyanthrachinon-1-carbonsäure oxydiert: $2\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8 + \overset{+3\text{O}}{\text{O}}$ $\rightarrow 2\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Hauptrk. verläuft nach der Gleichung: $2 C_{15}H_9O_2N + 3 O = C_{30}H_{18}O_6 + N_2 + H_2O$. Der so gebildeten Verb. wird Formel IV eines Äthylenderiv. zugeschrieben. Denn erstens besitzt sie — im Gegensatz zu III, aber in Übereinstimmung mit Anthraflavon [Dianthrachinonyl-(2,2')-äthylen] — starke Affinität zur Pflanzenfaser; zweitens addiert sie Halogen; drittens wird sie schon durch schwache Oxydationsmittel zu 2-Oxyanthrachinon-1-carbonsäure oxydiert.

Die freien [Aminomethyl]-verbb. konnten — wenigstens in Form von Additionsprodd. — durch alkal. Verseifung der Phthalimidomethylverbb. oder der entsprechenden Phthalamidsäuren erhalten werden. So liefert z. B. V ein Additionsprod. von VI mit Phthalsäure, welch letztere weder durch Mineralsäure, noch durch Alkali entfernt werden kann, so daß ein Salz ausgeschlossen ist. Die Phthalsäure kann durch Essigsäure ersetzt werden. — Werden diese Additionsprodd. für sich oder in Lösungsmm. erhitzt, so gehen sie unter Verlust des Mol. Säure in eine dimolekulare Verb. über, welcher Formel VII zugeschrieben wird, d. h. ein H jeder CH_2 -Gruppe wirkt reduzierend auf das benachbarte CO. Diese H-Atome werden an der Luft oder durch gelinde Oxydationsmittel fortoxydiert, u. das oxydierte Prod. besitzt andere Eigg. VII nimmt 4 Benzoyle auf, vermutlich an den OH-Gruppen, nicht an den NH_2 -Gruppen, da das oxydierte Prod. nicht benzoylierbar ist. Durch sd. Nitrobzl. wird VII in IV übergeführt. Wahrscheinlich bildet sich als Zwischenprod. ein Di-[isopyrrolanthron], welches seinen N verliert u. oxydiert wird; ein solches ist wohl auch bei der Oxydation von II zu IV anzunehmen. — Vom *Hystazarin* aus wurde kein Farbstoff, sondern nur ein Zwischenprod. von der wahrscheinlichen Konst. VIII erhalten.



Versuche. (Mit René de Landerset u. Hans Lempen.) 1-[Trichloracetaminomethyl]-2-oxyanthrachinon, $C_{17}H_{10}O_4NCl_3$ (I). Lsg. von 2-Oxyanthrachinon in konz. H_2SO_4 unter Kühlung mit Methyloltrichloracetamid versetzen, nach 2 Tagen auf Eis gießen, Prod. im Soxhlet mit W., dann Bzl. extrahieren. Rückstand der Bzl.-Lsg. liefert grünlichgelbe Krystalle aus Eg., F. 215° (Zers.). Lsg. in H_2SO_4 rotbraun, in Laugen rot. — 1-[Benzaminomethyl]-2-oxyanthrachinon, $C_{22}H_{15}O_4N$. Mit Methylolbenzamid. Gelbe Nadeln aus Eg. oder Pyridin, F. 250° (Zers.). Lsg. in H_2SO_4 braunrot, in Laugen braun. — 1-[Phthalimidomethyl]-2-oxyanthrachinon, $C_{23}H_{13}O_5N$. Mit Methylolphthalimid als in Bzl. l. Teil. Braungelbe Krystalle aus Eg., F. 265° (Zers.). Lsg. in H_2SO_4 braunrot, in Laugen rotbraun. — N-[2-Oxyanthrachinonyl-(1)-methyl]-phthalamidsäure, $C_{23}H_{15}O_6N$ (V). In Bzl. unl. Teil. Grünliche Krystalle aus Eg., welche gegen 190° H_2O verlieren u. dann den F. des vorigen zeigen. Bildet sich in größerer Menge, wenn die Temp. während der Kondensation oder beim Gießen auf Eis steigt. — 4-[Trichloracetaminomethyl]-1-oxyanthrachinon, $C_{17}H_{10}O_4NCl_3$. Aus 1-Oxyanthrachinon wie I. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 197°. Lsg. in H_2SO_4 rötlichgelb, in Laugen hellrot. — 4-[Benzaminomethyl]-1-oxyanthrachinon, $C_{22}H_{15}O_4N$. In Bzl. l. Teil. Bräunlichgelbe Krystalle aus Eg., F. 208° (Zers.). Lsg. in H_2SO_4 orangefarbig, in Laugen rot. — 2,4-Di-[benzaminomethyl]-1-oxyanthrachinon, $C_{30}H_{22}O_5N_2$. In Bzl. unl. Teil. Grünlichgelbe Krystalle aus Eg., F. 276° (Zers.). — 2,4-Di-[phthalimidomethyl]-1-oxy-

anthrachinon, $C_{22}H_{18}O_7N_2$. In Bzl. l. Teil. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 295°. Lsg. in H_2SO_4 gelb, in Laugen rot. — *Bis-N*-[1-oxyanthrachinonyl-(2,4)-methyl]-phthalamid-säure, $C_{32}H_{22}O_8N_2$. In Bzl. unl. Teil. Gelbe Nadeln mit $2H_2O$ aus Eg., F. gegen 178° bei schnellem Erhitzen. — 4-[Trichloracetaminomethyl]-1-oxo-2-methylantrachinon, $C_{18}H_{12}O_4NCl_3$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 239°. Lsg. in H_2SO_4 gelb, in Laugen rötlich-gelb. — 4-[Phthalimidomethyl]-1-oxo-2-methylantrachinon, $C_{24}H_{16}O_5N$, gelbe Nadeln aus Nitroblz. oder Eg.-Cyclohexanol (1:1), F. 285°. Lsg. in H_2SO_4 gelb, in Laugen rötlich. — 1-[Trichloracetaminomethyl]-2-oxo-3-methylantrachinon, $C_{18}H_{12}O_4NCl_3$, braungelbe Nadeln aus Eg., F. 227°. Lsg. in H_2SO_4 orangerot, in Laugen rötlich. — 1-[Phthalimidomethyl]-2-oxo-3-methylantrachinon, $C_{24}H_{16}O_5N$, grünlichgelbe Nadeln aus Eg., F. 244°. Lsg. in H_2SO_4 braun, in Laugen rot. — 1-[Trichloracetaminomethyl]-2-oxyanthrachinon-3-carbonsäure, $C_{18}H_{10}O_6NCl_3$, grünlichgelbe Nadeln aus Eg.-Cyclohexanol, Zers. gegen 260°. Lsg. in H_2SO_4 gelb, in Laugen orangefarbig. — 1-Phthalimidomethyl]-2-oxyanthrachinon-3-carbonsäure, $C_{24}H_{13}O_6N$, grünlichgelbe Krystalle, F. 290°. — 1,4-Di-[trichloracetaminomethyl]-2,3-dioxyanthrachinon, $C_{20}H_{12}O_6N_2Cl_6$. Aus Hystazarin. Grünlichgelbe Krystalle aus Eg.-Cyclohexanol, F. 253°. Lsg. in H_2SO_4 u. Laugen rötlich. — 1,4-Di-[phthalimidomethyl]-2,3-dioxyanthrachinon, $C_{24}H_{16}O_6N_2$, grüne Krystalle, F. 272°. Lsg. in H_2SO_4 braun, in Laugen grünlichblau. — 4(?)-[Phthalimidomethyl]-1,5-dioxyanthrachinon, $C_{23}H_{13}O_6N$. Aus Anthrarufin. Gelbliche Tafeln, Zers. bei 230°. — 2,4,6,8-Tetra-[trichloracetaminomethyl]-1,5-dioxyanthrachinon, $C_{28}H_{16}O_8N_4Cl_{12}$, gelbe Krystalle, Zers. gegen 275°. — 2,4,5(?)-Tri-[benzaminomethyl]-1,8-dioxyanthrachinon, $C_{35}H_{26}O_8N_3$. Aus Chryszin. Dunkelbraune Krystalle, Zers. gegen 250°. — 2,4,5,7-Tetra-[phthalimidomethyl]-1,8-dioxyanthrachinon, $C_{50}H_{28}O_{12}N_4$, gelbe Krystalle. — 2,4,5,7-Tetra-[trichloracetaminomethyl]-1,8-dioxyanthrachinon, $C_{28}H_{16}O_8N_4Cl_{12}$, orangegelbe Krystalle, Zers. bei 260°.

2-Oxy-1,9(N)-isopyrrolanthron, $C_{15}H_9O_2N$ (II). I mit 10%/ig. NaOH 4 Stdn. kochen, mit HCl fällen, bräunlichen Nd. absaugen (alles in H-Atmosphäre), noch feucht im Soxhlet mit A. extrahieren, Rückstand im Vakuum trocknen. Kein scharfer F. Lsg. in H_2SO_4 u. Laugen rot, Hydrosulfitküpe braunrot. Sehr unbeständig. — Benzoylderiv., $C_{22}H_{13}O_3N$. Darst. in Pyridin unter Kühlung. Krystallisiert aus Nitroblz. unter teilweiser Zers. Kein F. Lsg. in H_2SO_4 violettrot, in Nitroblz. grün. Wird durch h. Eg. oder Pyridin zers. — Erhitzt man I mit NaOH nur einige Min. auf ca. 70°, so enthält das Prod. reichlich VI u. löst sich in CH_3OH , A. oder Aceton mit starker Fluorescenz. — *Symm.* [2,2'-Dioxydianthrachinonyl-(1,1')]-glykol, $C_{30}H_{18}O_8$ (III). Aus II in sd. Eg. unter Luftabschluß (8 Stdn.). Swl. in sd. Nitroblz. (grün), sonst unl. Lsg. in H_2SO_4 hellviolett, in Laugen blau, Hydrosulfitküpe violett. — Tetrabenzoylderiv., $C_{58}H_{34}O_{12}$. Aus Nitroblz. (Lsg. violettrot) krystallisierbar. Sehr hygroskop., nimmt an der Luft $12H_2O$ auf. H_2SO_4 -Lsg. dunkelgrün. — *Symm.* [2,2'-Dioxydianthrachinonyl-(1,1')]-äthylen, $C_{30}H_{18}O_8$ (IV). Aus I oder II: 1. Mit 10%/ig. NaOH im O-Strom 4 Stdn. kochen, Nd. mit HCl kochen, mit sd. Eg. ausziehen. Alkal. Mutterlauge enthält 2-Oxyanthrachinon-1-carbonsäure. 2. Mit 10%/ig. NaOH auf ca. 80° erhitzen, mit HCl ansäuern, nach Erkalten $NaNO_2$ zugeben, erhitzen, Nd. mit sd. W., A., Eg. ausziehen. Kann aus Nitroblz., aber unter starkem Verlust, umkrystallisiert werden (rote Lsg.). Krystallin., blau, bronzglänzend, meist unl., noch nicht bei 400° schm. H_2SO_4 -Lsg. tiefblau, mit Cu grün. Lsg. in wss. Laugen blau, wl. Salze, mit H_2O_2 braun. Lsg. in sd. alkoh. Lauge grün. Hydrosulfitküpe grün, Färbung auf Baumwolle grün, an der Luft blau, schließlich braun, schneller durch Oxydationsmittel. Durch Phenylhydrazin wird IV schon in der Kälte reduziert. — Dibenzoylderiv., $C_{44}H_{24}O_8$. Nimmt an der Luft $3H_2O$ auf. — 2-Oxyanthrachinon-1-carbonsäure, $C_{15}H_8O_4$. Darst. wie unter IV (1. Verf.), aber Kochen 1 Tag fortsetzen, mit Säure fällen. Rötlichgelbe Krystalle aus 30%/ig. Essigsäure, F. 237° unter CO_2 -Entw. Alkal. Lsgg. rotgelb, mit Hydrosulfit braun. — 1-[Aminomethyl]-2-oxyanthrachinon (VI). V in sehr wenig h. 10%/ig. NaOH lösen, abkühlen, rote Krystalle absaugen, feucht in viel CH_3OH mit etwas HCl kochen. Man erhält das Phthalsäureadditionsprod., $C_{22}H_{17}O_6N$, gelb, krystallin. Daraus durch Erhitzen mit Eg., Gießen der braunen Lsg. in W. u. Schütteln mit Chf. das rote Essigsäureadditionsprod., $C_{17}H_{15}O_6N$. Konst.-Beweis: Ersteres Additionsprod. gibt mit C_6H_5COCl in Pyridin 1-[Benzaminomethyl]-2-benzoyloxyanthrachinon, $C_{29}H_{19}O_6N$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 196°, welches auch durch Benzoylierung des obigen 1-[Benzaminomethyl]-2-oxyanthrachinons erhalten werden kann. — *Symm.* [2,2'-Dioxydianthrachinonyl-(1,1')]-äthylendiamin (reduziert), $C_{30}H_{22}O_6N_2$ (VII). Aus obigem Phthalsäureadditionsprod. in 90%/ig. Essigsäure (Rohr, 170°,

4 Stdn.). Krystallin., blau, bronzeglänzend. H_2SO_4 -Lsg. dunkelgrün, mit Nitrosylsulfat blau. Lsg. in Laugen u. Pyridin blau. Hydrosulfitküpe grün. Lsg. in sd. Nitrobrzl. zuerst grün, dann rot infolge Bldg. von IV. Läßt man VII einige Wochen an der Luft liegen, so löst es sich in H_2SO_4 blau, in Laugen u. Pyridin blau oder bräunlich, nicht in sd. Nitrobrzl. Das oxydierte Prod. wird durch Phenylhydrazin wieder zu VII reduziert. — *Tetrabenzoxylderiv.*, $C_{66}H_{30}O_{16}N_2$. Lsg. in Nitrobrzl. violett, daraus krystallisierbar, in H_2SO_4 blau. Gab in sd. Nitrobrzl. das Mol.-Gew. 895.

Darst. der folgenden Verbb. den obigen analog. — *1-Oxy-2-methyl-4,10(N)-isopyrrolanthron*, $C_{16}H_{11}O_2N$. Stabiler als II. Krystallisiert aus Nitrobrzl. (grüne Lsg.). Lsg. in H_2SO_4 braun, in Laugen blau, in alkal. Hydrosulfit rot. — *Symm. [1,1'-Dioxy-2,2'-dimethyldianthrachinonyl-(4,4')] -äthylen*, $C_{32}H_{20}O_6$, bronzeglänzende Nadeln aus Nitrobrzl. (rotbraune Lsg.). H_2SO_4 -Lsg. blau. Mit NaOH blaues, mit Hydrosulfit grünes Na-Salz. — *1-Oxy-2-methyl-4-[aminomethyl]-anthrachinon*. Aus der Phthalimidomethylverb. als *Phthalsäureadditionsprod.*, $C_{24}H_{15}O_7N$, Krystalle aus CH_3OH . Lsg. in H_2SO_4 gelblichbraun, in Laugen rot, in alkal. Hydrosulfit braun. — *Symm. [1,1'-Dioxy-2,2'-dimethyldianthrachinonyl-(4,4')] -äthylendiamin (reduziert)*, $C_{32}H_{28}O_6N_2$, blaues, bronzeglänzendes Prod. H_2SO_4 -Lsg. grün, nach mehrwöchigem Liegen an der Luft blau. — Durch alkal. Verseifung im H-Strom von 1-(Trichloracetaminomethyl)-2-oxyanthrachinon-3-carbonsäure entsteht ein braunrotes Prod., welches sich in Soda mit starker Fluorescenz löst u. entweder die [Aminomethyl]-verb. oder das Isopyrrolanthron ist. Es verliert leicht N, besonders in sd. Eg., unter Übergang in das *Anhydrid des symm. [2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxyldianthrachinonyl-(1,1')] -glykols*, $C_{32}H_{16}O_{11}$, schwärzliches, unl. Pulver. Lsg. in H_2SO_4 schmutzigbraun, in Laugen violettblau. Hydrosulfitküpe violett, nicht färbend. — *Symm. [2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxyldianthrachinonyl-(1,1')] -äthylen*, $C_{32}H_{16}O_{10}$. Analog IV nach dem 2. Verf. Reinigung über das in verd. Soda unl. Na-Salz. Schwärzliches, unl. Pulver mit 2 H_2O . Lsg. in H_2SO_4 blau, in Laugen violettblau. Hydrosulfitküpe grün, färbt Baumwolle schwach blau. — *2-Oxyanthrachinon-1,3-dicarbonsäure*, $C_{16}H_8O_7$. Nebenprod. des vorigen, aus diesem mit alkal. $KMnO_4$ oder H_2O_2 . Gelbes Pulver aus verd. HCl, Zers. gegen 250° . Lsg. in H_2SO_4 gelb, in Alkalien rot. — *Dihydrochlorid des symm. [2,3,2',3'-Tetraoxy-4,4'-di-(aminomethyl)-dianthrachinonyl-(1,1')] - α -oxy- β -aminoäthans*, $C_{32}H_{27}O_8N_2Cl_2$ (VIII). Aus 1,4-Di-[trichloracetaminomethyl]-2,3-dioxyanthrachinon mit 10%/ig. NaOH (60°, 3 Min.) mit konz. HCl übersättigen, Nd. in sd. W. lösen, mit HCl-Gas sättigen. Schwärzliches Prod. H_2SO_4 -Lsg. violett. Laugen liefern dunkelblaue Salze der Base. Hydrosulfitküpe violett. (Helv. chim. Acta 11. 1098—1125. 1/12. 1928. Freiburg [Schweiz], Univ.)

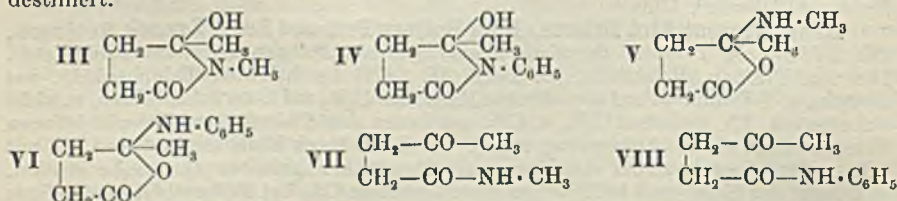
LINDENBAUM.

Henry Vincent Aird Briscoe, John Buttery Peel und Percy Lucock Robinson, *Die Bildung von Thiophen durch die Einwirkung von Acetylen auf Schwefelkohlenstoff.* Die von PEEL u. ROBINSON (C. 1928. II. 1777) beschriebene Thiophenbildg. aus Acetylen u. S-Dampf ist auf eine direkte Einw. des C_2H_2 auf S zurückzuführen, u. nicht auf eine sek. Rk. zwischen C_2H_2 u. CS_2 , aus denen sich Thiophen erst bei viel höheren Temp. bildet als bei Anwendung von S. Wird ein durch Einleiten in die sd. Fl. mit CS_2 gesätt. Acetylenstrom durch ein mit Tonstücken gefülltes Quarzrohr geleitet, so besteht das Kondensat bei 200° aus unverändertem CS_2 , bei 350° enthält es eine Spur Thiophen, dessen Menge mit steigender Temp. zunimmt, bis es bei 700° ca. 10 Vol.-% Thiophen u. 10 Vol.-% KW-stoffe enthält. Thiophen läßt sich auf diese Weise bequem u. billig herstellen. Bauxit oder CuS als Rohrfüllung gab keine höhere Ausbeute. Bei höheren Temp. verstopft sich das Rohr rasch mit Ruß. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2857—58. Nov. Newcastle upon Tyne. Univ. of Durham.) OSTERTAG.

R. Lukeš, *Studien über die Pyrrolone.* Vf. will durch seine Verss. Methoden zur Herst. von Pyrroliderivv. aus N-substituiertem Succinimid ausarbeiten. Als Ausgangsmaterial diene N-Methylsuccinimid (I) u. N-Phenylsuccinimid (II). Die Darst. von I erfolgte nach MESUTKIN (vgl. LIEBIGS Ann. 182. 92). II wird durch Dest. äquivalenter Mengen von Anilin u. Bernsteinsäure dargestellt. Trotz zweier gleicher Carbonylgruppen reagieren I u. II nur mit 1 Mol. GRIGNARD-Reagens, das im Überschuß vorhanden sein muß, unter Bldg. von III u. IV bzw. deren Homologen. Die Addition mit 2 Mol Grignard gelang nur einmal in sehr geringem Maße. Die Spaltung von III u. IV mit Mineralsäuren gibt Lävulinsäure u. CH_3NH_2 bzw. Anilin. Daraus schließt Vf., daß III u. IV mit den entsprechenden Aminprod. der Lävulinsäure oder des betreffenden Lactons isomer sein müßten. Deshalb stellte Vf. nach WOLFF (vgl. LIEBIGS Ann. 229. 260) aus dem Angelicalacton dessen CH_3NH_2 -Verb. (V) u. dessen Anilin-

Verb. (VI) dar. V war ölig; VI war krystallin; IV u. VI haben gleiche Zus. u. fast denselben F.; sie unterscheiden sich jedoch im Aussehen u. in der Löslichkeit. Dies veranlaßt Vf. zu folgender Formelbetrachtung: Während für III u. IV die betreffenden Formeln als sicher anzunehmen sind, so kommen für V u. VI auch die Formeln VII u. VIII in Betracht. Sowohl III, IV u. deren Homologen, wie auch V u. VI (bzw. VII u. VIII) gehen bei Dest. unter vermindertem Druck unter H_2O -Abspaltung in die entsprechenden Pyrrolone über. Durch Erwärmung mit verd. Säuren tritt bei allen Deriv. vollständige Hydrolyse ein. Sie spalten sich hierbei in die entsprechenden Amine u. γ -Ketonsäuren. — Bei der Darst. der Ester der Pyrrolonecarbonsäuren bilden sich Zwischenprodd., die zu fassen nicht gelungen ist. Die Esterderiv. sind im Gegensatz zu den Alkylpyrrolonen vollkommen beständig u. im W. prakt. unl. Die Hydrolyse der Ester z. B. des 5-Methylpyrrolon-(2)-4-carbonsäureesters hätte, analog den Alkylpyrrolonen, neben A. u. CH_3NH_2 zu einer β -Ketonadipinsäure führen müssen; jedoch treten als Spaltprodd. teils Lävulinsäure + CO_2 , teils Bernsteinsäure + CH_3COOH auf.

Die allgemeine Arbeitsweise. Die Grignardsynthese. Auf 1 Mol. von I kommen ungefähr 11 Bzl. u. 1—2 Moll. Grignard. Nach Ablauf der Rk. 1—2 Tage stehen lassen. Den Nd. mit bis auf -20° gekühlter 20%ig. H_2SO_4 lösen. Die Benzolätherschicht wird vom W. getrennt, die org. Lösungsmm. abgedampft u. dann durch W.-Dampf-Dest. das Pyrrol übergejagt (bis in der Vorlage eine deutliche Pyrrolrk. gemacht werden kann). Das Pyrrolon bleibt in der wss. Lsg. des Destillierkolbens. Diese wss. Pyrrolonlsg. wird mit der zuerst getrennten W.-Schicht vereinigt, nachdem man zuvor diese W.-Schicht mit K_2CO_3 -Lsg. versetzt u. das $MgCO_3$ abfiltriert hat. Zu den beiden vereinigten W.-Lsgg. wird bis zur Löslichkeitsgrenze nochmals K_2CO_3 hinzugefügt. Die Lsg. wird dann mit A. ausgeschüttelt, der A.-Auszug über geglühtem K_2CO_3 getrocknet u. der A. abdest., zum Schluß unter vermindertem Druck. Zu dem Rest der A.-Lsg. wird die dem A. gleiche Menge Ä. hinzugefügt. Es scheiden sich dann entweder gleich oder nach weiterer Vakuumdest. Krystalle aus. Aus der Mutterlange wird mit konz. $Ba(OH)_2$ -Lsg. Bernsteinsäure erhalten. — Die Hydrolyse kann entweder durch Erwärmung mit H_2SO_4 oder mit $Ba(OH)_2$ -Lsg. durchgeführt werden. Bei der H_2SO_4 -Hydrolyse wird mit 5—10%ig. H_2SO_4 1—2 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt; dann wird konz. $Ba(OH)_2$ -Lsg. hinzugefügt, das abgespaltene CH_3NH_2 abdest., das $BaSO_4$ abfiltriert u. der Rest von $Ba(OH)_2$ mit CO_2 -Strom entfernt. Es resultiert das Ba-Salz der γ -Ketonsäure. Aus dem Ba-Salz wird das Ba durch H_2SO_4 oder $C_2H_2O_4$ entfernt, die freie Säure in Bzl. aufgenommen u. destilliert.



Versuche. 1,5-Dimethylpyrrolon-(2), C_6H_9ON (IX). Nach der allgemeinen Darst.-Weise aus I u. CH_3MgBr u. Dest. des entstandenen Hydrats, hygrokop. Krystalle aus Ä. F. $62-63^\circ$, $Kp_{12} 72^\circ$. Das Hydrat, $C_6H_{11}O_2N$, Krystalle aus Bzl. mit Ä. niedergeschlagen, F. 70° ; Hydrolyse mit H_2SO_4 ergibt Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$, F. 33° . — Oxim, $C_6H_9O_3N$, F. 96° . — Isomere Verb. von IX aus Lävulinsäure mit CH_3NH_2 durch Dest., Krystalle, F. 62° . — Verb. V aus α -Angelicalacton u. CH_3NH_2 . Krystalle aus Ä. F. 71° ; durch Dehydratisierung wird ein öliges Prod. erhalten. — N-Phenylmethylpyrrolon, $C_{11}H_{13}O_2N$. Nach der allgemeinen Darst.-Weise aus II u. CH_3MgBr . Das Hydrat: Krystalle aus Bzl. 101° . Die Hydrolyse ergab Lävulinsäure u. Anilin. — Verb. VI, aus Anilin u. Angelicalacton im molekularen Verhältnis $1/2$ Stde. auf dem W.-Bad erwärmt. Krystalle aus Bzl. F. $101-102^\circ$. — 1-Methyl-5-äthylpyrrolon-(2), $C_7H_{11}ON$. Nach der allgemeinen Darst.-Weise. Krystalle, F. $33-34^\circ$, $Kp_{22} 117^\circ$. Die Hydrolyse ergibt CH_3NH_2 u. Homolävulinsäure, $C_6H_{10}O_3$, F. 40° . — Oxim, $C_8H_{11}O_3N$, aus W. Krystalle, F. 76° . — 1-Methyl-5-propylpyrrolon-(2), $C_9H_{13}ON$. In W. unl., ölig auch bei -80° . Durch Hydrolyse erhält man CH_3NH_2 u. β -n-Butyrylpropionsäure, $C_7H_{12}O_3$, F. $45-46^\circ$. — 1-Methyl-5-n-butylpyrrolon-(2), $Kp_{23} 148^\circ$,

ölig, in W. unl. Die Hydrolyse ergibt CH_3NH_2 u. β -n-Valerylpropionsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, aus Lg., F. 53°. — *N*-Methylpyrrolonessigsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Aus *N*-Methylsuccinimid, Zn + Bromessigsäureäthylester, mit oder ohne Bzl. Krystalle aus Bzl., F. 121—123°. — Die Hydrolyse ergibt: CH_3NH_2 , A., wenig Bernsteinsäure, CH_3COOH u. Lävulinensäure. (Bull. International de l'Académie des Sciences de Bohême 35. 1926. 20 Seiten Sep.) GÜNTHER.

R. Lukeš und V. Prelog, *Über die Einwirkung eines aromatischen Grignardreagens auf Methylsuccinimid*. — Die Synthese des 1-Methyl-2,5-diphenylpyrrols. Zwecks Darst. von Pyrrolderiv. haben Vff. Phenylmagnesiumbromid (I) auf *N*-Methylsuccinimid (II) einwirken lassen. Aus dem Rk.-Prod. konnten Vff. 2 Prodd. sicher feststellen: das 1-Methyl-2-phenyl-2-oxy-5-oxotetrahydropyrrol (III) u. das α,α' -Diphenyl-*N*-methylpyrrol (1-Methyl-2,5-diphenylpyrrol) (IV).

Versuche. 1-Methyl-2-phenyl-2-oxy-5-oxotetrahydropyrrol, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ (III). Durch tropfenweises Zugeben von I u. II zu trockenem Bzl. unter Kühlen. Man erhält 3 Schichten: die bzl.-äth., die wss. Schicht u. harzige Rückstände. Aus der bzl.-äth. Schicht hat man die organ. Lösungsm. abgedampft, den Rest dann mit W.-Dampf dest. In der Vorlage erschien Diphenyl, aus A., F. 69°. Im Rückstand des Destillierkolbens blieb ein harziges Prod., das man mit dem ersten harzigen Prod. vereinigte. Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in A. u. Ä. konnte man aus dem Harz folgende Prodd. feststellen: 1. grüne, glänzende Schuppen, unl. in Ä., F. 224—227°; 2. Verb. IV.; 3. gelbliche Nadeln, F. 139—141°, die sich aber vom vorherigen Prod. nicht trennen ließen; 4. harziger Rückstand, nicht krystallisierbar, lieferte nach Hydrolyse mit 20%_{ig} H_2SO_4 neben CH_3NH_2 etwas Benzoylpropionsäure. — Die wss. Schicht ergab das Hauptprod. Aus Bzl. weiße Krystalle, F. 140—141°, ll. in CHCl_3 , A., Essigester, weniger ll. in W., Bzl., swl. in Ä. u. PaC. Ausbeute 36%. III spaltet sich durch verd. Mineralsäuren quantitativ in β -Benzoylpropionsäure u. CH_3NH_2 u. gibt bei Dest. (Kp.₁₂ 59°) unter H_2O -Abspaltung 1-Methyl-5-phenylpyrrolon-(2), $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$. Hygroskop. Krystalle aus Bzl. + Ä., F. 134°. Geht beim Stehen an der Luft unter H_2O -Aufnahme in III über. III gibt mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. ein öliges Prod., woraus durch Einw. von Benzaldehyd I regeneriert wird. Bei einem zweiten Vers. dieser Art bekam man neben dem öligen Prod. Krystalle in Ä. unl., F. 186°. — 1-Methyl-2,5-diphenylpyrrol, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}$ (IV). Darst. wie bei I in Bzl.-Lsg. Das Rk.-Gemisch wurde 27 Tage lang umgerührt. Es bilden sich 3 Schichten: eine wss., eine bzl.-äth. u. ein harziger Rückstand. Die wss. Schicht wurde nicht berücksichtigt. Das harzige Prod. wurde mehrmals mit A. ausgezogen u. der A.-Auszug mit der bzl.-äth. Schicht vereinigt, dann mit W.-Dampf destilliert. Es gingen Überreste von Brombenzol u. Diphenyl über. Im Dest.-Kolben blieb ein harziges Prod. u. eine wss. Lsg., aus der geringe Mengen von III gewonnen werden konnten. Das Harz wurde mit A. ausgezogen. Aus Eg. durch Sublimation u. aus Bzl. graue, schuppenförmige Krystalle, F. 204°. Ausbeute 5%. In der Kälte ist IV swl. in allen organ. Lösungsm., in der Wärme leichter. Beim Schmelzen erscheint IV in schöner Triboluminescenz u. seine essigsäuren u. Essigesterlsgg. fluorescieren veilchenblau. (Bull. International de l'Académie des Sciences de Bohême 36. 1927. 11 Seiten Sep.) GÜNTHER.

F. Kehrman und Friedrich Zweifel, *Untersuchungen über Carbazolderivate*. I. Vff. haben aus Nitroderiv. des Carbazols durch Red., Acetylierung u. Nitrierung neue Carbazolderiv. dargestellt. — 3-Amino- u. 3-Acetaminocarbazol (aus 3-Nitrocarbazol) lassen sich nicht glatt nitrieren, wohl aber das durch weitere Acetylierung erhältliche Gemisch von Di- u. Triacetylderiv., wie schon RUFF u. STEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 1684.) gefunden haben. Es entstehen 2 Nitroderiv., welche nach teilweiser Entacetylierung trennbar sind. Da beide Nitroaminocarbazole durch Red. in *o*-Diamine übergehen, so müssen sich die NO_2 -Gruppen in 2 u. 4 befinden. Über die Verteilung der Formeln auf die beiden Verb.-Reihen läßt sich noch nichts sagen. Vorläufig werden sie mit α u. β bezeichnet.

Versuche. 3-Nitrocarbazol. Aus dem *N*-Nitrosoderiv. mit alkoh. KOH (vgl. LINDEMANN, C. 1924. I. 2130). Aus Eg., F. 214°. Aus den Mutterlängen wurden 2 Isomere von FF. 164 u. 184° isoliert. — 3-Acetaminocarbazol. Voriges in A. mit SnCl_2 u. konz. HCl reduzieren, nach Einengen u. Stehen ausgefallenes Doppelsalz trocknen, mit gleichem Gewicht Na-Acetat verreiben, mit Acetanhydrid bei Raumtemp. $\frac{1}{2}$ Stde. reagieren lassen, mit W. erwärmen, Nd. mit h. A. ausziehen. Nadeln oder Blättchen, F. 217°. — Gemisch von Di- u. Triacetyl-3-aminocarbazol. Lsg. von 11 g des vorigen in 5 Teilen Acetanhydrid mit 7 g ZnCl_2 bis zur Lsg. erwärmen, in W. gießen, getrocknetes

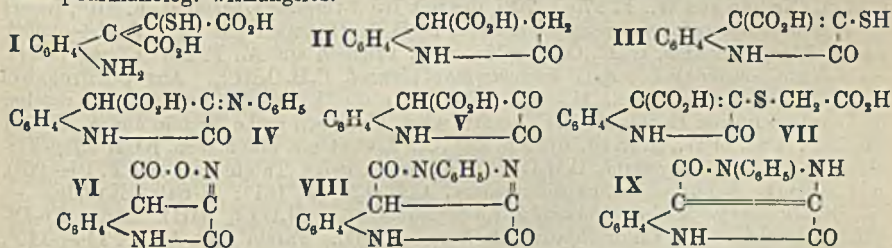
Prod. mit Bzl. im Soxhlet extrahieren. Gelblich, krystallin. — α - u. β -Nitrodiacetyl-3-aminocarbazol. 12 g des vorigen in Eg. mit 5 ccm konz. HNO_3 versetzen. Zuerst fällt fast reine α -Verb. aus, grünlichgelbe spießige Krystalle aus Eg., F. 226°. Mutterlauge liefert langsam hellgelbe Nadeln, Gemisch von α - u. β -Verb. — α -Nitro-3-acetaminocarbazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Vorige α -Verb. in A. mit konz. NaOH erwärmen, bis sich die rote Farbe der Lsg. nicht mehr vertieft, mit W. allmählich fällen, event. vorher teilweise neutralisieren. Hellrote Nadeln aus A., F. 274°. — α -Nitro-3-aminocarbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Voriges mit alkoh. H_2SO_4 1:1 erhitzen, dabei den A. verjagen u. durch W. ersetzen, wobei gelbbraunes Sulfat ausfällt, schließlich mit viel W. verd., mit NH_4OH fällen. Dunkelviolette Nadeln aus A., F. 233°. Lsg. in A. u. Eg. violettrot, in Ä. rot, in Bzl. gelblichrot. Salze mit starken Säuren hellgelb. — α -o-Diaminocarbazol. Voriges mit SnCl_2 , etwas Sn u. HCl erwärmen, Doppelsalz (Nädelchen) alkalisieren, ausäthern. Krystalle aus A., Zers. beim Erhitzen, sehr oxydabel. Mit FeCl_3 brauner Nd. — *Chinoxalinderiv.*, $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Voriges Doppelsalz mit H_2S entzinnen, einengen, mit Benzil u. so viel A. erhitzen, daß alles gel. wird, worauf bald das *Hydrochlorid* in orangefarbenen Nadeln ausfällt. Reinigung desselben durch Lösen in A., Zerlegen mit NH_4OH u. Fällen mit HCl . Daraus die Base durch Lösen in A., Zusatz von NH_4OH u. W. Citronengelbe Nädelchen, F. 273°. H_2SO_4 -Lsg. violett, mit W. rot, dann gelb. — β -Nitro-3-acetaminocarbazol. Obiges Gemisch der beiden Nitrodiacetyl-deriv. mit alkoh. NaOH verreiben, roten Krystallbrei des α -Nitro-3-acetaminocarbazols absaugen, Filtrat mit W. fällen. Rotbraune Nadeln aus A., F. 198°, leichter l. als das Isomere. — β -Nitro-3-aminocarbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Aus vorigem wie oben. Dunkelrotbraune Nadeln aus A., F. 177°. Lsg. in A. gelblichrot, in Bzl. orangegelb. — β -o-Diaminocarbazol gleicht dem Isomeren. — *Chinoxalinderiv.*, $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Wie oben, jedoch gefällt als *Perchlorat*, orangefarbene Nadeln. Die Base bildet hellgelbe Nadeln aus A., F. 261°. H_2SO_4 -Lsg. grünblau, aber bald violett infolge Bldg. einer Sulfonsäure. (Helv. chim. Acta 11. 1213—19. 1/12. 1928. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

P. Pfeiffer und R. Seydel, Arzneimittelkombinationen als Beispiele organischer Molekülverbindungen. Die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten von PFEIFFER u. Mitarbeitern werden kurz zusammengefaßt. Neue Verss. gehen aus von der Additionsverb. aus „*Orthoform neu*“ (3-Amino-4-oxybenzoesäuremethylester, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ [I]) u. Antipyrin (EINHORN u. RUPPERT, LIEBIGS Ann. 325 [1902]. 305); die Konst. der Komponenten wurde systemat. variiert. Aus I u. Antipyrin entsteht glatt die Verb. aus 1 I u. 1 Antipyrin (F. 92°). Geht man vom Antipyrin zum Dimethylaminoantipyrin (*Pyramidon*) bzw. *Acetylaminoantipyrin* über, so wird die Restaffinität des Carbonyl-O so geschwächt, daß keine stabilen Mol.-Verbb. mehr entstehen. Daß die Verb. aus 1 I + 1 *Pyramidon* von EINHORN u. RUPPERT (F. 68°) nicht erhalten wurde, ist wohl auf Besonderheiten der Vers.-Bedingungen zurückzuführen. Entfernt man andererseits in I NH_2 u. $\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$, geht also zum *Phenol* über, so bleibt die Restaffinität erhalten, es entsteht die Verb. 1 Antipyrin + 1 *Phenol* (vgl. KREMANN u. HAAS, C. 1919. III. 919). Nimmt man aber nur $\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ oder NH_2 heraus (o-Aminophenol u. p-Oxybenzoesäureester), so geht die Additionsfähigkeit verloren. *Pyramidon* ist gegen diese Abbauprodukt. ebenfalls indifferent. Das dem Antipyrin in der Additionsfähigkeit ähnliche *Sarkosinanhydrid* addiert sich nicht nur an I, sondern auch an dessen Grundkörper p-Oxybenzoesäuremethylester, o-Aminophenol u. selbst m-Aminobenzenoesäuremethylester. — *Orthoform neu* (I). Nadeln (aus wss. A.). F. 142°. l. in konz. HNO_3 . tiefrot. Die Auftauschmelzkurve des Systems mit *Antipyrin* hat ein Maximum bei 50 Mol.-% I (Mol.-Verb., Krystalle aus Essigester, F. 92°); mit *Pyramidon* u. *Acetylaminoantipyrin* entstehen typ. Konglomeratsysteme. — o-Aminophenol. Blättchen, F. 174° unter Braunfärbung (auch Vakuumsublimation). Mit Antipyrin u. *Pyramidon* entsteht keine Mol.-Verb., ebensowenig aus p-Oxybenzoesäuremethylester (Krystalle aus A., F. 127°) u. Antipyrin oder *Pyramidon* oder aus diesen letzteren u. m- oder p-Aminobenzenoesäureester (m-Ester, Blättchen, F. 52°; p-Ester, Blättchen aus wss. Methanol, F. 112°). — *Sarkosinanhydrid* gibt mit I die Verb. 1:1 = $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 146°, mit p-Oxybenzoesäuremethylester die Verb. 1:2 = $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadeln, F. 99°, mit o-Aminophenol die Verb. 1:1 = $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln, F. 101°, mit m-Aminobenzenoesäuremethylester die Verb. 1:2 = $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_4$, Kryställchen, F. 62—64°, die sowohl durch Krystallisation aus A. als durch die Auftauschmelzkurven nachgewiesen wurden. — Das Diagramm des Systems *Antipyrin-Luminal* wurde erneut aufgenommen; eine Mol.-Verb. ließ sich nicht nachweisen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 137. 107—25. Okt. 1928. Bonn, Univ.)

OSTERTAG.

Ch. Gränacher und **Ch. Kouniniotis**, *Zur Kenntnis der β -Sulphydryl- α -chinolon- γ -carbonsäure und einiger Chinolonderivate*. AESCHLIMANN (C. 1927. I. 606) hat bewiesen, daß die von GRÄNACHER u. MAHAL (C. 1923. III. 58) als „Oxindol- β -essigsäure“ beschriebene Säure das Chinolonderiv. II ist. Vff. haben daher die Spaltung des β -Rhodanaloxindols nochmals untersucht. Nimmt man an, daß hierbei auch der Oxindolring aufgespalten wird, so kann das Zwischenprod. I ein Indolinon- oder Chinolonderiv. liefern, je nachdem welches CO_2H für den Ringschluß verwendet wird. Aus dem früher nur amorph erhaltenen u. als „Oxindol- β -sulphydrylsäure“ beschriebenen Spaltprod. konnte jetzt der größte Teil in Form von Krystallen isoliert werden, welche bei der Red. II liefern u. daher die Konst. III eines *Chinolonderiv.* besitzen müssen. Die Spaltung des β -Rhodanaloxindols ist also mit Ringerweiterung verbunden. Ebenso erhält man aus β -Rhodanal-N-methyloxindol das *N-Methylderiv.* von III. — Die übrigen früher beschriebenen Verbb. sind jetzt wie folgt zu formulieren: „Oxindol- α -anilinoessigsäure“ als β -Anilo- α -chinolon- γ -carbonsäure (IV); „Oxindolglyoxylsäure“ als β -Oxy- α -chinolon- γ -carbonsäure, für welche mehrere tautomere Formeln (z. B. V) in Betracht kommen; „Indisoxazol- γ -carbonsäure“ als inneres Anhydrid der β -Oximino- α -chinolon- γ -carbonsäure (VI). Die „Oxindol-3-essigsäure“ des D. R. P. 431 510 (C. 1926. II. 1462) ist II. — Zur Charakterisierung von III ist das *S-Benzylderiv.* besonders gut geeignet. Auch das *Thioglykolsäurederiv.* VII ist leicht erhältlich, konnte jedoch nicht zu einem Thiophenderiv. cyclisiert werden. Auch die *N-Methylverb.* ergab kein besseres Resultat. — Mit Phenylhydrazin kondensiert sich III zu VIII bzw. IX, in welches nacheinander 1 u. 2 Alkyle eingeführt werden können, das erste ohne, das zweite mit Alkali. Beide sind an N gebunden. Das erste tritt wahrscheinlich in den Pyrazolonkern, weil die Monoalkylderiv. in Soda unl. sind gleich dem Carbostyryl, welches auch nur in Ggw. von Alkali alkylierbar ist. Diese Verbb. sind pharmakolog. wirkungslos.



Versuche. β -Sulphydryl- α -chinolon- γ -carbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$ (III). β -Rhodanaloxindol in 10%ig. NaOH $\frac{1}{2}$ Stde. kochen, mit W. stark verd., unter Turbinieren mit HCl fällen. Hellorangefarbene Nadeln aus viel Toluol, F. 165—167° (Zers.). Wird durch konz. NH_4OH (Rohr, 110°) nicht verändert. — *N-Methylderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NS}$. Aus β -Rhodanal-N-methyloxindol. Kugelige Aggregate aus Toluol oder Bzl., F. 146 bis 150° (Zers.). — *S-Benzylderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NS}$. Durch Schütteln in alkoh. NaOH mit Benzylchlorid. Das Na-Salz fällt in gelben Blättchen aus u. wird mit verd. HCl verrieben. Goldgelbe Blättchen aus verd. A., F. 230°. — *2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-4-carbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$ (II). Durch Red. von III nach CLEMMENSEN. Nadeln aus W., F. 218—219°. — α -Chinolon- γ -carboxyl- β -thioglykolsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$ (VII). Lsg. von III in verd. NaOH mit wss. Lsg. von Na-Chloracetat 20 Min. auf 70° erwärmen, mit W. verd., bei 0° mit HCl fällen. Citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 218—221° (Zers.). — *N-Methylderiv.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Ebenso aus dem *N-Methylderiv.* von III. Gelbe Blättchen aus W., F. 210°. — *1-Phenyl-3,4-chinopyrazolon-(5)*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (VIII u. IX). III in wenig A. mit Phenylhydrazin $\frac{3}{4}$ Stdn. auf W.-Bad erhitzen, Nd. in sd. H_2SO_4 (1:1) lösen, rasch von ungel. Prod. filtrieren, mit W. fällen. Bildet Mol.-Verb. mit Alkoholen. Krystalle aus Amylalkohol, erst im Vakuum bei 150° verwirrend. Honiggelbe Stäbchen aus CH_3OH , welche den CH_3OH schon an der Luft abgeben, beim Erhitzen Zers., l. in sd. Soda. — *2-Methylderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Mit CH_3J in CH_3OH (Rohr, 130°, 15 Stdn.). Honiggelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 266°, unl. in sd. Soda, l. in sd. NaOH. — *2-Methyl-N-äthylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Voriges in A. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. NaOH 6 Stdn. kochen, ansäuern, einengen. Gelbliche Nadeln aus A., F. 212°. Gibt bei dem ZEISEL-Verf. kein Alkyl ab. — *2-Äthylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in A. wie oben. Gelbliche Blättchen aus A., F. 256—258°. — *2,N-Diäthylderiv.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus

vorigem wie oben. Stäbchen aus Eg. + W., F. 173—174°. (Helv. chim. Acta 11. 1241—52. 1/12. 1928. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

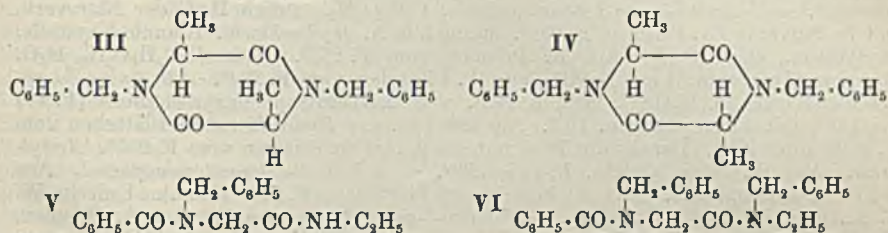
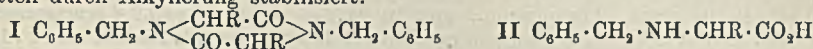
Frederick Daniel Chattaway und **Fernando Calvet**, *Die Kondensation von Chloral mit Anissäure, p-Nitroanisol und 2,6-Dichlorhydrochinon*. (Vgl. C. 1928. 1. 2617.) Phenoläther reagieren im Gegensatz zu den Phenolen nur mit 1 Mol. Chloral unter Eintritt einer Trichloroxyäthylgruppe $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})$ in den Kern. So reagiert *Anissäure* unter Bldg. von *4-Methoxy-3-[\beta,\beta,\beta-trichlor-\alpha-oxyäthyl]-benzoesäure*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (I); diese Verb. läßt sich aber nur bei rascher Aufarbeitung isolieren, bei lange dauernder Einw. entsteht durch teilweise Zers. des Chlorals HCl, die auf I unter Bldg. von *4-Methoxy-3-[\alpha,\beta,\beta-tetrachloräthyl]-benzoesäure* einwirkt. *p-Nitroanisol* reagiert analog; das I entsprechende Zwischenprod. wurde aber nicht isoliert. *2,6-Dichlorhydrochinon*, in dem beide m-Stellungen eines OH durch Cl besetzt sind, reagiert glatt unter Bldg. des Benzdioxinderiv. III, dessen Heteroring gegen alkoh. KOH außergewöhnlich beständig ist.

Versuche. *4-Methoxy-3-[\beta,\beta,\beta-trichlor-\alpha-oxyäthyl]-benzoesäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_3$ (I). Aus Anissäure u. Chloralhydrat in konz. H_2SO_4 ; man gießt nach 10 Stdn. in Eiswasser. Prismen aus A. F. 198—199°. Wl. in Bzl., Chlf., unl. in PAe., ll. in sd. Eg. — *4-Methoxy-3-[\alpha,\beta,\beta,\beta-tetrachloräthyl]-benzoesäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_4$. Aus Anissäure u. Chloralhydrat in konz. H_2SO_4 (8 Tage) oder aus I in konz. H_2SO_4 beim Einleiten von HCl. Nadeln aus A. F. 247—249°. Wl. in sd. W., zll. in sd. Bzl., Chlf., PAe., ll. in sd. A. —

4-Methoxy-3-aldehydobenzoesäure (4-Methoxysophtalaldehydsäure), $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$. Aus I beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad. Kleine Tafeln aus A. F. 244—245°. *2,4-Dichlorphenylhydrazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$. Schwach gelbe Nadelchen aus A. F. 303 bis 305° (Zers.). — I liefert durch Oxydation mit KMnO_4 *4-Methoxysophtalsäure*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$ (Nadeln aus W., F. 275—276°), die mit HJ *4-Oxyisophtalsäure*, F. 310°, liefert u. *2-Methoxy-5-carboxyphenylglyoxylsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$ (Prismen aus Eg., F. 254—255°), deren *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ gelbe, mkr. Prismen aus A., F. 231° (Zers.) liefert. — *5-Nitro-2-methoxy-1-[\alpha,\beta,\beta,\beta-tetrachloräthyl]-benzol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl}_4$. Aus p-Nitroanisol u. Chloralhydrat in konz. H_2SO_4 (4 Wochen); die Kondensation verläuft rascher (8 Tage), wenn die H_2SO_4 mit HCl gesättigt wird. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 131 bis 132°. Unl. in W., ll. in sd. Aceton. Bzl., A. Liefert mit alkoh.-wss. KOH α,β,β -Trichlor-5-nitro-2-methoxystyrol, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{NCl}_3$ (schwach gelbe Tafeln aus A., F. 94—95°), mit KMnO_4 *5-Nitro-2-methoxybenzoesäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ (F. 161°; K-Salz, Nadeln). — *5,7-Dichlor-6-oxo-2,4-bis-trichlormethyl-1,3-benzdioxin*, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_8$ (III). Aus 2,6-Dichlorhydrochinon u. Chloralhydrat in konz. H_2SO_4 . Tafeln aus A., F. 114—115°. Ll. in sd. A., Chlf., Bzl., wl. in PAe., l. in Alkalien, gibt mit FeCl_3 eine grünlichbraune Färbung. *Acetylverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}_8$. Prismen aus A., F. 179—180°. — *5,7-Dichlor-6-oxo-2,4-bis-dichlormethylen-1,3-benzdioxin*, $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$. Aus III u. alkoh. KOH. Krystalle aus CCl_4 . F. 137—138°. Ll. in sd. A., Chlf., CCl_4 . Reagiert in CCl_4 bei gewöhnlicher Temp. nicht mit Br. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2913—18. Nov. Anales Soc. Espanola Fisica Quim 26 320—36. Okt. 1928. Oxford, Queens Coll.) OSTERTAG.

Ch. Gränacher, G. Wolf und **A. Weidinger**, *Zur Kenntnis der Alkylierung von 2,5-Dioxopiperazinen und Peptiden*. Da sich gezeigt hat, daß man bei der Alkylierung von Eiweißstoffen unter Ausschluß von W. viel mehr Alkyle einführen kann als nach den üblichen Verf., haben Vf. dieses Verf. zunächst an *2,5-Dioxopiperazinen* u. *Peptiden* erprobt, u. zwar haben sie aus bestimmten Gründen schwerere Alkyle wie Benzyl, p-Methoxy- u. p-Brombenzyl einzuführen versucht. Das Verf. beruht darauf, daß man die Substanz mit NaOCH_3 -Lsg. bei tiefer Temp. im Vakuum eindampft u. auf den möglichst CH_3OH -freien Rückstand die Alkylhalogenide einwirken läßt. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit wirkt das NaOCH_3 auch auf sehr empfindliche Säureamide nicht spaltend. Das Verf. ist insofern wichtig, als mit ihm die leicht spaltbaren Dioxopiperazine in schwer spaltbare Deriv. übergeführt werden können. Es entstehen *N,N'-Dialkylderiv.*; die Dibenzylderiv. z. B. besitzen die allgemeine Formel I. Denn erstens sind die Verb. im Gegensatz zum O,O'-Dibenzyl-2,5-dioxydihydropyrazin (KARRER u. Mitarbeiter, C. 1924. I. 485) gegen verb. Säuren sehr beständig, u. zweitens werden sie durch sd. konz. HCl zu den Säuren II aufgespalten. — Die Benzylierung des *rac. Alaninanhidrids* führt zu 2 isomeren Verb., welche dieselbe Spaltsäure II ($\text{R} = \text{CH}_3$) liefern u. demnach stereoisomer im Sinne der Formeln III u. IV sein müssen. Die höher schmelz. u. schwerer l. Verb. stellt vermutlich die trans-Form dar. Falls bei

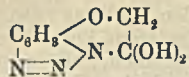
der Alkylierung selbst keine Umlagerung eintritt, muß man schließen, daß das „rac.“ Alaninanhydrid ein Gemisch von rac. cis-Form u. nicht spaltbarer trans-Form darstellt. — Auch bei der Benzilylierung des rac. *Leucinanhydrids* entstehen 2 Formen, jedoch wurde die eine noch nicht krystallisiert erhalten. — Um auch das Verh. von offenen säureamidartig verketteten Systemen bei diesem Alkylierungsverf. kennen zu lernen, wurde *Hippursäureäthylamid* untersucht. Auch hier erfolgt ohne Spaltung N-Substitution, u. zwar entstehen zugleich die Verb. V u. VI, welche durch h. konz. HCl in Benzoesäure, N-Benzylglycin u. Äthylamin bzw. Benzyläthylamin gespalten werden. VI erweist sich hierbei als recht widerstandsfähig; es werden somit auch offene Ketten durch Alkylierung stabilisiert.



Versuche. *N,N'*-Dibenzyl-2,5-dioxopiperazin, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (I, R = H). Glycinanhydrid mit NaOCH_3 -Lsg. (2,2 Moll.) 1 Min. kochen, im Vakuum bei 40° zur staubigen Trockne verdampfen, mit Benzylchlorid auf W.-Bad erhitzen, bis eine Probe feuchtes Lackmuspapier nicht mehr bläut, scharf absaugen, mit Ä. waschen, mit W. auskochen. Aus A., F. 176° . — *N-Benzylglycinhydrochlorid*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$ (nach II, R = H). Voriges mit konz. HCl 3—4 Stdn. kochen, im Vakuum völlig eindampfen. Blättrige Krystalle aus absol. A., F. 226° . — *N,N'*-Di-[*p*-methoxybenzyl]-2,5-dioxopiperazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$. Analog mit *p*-Methoxybenzylchlorid. Blättchen aus A., F. 206° . — *Isomere N,N'*-Dibenzylalaninanhydride, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (III u. IV). Wie oben aus rac. Alaninanhydrid. Beim Trocknen schließlich Temp. auf 60 — 70° erhöhen, mit Benzylchlorid 2 Tage stehen lassen, dann kurz erwärmen, Überschuß im Vakuum abdest., mit Ä. behandeln, wobei nur NaCl zurückbleibt. Rückstand der äth. Lsg., noch längere Zeit im Vakuum auf 100° erhitzt, krystallisiert langsam zum kleinen Teil (A), während die Hauptmenge ölig bleibt (B). A liefert lange Nadeln aus A., F. 144 — 145° , swl. in sd. W., wl. in Ä. u. k. A. B mit Dampf dest., in Ä. aufnehmen, mit HCl u. Soda waschen, nach Trocknen stark einengen u. kühlen, Krystallbrei schnell absaugen. Würfel aus Ä., Sintern bei 85° , F. 89° , sl. in A. u. Ä. — *N-Benzylalanin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (II, R = CH_3). A oder B mit konz. HCl ca. 12 Stdn. kochen, im Vakuum verdampfen, mit NH_4OH zerlegen, Filtrat wieder verdampfen. Kugelige Aggregate aus sehr wenig W., Sintern bei 265° , F. 269 — 270° (Zers.), swl. in A. *Cu-Salz*, mkr. graublau Nadeln. — *N,N'*-Dibenzylleucinanhydrid, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2$ (I, R = $i\text{-C}_4\text{H}_9$). Aus rac. Leucinanhydrid. Der in Ä. unl. Teil liefert nach Trennung von NaCl Nadeln aus Amylalkohol, F. 182 — 183° , wl. in sd. A., ll. in Eg. Die äth. Mutterlauge hinterläßt ein dickes Öl. — *N-Benzylhippursäureäthylamid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (V). Der äth. Auszug scheidet nach Einengen u. Stehen in Eis Krystalle u. öliges Prod. ab. Erstere bilden nach Absaugen Nadeln aus Eg. u. W., Nadelbüschel aus Toluol, F. 117 — 119° . — *N-Benzylhippursäurebenzyläthylamid*, $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ (VI). Öliges Prod. unter 1—2 mm fraktioniert. Hauptfraktion bei 230 bis 240° , zäher, nicht erstarrender Sirup, meist ll. — *N*-[*p*-Brombenzyl]-hippursäureäthylamid, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Mit *p*-Brombenzylbromid. Rohprod. mit Lg. auskochen, in wenig Toluol lösen, Filtrat stark kühlen, Krystalle nochmals mit Lg. auskochen. Nadeln aus Ä., F. 134 — 136° . (Helv. chim. Acta 11. 1228—41. 1/12. 1928. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

George Newbery und Montague Alexandra Phillips, *Die Synthese von vier Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazinen*. Von den vier möglichen, im Bzl.-Kern substituierten Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazinen, von denen bisher nur das 6-Aminoderiv. (vgl. HOWARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. [1897] 2103) bekannt war, wurden die drei übrigen Isomeren aus den entsprechenden Nitro-2-aminophenolen synthetisiert. 6-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin, das aus 4-Nitro-2-aminophenol durch Chloracetylierung, Ring-schluß u. folgender Red. oder durch Red. der 2,4-Dinitrophenoxyessigsäure erhalten



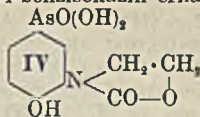
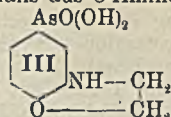
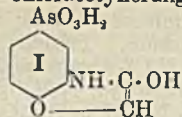
wurde, schmolz bei 255°, während HOWARD (l. c.) 225° angibt. Von den anderen Isomeren, die sich auf die gleiche Weise herstellen ließen, zeigte das 5-Aminoderiv. eine stärkere Basizität u. bildete mit salpetriger Säure ein Triazol von nebensteh. Konst., aus dem das Mol. W. bei 120° nicht abgespalten werden konnte.

Versuche. *3-Nitro-2-aminophenol.* Aus dem rohen Nitrierungsprod. des O,N-Diacetyl-o-aminophenols durch Kochen mit HCl u. Neutralisieren mit NaOH. Hexagonale Blättchen vom F. 212°. Aus dem Gemisch durch weiteres Hinzufügen von NaOH *5-Nitro-2-aminophenol* vom F. 200°. — *3-Nitro-2-chloracetaminophenol*, C₈H₇O₄N₂Cl. Aus vorwiegend mit Chloracetylchlorid. Aus A. Prismen vom F. 153 bis 154°, ll. in organ. Lösungsm., unl. in W. — *5-Nitro-3-oxo-1,4-benzisoxazin*, C₈H₆O₄N₂. Durch Erhitzen des vorigen mit NaOH. Lange, prismat. Nadeln vom F. 115 bis 116°. — *5-Amino-3-oxo-1,4-benzisoxazin*, C₈H₈O₂N₂. Durch Red. der Nitroverb. mit Fe-Pulver in Eg. Prismen, F. 236°. Mäßig l. in A. *Hydrochlorid*. Rhomb. Krystalle. *Acetylderiv.*, C₁₀H₁₀O₃N₂. Aus A. Prismen vom F. 255°. *Triazol* C₈H₅O₂N₃, H₂O. Aus dem Hydrochlorid mit NaNO₂, aus W. Plättchen vom F. 204°. — *6-Amino-3-oxo-1,4-benzisoxazin*, C₈H₆O₄N₂. Durch Red. von 2,4-Dinitrophenoxyessigsäure (F. 147 bis 148°) mit Eisenspänen u. HCl. Aus der Lsg. das *Hydrochlorid* in Blättchen vom F. 300° unter Zers. Daraus die Base mit Na-Acetat in Prismen vom F. 255°. *Acetylderiv.* Aus W. feine Nadeln, F. 298—299°. — *4-Nitro-2-chloracetaminophenol.* Aus 4-Nitro-2-aminophenol. Aus A. hexagonale Blättchen, F. 245° (Zers.). Unl. in W. u. Ä., kaum l. in A. u. Aceton. — *6-Nitro-3-oxo-1,4-benzisoxazin.* Aus A. Prismen, F. 233—234°, unl. in W., wl. in A. u. Aceton. Bei der Red. mit Fe u. verd. Essigsäure das Aminoderiv. vom F. 255°. — *2-Nitro-4-acetaminophenoxyessigsäure*, C₁₀H₁₀O₆N₂. Aus 4-Acetaminophenoxyessigsäure, KNO₃ u. H₂SO₄. Aus W. rhomb. Blättchen, F. 205—206°, ll. in A., wl. in anderen organ. Lösungsm. Durch Hydrolyse mit HCl *2-Nitro-4-aminophenoxyessigsäure* vom F. 196°. Liefert bei der Red. das 6-Amino-3-oxo-1,4-benzisoxazin vom F. 255°. — *5-Nitro-2-chloracetaminophenol.* Aus der Aminoverb. Aus A. Prismen oder Tetraeder, F. 233° (Zers.), unl. in k. W. — *7-Nitro-3-oxo-1,4-benzisoxazin.* Prismen, F. 232°. — *7-Amino-3-oxo-1,4-benzisoxazin.* Aus sd. W. Prismen, F. 220°. Unl. in k. W. u. Ä., wl. in Chlf. u. kaum l. in A. u. Aceton. *Hydrochlorid.* Prismen vom F. 275—278° (Zers.), ll. in k. W. — *7-Acetamino-3-oxo-1,4-benzisoxazin.* Feine Nadeln, F. 250°. Unl. in k. W., Ä. u. Chlf., ll. in A. — *6-Nitro-2-aminophenol.* Durch Red. des 2,6-Dinitrophenols (durch Spaltung von 3,5-Dinitro-4-oxophenylarsinsäure, F. 60°) mit (NH₂)₂S. Aus A. F. 112—113°. *Acetylderiv.*, C₈H₈O₄N₂. Wasserfrei F. 122°. — *6-Nitro-2-chloracetaminophenol.* Rhomben, F. 126°, unl. in W. u. wl. in k. Aceton. — *8-Nitro-3-oxo-1,4-benzisoxazin.* Prismen, aus A. F. 255°. — *8-Amino-3-oxo-1,4-benzisoxazin.* Aus W. Prismen vom F. 180°. *Hydrochlorid.* F. 272° (Zers.). *Acetylderiv.* F. 257°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3046—50. Nov. London, Wandsworth SW. 18, Research Lab., MAY u. BAKER, Ltd.)

POETSCH.

George Newbery, Montague Alexandra Phillips und Ralph William Ewart **Stickings, Arsenhaltige heterocyclische Verbindungen. II. Derivate des 1,4-Benzisoxazins.** (I. vgl. vorst. Ref.) Zum Vergleich der pharmakolog. Wrkgg. mit denen des *Trypanosoma* (i. vgl. vorst. Ref.) wurden eine Anzahl von analog konstituierten Verb. vom Typ der *3-Oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure* (I) synthetisiert. I wurde durch Red. der 2-Nitrophenoxyessigsäure-4-arsinsäure oder durch Abspaltung von HCl aus 3-Chloracetamino-4-oxophenylarsinsäure erhalten. In ähnlicher Weise lieferte 3-Chloracetamino-5-acetamino-4-oxophenylarsinsäure die *8-Acetamino-3-oxo-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure* (II), die im Vergleich zu I bei oraler u. intravenöser Anwendung bei mit *Trypanosoma equiperdum* infizierten Mäusen eine Abnahme der Toxität u. erhöhte Heilwrkg. zeigte u. die Herst. einer Anzahl von anderen in 8-substituierten Deriv. u. einigen seiner Strukturisomeren veranlaßte. Verss. zur Darst. des 8-Oxyderiv. waren erfolglos. *5-Acetamino-2,4-dioxyphenylarsinsäure* u. die entsprechende *3,7-Dioxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure* wurden aus 5-Nitro-2,4-dioxyphenylarsinsäure synthetisiert. Die Nitrierung der 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure lieferte ein Gemisch der 5-, 7- u. 8-Nitroderiv., die durch Red. in die entsprechenden Aminoverb. übergeführt wurden. Von letzteren gab die *5-Aminoverb.* ein unl. *Triazol* (vgl. vorst. Ref.) u. das *7-Aminoderiv.* eine Diazoverb., die in normaler Weise mit β -Naphthol usw. kuppelte. Bei der Abspaltung des Arsinsäurerestes wurden die entsprechenden Amino-3-oxo-1,4-benzisoxazine erhalten. Die Einw. von β -Chloräthylchlorocarbonat auf

das Na-Salz der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure führte zur 3-*o*-Chlorcarbäthoxyamino-4-oxyphenylarsinsäure, die bei Behandlung mit Alkali 2,3-Dihydro-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure (III) lieferte, wahrscheinlich unter intermediärer Bldg. der 2'-Oxy-2-keto-3-phenyl-4,5-dihydro-1,3-isoxazol-5'-arsinsäure (IV). In der Reihe der 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-8-arsinsäure wurde die Muttersubstanz aus 3-Amino-2-oxyphenylarsinsäure durch Chloracetylierung u. ebenfalls aus 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin erhalten.



Versuche. 2-Nitro-3-oxyphenylarsinsäure. Darst. nach D. R. P. 256 343 u. Kochen der 2-Nitro-3-carbäthoxyaminophenylarsinsäure mit NaOH. Hexagonale Blättchen vom F. 208° (Zers.). — 2-Amino-3-oxyphenylarsinsäure. Durch Red. der Nitroverb. mit Glucose. Keilförmige Krystalle. Ca-Salz. Hexagonale Blättchen. Acetylderiv. Rechteckige Blättchen. F. 207—210° (Zers.). — 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-5-arsinsäure, C₈H₈O₆NAs. Aus der Aminoverb. mit Chloracetylchlorid u. Erhitzen mit NaOH. Aus kochendem W. Rhomben vom F. 245—248° (Zers.). Amorphe, feste Ca-, Ba- u. Mg-Salze. — 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure (I). Durch Red. von 2-Nitrophenoxyessigsäure-4-arsinsäure mit Fe(OH)₂. Aus sd. W. Rhomben, bei 300° nicht geschmolzen, unl. in k. W., verd. HCl u. den gewöhnlichen organ. Lösungsm., l. in Alkali. Ca-Salz. Nadeln. Mg-Salz. Amorph. — 2-Acetaminophenoxyessigsäure-4-arsinsäure, C₁₀H₁₂O₇NAs. Aus 3-Acetamino-4-oxyphenylarsinsäure u. Chloressigsäure. Chloressigsäure durch Kochen in alk. Lsg. Lange Nadeln, die bei 280° noch nicht geschmolzen waren. — 2-Acetaminophenoxyacetamid-4-arsinsäure, C₁₀H₁₃O₆N₂As. Wie voriges aus 3-Acetamino-4-oxyphenylarsinsäure u. Chloracetamid. Aus W. hexagonale Blättchen, F. 236° (Zers.). — Beim Kochen des vorvorigen mit NaOH u. Ansäuern mit HCl Bldg. von I, ebenso aus dem Amid. — Durch Diazotieren von 6-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazinhydrochlorid mit NaNO₂ u. Zufügen von Cu-Arsenit Bldg. von I, ferner durch Erhitzen von 3-Chloracetamino-4-oxyphenylarsinsäure mit NaOH auf 90°. — 2-Nitrophenoxyessigsäure-4-dichlorarsin, C₈H₆O₅NCl₂As. Aus 2-Nitrophenoxyessigsäure-4-arsinsäure in W. u. HCl mit KJ u. SO₂. Rosettenförmig angeordnete Blättchen. Sehr beständig gegen wss. Hydrolyse. — 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinoxyd, C₈H₈O₃NAs. Aus 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-6-dichlorarsin mit NaOH. Unl. in W. oder verd. Mineralsäuren, Alkalicarbonaten u. verd. NH₃, ll. im Überschuß von verd. Alkali. — 3,3'-Dioxy-6,6'-arseno-1,4-benzisoxazin, C₈H₁₂O₄N₂As₂. Aus 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure in Na₂CO₃-Lsg. mit MgCl₂ u. Na-Hyposulfid. Amorphe, feste M., unl. in W., verd. Mineralsäuren, Alkali u. den gewöhnlichen organ. Lösungsm. — 5-Nitro-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, C₈H₇O₇N₂As. Durch Nitrierung der Arsinsäure mit KNO₃ in H₂SO₄. Aus W. Prismen. L. krystalline Ca-, Ba- u. Mg-Salze. Monoammoniumsalz. — 5-Aminoverb., C₈H₉O₆N₂As. Durch Red. mit Fe(OH)₂. Hexagonale Blättchen, die bei 300° nicht geschmolzen waren. L. in überschüssigen Mineralsäuren. Salze. — Triazol C₈H₆O₄N₃As, H₂O. Hexagonale Büschel oder Prismen, aus sd. W. F. 247° (Zers.). Salze. Durch Abspaltung des Arsinsäurerestes aus der 5-Aminoverb. 5-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin vom F. 236°. — 7-Nitro-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure. Aus sd. W. lange Prismen. Ca-, Ba-, Mg-Salze. — 7-Aminoverb., Prismen vom F. 258—260° (Zers.). Acetylderiv., C₁₇H₁₁O₆N₂As. Prismen, Zers. bei 275°. Urethan, C₁₁H₁₃O₇N₂As. Lange Nadeln. Bei Abspaltung des Arsinsäurerestes Bldg. von 7-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin (Prismen vom F. 220°). — 3,7-Dioxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, C₈H₈O₆NAs. Aus 5-Amino-2,4-dioxyphenylarsinsäure durch Chloracetylierung. Aus sd. W. Blättchen, die bis 300° nicht geschmolzen waren. Ba-, Ca-, Mg-Salze. — 5-Acetamino-2,4-dioxyphenylarsinsäure, C₈H₁₀O₆NAs. Prismen. — 8-Nitro-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure. Aus dem rohen Nitrierungsprod. der Arsinsäure oder aus 3-Nitro-5-amino-4-oxyphenylarsinsäure mit Chloracetylchlorid über die 3-Nitro-5-chloracetamino-4-oxyphenylarsinsäure, C₈H₈O₇N₂ClAs (Prismen, aus W., F. 200° unter Zers.), u. Behandlung der letzteren mit NaOH. Prismen, Zers. bei 320°. Ca-, Mg-Salze. — 2,6-Diacetaminophenoxyessigsäure-4-arsinsäure, C₁₂H₁₅O₈N₂As. In 75%_{ig}. Ausbeute durch Einw. von Chloressigsäure auf Na-3,5-diacetamino-4-oxyphenylarsinat. Prismen vom F. 212° (Zers.). Bei Behandlung mit NaOH oder HCl Bldg. von 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure. Blättchen, die bei 300° nicht geschmolzen waren. Unl. in W., l. in verd. Mineralsäuren u. in Alkali. Sulfat. Rhomben, wl. in k. W. Ba-, Ca-

Mg-Salze. — 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-oxychlorarsinhydrochlorid, $C_8H_8O_3N_2ClAs$, HCl. Durch Red. des vorigen mit KJ u. SO_2 in HCl. Dünne Rhomben od. Nadeln. Bei Behandlung mit W. Bldg. von 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsenoxyhydrochlorid, $C_8H_7O_3N_2As$, HCl. Hexagonale Blättchen, l. in W. — 8,8'-Diamino-3,3'-dioxy-6,6'-arseno-1,4-benzisoxazin, $C_{16}H_{14}O_4N_4As_2$. Amorpher, fester Körper, unl. in W., verd. Alkali u. organ. Lösungsm., l. in verd. HCl. — 8-Acetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure (II). Durch Acetylierung der entsprechenden Aminosäure oder durch Chloracetylierung der 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure. Prismen vom F. 275—280° (Zers.). Ba- u. Mg-Salze. Durch Red. mit SO_2 u. KJ 8-Acetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-dichlorarsin in Nadeln. Daraus mit W. das Arsenoxyd, $C_{10}H_9O_4N_2As$. Nadeln, unl. in W., Na_2CO_3 u. verd. Mineralsäuren, l. in verd. NaOH u. NH_4OH . — 8,8'-Diacetamino-3,3'-dioxy-6,6'-arseno-1,4-benzisoxazin, $C_{20}H_{18}O_6N_4As_2$. Amorpher Körper, beständig an der Luft, unl. in W., verd. Mineralsäuren, Alkali u. organ. Lösungsm. — 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure-8-glycinamid, $C_{10}H_{12}O_6N_3As$. Aus der Säure mit Chloracetamid. Aus W. hexagonale Blättchen. — 8-Glycylamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_{10}H_{12}O_6N_3As$. Aus der Aminosäure u. Chloracetamid nach SCHOTTEN-BAUMANN über die 8-Chloracetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure u. Behandeln der letzteren mit NH_3 . Kleine Nadeln, l. in Mineralsäuren u. Alkali. — 8-Chlor-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_8H_7O_3NClAs$. Durch Diazotieren der 8-Aminosäure (+ CuCl). Prismen, die bei 280° nicht geschmolzen waren, wl. in sd. W. Mg-Salz. — 3-Oxy-8-methyl-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure. Aus 4-Oxy-3-methylphenylarsinsäure (aus α -Kresol u. Arsensäure) durch Nitrierung zur 3-Nitro-4-oxy-5-methylarsinsäure u. daraus durch Red. die 3-Aminoverb., die in die Säure übergeführt wurde. Prismen, unl. in W., ll. in Alkali. — 3,3'-Diacetamino-4,4'-dioxy-5,5'-dimethylarsenobenzol, $C_{18}H_{20}O_4N_2As_2$. Durch Red. der 3-Acetamino-4-oxy-5-methylphenylarsinsäure. Amorph, unl. in W., Mineralsäuren u. organ. Lösungsm., l. in verd. NaOH u. 50%ig. Essigsäure. — 3-Oxy-8-methyl-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_9H_{10}O_6NAs$. Durch Chloracetylierung der 3-Amino-4-oxy-5-methylphenylarsinsäure. Aus W. Prismen, l. in Alkali. — 3,3'-Dioxy-8,8'-dimethyl-6,6'-arseno-1,4-benzisoxazin, $C_{18}H_{10}O_4N_2As_2$. Amorph. Unl. in W., verd. Mineralsäuren, Alkali u. organ. Lösungsm., l. in 50%ig. Essigsäure. — 8- β -Oxyäthylamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_{10}H_{13}O_6N_2As$. Aus der 8-Aminosäure mit β -Chloräthylchlorcarbonat über die 8- ω -Chlorcarbäthoxyamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure (aus Essigsäure Nadeln), die beim Kochen mit NaOH unter CO_2 -Abspaltung die Säure lieferte. Aus sd. W. Prismen. — 3-Nitro-4-oxy-5-carboxyphenylarsinsäure, $C_7H_6O_8NAs$, H_2O . Aus 4-Oxy-3-carboxyphenylarsinsäure (aus 5-Aminosalicylsäure), KNO_3 u. H_2SO_4 . Aus sd. W. Blättchen, W.-frei F. 282—284° (Zers.). Mäßig ll. in k. W. u. ll. in Alkali mit tieferer Farbe. Mg-, Ba-, Ca-Salze. Bei Red. Bldg. von 3-Amino-4-oxy-5-carboxyphenylarsinsäure, $C_7H_8O_8NAs$. Aus W. Rhomben. Salze. L. in überschüssigen verd. Mineralsäuren, ll. in NaOH. — 3-Acetamino-4-oxy-5-carboxyphenylarsinsäure, $C_9H_{10}O_7NAs$. Aus W. lange Nadeln vom F. 250—254° (Zers.). Mg- u. Ca-Salze. — 3-Oxy-8-carboxy-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure $C_9H_8O_7NAs$. Durch Chloracetylierung des vorvorigen. Rhomben vom F. 300—305° (Zers.). L. in Alkalien, wl. in k. W. — 3-Oxy-2-methyl-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_9H_{10}O_5NAs$. Durch Behandeln von 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure mit α -Brompropionylbromid. Aus W. Nadeln, Ca- u. Mg-Salze. — 3-Oxy-2-äthyl-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_{10}H_{12}O_5NAs$. Mit α -Brombutyrylbromid. Aus W. Nadeln. Ca-, Mg-Salze. — 8-Acetamino-3-oxy-2-methyl-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_{11}H_{13}O_6N_2As$. Aus 3-Amino-5-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure mit α -Brompropionylbromid. Prismen, Zers. bei 265°. Mg-Salz. — 8-Acetamino-3-oxy-2-äthyl-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_{12}H_{15}O_6N_2As$. Nadeln. — 3- ω -Chlorcarbäthoxyamino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_8H_{11}O_6NClAs$. Aus 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. β -Chloräthylchlorcarbonat in NaOH. Rhomb. Krystalle, F. 209° (Zers.), unl. in k. W., A. oder in verd. Mineralsäuren, ll. in Alkali. — 2,3-Dihydro-1,4-benzisoxazin-6-arsinsäure, $C_8H_{10}O_4NAs$. Aus vorigem mit NaOH unter CO_2 -Abspaltung. Hexagonale Prismen, unl. in W. u. den meisten organ. Lösungsm., ll. in Alkali. Mg-Salz. — 2,3-Dihydro-1,4-benzisoxazin-6-arsenoxyd, $C_8H_9O_2NAs$. Durch Red. der vorigen mit SO_2 u. KJ über das Dichlorarsin. Amorph, unl. in W., Na_2CO_3 , NH_4OH u. organ. Lösungsm. Mit HCl Bldg. des Dichlorarsins (Prismen). — 6,6'-Arseno-(2,3-dihydro-1,4-benzisoxazin), $C_{11}H_{10}O_2N_2As_2$. Aus vorigem durch Hyposulfitred. Amorph, unl. in W., Alkali, verd. Mineralsäuren u. den gewöhnlichen organ. Lösungsm. — 3- ω -Chlorcarbäthoxyamino-5-acetamino-4-oxyphenylarsinsäure, $C_{11}H_{11}O_7N_2ClAs$. Aus der 3-Aminosäure mit β -Chloräthylchlorcarbonat. Aus

Essigsäure lange Nadeln, F. 189° (Zers.). Mg-Salz. — 3,3'-Di-(β -oxyäthylamino)-5,5'-diacetamino-4,4'-dioxarsenobenzol, $C_{20}H_{26}O_6N_4As_2$. Durch Erhitzen des vorigen mit NaOH u. Red. mit Na-Hyposulfit. Amorph, unl. in W., Na_2CO_3 , verd. HCl, ll. in verd. Alkali. — 3-Nitro-2-oxyphenylarsinsäure. Aus 6-Nitro-2-aminophenol. Knötchen vom F. 252—254° (Zers.). Ca-, Ba-, Mg-Salze. Daraus durch Red. 3-Amino-2-oxyphenylarsinsäure, deren F. über 300° lag. Acetylderiv. Blättchen vom F. 205°. — 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-8-arsinsäure. Aus der 3-Aminosäure durch Chloracetylierung in alkal. Lsg. oder aus 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin. Nadeln vom F. 298° (Zers.). Mg-, Ca-, Ba-, Na-Salze. — 6-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-8-arsinsäure. Aus 3,5-Diamino-2-oxyphenylarsinsäure durch Chloracetylierung. Aus W. Prismen, unl. in k. W. u. organ. Lösungsm., ll. in Alkali, verd. HCl u. H_2SO_4 . Ba-, Ca-, Mg-Salze. — 6-Acetyl-3-oxy-1,4-benzisoxazin-8-arsinsäure. Nadeln, die bis 300° nicht schmolzen, unl. in k., wl. in sd. W. Mg-Salz. — 6,6'-Diacetamino-3,3'-diox-8,8'-arseno-1,4-benzisoxazin, $C_{20}H_{18}O_6N_4As_2$. Aus vorigem durch Hyposulfitred. Amorph, unl. in W., Alkali, verd. Mineralsäuren u. den gewöhnlichen organ. Lösungsm. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3051—66. Nov. London, Wandsworth SW. 18, Research Lab., MAY u. BAKER Ltd.)

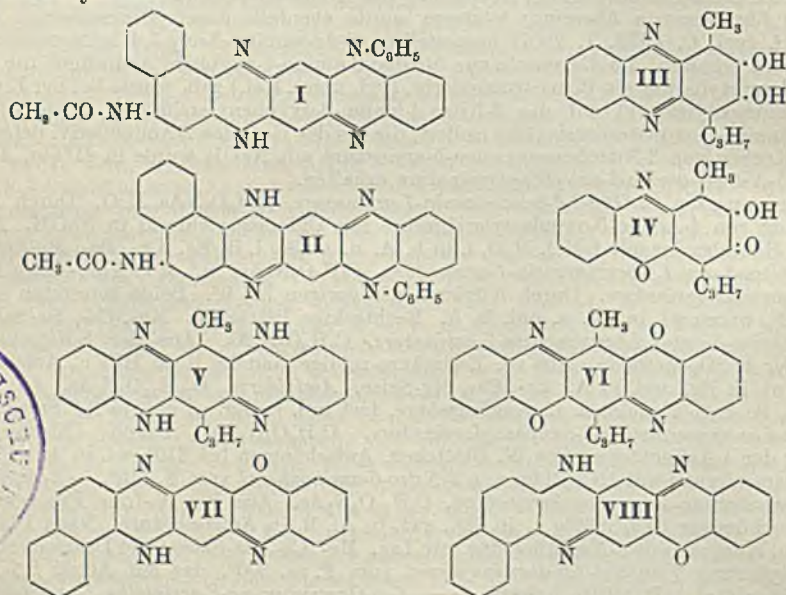
POETSCH.

Isidore Elkanah Balaban, *Arsenhaltige heterocyclische Verbindungen*. III. *Einige Derivate der 4-Amino-3-oxyphenylarsinsäure*. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Behandlung von 4-Amino-3-oxyphenylarsinsäure mit Chloracetylchlorid in wss. NaOH-Lsg. wurde 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-7-arsinsäure erhalten, die bei der Nitrierung das 8-u. 6-Nitroderiv. lieferte. Durch Red. wurden die entsprechenden Aminoderiv. synthetisiert, von denen die 8-Aminoverb. bei Abspaltung des Arsinsäurerestes mit HCl in 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin überging; letzteres wurde ebenfalls durch Dearsenierung der vom Vf. (vgl. C. 1928. I. 2807) hergestellten 8-Acetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-5-arsinsäure erhalten. Im Gegensatz zur 5-Nitro-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure, die bei der Chloracetylierung ein Benzisoxazinderiv. (vgl. vorst. Ref.) gab, wurde bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf die 2-Nitro-4-amino-3-oxyphenylarsinsäure 2-Nitro-4- ω -oxyacetamino-3-oxyphenylarsinsäure isoliert, die bei der Red. das 2-Aminoderiv. lieferte. Beim Kochen von 3-Nitrobenzoxazol-5-arsinsäure mit NaOH wurde in 41%ig. Ausbeute 5-Nitro-4-amino-3-oxyphenylarsinsäure erhalten.

Versuche. 3-Oxy-1,4-benzisoxazin-7-arsinsäure, $C_8H_8O_5NAs$, H_2O . Durch Behandlung von 4-Amino-3-oxyphenylarsinsäure mit Chloracetylchlorid in NaOH. Aus sd. W. Rhomboeder mit 1 Mol. H_2O , l. in h. A. u. mäßig l. in Eg. Ca-, Ba-, Mg-Salze. — 8-Nitro-3-oxy-1,4-benzisoxazin-7-arsinsäure, $C_8H_7O_5N_2As$, u. 6(?)-Nitro-3-oxy-1,4-benzisoxazin-7-arsinsäure. Durch Nitrieren des vorigen bei 0°. Beide zersetzten sich bei 280°, waren wl. in Eg. u. unl. in A. Rechteckige Blättchen. Mg-, Ca-, Ba-Salze. — 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-7-arsinsäure, $C_8H_9O_5N_2As$. Aus der 8-Nitroverb. nach der $FeSO_4$ -Methode. Aus sd. Essigsäure seidige Nadeln, ll. in HCl u. Ameisensäure, wl. in Eg., unl. in A. Ba-, Ca-, Mg-Salze. Acetylderiv., $C_{10}H_{11}O_6N_2As$. Aus W. seidige, W.-freie Nadeln, ll. in Ameisensäure, fast unl. in Eg. u. unl. in A. Salze. — 2-Nitro-4- ω -oxyacetamino-3-oxyphenylarsinsäure, $C_8H_9O_6N_2As$. Durch Chloracetylierung der 4-Aminosäure. Aus W. Blättchen, Aufschäumen bei 210°, wl. in A. u. Eg. Bei Dearsenierung mit HCl Bldg. von 2-Nitro-6-aminophenol vom F. 110°. — 2-Amino-4- ω -oxyacetamino-3-oxyphenylarsinsäure, $C_8H_{11}O_6N_2As$. Aus W. W.-freie Prismen, l. in überschüssiger HCl, mäßig l. in Eg., swl. in A., ll. in Ameisensäure. Nach Diazotieren u. Kuppeln mit β -Naphthol eine rote Lsg. Mg-, Ca-, Ba-Salze. Bei Dearsenierung u. Acetylierung Triacetyl-2,6-diaminophenol vom F. ca. 200°, das mit Alkali 2,6-Diacetaminophenol (F. 160°) lieferte. — 4- ω -Oxyacetamino-2-acetamino-3-oxyphenylarsinsäure, $C_{10}H_{13}O_6N_2As$. Aus W. seidige, W.-freie Nadeln, wl. in Eg., unl. in A. Mg-Salz. — 8-Acetamino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-5-arsinsäure, $C_{10}H_{11}O_6N_2As$. Aus 2-Amino-4-acetamino-3-oxyphenylarsinsäure. Aus Essigsäure feine seidige Nadeln, ll. in Ameisensäure, mäßig l. in Eg., kaum l. in sd. W., unl. in A. Mg-, Ca-Salze. — 8-Amino-3-oxybenzisoxazin, $C_8H_8O_2N_2$. Aus vorigem mit HCl als Hydrochlorid. Daraus die Base in langen, seidigen Nadeln vom F. 180°. Ll. in A. u. Aceton, wl. in Ä., beinahe unl. in Bzl., Nitrat, Sulfat. Ebenso durch Dearsenierung der 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-7-arsinsäure. Acetylderiv., $C_{10}H_{10}O_3N_2$. Aus W. in Nadeln vom F. 257°. — 8-Amino-3-oxy-1,4-benzisoxazin-5-arsinsäure, $C_8H_9O_6N_2As$. Nach Verseifung des Acetylderiv. Aus W. in langen, rechteckigen Prismen. Ll. in HCl, l. in Ameisensäure, wl. in Eg., unl. in A. — Benzoxazol-5-arsinsäure, $C_7H_6O_3NAs$. Aus 4-Amino-3-oxyphenylarsinsäure u. Carbonylchlorid in NaOH-Lsg. Aus sd. W. lange, W.-freie

Blättchen, swl. in Eg. u. A., wl. in Ameisensäure. Mg-Salz. — *3-Nitrobenzoxazolone-5-arsinsäure*, $C_7H_5O_7N_2As$. Durch fraktionierte Krystallisation aus dem Nitrierungsgemisch des vorigen. Aus sd. W. viereckige Prismen, wl. in Eg. u. Essigsäure, unl. in A. — *5-Nitro-4-amino-3-oxyphenylarsinsäure*, $C_6H_7O_6N_2As, H_2O$. Aus vorigem mit NaOH. Aus W. in ährenförmigen Krystallen mit 1 Mol. H_2O , wl. in W., fast unl. in Eg. u. A., l. in Ameisensäure u. konz. HCl. Ca-Salz. — *6-Nitrobenzoxazolone-5-arsinsäure*, $C_7H_5O_7N_2As$. Aus 2-Nitro-4-amino-3-oxyphenylarsinsäure u. Carbonylchlorid. Aus W. lange, hexagonale Blättchen, fast unl. in A. u. Eg. Mg-, Ba-Salze. — *6-Aminobenzoxazolone-5-arsinsäure*, $C_6H_7O_6N_2As, H_2O$. Aus sd. W. hexagonale Plättchen mit 1 Mol. W., l. in konz. HCl, ll. in Ameisensäure, swl. in Eg., unl. in A. Mg-, Ca-, Ba-Salze. *Acetylderiv.*, $C_8H_9O_6N_2As$. W.-freie Blättchen, wl. in Eg. Mg-, Ca-Salze. — *6-Acetaminobenzoxazolone-3-arsinsäure*, $C_9H_9O_6N_2As$. Aus 2-Amino-4-acetamino-3-oxyphenylarsinsäure u. Carbonylchlorid. Aus Essigsäure Blättchen, ll. in W., swl. in Eg. Mg-, Ca-, Ba-Salze. (Journ. chem. Soc., London 1928. 3066—73. Nov. London, Wandsworth, SW. 18, Research Lab., MAY u. BAKER, Ltd.) POETSCH.

F. Kehrman und Charles Collaud, *Über einige Derivate des Fluorindins und Triphendioxazins*. X. Mitt. über *Fluorindine*. (IX. vgl. C. 1927. II. 87.) Im Anschluß an die l. e. beschriebenen Synthesen haben Vf. das 6-Acetamino-2,3-dioxynaphthophenazin noch mit einigen anderen o-Diaminen zu Fluorindinen kondensiert. — Dioxythymochinon kondensiert sich mit je 1 Mol. o-Phenylendiamin bzw. o-Aminophenol bei höherer Temp. zu III bzw. IV, mit je 2 Moll. zu V bzw. VI. — 2,3-Dioxynaphthophenazin liefert mit o-Aminophenol VII oder VIII. Aus Oxyisorosindon entsteht analog das N-Phenylderiv.



Versuche. *Acetamino-N-phenylnaphthophenostuorindin*, $C_{30}H_{21}ON_5$ (I oder II). Aus 6-Acetamino-2,3-dioxynaphthophenazin u. o-Aminodiphenylaminhydrochlorid in sd. Benzoesäure (ca. 3 Min.), in A. lösen, tiefblaue Lsg. mit NH_4OH neutralisieren. Mkr. rotbraune Krystalle aus A.-Bzl. Die rotvioletten Lsgg. fluorescieren grünlich. H_2SO_4 -Lsg. blaugrün, mit W. tiefblauer Nd. des Sulfats. — *Acetamino-N-phenylindaphthofluorindin*, $C_{34}H_{29}ON_5$ (wieder 2 Formeln möglich). Mit α -Amino- β -anilino-naphthalinhydrochlorid. Mkr. schwarzviolette Krystalle aus A.-Bzl. Die violetten Lsgg. fluorescieren rot. H_2SO_4 -Lsg. grün, mit W. unverändert. Lsg. des Hydrochlorids in Eg. blau, mit HCl grün. — *Diacetaminodiphthofluorindin*, $C_{30}H_{22}O_2N_6$ (wieder 2 Formeln möglich). Mit 4-Acetamino-1,2-naphthylendiaminhydrochlorid. Rotbraun, swl. H_2SO_4 -Lsg. violettblau, mit W. unverändert. — *Dioxythymophenazin* (III). Dioxythymochinon mit 2 Teilen o-Phenylendiaminhydrochlorid in Benzoesäure einige

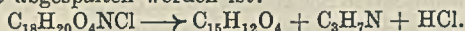
Min. kochen, in A. lösen, NaOH u. etwas W. zugeben, Filtrat (von etwas V) mit Essigsäure fällen, Nd. acetylieren, *Diacetylderiv.*, $C_{26}H_{26}O_4N_2$, hellgelbe Kryställchen aus Bzl., F. 177°, mit w. alkoh. NaOH verseifen. Braunrote Krystalle aus A. (darin blutrote Lsg.), F. gegen 240° (Zers.). H_2SO_4 -Lsg. purpurrot in dicker, grüngelb in dünner Schicht, mit W. orangefarbig, mit NH_4OH rote Flocken der Base. NaOH-Lsg. rotgelb. — *Thymofluorindin* (V). Mit 3 Teilen o-Phenylendiaminhydrochlorid in sd. Anthracen (3 Min.), in A. lösen, Anthracen mit wenig W. fällen, einmal ausäthern, mit NH_4OH fällen. Dunkles, kupferglänzendes Pulver, in Lsg. sehr oxydabel. H_2SO_4 -Lsg. blaviolett, mit W. grünblau, dann blau. — *Oxythymophenazoxon*, $C_{16}H_{15}O_3N$ (IV). Analog III mit o-Aminophenolhydrochlorid. Orangerote Nadeln aus A., F. 197°, swl. in verd. NaOH (grüngelb). H_2SO_4 -Lsg. ponceaurot, mit wenig W. rot in dicker, gelb in dünner Schicht, mit mehr W. orangerote Flocken der Base. *Acetylderiv.*, gelbrote Nadeln, F. 133°; Lsg. in A. orangerot, röter als die der Base selbst. — *Methylisopropyl-triphendioxazin*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$ (VI). Analog V mit o-Aminophenolhydrochlorid in sd. Benzoesäure, alkoh. Lsg. mit verd. NaOH fällen. Orangerote Nadeln aus Bzl.-A., sublimierbar. Lsgg. orangerot, stark grün fluorescierend. H_2SO_4 -Lsg. blau, mit W. violett, dann Nd. — *Naphthophenazinnoxazin*, $C_{22}H_{13}ON_3$ (VII oder VIII). Darst. in sd. Benzoesäure. Orangerote Kryställchen aus Nitrobrzl. Lsgg. in Ä. u. Bzl. gelb, schwach grün fluorescierend, in A. rot, schwach gelb fluorescierend. H_2SO_4 -Lsg. schmutzig grünblau, mit W. violett, dann blaviolette Flocken des Sulfats. — *N-Phenylderiv.*, $C_{28}H_{17}ON_3$. Aus der alkoh. Lsg. mit NH_4OH fällen, aus alkoh. HCl + NaOH umfällen. Aus A.-Bzl. violettschwarz, krystallin. Lsgg. violett. H_2SO_4 -Lsg. blau bis grünblau, mit W. blau, violettblau, dann ebensolcher Nd. des Sulfats. (Helv. chim. Acta 11. 1028—34. 1/12. 1928. Lausanne, Univ.) LINDENBAUM.

Hans v. Euler und Arne Ölander, *Über die katalytische Beschleunigung der Oxydation Ameisensäure-Methylenblau*. Die Unters. von BREDIG u. SOMMER (Ztschr. physikal. Chem. 70 [1910]. 34) wird durch neue Verss. ergänzt. Die Rk.-Geschwindigkeit ist von der Acidität der Lsg. abhängig u. hat ein Maximum bei $pH = 2-3$. Die Geschwindigkeit des Vorgangs wird durch die reaktionsvermittelnde Molekülarzt: Ameisensäure-Pt-Katalysator bestimmt, deren Konz. sich mit der Acidität ändert. Der von BREDIG u. SOMMER beobachtete Schwellenwert für die Konz. des Pt-Sols wird darauf zurückgeführt, daß das Methylenblau eine gewisse Menge der katalyt. wirksamen Pt-Verb. verbraucht. Mit steigender Methylenblaukonz. steigt die Entfärbungsgeschwindigkeit. Aus der Beziehung zwischen Ameisensäurekonz. u. Rk.-Geschwindigkeit wird geschlossen, daß freie HCOOH (nicht HCOO') an der Bldg. der reaktionsvermittelnden Moleküle beteiligt ist. Vff. berechnen außerdem den Wert des Red.-Oxydationspotentials der Rk. $HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 137. 29—42. Stockholm, Univ. Okt. 1928.) OSTERTAG.

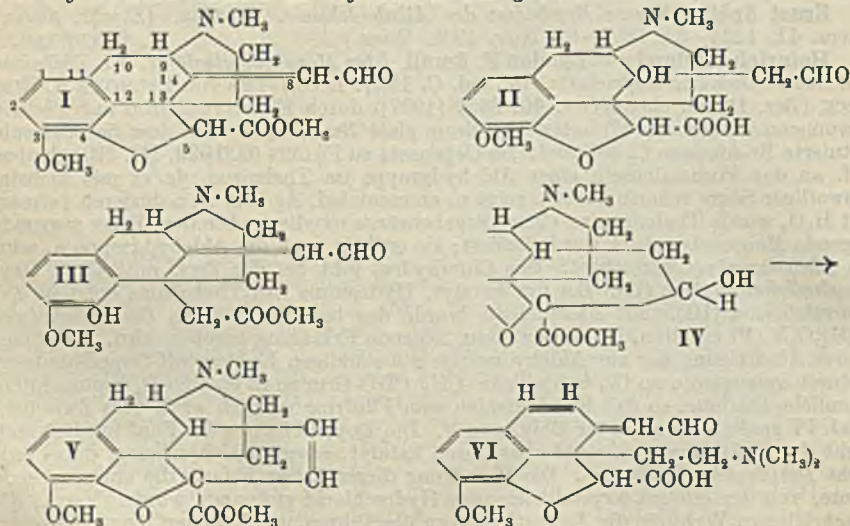
Ernst Späth, *Neuere Ergebnisse der Alkaloidchemie*. Vortrag. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1234—39. 1257—62. Nov. 1928. Wien.) OSTERTAG.

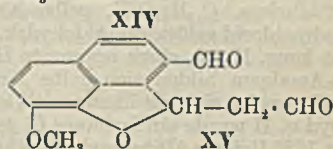
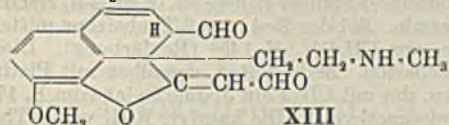
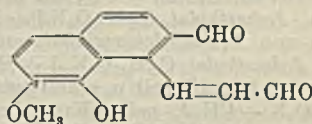
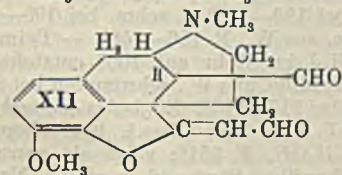
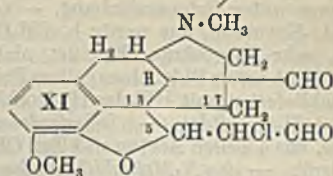
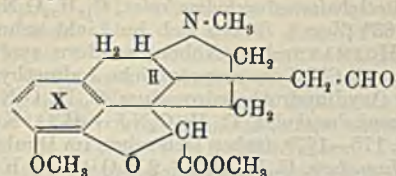
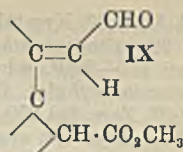
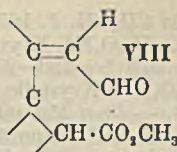
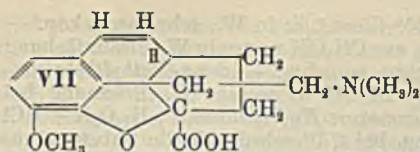
Heinrich Wieland und Lyndon F. Small, *Über Morphiumalkaloide. VI. Thebaizon und andere Ozonisationsprodukte*. (V. vgl. C. 1927. I. 80.) Das von PSCHORR u. EINBECK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 40. 3652 [1907]) durch Einw. von Ozon auf Thebain gewonnene α -Thebaizon (I) liefert mit Brom glatt Bromthebaizon, in dem sich das substituierte Br-Atom an C₂ befindet. Im Gegensatz zu FALTIS (C. 1923. III. 390) glauben Vff. an das Vorhandensein einer Aldehydgruppe im Thebaizon, da es mit fuchsin-schwefeliger Säure scharfe Farbrk. zeigt u. ammoniakal. Ag-Lsg. zu reduzieren vermag. Mit H_2O_2 wurde Thebaizon zu einer Dicarbonsäure oxydiert. Die dem Ester zugrunde liegende Monocarbonsäure wurde isoliert; sie enthält noch die Aldehydgruppe u. wird als Thebaizonsäure bezeichnet. Das Chlorhydrat gibt bei der Zers. mit Alkali *Oxydihydrothebaizonsäure* (II). Bei der katalyt. Hydrierung des Thebaizons entsteht *Dihydrothebaizon* (III). Mit Al-Amalgam wurde das hellgelb gefärbte *Desoxythebaizon*, $C_{19}H_{21}O_4N$ (V) erhalten, für dessen Bldg. folgende Erklärung gegeben wird. Es erfolgt zuerst Absättigung der zur Aldehydgruppe α, β -ständigen Kohlenstoff-Doppelbindung, dadurch gelangt die an C₁₄ befindliche $-CH_2 \cdot CHO$ -Gruppe in eine zu C₂ begünstigtere räumliche Stellung, so daß Kondensation zum Fünfring möglich wird. Das Zwischenprod. IV spaltet W. ab unter Bldg. von V. Die Doppelbindung im Fünfring läßt sich nicht durch Al-Amalgam, wohl aber durch katalyt. erregten H hydrieren, dabei entsteht *Dihydrodesoxythebaizon*. Die Verseifung dieses Ersters lieferte die entsprechende Säure, von der ein gut krystallisierendes Hydrochlorid gewonnen wurde. Verss., die beschriebenen Verbb. in die Jodmethylate zu überführen, um dann den HOFMANNschen

Abbau zu bewerkstelligen, hatten nur teilweisen Erfolg. Vom *Thebaizonjodmethylat* gelangten Vff. zur tert. Aminosäure VI, vom *Jodmethylat des Dihydrodesoxythebaizons* zur tert. Aminosäure VII; beim weiteren Abbau erfolgte aus den quartären Hydroxyden Abspaltung von CH_3OH u. Rückbildg. der *des-N-Methylverb.* Bei der erschöpfenden Methylierung der Oxydihydrothebaizonsäure (II) spaltete bereits die erste quartäre Base CH_3OH ab u. bildete die Ausgangsverb. zurück. — Beim Erhitzen von α -Thebaizon auf 200° entsteht eine gelbe Verb. von gleicher Zusammensetzung, die nach PSCHORR u. EINBECK als β -Thebaizon bezeichnet wird. In dieser Verb. liegt ebenfalls der Methyl-ester einer Aldehydsäure vor, aber die Estergruppe läßt sich viel schwieriger verseifen als bei der α -Verb. Bei der Oxydation mit H_2O_2 wurde eine Estersäure gewonnen, deren Estergruppe mit HCl verseifbar ist. Das Hydrochlorid der zugehörigen Oxydihydro-säure ist nicht ident. mit dem der α -Säure. Bei der Hydrierung mit Al-Amalgam dagegen entsteht dasselbe Desoxythebaizon, das auch aus der α -Verb. dargestellt werden konnte. Der Zusammenhang zwischen beiden Isomeren wird klar bei der Annahme, daß in einem Falle (VIII) die an dem Kohlenstoffatom C_8 befindliche -CHO -Gruppe der an C_{13} befindlichen $\text{>CH}\cdot\text{COOCH}_3$ -Gruppe räumlich näher steht als im anderen Fall (IX). — *Isodihydrothebaizon* (X) entsteht aus Thebain durch katalyt. Hydrierung u. Einw. von Ozon. In diesem Prod. ist die Estergruppe von außerordentlicher Empfindlichkeit; es entsteht sehr leicht die entsprechende Säure, die durch katalyt. Hydrierung unter Öffnung der O-Brücke in die *Tetrahydrothebaizonsäure* überführt werden konnte. — Das aus *Chlorocodid* durch Ozonisierung gewonnene Prod. formulieren Vff. gemäß XI. Das Chlor läßt sich mit Zinkstaub u. Eg. durch H ersetzen. Bei kalter Einw. von alkoh. Kali auf Chlorocodizon wurde in sehr geringer Ausbeute das Prod. der HCl -Abspaltung isoliert. Wenn durch Wegnahme von HCl die Doppelbindung in die längere Seitenkette gelegt worden ist (Bldg. von *Anhydrocodizon*) muß an C_5 ein H-Atom haften, wie es die Formel von ROBINSON-SCHÖPF verlangt, während nach KNORR-HÖRLEIN dort die Seitenkette mit C_{17} haften soll. Eine weitere Stütze der ROBINSON-SCHÖPF'schen Formel scheint dadurch erbracht zu sein, daß sich in den Rk.-Prodd. bei der Einw. von alkoh. Kali auf Chlorocodizon 2 isomere N-freie Substanzen der Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ fanden, deren Bldg. so zu erklären ist, daß die ganze Seitenkette als *Methylvinylamin* abgespalten worden ist:



Die Ablösung des N kann man auf Grund von XI oder XII aus seiner β -Stellung zur -CHO -Gruppe erklären. Das Zwischenprod. XIII ist ein Deriv. des Dihydronaphthalins; seine Neigung, aromatisch zu werden, kann nur durch Abstoßung der Kette $\text{-CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ erfolgen. Wahrscheinlich dürften dem Phenol u. der neutralen Substanz $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ die Formeln XIV u. XV zukommen. *Phenyldihydrothebainmethyläther* u. *O-Methylthebainon* konnten mit O_3 nicht in Rk. gebracht werden.



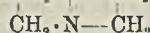
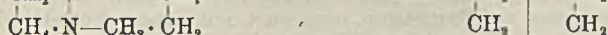
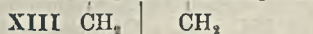
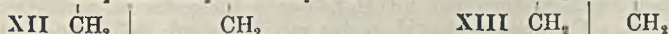
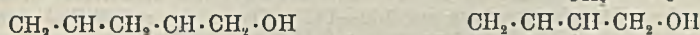
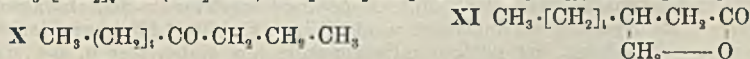
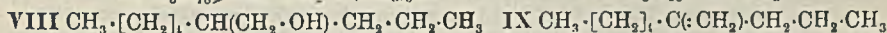
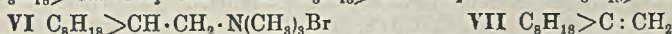
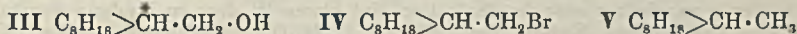


Versuche. α -Thebaizon, $C_{18}H_{21}O_5N$ (I), Krystalle, aus CH_3OH , ll. in $NaOH$ oder Barytwasser unter Verseifung. Zeigt mit konz. H_2SO_4 tiefrote Halochromie; beim Verdünnen mit W. erfolgt Verseifung. In salzsaurer Lsg. bildet sich mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein amorpher gelber Nd., der sich in $NaOH$ mit roter Farbe löst. Die neutrale Suspension von Thebaizon in verd. HCl gibt mit fuchsinschwefliger Säure Farbrk.; ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. wird in der Kälte red. Mit Hydroxylaminsulfat u. Soda entsteht ein krystallin. Pulver (*Hydroxamsäure?*), es ist l. in W. u. gibt Farbrk. mit $FeCl_3$. α -Thebaizonjodhydrat, $C_{18}H_{21}O_6N + HJ$, Krystalle, aus Aceton, F. 185 bis 187° (bei 178° Bräunung). *Hydrochlorid*, Krystalle. — *Bromthebaizon*, $C_{18}H_{20}O_5NBr$, Krystalle aus CH_3OH , F. 147° ; gibt mit fuchsinschwefliger Säure die Aldehydrk. Mit methylalkoh. Kali wird das Bromid verseift zu einem wasserl. gelben Prod. Durch Hydrierung entsteht ein Öl. *Perbromid*, gelb. — *Thebaizonisäure*, $C_{18}H_{19}O_6N + H_2O$, Krystalle aus W., F. 189 — 190° (Gasentw.). — *Thebaizonsäure*, $C_{18}H_{19}O_5N$, Krystalle aus viel Essigester, wird bei 200° braun, bei ca. 235° schwarz ohne zu schm. Aldehydrk. positiv. Red. der wss. Lsg. mit Al-Amalgam gab ein nichtkrystallin. Prod., das keine Aldehydeigg. mehr hatte. — *Oxydihydrothebaizonsäure-Hydrochlorid*, $C_{18}H_{21}O_6N + HCl + H_2O$, krystallin. Pulver, aus viel CH_3OH , F. 205 — 210° (Zers. u. Rotfärbung), sehr hygroskop. *Freie Säure*, $C_{18}H_{21}O_6N$ (II), Krystalle, aus wenig verd. h. A., bei 215° Braunfärbung, verkohlt bei 230 — 240° ohne zu schm., sl. in W., wl. in A. Das Fehlen der Aldehydeigg. deutet auf Bindung zwischen $-COOH$ u. $-CHO$ -Gruppe. Durch Umsetzung des Hydrochlorids mit Thalliumhydroxyd wurde eine halogenfreie Verb. erhalten, die 1 Mol. W. mehr enthält, der demnach die Summenformel $C_{18}H_{23}O_7N$ zukommt, Krystalle, wl. in CH_3OH u. k. W., etwas löslich in A. u. h. W., wird bei 231 bis 235° schwarz ohne zu schm., färbt sich sofort mit fuchsinschwefliger Säure. *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{21}O_6N + HCl$, krystallin. Pulver, aus CH_3OH , wird braun bei 220 — 235° u. schwarz bei 260° ohne zu schm. *Dihydrothebaizon*, $C_{18}H_{23}O_5N$ (III), Pulver, F. ca. 140° , gibt mit fuchsinschwefliger Säure die Aldehydrk., mit $FeCl_3$ eine braune Phenokr. — *Dihydrothebaizonjodmethylat*, $C_{18}H_{23}O_6N + CH_3J$, Krystalle, aus CH_3OH + Aceton, F. 239 — 240° (Zers.). — *Acetyldihydrothebaizonjodmethylat*, $C_{21}H_{25}O_6N + CH_3J$, Krystalle, aus Aceton- CH_3OH , Braunfärbung bei 240° , F. 250° (Zers.). — *Desoxythebaizon*, $C_{16}H_{21}O_4N$ (V), Krystalle, aus CH_3OH , F. 147° (Rotfärbung). Beim Kochen der alkoh. Lsg. mit Barytwasser oder KOH entsteht ein gelbes wasserl. Pulver; mit CH_3J bildet sich ein rotes Öl. *Hydrochlorid*, Krystalle. — *Dihydrodesoxythebaizonsäure-Hydrochlorid*, $C_{18}H_{21}O_4N + HCl$, Krystalle, aus CH_3OH , F. 236 — 237° (Zers.). *Freie Säure*,

$C_{18}H_{21}O_4N$, Krystalle, aus CH_3OH , F. 163—165° (Zers.), II. in W., sehr hygroskop. — α -Thebaizonjodmethylat, $C_{20}H_{24}O_5NJ$, Krystalle, aus CH_3OH u. wenig W., Braunfärbung bei 220—230°, schwärzt sich bei 250—255° ohne zu schm. — *des-n-Methylthebaizon-säurejodmethylat*, $C_{20}H_{24}O_5NJ$, Krystalle, aus CH_3OH u. wenig W., Bräunung bei 248°, Zers. bei 250—255°. — *des-n-Methylthebaizonsäure-Hydrochlorid*, $C_{18}H_{21}O_4N + HCl$ (VI), Krystalle aus W., bei 260° Braunfärbung, bei 270° schrumpft die Substanz zusammen unter Schwarzfärbung. — *Oxydihydrothebaizonsäurejodmethylat*, $C_{18}H_{21}O_4N + CH_3J$, Krystalle, aus wenig h. CH_3OH , F. 163° (Zers.), färben sich im Licht schnell gelb, sehr hygroskop. Erleidet nicht den HOFMANNschen Abbau, sondern spaltet CH_3OH ab unter Bldg. eines gelben Pulvers, das mit CH_3J das ursprüngliche Jodmethylat zurückliefert u. mit HCl das Hydrochlorid der Oxydihydrothebaizonsäure, $C_{18}H_{21}O_4N + HCl + H_2O$, bildet. — *Dihydrodesoxythebaizonjodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_4NJ + H_2O$, Krystalle, aus 4 Teilen Aceton u. 1 Teil CH_3OH , F. 175—177°, färben sich schon im Dunkeln grellgelb. — *des-N-Methyldihydrodesoxythebaizonsäure*, $C_{19}H_{23}O_4N + 2H_2O$ (VII), Krystalle, aus sd. Aceton + CH_3OH , bräunen sich bei 193—195° u. schm. bei 195—197° (Zers.). *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_4NJ + H_2O$, Blätter, aus W., F. 156—158°. — Beim Erhitzen von *Dihydrodesoxythebaizonsäure* mit CH_3J im Rohr auf 100° entsteht ein *dimol. Jodmethylat*, $C_{37}H_{45}O_8N_2J + H_2O$, gelbe Krystalle, aus W., schrumpfen bei 200°, färben sich bei 215° gelb u. schm. unter Gasentw. bei 217—218°. *Einfaches Jodmethylat*, $C_{18}H_{21}O_4N + CH_3J$, gelbe Krystalle, aus W., F. 167—168° (Zers.), hygroskop. — β -Thebaizon, $C_{18}H_{21}O_5N$, gelbe Krystalle aus CH_3OH , F. 151°; zeigt als neutrales Hydrochlorid gelöst, die Aldehydrk. mit fuchsin-schwefliger Säure; wl. in sd. 2-n. NaOH; mit konz. H_2SO_4 stark braunrote Halochromie. Bei der Red. des β -Thebaizons mittels Al-Amalgam bilden sich gelbe Krystalle, aus CH_3OH , F. 145° (Rotfärbung). Diese Verb. erwies sich als ident. mit Desoxythebaizon. Bei der Red. desselben mit Platin-oxid u. H wurde ein farbloses Öl gewonnen, das mit CH_3J ein Jodmethylat vom F. 175 bis 176° lieferte (Dihydrodesoxythebaizonjodmethylat). Die katalyt. Red. von β -Thebaizon führte zu einem Öl. — *Oxydihydro- β -thebaizonsäurehydrochlorid*, $C_{18}H_{21}O_6N + HCl + H_2O$, Krystalle, aus CH_3OH , Braunfärbung bei 250°, Schwarzfärbung bei 260° ohne zu schm. — *Oxydihydro- β -thebaizonsäure*, $C_{18}H_{21}O_6N + H_2O$, Krystalle, aus CH_3OH u. W., bei 200—205° Braunfärbung, schm. bei ca. 230° unter Schwärzung. — β -Thebaizonestersäure, $C_{18}H_{21}O_6N$, Würfel, aus viel CH_3OH , bei 200° Braunfärbung, bei 220° Schwarzfärbung ohne Verflüssigung. — *Isodihydrothebaizon*, $C_{18}H_{23}O_5N$ (X), Krystalle, F. 103—105°, läßt sich nicht umkrystallisieren; löst sich beim Stehen oder Kochen mit W., dabei wird *Isodihydrothebaizonsäure* gebildet. Gibt mit fuchsin-schwefliger Säure Farbrk. *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_5NJ + CH_3OH$, krystallin. Nd., F. 147 bis 148° (Zers.), ließ sich nicht umkrystallisieren. *Isodihydrothebaizonsäure*, $C_{17}H_{21}O_5N$, Krystalle, aus CH_3OH , F. 248—249° (Zers.). *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{22}O_5NCl$, Krystalle, die bei 100° feucht werden u. bei 130° zusammenschrumpfen, hygroskop. *Jodmethylat*, $C_{18}H_{24}O_5NJ$, Krystalle, aus CH_3OH , F. 179—180° (Zers.). — *Tetrahydroisothebaizonsäure*, $C_{18}H_{23}O_5N$, Krystalle aus CH_3OH u. wenig W., schrumpfen bei 220—225°, schm. bei 230—235° unter Braunfärbung. — *Chlorocodizon*, $C_{18}H_{20}O_4NCl$ (XI), Krystalle aus sd. Lg., F. 104°. Gibt mit fuchsin-schwefliger Säure Aldehydrk., desgleichen mit ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. *Jodmethylat*, Öl. *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{20}O_4NCl + HCl$, feine Nadeln aus CH_3OH , F. 212° (Zers.). — *Desoxycodizonhydrochlorid*, $C_{18}H_{21}O_4N + HCl$, Krystalle aus CH_3OH , F. 223—224° (Zers. u. Gelbfärbung). *Freie Base*, $C_{18}H_{21}O_4N$, Krystalle aus CH_3OH , F. 161°. — *Anhydrocodizon*, $C_{18}H_{19}O_4N$ (XII), gelbe Nadeln aus Lg., F. 110°. (Nebenher entstanden geringe Mengen gelber Tafeln vom F. 140—142°.) *Verb.* $C_{15}H_{12}O_4$ (XIV), Nadeln aus CH_3OH u. W., F. 88°, keine Phenolrk. mit $FeCl_3$. *Verb.* $C_{15}H_{12}O_4$ (XV), Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 159°, starke Phenolrk. Mit *Diazomethan* konnte eine Verb. $C_{16}H_{14}O_4$ gewonnen werden, die nach dem Umkrystallisieren aus CH_3OH bei 105—108° schm. — *Kochen des Chlorocodizons mit überschüssigem Kaliumacetat* in absol. A. lieferte gelbe Nadeln, die aus CH_3OH umkrystallisiert bei 189° schm. u. denen nach der Analyse die Formel $C_{18}H_{19}O_4N$ zukommt. (LIEBIGS Ann. 467. 17—52. 29/11. 1928. München, Bayr. Akad. d. Wissenschaften.) HILGER.

P. Karrer, F. Canal, K. Zohner und Rose Widmer, Über Lupinin. Bisherige Arbeiten über *Lupinin*, $C_{10}H_9ON$, vgl. WILLSTÄTTER u. FOURNEAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 1910 u. SCHÖPF (C. 1928. II. 1571). Danach besitzt *Lupinin* die vorläufige Formel I. Vff. haben zum Herauscheiden des C-Gerüsts wie die erstgenannten Autoren den HOFMANNschen Abbau benutzt, aber mit dem Unterschied, daß sie nach jeder Stufe die ungesätt. zur gesätt. Base hydrierten. Die Zwischenprodd.

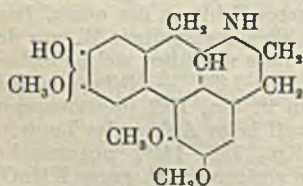
sind sicher Gemische von Strukturisomeren, weil von den 3 N-Bindungen gleichzeitig die eine oder andere gel. werden kann. Als Endprodd. resultierten mit ca. 60% Rohausbeute ein einfach ungesätt. Alkohol $C_{10}H_{20}O$, dessen Formel nach II aufgel. werden darf, u. aus diesem ein gesätt. Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (III). Beide sind opt.-akt. Oxydation von II ergab ein Lacton $C_9H_{16}O_2$, das nach seiner Beständigkeit nur ein γ - oder δ -Lacton sein kann. Das OH des Lupinins muß folglich in γ oder δ zu dem in II mit 2 bezeichneten C stehen. — III wurde in das Bromid IV umgewandelt u. dieses einerseits zu V reduziert, andererseits über das quart. Salz VI u. die zugehörige Base in VII übergeführt. Während V u. VI noch opt.-akt. sind, ist VII dies nicht mehr. Folglich enthält der Rest C_8H_{18} kein Asymmetriezentrum mehr; als solches hat nur der in III gesternte C zu gelten. VII wurde durch Ozon glatt zum Keton $C_8H_{18} > CO$ abgebaut, u. dessen Oxim lieferte durch BECKMANNSCHE Umlagerung u. Spaltung des entstandenen Säureamids *n*-Amylamin u. *n*-Buttersäure. Das Keton besitzt folglich Formel X eines *n*-Amyl-*n*-propylketons; demgemäß sind die Formeln III u. VII in VIII u. IX aufzulösen. Diese Ableitungen wurden durch Synthese von X aus *n*-Capronsäurechlorid u. *n*- C_3H_7 ZnJ sichergestellt. Das ebenfalls dargestellte *n*-Amylisopropylketon ist von X deutlich verschieden. — Das oben erwähnte Lacton erhält Formel XI. — Versucht man nun, in VIII den N so einzuführen, daß er 2 Ringen angehört, so gelangt man, wenn man von sehr unwahrscheinlichen 3- u. 4-Ringen u. weiteren Seitenketten absieht, für Lupinin zur Formel XII oder XIII, von denen XIII wahrscheinlicher ist, da dieses Ringsystem auch in den Berberinalkaloiden vorkommt. — Das neben Lupinin in den Lupinen vorkommende Spartein, $C_{15}H_{28}N_2$, ist wahrscheinlich ein Kondensationsprod. von Lupinin u. Piperidin. Einige mögliche Formeln werden aufgestellt.



Versuche. Je 100 kg gemahlener gelber Lupinensamen mit A. extrahiert, A. verdampft, Prod. mit verd. HCl ausgezogen, eingedickte Auszüge mit NaOH alkalisirt, ausgeäthert. Rohes Alkaloidgemisch liefert nach Waschen mit wenig Ä. u. Umkrystallisieren aus Ä. fast reines Lupinin, F. 66–69°. Aus der Mutterlauge wurden weitere Mengen Lupinin, ferner Spartein als saures Sulfat isoliert. 100 kg Lupinensamen lieferten 238 g Lupinin u. 255 g saures Sparteinsulfat. — *Methyl-lupinin*. Im wesentlichen nach WILLSTÄTTER u. FOURNEAU. Längeres Erhitzen der quart. Base im Vakuum unterhalb ihres Kp. ist zweckmäßig, damit alles abgespaltene W. vor der Dest. entfernt wird. Dabei gehen gewisse Mengen tert. Base mit über, welche isolirt u. mit der Hauptmenge vereinigt werden. Kp._{12–13} 140–143°. — *Dihydromethyl-lupinin*, $C_{10}H_{20}ON(CH_3)$. Durch Hydrieren des vorigen in 3-n. HCl (lackmussauer, kongoneutral) + Pt. Aufnahme von nur ca. 90% H, weil beim Abbau des Lupininmethylhydroxyds auch etwas CH_3OH abspaltet. Kp.₁₂ 136–141°, unangenehm riechend, in w. schwerer l. als in k., im Gegensatz zum vorigen gesätt. gegen $KMnO_4$. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}ON(CH_3)J$. Darst. in absol. A. Nur ca. 30% HCl wurden krystallisiert, aus A., F. 202–203°, der Rest sirupös erhalten. Beide Teile wurden weiter verarbeitet. — *Dihydrodimethyl-lupinin*, $C_{10}H_{20}ON(CH_3)_2$. Aus vorigem durch Umsetzen mit Ag_2O u. Vakuumdest. Kp._{11–12} 140–145°. — *Tetrahydrodimethyl-lupinin*, $C_{10}H_{24}ON(CH_3)_2$. Durch Hydrieren des vorigen wie oben. Kp._{10–11} 140–148°. — *Un-gesätt. Alkohol* $C_{10}H_{20}O$ (II). Aus vorigem über das sirupöse Jodmethylat wie oben, Lsg. der quart. Base im Vakuum bei ca. 50° eindampfen, Sirup in auf 110–120° erhitzten Vakuumkolben fließen lassen, Rückstand im Vakuum dest. Trennung von bas. Prodd. (gebildet durch Abspaltung von CH_3OH aus der quart. Base) durch HCl

u. Ä. II geht unter 10—11 mm zwischen 81 u. 101° über, Hauptfraktion 86—96° u. 100—101°, wohl Gemisch von Isomeren. D. 0,838, $\alpha_D = +0,34^\circ$, blumig riechend. Weitere Mengen wurden aus obigen bas. Prodd. (Kp.₁₁₋₁₂ 125—140°) durch Addition von CH₃J u. nochmaligen Hofmannschen Abbau erhalten. — *4-Methylolnonan*, C₁₀H₂₂O (VIII). Durch Hydrieren von II in absol. A. + Pt, im Vakuum bei 35° verdampfen, wobei noch kleine Mengen mit übergehen. Kp.₁₀₋₁₁ 86—104°, $\alpha_D = +0,245$ bis $+0,385^\circ$. — *Lacton* C₉H₁₆O₂ (XI). II in W. bei 0° mit Zn(MnO₂)₂ zum Glykol oxydieren, Filtrat mit CrO₃ u. H₂SO₄ 5 Stdn. kochen, $\frac{2}{3}$ abdest., Destillat ausäthern, äth. Lsg. mit Soda u. W. waschen. Kp. 253—255°, esterartig riechend. Reduziert nicht ammoniakal. Ag-Lsg., entfärbt KMnO₄ nicht sofort, löst sich in w. verd. NaOH allmählich. — *4-[Brommethyl]-nonan*, C₁₀H₂₁Br (IV). Aus rohem VIII mit PBr₅, erst unter Eiskühlung, dann bis auf 50° erwärmen. Kp.₁₁ 100—103°, D. 1,078, $[\alpha]_D^{20} = -3,01^\circ$, stark riechend. — *4-Methylnonan*, C₁₀H₂₂ (V). Aus IV in verd. A. mit Zinkstaub u. etwas PtCl₄-Lsg. (W.-Bad). Kp.₁₂ 54—55°, jedoch teilweise ungesätt. (Geh. an IX?), daher in Ggw. von Pt hydriert. Kp.₁₂ 54°, D. 0,723, $[\alpha]_D^{18} = ca. -1,3^\circ$, angenehm riechend, beständig gegen KMnO₄. — *Trimethylisododecylammoniumbromid*, C₁₃H₃₀NBr (VI). Aus IV mit ca. 30% ig. alkoh. (CH₃)₃N-Lsg. (Rohr, 85—95°, 7 Stdn.). Aus A. + Ä., F. 167—170°, rechtsdrehend. — *4-Methennonan* (IX). Durch Hofmannschen Abbau von VI wie oben. Kp.₁₁ 53—54°, angenehm riechend, stark ungesätt. gegen KMnO₄. Daneben entsteht infolge CH₃OH-Abspaltung aus der quart. Base *4-[Dimethylaminomethyl]-nonan*, C₁₂H₂₇N, Kp.₁₁ 88—89°, unangenehm, NH₃-artig riechend, KMnO₄ langsam entfärbend. — *n-Amyl-n-propylketon* (X). Durch Ozonisierung von IX in CCl₄ unter Eiskühlung. Kp.₁₂ 74—76°. Gibt keine feste Bisulfitverb., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. nicht, färbt fuchsinschweflige Säure nicht, gibt aber mit Nitroprussidnatrium u. Alkali Rotbraunfärbung. Trotz scharfen Kp. fielen die C-Werte zu niedrig aus; das Keton scheint etwas W. fest zu binden; ebenso verhielt sich das synthet. Keton. *Semicarbazon*, C₁₅H₃₁ON₂, Nadelchen aus Lg. (Kältemischung), F. 60—61°. *Oxim*, C₉H₁₉ON, Kp.₁₅ 119°. — Umlagerung des Oxims durch Erhitzen mit starker H₂SO₄ (4:1 Vol.). Spaltung des nicht kristallisierenden Säureamids durch sd. konz. HCl (30—50 Stdn.). *Buttersäure* durch ihr Ca-Salz charakterisiert; *n-Amylamin* als *Hydrochlorid* analysiert u. als *Pikrat*, F. 140—142°, charakterisiert. — Synthese von X: Darst. der nötigen n-Caprinsäure aus Malonester u. n-C₄H₉J, Erhitzen der n-Butylmalonsäure auf 140—145°. Darst. des n-C₃H₇ZnJ durch Erhitzen von verkupferten Zinkfeilspänen mit n-C₃H₇J, wenig Essigester u. trockenem Bzl. Das mit Bzl. verd. n-Caprinsäurechlorid in das mit Bzl. verd. n-C₃H₇ZnJ bei nicht über 8° tropfen lassen, auf Raumtemp. erwärmen, mit Eisw. schütteln, obere Schicht mit verd. NH₄OH u. W. waschen. Kp.₁₁₋₁₂ 76—77°. *Semicarbazon*, F. 60—61°; der von BOUVEAULT u. LOCQUIN (Bull. Soc. chim. France [3] 31 [1904]. 1158) angegebene F. 73—74° ist unrichtig. — *n-Amylisopropylketon*. Darst. analog. Kp.₁₅ 82°. *Semicarbazon*, F. 75°. (Helv. chim. Acta 11. 1062—84. 1/12. 1928. Zürich, Univ.) Lb.

George Barger und Robert Silberschmidt, *Die Konstitution des Laurotetanins*. GORTER (C. 1921. III. 344) bezeichnete Dimethylaurotetanin als *Isoglaucin*. Die Unters. der Vff. zeigten aber, daß *Glaucin* u. GORTERS *Isoglaucin* ident. sind, so daß dem Laurotetanin die Konst. I zugeschrieben werden kann. Eine Entscheidung zwischen



den beiden möglichen Formeln läßt sich vielleicht durch erschöpfende Methylierung den Laurotetanin-äthyläthers u. Vergleich des Abbauprod. mit den entstandenen synthet. Äthoxytrimethoxyäthylphenanthren erbringen. — Laurotetanin u. *Glaucin* liefern glatt ein Vinylphenanthren u. eine Phenanthrencarbonsäure, die sich aber nicht decarboxylieren ließ. Daher wurde die Vinylverb. zur Äthylverb. reduziert u. die Synthese der letzteren versucht. 3,4-Dimethoxy-1-äthylbenzol gab nach GATTERMANN einen Aldehyd (Konst. nicht streng bewiesen), der mit Hippursäure zum Acylaceton kondensiert wurde; dieses wurde hydrolysiert, die Acylbenzotraubensäure zu einer Dimethoxyäthylphenyllessigsäure oxydiert. Die hieraus durch Kondensation mit 6-Nitro-3,4-dimethoxybenzoesäure, Red. u. Diazotierung erhaltene Phenanthrencarbonsäure war der Säure aus Laurotetanin sehr ähnlich, aber anscheinend nicht damit ident.

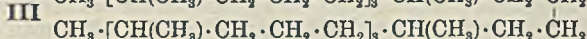
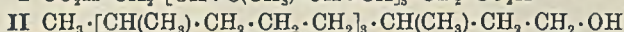
Erschöpfende Methylierung von Laurotetanin. Darst. von *Laurotetanin* (Java). Der alkoh. Extrakt aus der Rinde von *Litsea citrata* (Java) wird

in $\frac{2}{3}$ Vol. Eg. gel., die Lsg. unter Rühren in 5—6 Vol. W. gegossen, der Nd. (A) abfiltriert, das Filtrat bis zur schwach sauren Rk. mit NH_3 versetzt (Nd. B), das Filtrat von B gibt mit überschüssiger NH_3 rohes Laurotetanin; eine weitere Menge aus A durch Lösen in Eg. u. Wiederholen der Behandlung. Reinigung durch Extraktion mit Ä. Krystalle aus Aceton durch W. Schm. bei 124—134° im Krystallwasser. — Der Nd. B enthält ein Alkaloid, das einige Eigg. mit dem Boldin aus Peumus Boldus (Monimiaceae) gemeinsam hat. — Dimethyllaurotetaninjodmethylat, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{NJ}$. Laurotetanin wird in Methnaol mit Diazomethan behandelt, der entstandene Methyläther mit CH_3J u. NaOH weiterbehandelt. Nadeln. F 210°. Der von GORTER für „Isoglaucinjodmethylat“ angegebene F. 226° war nicht zu erreichen. Swl. in W., durch Chlf. extrahierbar. — Dimethyllaurotetaninmethin, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$. Aus dem Jodmethylat u. alkoh. Umkrystallisierbares, im Hochvakuum destillierbares Öl. Hält hartnäckig eine rosa gefärbte Verunreinigung zurück, die in h. W. schwerer l. ist als in k. u. in dem aus Glaucin hergestellten Methin fehlt. Hydrojodid, $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N} + \text{HJ}$. Blättchen. F. 265°. Fast unl. in W. u. A. Jodmethylat, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NJ}$. Nadeln, F. 276°. Swl. in h. W. — 2,3,5,6-Tetramethoxy-8-vinylphenanthren, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Aus dem Jodmethylat des Methins u. methylalkoh. KOH, neben Trimethylamin (Chloroplatinat, F. 253°). Schwach rötliche Tafeln aus A., F. 142°. KMnO_4 in Aceton liefert 2,3,5,6-Tetramethoxyphenanthren-8-carbonsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$, gelbe Nadeln aus wss. Aceton, F. 215°, sll. in W. — Glaucin Die Isolierung aus Glaucium luteum läßt sich durch Verwertung der geringen Löslichkeit von Glaucinhydrojodid in Ggw. von KJ bedeutend vereinfachen. Prismen. F. 118 bis 119°. Hydrojodid, F. 243°. — Laurotetaninäthyläther (Darst. mit p-Toluolsulfonsäureäthylester) ist ölig, gibt ein Hydrojodid, F. 198—200°, ein Jodmethylat, F. 223 bis 228°, ein Methinjodmethylat, F. 275° u. ein Trimethoxyäthoxyvinylphenanthren, F. 139°.

Synthese von 2,3,5,6-Tetramethoxy-8-äthylphenanthren. 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (Methylvanillin). 152 g Vanillin werden in einem weithalsigen Kolben mit Kühler, Rührer u. 2 Tropftrichtern geschm., dann läßt man unter starkem Rühren 82 g KOH in 120 ccm W., 20 Sek. später 160 g Dimethylsulfat, je 2 Tropfen pro Sek., einlaufen. Sobald alles eingelaufen ist, gießt man in ein Porzellanbecken, die obere Schicht ist reines Methylvanillin. Ausbeute über 99%. Ähnlich erhält man Veratrol aus reinem Guajacol. — 3,4-Dimethoxyäthylbenzol. Aus Acetoveratron mit amalgamiertem Zink u. verd. HCl. Kp., 110—112°. Daneben ein bei 230—240° (9 mm) sd. Polymeres. — 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzaldehyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus Dimethoxyäthylbenzol, in Bzl. mit AlCl_3 , HCN u. HCl. Tafeln. F. 28—30°. Kp., 150—159°. Ll. in organ. Mitteln. Semicarbazon, Krystalle, F. 197—199°. — 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzoessäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Aus dem Aldehyd mit alkal. KMnO_4 . F. 138°. — Azlacton der 3,4-Dimethoxy-6-äthylbenzaldehydsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Aus dem Aldehyd u. Hippursäure mit Acetanhydrid u. Na-Acetat. Gelbe Krystalle aus A. F. 155°. Zwl. in A. Die freie Dimethoxyäthylbenzaldehydsäure hat F. 212°. — 3,4-Dimethoxy-6-äthylphenylbrenztraubensäure. Aus dem Azlacton durch Kochen mit KOH. Schwach gelbe Krystalle aus A. F. 181°. — 3,4-Dimethoxy-6-äthylphenylessigsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Aus der Ketonensäure mit 3%ig. H_2O_2 in verd. NaOH. Schwach rötliche Nadeln. F. 78°. — α -3,4-Dimethoxy-6-äthylphenyl- β -6-nitro-3,4-dimethoxyphenylacrylsäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}$ = $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)_2$. Aus Dimethoxyäthylphenylessigsäure (mit methylalkoh. KOH neutralisiert) u. 6-Nitro-3,4-dimethoxybenzaldehyd mit Acetanhydrid u. ZnCl_2 bei 120°. Gelbe Krystalle aus Methanol. F. 208°. Gibt mit FeSO_4 u. NH_3 die Aminosäure (tiefgelb, F. 192°), die durch Diazotieren, Erhitzen der Diazolsg. auf dem Wasserbad u. nachfolgendes Erhitzen der entstandenen Säure auf 230—250° (9 mm) 2,3,5,6-Tetramethoxy-8-äthylphenanthren (?) liefert. F. 118° (aus Methanol), Misch-F. mit der entsprechenden Verb. aus Laurotetanin 106°. — 6-Nitro-3-methoxy-4-äthoxybenzaldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Aus Vanillinäthyläther u. rauchender + konz. HNO_3 . F. 159—160°. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2919—27. Nov. Edinburgh. Univ.) OSTERTAG.

P. Karrer, A. Helfenstein und Rose Widmer, Pflanzenfarbstoffe. X. Zur Kenntnis des Crocetin und Lycopins. (IX. vgl. C. 1928. II. 2470.) (Letzte Mitt. über Safranfarbstoffe vgl. C. 1928. II. 774.) α -Crocetin läßt sich mittels TiCl_3 partiell reduzieren. Mit der 1 H_2 entsprechenden Menge entsteht ein gelbes Dihydroderiv., mit überschüssigem TiCl_3 (bis zu 40 Moll.) ein öliges, farbloses Hexahydroderiv., vielleicht ein Isomerenmisch, welches bei der Hydrierung in Eg. + Pt genau 4 H_2 aufnimmt, entsprechend dem Übergang in das Perhydroderiv. Die Absättigung einer Doppelbindung im

α -Croctin schwächt die Farbe nur; erst mit 3H_2 wird die farblose Stufe erreicht. Auch in den Farbrkk. mit Säuren u. Metallsalzen unterscheiden sich das α -Croctin u. seine Hydrierungsprodd. — Im Gegensatz zum luftbeständigen α -Croctin nimmt das Dihydroderiv. O auf u. ist schon nach 24 Stdn. in Ä. fast unl. Die Gewichtszunahme beträgt in 14 Tagen ca. 21% , geht aber im Vakuum bei 60° auf ca. 17% zurück. Nach der Analyse scheinen auch etwas C u. H auszutreten. Dagegen ist das Hexahydroderiv. wieder luftbeständig. — Aus der früher (l. c.) für α -Croctin aufgestellten, aber noch nicht streng bewiesenen Formel würde sich für das Dihydroderiv. Formel I ableiten. Ein vorläufiger Abbauvers. mit Ozon ergab gewisse Anhaltspunkte für die Bldg. von Malonsäure. Über die Konst. des Hexahydroderiv. läßt sich noch nichts sagen. — Die früheren Präparate aus γ -Croctin waren noch nicht ganz rein gewesen. Ein reines Prod. bildet aus Chlf. + A. rhomboedr. Platten von F. 199— 200° (Photogramme im Original). — *Lycopin* wird durch TiCl_3 nicht reduziert. CO_2H -Gruppen scheinen diese Art von Red. zu begünstigen. — Für *Perhydrolycopin* (7. Mitt.) wurden neuerdings in Bzl. u. p-Bromtoluol auf die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ stimmende Mol.-Gew.-Werte erhalten. In Campher u. CHBr_3 scheinen keine echten Lsgg. vorzuliegen. Die Verb. zeigt D_{20}^{18} 0,8211, $n_D^{18} = 1,45837$, $M_D = 187,13$ (ber. 186,91 für ein Paraffin). — Zum Vergleich wurde ein ähnlicher KW-stoff synthetisiert, indem man Dihydrophytol, welchem nach FISCHER (C. 1928. II. 535) Konst. II zukommt, in das zugehörige Bromid überführte u. dieses mit K kondensierte. Über die Hälfte geht unter HBr-Abspaltung in einen ungesätt. KW-stoff $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ über, ident. oder isomer mit dem Phytol von WILLSTÄTTER u. HOCHEDER (LIEBIGS Ann. 354 [1907]. 255). Der außerdem gebildete KW-stoff $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ (III) ist dem Perhydrolycopin sehr ähnlich.



Versuche. *Dihydro- α -croctin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (I). α -Croctin in sehr verd. NaOH (2,1 Moll.) mit 20% ig. NH_4OH u. 15% ig. TiCl_3 -Lsg. (2,3 Moll.) 15 Min. kochen, ab-saugen, ansäuern, ausäthern, äth. Lsg. stark einengen, mit Kältemischung kühlen. Hellschwefelgelbe Krystalle (Photogramm im Original) aus Ä., F. 192— 193° , l. außer in W., Lg., Bzl. Mit konz. H_2SO_4 weinrot; mit konz. HNO_3 vorübergehend orange-farbig; mit SnCl_4 in Eg. violett, dann orangerot; mit SbCl_5 in Eg. rotviolett; mit $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ hellgrün. — *Hexahydro- α -croctin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ebenso mit ca. 9 Moll. TiCl_3 . Dickes, hellhonigfarbiges Öl. Mit H_2SO_4 braunrot; mit HNO_3 vorübergehend braunrot; mit SnCl_4 violett, dann braun; mit SbCl_5 violettbraun; mit $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ keine Färbung. — α -Croctin gibt folgende Farbrkk.: Mit H_2SO_4 violettblau; mit HNO_3 übergehend blutrot; mit SnCl_4 tiefviolett; mit SbCl_5 blauviolett; mit $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ keine Färbung. — *1-Brom-3,7,11,15-tetramethyl-n-hexadecan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{Br}$. Aus II (WILLSTÄTTER u. MAYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 1479) mit PBr_5 (40° , 1 Stde.), auf Eis, ausäthern. $\text{Kp}_{0,6}$ 185— 188° . — Voriges mit 2 Atomen K 3 Tage auf 130 — 140° erhitzen, mit Ä. aufnehmen, Prod. im Hochvakuum fraktionieren. Zuerst geht KW-stoff $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ über, $\text{Kp}_{0,11}$ 127° , KMnO_4 sofort entfärbend. Dann folgt *2,6,10,14,19,23,27,31-Octamethyl-n-dotriakontan*, $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ (III), dickes Öl, $\text{Kp}_{0,3}$ 240 — 242° , ll. außer in Eg., KMnO_4 nicht sofort entfärbend. (Helv. chim. Acta 11. 1201—09. 1/12. 1928. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

E. Cherbuliez und R. Wahl, Mitteilung über die Hydrolyse der Eiweißstoffe durch Fluorwasserstoffsäure. Vor 20 Jahren haben HUGONENQ u. MOREL den Gebrauch von HF zur Hydrolyse der Proteine empfohlen. Dabei sollen keine Humusstoffe gebildet, etwa vorhandene Kohlehydrate nicht verharzt u. die gebildeten Aminosäuren nicht deaminiert werden. Vff. gedachten daraus für ihr Benzoylierungsverf. zur Best. der Aminosäuren (C. 1926. I. 450) Vorteil zu ziehen u. haben daher Casein u. Ovalbumin dem Verf. unterworfen, indem sie mit 25% ig. HF bis zum Verschwinden der Biuret-reakt. auf dem Wasserbad erhitzten (ca. 4 Tage) u. dann in näher beschriebener Weise aufarbeiteten. Ein Vergleich mit dem HCl-Verf. hat ergeben, daß das HF-Verf. keine Vorteile bietet. Es bilden sich mindestens ebensoviel Humusstoffe, weil die Kohlehydrate durch HF stark zers. werden. Sodann tritt mehr NH_3 auf wegen teilweiser Deaminierung der Aminosäuren. Der Wert für Diaminosäuren fällt höher, der für Monoaminosäuren niedriger aus, weil die Hydrolyse mit HF weniger vollständig ist als mit HCl, so daß noch vorhandene Polypeptide durch Phosphorwolframsäure gefällt

werden u. den Diaminosäurenwert erhöhen. (Helv. chim. Acta 11. 1252—55. 1/12. 1928. Genf, Univ.) LINDENBAUM.

Harry D. Baernstein, *Leitfähigkeitsmethode und Proteolyse. II. Eine Interpretation der Leitfähigkeitsänderungen.* (I. vgl. C. 1928. I. 361.) Zwischen Leitfähigkeit u. Aminosäuregeh. in fermentativ gespaltenen Eiweißlsgg. ist nur in bestimmten pH-Bereichen eine Parallelität vorhanden. Die Abweichungen in anderen Fällen sind vielleicht auf Dicarbonsäuren zu beziehen. (Journ. biol. Chemistry 78. 481—93. Juli 1928. Madison, Univ. of Wisconsin Lab. of Physiol. Chem.) MEIER.

E. Biochemie.

Agustin D. Marenzi, *Die Nomenklatur in der biologischen Chemie.* Bericht über die Beschlüsse der Kommission zur Reform der Nomenklatur in der biolog. Chemie auf ihrer Warschauer Tagung im September 1927. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquimica 17. 310—11. 1928. Buenos-Aires, Med. Fak., Physiol. Inst.) WILLST.

Morton Me Cutcheon und **Baldwin Lucke**, *Der Einfluß gewisser Elektrolyte und Nichtelektrolyte auf die Durchlässigkeit lebender Zellen für Wasser.* Die Durchlässigkeit von Arbaiaeiern für W. in hypoton. Lsgg. von Dextrose, Saccharose u. Glykokoll ist wesentlich größer als in Seewasser gleicher Konz. Die Durchlässigkeit wird durch NaCl u. KCl nicht, durch Zugabe kleiner Mengen CaCl₂ u. MgCl₂ zu derjenigen des Seewassers herabgesetzt. Die Wrkg. von CaCl₂ u. MgCl₂ wird durch NaCl u. KCl aufgehoben. (Journ. gen. Physiol. 12. 129—38. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Woods Hole Marine Biol. Laborat.) MEIER.

L. Jendrassik und **A. Czike**, *Zum Chemismus der vegetativen Reizung. Weitere Versuche über die angebliche Rolle von Ionen.* (Vgl. auch C. 1928. I. 378.) Die Vers. an verschiedenen vegetativen Organen von Kalt- u. Warmblütern mit *Pilocarpin* u. *K* einerseits, *Adrenalin* u. *Ca* andererseits sprechen gegen die Theorie von S. G. ZONDEK von dem Parallelismus der genannten Substanzen u. Ionen. Es finden sich reichlich Beispiele, wo *Ca* dem *Adrenalin* u. *K* dem *Pilocarpin* oder umgekehrt als Antagonist entgegenwirken. (Biochem. Ztschr. 193. 285—99. 7/3. 1928. Pécs, Med. Klin. d. Univ.) OPPENHEIMER.

E₃. Pflanzenchemie.

Emerich Hartmann und **Julius Zellner**, *Zur Chemie der höheren Pilze. XIX. Mitt. Über Polyporus pinicola Fr.* (XVII. vgl. C. 1923. III. 680.) Das Material dieses auf Fichtenstrünken vorkommenden Pilzes wurde im Hochsommer in Obersteiermark gesammelt. Die mit 95%_{ig.} A. erhaltenen, rotgefärbten Auszüge schieden nach Einengen auf die Hälfte eine flockige Szbstanz (A) aus. Aus dem auf 1/4 eingengten Filtrat setzten sich Krystalle (B) ab, aus deren Mutterlaugen sich nach Dest. des A. eine rotbraune, klebrige M. ergab, aus der sich Krystalle (C) ausschieden. Der Körper (A) erwies sich nach Krystallisation aus 80%_{ig.} A. (+ Tierkohle) auf Grund des F. 140 bis 141° u. anderer Eigg. als mit dem aus dem Fliegenpilz isolierten *Cerebrin* ident. (vgl. ROSENTHAL, Monatsh. Chem. 31 [1910]. Dezemberheft). Auch hier konnte eine Galactoskomponente, wie bei den bisher untersuchten Pilzcerebrinen, nicht nachgewiesen werden, was gegen deren Charakter als echte Cerebrine spricht. — *Acetylprod.*, Nadeln aus Essigester oder wss. A., F. 67—68°. — Der Körper (B), Krystalle aus verd. A. (+ Tierkohle) u. W., F. 100°, nach Erstarren F. 210°, erwies sich als *Mykose*, C₁₂H₂₂O₁₁. Der Anteil (C) wurde mit sd. PAe. (Extrakt D), dann mit Ä. (Extrakt E), endlich mit h. W. (Extrakt F) ausgezogen, wonach ein Rückstand (G) hinterblieb. Der Extrakt (D) wurde mit 10%_{ig.} alkoh. KOH verseift; im Unverseifbaren ergab sich ein aus Essigester u. Ä. krystallisierendes Steringemisch, F. 150—152°, das mit A. u. Ä. fraktioniert wurde in *Ergosterin*, Nadeln aus PAe., F. 165° (*Acetylderiv.*, Blättchen aus A. oder Ä., F. 177—178°) u. in *Fungisterin*, F. 144°. Aus den dickfl. Mutterlaugen wurde eine Verb. (Q), Prismen aus A., F. 189°, mit gelbgrüner Cholestolrk. isoliert, vermutlich ein *Sterin*, daneben in erheblicher Menge ein niedrig schmelzendes, l. Harz. Im verseifbaren Anteil des PAe.-Auszugs fallen mit verd. H₂SO₄ organ. Säuren in Klumpen aus (H). Im wss. Filtrat hiervon Eg., *Buttersäure*, *Glycerin* u. *Cholin*. Die getrockneten Säuren (H) werden mit PAe. ausgezogen, wobei eine vasinartige Substanz (I) in Lsg. geht, während die Hauptmenge (K) unl. war. Aus der Lsg. von I in wenig h. A. ergab sich ein Prod., dessen wiederholte Krystallisation aus A. einen Stoff (L) u. einen pulvrigen (M) lieferte. Die nicht saure Verb. (L) bildet

Nadeln aus Essigester, Ä.-A. u. Ä., F. 195—196°, LIEBERMANNsche Rk. rotbraun. Der Körper (*M*) nicht geklärter Konst. wurde aus A. oder A.-Ä. gereinigt, F. 87—88°. Die Hauptmenge der in PAe. I Säuren dürften Harzsäuren sein. Der Anteil (*K*) wurde durch Fällung der Ä.-Lsg. mit PAe. oder durch Behandlung mit wenig k. A. gereinigt; es ergab sich eine Verb. (*N*), C₂₀H₃₀O₂, Nadeln aus Ae.-A. u. Bzn., F. 242—244°, mit violett-grünbrauner Cholestolrk. Die Hauptmenge der Harzsäuren, die eine rotbraune Cholestolrk. geben, ist amorph. Aus dem Ä.-Extrakt (*L*) ergab sich bei Konz. eine N-freie saure Substanz (*O*), weißes Pulver aus Bzl. u. Ä., F. 221—222°, mit purpurner, nach Braun gehender LIEBERMANN-Rk. Der nach Abscheidung von (*O*) verseifte Ä.-Extrakt ergab im Unverseifbaren durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. zunächst ein Gemisch von Ergosterin u. Fungisterin, später einen Körper (*P*), (C₄H₈O)_n, Krystalle aus Ä., F. 215°, Rk. von LIEBERMANN zuerst braun, dann grün. Aus den Mutterlauge von (*P*) konnte durch Umfällung aus Ä.-A. u. Ä. die bereits beschriebene, sterinartige Verb. (*Q*) isoliert werden. Außerdem sind in der Mutterlauge noch Harzkörper vorhanden. Im verseifbaren Anteil des Ä.-Auszugs amorphe Harzsäuren, Eg., Butter-säure u. die bereits beschriebene Verb. (*N*). Der sauer reagierende W.-Auszug (*F*) enthält viele Gerbstoffe, die durch Pb-Zucker fällbar sind. Im entbleiten Filtrat etwas Mykose u. Cholin. Der unl. Rückstand des A.-Auszugs (*G*) besteht vornehmlich aus Phlobaphenen. — Diese Unters. ergab erhebliche Unterschiede in der Zus. des Pilzes *Polyporus pinicola* u. des seinerzeit von SCHIEDER (Diss. Erlangen, 1886) untersuchten Pilzes *Polyporus officinalis*. (Monatsh. Chem. 50. 193—200. Okt. 1928.) HERZ.

Norbart Fröschl und Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze*. XX. Mitt.

Über Omphalia Campanella Batsch, Marasmius Scorodoni Fr., Boletus cavipes Opat. und Calocera viscosa Pers. (XIX. vgl. vorst. Ref.) 1. *Omphalia Campanella*. Die orientierende Unters. des bei Müzzuschlag (Steiermark) gesammelten Materials ergab im PAe.-Auszug ein Gemisch von Fungisterin, Krystalle, F. 152°, im verseifbaren Anteil fl. u. feste Fettsäuren. Im Ae.-Auszug fanden sich Sterine u. ein gelb-braunes Harz. Der A.-Auszug enthielt reichlich Mannit, d-Glucose (Phenylsazon, F. 206°) u. Cholin (identifiziert durch das HgJ₂- u. Au-Doppelsalz). Im W. I. Anteil des A.-Auszugs wurden Phlobaphene, in W.-Auszug amorphe Kohlehydrate nachgewiesen. — 2. *Marasmius Scorodoni*. Das in Schladming (Steiermark) gesammelte Material wurde mit W.-Dampf dest. u. das milchig getrübte Destillat mit Ä. ausgeschüttelt, in dessen Rückstand ein in A. schwer l., krystallinischer, neutraler Körper, F. 55°, ein Paraffin, u. ein in A. l., S-haltiges, stark nach Knoblauch riechendes Öl von den Eigg. der Öle der Alliumarten isoliert wurden. (Analyse der unter 100° sd. Fraktion). Das ausgeätherte Dampfdestillat wurde im Vakuum eingengt u. der Rückstand mit 95%ig. A. ausgekocht, worin ein erheblicher Teil (*M*) unl. war. Der in A. l. dicke Sirup ergab beim Verreiben mit A. nach längerem Stehen eine aus verd. A. (+ Tierkohle) in Nadeln oder Blättchen krystallisierende, *Marasmin I* genannte Verb. C₇H₁₅O₃N, F. 242° (Zers.), die in Zus. u. F. mit den *Betonin* (vgl. TRIER, Die Pflanzenstoffe 1924, 225) übereinstimmte. Die beständige, neutrale geruch- u. geschmacklose Verb. scheidet aus Ag₂O Ag ab. In den Mutterlauge von I konnten Cholin (HgJ₂-Doppelsalz) u. Glucose (Osazon) nachgewiesen werden. Der in A. unl. Teil des W.-Auszugs (*M*) wurde mit Pb-Zucker gefällt u. der Nd. nach FLEISCHER verarbeitet. Es fanden sich darin reichlich H₂SO₄, H₃PO₄ u. wenig Cl, im Filtrat nach Entfernung von Pb ein amorphes Kohlehydrat, vermutlich Glucosan (reichliche Mengen von Glucose nach Hydrolyse mit 3%ig. H₂SO₄, bei 3 at). — Der getrocknete Rückstand des Pilzmaterials von der Dampfdest. wurde mit sd. A. ausgezogen u. durch Fällung dieser Lsg. u. Umfällung aus sd. A. (+ Tierkohle) eine weiße Substanz, F. 133°, gewonnen, die wohl den *cerebrinartigen Stoffen* angehört. Aus den in Ä. l. dickfl. Anteilen scheidet sich ein Nd. (*N*) ab, ein Gemisch von cerebrinartigen Stoffen mit Sterinen. Die Trennung beider durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester, CH₃OH u. A. ergab in den ersten Fraktionen Blättchen des *Steringemisches*, F. 152—54°. Die ölige Mutterlauge des Nd. (*N*) wird mit alkoh. Lauge verseift; im Unverseifbaren vorwiegend obiges Steringemisch, im verseiften Anteil ein Gemisch von fl. u. festen Fettsäuren, von denen die letzteren auf Grund von F. (62—66°) u. VS. 183 auf ein Gemisch aus *Palmitin*-, *Stearin*- u. einer höhermolekularen Fettsäure hinweisen. — 3. *Boletus cavipes*. Der dickfl., braune Ae.-Auszug des aus Steiermark stammenden Materials wurde zur Trennung der verseifbaren u. unverseifbaren Anteile mit BaCl₂ eingedampft u. der Rückstand mit Bzl. ausgezogen, das den unverseifbaren Anteil, eine harzige M., enthält. Mit Essigester oder Aceton wurde daraus eine flockige Ab-

scheidung (O) erhalten, die mit h. Essigester in eine unl. amorphe Substanz von niedrigem F. u. ein l. Gemisch von *Sterinen*, F. 150—154°, zerlegt werden konnte. In der Mutterlauge von (O) ergab sich ein braunes *Harz*. Da die aus obigen Barytseifen abgeschiedenen fl. Fettsäuren bei Oxydation nach BAUER-HAZURA Dioxy- (F. 132°) u. Tetraoxy-stearinsäure ergaben, dürften die nativen Fettsäuren vorwiegend aus Öl- u. *Linolsäure* bestehen. — A.-A u s z u g. Nach Reinigung mit Pb-Essig u. Aufarbeitung schied sich aus dem gelblichen, eingeeigneten Sirup *Mannit*, C₆H₁₄O₆, aus. Die Hauptmenge des A.-Auszugs war ein bei Hydrolyse mit HCl reichlich Glucose lieferndes *Glucosan*. Im W.-A u s z u g *Polysaccharide* vom Typus des *Viscosins*. — 4. *Calocera viscosa*. Das Material dieses auf Fichtenstrüngen schmarotzenden, gelbgefärbten Pilzes stammte aus dem Waldviertel u. aus Steiermark. Aus dem durch häufiges Auskochen des fein zerschnittenen Materials mit 95%_{ig}. A. gewonnenen, dunkelgefärbten A.-A u s z u g ergab sich nach Einengen u. Aufarbeitung reichlich *Mykose* (*Trehalose*), C₁₂H₂₂O₁₁ + 2 H₂O, F. 100°. Der nach Entfernung der Mykose stark eingeengte A.-Auszug gab an PAe. *Sterine* ab, die mit den nach Verseifung des Rohfettes im Ä.-Auszug vorhandenen *Sterinen* vereinigt wurden; Blättchen aus A. u. Essigester, F. 150—154°. Auf Grund der bekannten Farbenrkk. liegt ein Ergosterin-Fungisterin-Gemisch vor. Dieser Ä.-Auszug enthält auch den rotgelben, harzigen *Pilzfarbstoff*. Die Zerlegung der Seifen ergab *Ölsäure* u. *Palmitin-Stearinsäure* (F. 53—54°). Im sauren Filtrat der unl. Fettsäuren konnte *Isovalerianäure* mit Hilfe des *Ag-Salzes*, C₅H₉Ag u. *Cu-Salzes* (C₅H₉O₂)₂Cu, nachgewiesen werden. Im Ä.-Extrakt des A.-Auszugs wurde mit alkoh. Lauge eine wl., neutrale vermutlich den Harzen nahestehende, *Calocerol* (II), genannte Substanz C₂₂H₃₈O₃ (?) isoliert, F. aus HCl-haltigem u. reinem A. 255° (Zers.). LIEBERMANNsche Rk. Violett über Grün. Die Acetylierung ergibt ein Prod., F. 128°, auch bei Einw. von Benzoylchlorid entsteht ein ähnlicher Körper (F. 128°). Im verseiften Filtrat von II amorphe bräunliche *Harzsäuren*, im Ä.-Auszug der Verseifung *indifferente Harzkörper*. — In dem mit PAe. u. Ä. erschöpften A.-Auszug finden sich noch Mykose, neben *Glucose* (Phenylglucosazon 204°) u. *Cholin* (HgJ₂-Doppelsalz). — In der W.-Abk o c h u n g des Pilzes lassen sich durch wiederholte Fällung der eingeengten Lsg. mit A. schleimige *Polysaccharide* isolieren; sie ergeben bei Hydrolyse (1%_{ig}. Milchsäure, 2,5 at) *Mannose* (Phenylhydrazon 195°). (Monatsh. Chem. 50. 201—10. Okt. 1928.)

HERZOG.

Julius Zellner, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie*. XXI. *Zur Chemie milchsaftführender Pflanzen*. 4. Mitt. (XX, 3. Mitt. vgl. C. 1927. II. 2683.) Es werden die Ergebnisse der Unters. eines Milchsaftes aus der Familie der Campanulaceen u. eines Pilzmilchsaftes mitgeteilt. *Campanula Trachelium* L. Die in der Umgebung von Mödling u. Mürrzuschlag gesammelten Pflanzen enthalten nur wenig eines gelblich grünen, dicklichen, schwachsauren, bitter schmeckenden Milchsaftes. — 1. A c.-A u s z u g. Gelbbraune, halbfeste M., die Verseifung ergibt amorphe *Harzsäuren*. Aus dem salbenartigen, gelbgefärbten, unverseifbaren Anteil ist eine aus A. oder CH₃OH bzw. Chlf. in Blättchen bzw. mkr. Nadeln kristallisierende Verb., F. 87°, isolierbar, vielleicht ein *Wachsalkohol*. Die Anwesenheit von *Kautschuk* ist nicht sicher erwiesen. — 2. A.-A u s z u g. Graugelbliche, körnige M. Bei wiederholter Kristallisation aus h. W. ergeben sich feine Nadelchen eines *Campanulin* (I) genannten Stoffes, (C₄H₈O₃)_n, F. 210° (Zers.); er reduziert nur langsam Fehling, die α-Naptholprobe nach MOLISCH ergibt Violettfärbung. Es handelt sich um ein *Glucosid*, das bei Hydrolyse mit HCl *Glucose* abspaltet (identifiziert durch das Phenylsazon). Das phenolartige Aglukon konnte nicht näher charakterisiert werden. — *Acetylderiv.*, C₂₄H₃₈O₁₄, Prismen, F. 202° (Zers.); neben der Acetylierung dürfte auch W.-Abspaltung stattgefunden haben. In den Mutterlauge von (I) finden sich durch Pb-Acetat fällbare *tannoide Verb.* Im Filtrat der Pb-Fällung nach Entbleien u. Einengen eine braune, amorphe M., die Fehling gibt. — 3. W.-A u s z u g. Enthält anorgan. u. organ. Salze (viel K u. Ca, Spuren von Mg u. Na, reichlich Cl u. SO₄, wenig PO₄). — 4. Aus dem 2%_{ig}. *Laugenauszug* werden durch verd. Mineralsäuren *Erweißstoffe* gefällt. — *Lactarius rufus* Scop. Die aus der Umgebung von Mürrzuschlag stammenden Pflanzen ergaben einen dünnfl., schwach sauren, brennend schmeckenden Milchsaft. — 1. P A e.-A u s z u g. Im Abdampfückstand ist eine aus viel PAe. + wenig A. kristallisierende Verb. C₁₂H₃₄O₃ enthalten, F. 86—87°, ident. mit *Lactarinsäure* (II). — *Ba-Salz*, (C₁₂H₃₃O₃)₂Ba. Aus der fast neutralisierten Lsg. der Säure mit alkoh. Ba-Acetat. Verseifung der stark eingeengten Mutterlauge von II. Der gelbe, unverseifbare Anteil enthält etwas *Harz*, das eine tief braunviolette LIEBERMANNsche

Rk. gibt. Im versäuerbaren Anteil sind nach Entfernung von II mit sd. PAc. dunkelbraune, amorphe, glasige *Harzsäuren* nachweisbar. — 2. A.-A u s z u g. Beim Einengen *Mannit*, in der Mutterlaug *Glucose* (FEHLING- u. MOLISCH-Rk. +), identifiziert durch das Phenylsazon. — 3. W.-A u s z u g. Enthält vermutlich ein schwach saures *Kohlehydrat* in Form seiner K-Verb., ferner Mineralstoffe (K, PO₄, Mg, Cl u. SO₄). 4. Der in Ä., A. u. W. unl. Rückstand ergibt aus der Lsg. in verd. Laugen mit Mineralsäuren eine Fällung von *Eiweiß*. — Die Übereinstimmung in der Zus. dieses Milchsäures mit dem früher (Ztschr. physiol. Chem. 111 [1920]. 293) untersuchten von Lactarius vellereus ist also weitgehend. (Monatsh. Chem. 50. 211—15. Okt. 1928.) HERZOG.

Lloyd C. Mitchell und Samuel Alfend, *Die Jodzahl von spanischem Paprikaöl*. Serienanalysen ergaben Jodzahlen von 133,0—139,7. Zur Ausführung der Best. werden 10 g in 200 ccm-Glasstopfenflasche mit 100 ccm Chf. ausgeschüttelt, nach 1 Stde. durch Faltenfilter filtriert; 10 ccm Filtrat in gewogener Schale verdampfen u. Rückstand wägen. In weiteren 10 ccm Filtrat Jodzahl nach HANUS bestimmen. Je höher der Samengeh. des Paprikas, desto niedriger die Jodzahl. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists 11. 523—27. Nov. 1928. St. Louis [Mo.].) GRIMME.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Mayme Dvorak, *Die Einwirkung der Mosaikkrankheit auf das Globulin der Kartoffel*. Die Mosaikkrankheit der Kartoffel scheint das Globulin des Zellsaftes u. das Cytoplasma zu beeinflussen. Die Fällbarkeit durch spezif. Antisera wird verändert. Journ. of Infectious Diseases 41. 215—21. 1927. Agric. Coll. Fargo. Sep.) TRÉNEL.

Horacio Descole, *Die Maquenesche Theorie über die Chlorophyllassimilation*. Theorie der Rolle des Chlorophylls bei der CO₂-Assimilation (vgl. C. 1924. I. 1390). (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 185—87. 1928.) WILLSTAEDT.

Luis Floriani, *Die Pflanzenaschen. Physiologische Rolle der anorganischen Bestandteile*. Vf. bespricht die in der Pflanzenasche vorkommenden Bestandteile u. ihre Rolle im pflanzlichen Organismus. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 246—51. 298—304. 1928.) WILLSTAEDT.

Arthur K. H. Petrie, *Der Einfluß der Temperatur auf die ungleiche Absorption von Salzen durch Pflanzen*. Das Parenchymgewebe von Mohrrüben wurde in Scheiben bestimmter Dicke geschnitten u. die Absorptionsfähigkeit gemessen. — Die Aufnahme von Methylenblau fällt mit steigender Temp. — Bei Kationen fällt die Absorption mit steigender Temp., bei Anionen steigt sie. Dies wird belegt durch Verss. mit NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, KCl u. Ca(NO₃)₂. — Die Verschiedenartigkeit der Absorption von Ionen durch Pflanzenzellen beruht darauf, daß ihr ein Kationenaustausch in dissoziierten kolloidalen Säuren oder ihren Salzen zugrunde liegt, u. sie kann durch die Gleichgewichtstheorie von DONNAN erklärt werden. (Austral. Journ. exp. Biologie med. Science 4. 169—86. 1927. Melbourne, Departement of Botany, Univ. Sep. v. VI.) ENGEL.

Frederick L. Gates, *Über Nuclearderivate und die tödliche Wirkung von ultravioletem Licht*. Bei den verschiedenen Wellenlängen des ultravioletten Lichts ist die tödliche Wrkg. auf Bakterien verschieden stark u. HARRIS u. HOYT (Science 46 [1917]. 318) nehmen an, daß dies mit der selektiven Absorption der tox. Strahlen durch die Radikale der arom. Aminosäuren der Bakterienproteine zusammenhinge. Verss. des Vf. zeigten aber, daß die reziproken Schwankungen in der baktericiden Kurve besser zu den Absorptionskurven für ultraviolette Energie bei folgenden Deriv. der Nucleoproteine — Cytosin, Thymin u. Uracil — passen. (Science 68. 479—80. 16/11. 1928. New York City, ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) BEHRLE.

Julia T. Parker und Alwin M. Pappenheimer, *Experimentelle Pneumonie bei Meerschweinchen*. I. Die Wirkung gewisser toxischer Autolysate von Pneumokokken. Berkefeldfiltrat von anaerobem Autolysat von Pneumokokken ruft bei intratrachealer Einspritzung hämorrhagisches Lungenoedem mit späterer pneumon. Infiltration hervor. Werden Pneumokokken in die Trachea eingeführt, kommt es nur zu leichten pneumon. Veränderungen, die Tiere sterben an Pneumokokkensepsis. Wird aber den Kokken bei der Einführung in die Trachea eine geringe Menge des Autolysats zugefügt, so kommt es jetzt zu schweren pneumon. Veränderungen in der Lunge mit starker Vermehrung der Pneumokokken in der Lunge. (Journ. exp. Med. 48. 695—707. 1/11. 1928. New York, Columbia Univ. Dep. of Pathol. Coll. of Physic and Surg.) MEIER.

Josef Schumacher, *Das Ektoplasma der Hefezelle. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Zellmembran und der Kittsubstanz der Hefezelle*. Zu-

gleich XV. Mitt. „Zur Chemie der Zellfärbung“. (Vgl. auch C. 1928. II. 160.) Nach kurzer Darst. der bekannten histochem. Methoden des Vfs. wird die Gewinnung der Kittsubstanz beschrieben. Sie wird mit den Zellmembranen aus einer Verreibung von Preßhefe mit CaCO_3 mit W. ausgeschüttelt u. vom Zellinhalt getrennt. Die Lipide der Kittsubstanz werden mit h. A. extrahiert u. eine weitere Extraktion mit HCl abgeschlossen. Man erhält freies Lipoid (Sphingomyelin), l. in h. A., gramm positives Lipoprotein nach HCl -Hydrolyse auch in k. A., u. nach HCl -Hydrolyse in h. A. ein gramm negatives Lipoprotein. Alle 3 enthalten P, N, Fettsäuren, aber keine KW-stoffe. In der Zellmembran selbst ist N nachzuweisen, ferner P u. nach Hydrolyse stark reduzierende Substanzen. Ferner wurde ca. 34% Glucosamin nachgewiesen. Als Hauptbestandteil der Hefezellmembran wird damit ein *Phosphorglucoprotein* angenommen. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 108. 193—207. 21/8. 1928. Berlin.) SCHNITZER.

Henry Wulff Kinnersley und Rudolph Albert Peters, *Antineuritische Hefekonzentrationen*. IV. Die weitere Reinigung von Hefe-Vitamin B₁. (III. vgl. C. 1928. II. 782.) Zur Herst. von Vitamin B₁-Konzentraten aus Hefe kann Phosphorwolframsäure u. H_2PtCl_6 benutzt werden. Vitamin B₁ ist unl. in CHCl_3 , CCl_4 , Ä., Aceton u. Äthylacetat. (Biochemical Journ. 22. 419—33. 1928. Oxford, Department of Biochemistry.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Vera Reader, *Die Beziehung des Wachstums gewisser Mikroorganismen zu der Zusammensetzung des Mediums*. III. Die Wirkung zugeführter wachstumsfördernder Substanzen auf das Wachstum von *Streptothrix corallinus*. (II. vgl. C. 1927. II. 2464.) Vf. glaubt, daß die Substanz, die in der Bouillon auf *Streptothrix corallinus* wachstumsfördernd wirkt, organ. Natur ist; sie ist wasserlöslich, dialysabel u. wird weder durch neutrales, noch bas. Bleiacetat gefällt. Nachgewiesen wurde sie auch in Hefepreparaten, Kaninchenmuskel, Serum u. Weizenkeimlingen. (Biochemical Journ. 22. 434—39. 1928. London, Univ. College, Oxford, Dpt. of Biochem.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

E₄. Tierchemie.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über das Leberöl von „Tarabakani“, Paralithodes schatica (Tilesius)*. Genanntes Öl, aus Hokkaidō stammend, ist dunkelbräunlichgelb in dickerer Schicht fast schwarz u. undurchsichtig, charakterist. u. unangenehm riechend. Gibt mit H_2SO_4 schmutzig braune, zugleich schwach grünliche, in CS_2 schwach bläuliche Färbung. $D_{40}^{25} = 0,9456$, $n_D^{25} = \text{ca. } 1,475$, SZ. 97,9, VZ. 155,6, JZ. 163,0. Unverseifbares 6,39%. Beim Verseifen mit alkoh. KOH bildet sich ein schmutzig braunroter Nd., trocken schmutzig grüngelb, N u. S enthaltend. — Die Fettsäuren bilden bei 15° eine wenig krystallin. Substanz enthaltende bräunlichgelbe Fl., Neutr.-Z. 185,5, JZ. 183,3, in PAe. unl. Bromid 116,7%, in Ä. unl. Bromid 56,7% mit 71,50% Br. Weitere Unters. ergab 85,6% fl. u. 33,6% stark ungesätt. Säuren mit Neutr.-Z. 173,0, JZ. 320,9, $n_D^{20} = 1,4907$. Nach der Fraktionierung der Methyl ester liegen hauptsächlich Säuren mit C₁₈, C₂₀ u. C₂₂ vor. — Das Unverseifbare ist orangefarbig, salbenartig, mit JZ. 126, $n_D^{29} = 1,4870$, ll. in CH_3OH , also frei von KW-stoffen. Gibt mit H_2SO_4 in CS_2 schwach schmutziggrüne, in Acetanhydrid violettrote, bläuliche, dunkelgrüne, mit SbCl_5 in Chlf. u. mit japan. saurer Erde in Bzl. keine Färbung. Scheint danach kein Vitamin zu enthalten. Geh. an Cholesterin 22,67% oder 1,45% im Öl. Batyl-, Selachyl-, Chymyl- u. höher ungesätt. Alkohole sind anwesend, auch eine dem „Leberharz“ ähnliche Substanz. Ferner fand Vf. einen neuen ungesätt. fl. Alkohol, vielleicht C₁₁H₂₀O₂, dessen Acetylderiv. unterhalb 200° (5 mm) sd. Auch das Dihydroderiv., C₁₁H₂₂O₂, ist fl. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 279B bis 281B. Nov. 1928. Tokio, Imp. Industr. Lab.)

LINDENBAUM.

Koki Ikeuchi, *Beiträge zur Biochemie der Haare*. I. *Über den Calciumgehalt der Haare*. Der Geh. der Haare vom Kaninchen liegt bei weißen Haaren 0,02—0,1%, bei schwarzen Haaren 0,17—0,32%, beim Menschen sind die Werte niedriger ca. 0,03 bis 0,15%, auch hier findet sich in weißen Haaren weniger Calcium. (Journ. of oriental Medicine 7 [1927]. 16 Seiten Sep. Mukden, Gerichtlich-medizin. Inst. der mandschur. mediz. Hochschule.)

MEIER.

Ernst Brill, *Über den Säuregehalt des menschlichen Schweißes bei Hautkrankheiten und Hautgesunden*. Für die Unters. des Schweißes ist es nicht gleichgültig, auf welche Weise die Schweißdrüsen zur Sekretion gebracht werden, ob auf therm. oder auf chem.-tox. Wege. Die Rk.-Weise des vegetativen Nervensystems ist hierfür von ausschlaggebender Bedeutung. Die Best. des Säuregeh. des Schweißes mit den üblichen Indikatoren durch Titration ist unzureichend, da es sich im Schweiß um das Vork. schwach



dissozierbarer Säuren handelt u. sich die Werte der Titrationsacidität u. der aktuellen Acidität nicht decken. Bei der Prüfung der aktuellen Acidität durch Best. der $[H^+]$ in der Schweißfl. zeigt es sich, daß der pH im Durchschnitt zwischen 6,0 u. 7,0, also um den Neutralpunkt herumliegt. Gelegentlich finden sich alkal. Werte im Schweiß. Der Säuregrad des menschlichen Schweißes ist abhängig von dem Ort der Schweißgewinnung. Der Schweiß aus der Achselhöhle zeigt in der Regel den niedrigsten, der Schweiß des Gesichtes u. der Brust gewöhnlich den höchsten Säuregrad. Die Beimengung des Talgdrüsensekretes zum Schweiß scheint die saure Komponente in der Schweißfl. zu verstärken, ohne aber für die Rk. allein verantwortlich zu sein. (Arch. Dermat. Syphilis 156. 488—99. 9/11. 1928. Jena, Univ.) FRANK.

A. Werner Keil und Hans G. Schieck, *Zur Anwendung der Elektrolyse in der Biochemie*. Durch Elektrolyse lassen sich aus Eiweißhydrolysaten die Hexonbasen leicht in größerer Menge im Kathodenraum erhalten. Elektrolyse der Galle liefert im Mittelteil des Apparates durch die Entfernung der Salze auskristallisierende Glykocholsäure. Aus LIEBIGS Fleischextrakt lassen sich die anorgan. Stoffe u. bei schwefelsaurer Rk. auch das Kreatinin entfernen. (Ztschr. Biol. 88. 153—56. 15/10. 1928. Würzburg, Physiol. chem. Inst.) MEIER.

E₅. Tierphysiologie.

Gustav Samek, *Zur Frage der peroralen Insulinzufuhr*. Zufuhr von 30-50 Einheiten Insulin per os hat auch unter Zugabe von Saponin keine sichere Wrkg. auf den Blutzucker von Hunden. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 707—16. Okt. 1928. Tierärztl. Hochschule, Physiol. Inst.) MEIER.

Lee Foshay, *Insulinreaktionen*. Man beobachtet gelegentlich schwere Insulinzufälle bei einem Blutzuckerstand von 300 mg-% u. mehr. In solchen Fällen fehlt nach Ansicht des Verf. leicht mobilisierbarer Traubenzucker in den Geweben des Körpers. Einen Anhaltspunkt dafür gibt die Traubenzuckerkonz. in den roten Blutzellen, die bestimmt wird aus dem Verhältnis von:

$$\frac{\text{Gesamtblutzuckergehalt. (Serumblutzuck.: Serum Vol.-%)}}{\% \text{-Gehalt des Zellvol.}}$$

Diese Best. der Verteilung von Traubenzucker in Erythrozyten u. Plasma läßt einen Schluß darauf zu, ob man unangenehme Zufälle zu befürchten hat u. erwies sich als besonders brauchbar bei comatösen Kranken. (Arch. of internal Medicine 40. 661—68. 1927. Cleveland, Sep.) F. MÜLLER.

W. W. Swingle und W. F. Wenner, *Sulfatretention bei Hunden nach beiderseitiger Nebennierenexstirpation*. Nach Exstirpation beider Nebennieren kommt es bei Hunden zu Erhöhung des Sulfats im Blut von n. Werten, 1—2 mg-%, zu 8—12 mg-%. Diese Erhöhung geht parallel mit Erhöhung des Phosphats u. dürfte zum Teil die Ursache der eintretenden Acidose sein. Bei Exstirpation einer Nebenniere treten keinerlei Veränderungen ein. (Physiological Zoölogy I. 37—44. 1928. State Univ. of Iowa, Zoolog. Labor. Sep.) MEIER.

Sigmund Hirschhorn, Leo Pollak und Alfred Selinger, *Über das Verhalten des Inselorgans bei Parenchymkrankungen der Leber und seine Beziehungen zur Galaktosetoleranz*. Klin. Verss. Da weder bei Pankreaserkrankungen noch beim Diabetes mellitus eine Verminderung der spezif. Galaktosetoleranz beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß beim Menschen der Inselapp. des Pankreas an der Assimilation von Galaktose nicht wesentlich beteiligt ist. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1678—82. 6/12. 1928. Wien-Wieden, Krankenh.) FRANK.

Marc Serejski, *Über die Thyreoidinsucht*. Klin. Bericht über einen patholog. Hang zum Thyreoidin bei Hypothyreotikern. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1877—78. 9/11. 1928. Moskau, Mediko-biolog. Inst.) FRANK.

G. Mansfeld, *Beiträge zur Physiologie der Schilddrüse*. XI. Mitt. *Die Rolle der Schilddrüse beim Zustandekommen der spezifisch-dynamischen Stoffwechselwirkung von Elisabeth Scheffer-Csillag*. Die Exstirpation der Schilddrüse hat bei Intaktlassung der Epithelkörperchen keinerlei Einfluß auf die spez. dynam. Wrkg. von Fleisch u. Rohrzucker. Auch an die Thyreidektomie anschließende Kastration hat keinen Einfluß auf die spezif.-dynam. Wrkg. (Biochem. Ztschr. 200. 194—200. 30/9. 1928. Pécs, Pharmakol. Inst.) MEIER.

Rud. Suhrmann und Werner Kollath, *Quantitative Messungen im sichtbaren und ultravioletten Absorptionsspektrum des Blutes und seiner Bestandteile*. II. *Plasma und Serum*. (I. vgl. C. 1927. II. 1332.) Das Absorptionsspektrum wird für Plasma

und Serum von 400—234 $m\mu$ photoelektr. aufgenommen. Plasma hat zwischen 300 bis 260 $m\mu$ eine stärkere Absorption. Das BEERSche Gesetz ist in einem großen Bereich gültig. (Strahlentherapie 27. 572—86. 1928. Breslau, Hygien. Inst. d. Univ. Phys. chem. Inst. d. Techn. Hochschule. Sep.) MEIER.

Hokan Rydin, *Methodische Untersuchungen über die alveolare Gasspannung*. Vergleich des von HENDERSON-HAGGARD angegebenen Ventils mit dem von ASHER angegebenen. Die mit dem letzteren gewonnenen Werte sind etwas höher als die mit dem ersteren erhaltenen. Die mit dem Asherventil gewonnenen Werte dürften die richtigeren sein. (Biochem. Ztschr. 200. 379—400. 30/9. 1928. Bern, Physiol. Inst.) MEIER.

Schmorl M. Ling, *Normale Variationen der chemischen Blutbestandteile bei Chinesen*. Die Durchschnittswerte des Chinesen für Nichtweiß-N, Harnsäure, Harnstoff, Kreatinin, Zucker, Cl, Ca, PO₄, Cholesterin, Totalfett, Fibrinogen, Albumin, Globulin, Totaleiweiß, O₂ u. CO₂-Kapazität im Blut werden mit den Durchschnittswerten des Amerikaners verglichen. Der Wert für Cholesterin ist beim Chinesen wesentlich niedriger, Zucker, Fette, Eiweißkörper, Blutgase liegen in den niedrigen Werten des Amerikaners. (Chinese Journ. Physiol. 1928. Report Series No. 1. 119—21. Peking, Chem. Labor. Dep. of Med. Peking Union Med. College.) MEIER.

F. Domenech Alsina und **J. Raventos Pijoan**, *Veränderungen der Alkalireserve und des Chloridgehaltes im Blut bei experimentellem Darmverschluss*. Vermehrung der Alkalireserve, Verminderung des Cl im Blut ist die Folge des Verschlusses in den oberen, Verminderung des Cl, ohne Alkalireserveverschiebung die Folge des Verschlusses in den unteren Darmabschnitten. (Compt. rend. soc. Biologie 99. 1278. 26/10. 1928. Barcelona, Inst. de physiol.) OFFENHEIMER.

Russell L. Haden und **Thomas G. Orr**, *Der Einfluß von Natriumchlorid auf die chemischen Änderungen im Blut des Hundes nach Verschuß der cardialen Magenöffnung*. Nach Unterbindung des cardialen Magenteils kommt es zu einer Vergiftung mit starker Erhöhung des Rest-N u. geringer Abnahme des Cl im Blut. Im Anfang ist Cl u. N-Ausscheidung im Harn erhöht. Nach Beginn der Vergiftungssymptome stattfindende Aufhebung der Unterbindung verhindert den Tod nicht. Subcutane Injektion von Kochsalzlg. 2% verhindert sowohl bei bestehender, als aufgehobener Unterbindung den tödlichen Verlauf der Vergiftung. (Journ. exp. Med. 48. 627—38. 1/11. 1928. Kansas City, Kansas Univ. of Kansas, School of Medic.) MEIER.

Russell L. Haden und **Thomas G. Orr**, *Blutchloride bei Proteosenvergiftung*. (Vgl. vorst. Ref.) Injektion von Wittepepton, Proteosenlg. aus dem Darm von Tieren mit hohem Darmverschluss u. Einbringung von Leberautolysat in die Bauchhöhle ruft auch bei tödlicher Vergiftung u. bei starker Erhöhung des Rest-N im Blut keine Änderung des Blut-Cl hervor wie bei Magen- oder Darmverschluss, so daß wohl die Resorption von Proteosen die Ursache der Vergiftung nach hohem Darmverschluss nicht sein kann. (Journ. exp. Med. 48. 639—45. 1/11. 1928. Kansas City, Kansas Univ. of Kansas, School of Medicine.) MEIER.

Georg Barkan und **Eva Berger**, *Differenzierung des leicht abspaltbaren Bluteisens auf Grund seiner Reaktion mit Kohlenoxyd und Sauerstoff*. Ein Teil des „leicht abspaltbaren“ Bluteisens (etwa 65%) reagiert reversibel mit O₂ u. CO₀. Die Abspaltung aus diesem mittels Säure kann durch CO-Sättigung oder Austreiben des dissoziablen O₂ vollständig gehemmt werden. Ein kleinerer Teil des leicht abspaltbaren Bluteisens (etwa 35%) reagiert bei Atmosphärendruck nicht mit O₂ u. CO. Hierhin gehört auch das säurelösliche Serum- u. Plasmaeisen. HCN ist ohne nachweisbaren Einfluß auf das leicht abspaltbare Fe. Auch am lebenden Individuum zeigt sich die CO-Wrkg. auf die Fe-Abspaltung. Der Nachweis dieser Wrkg. im Blut gelingt im Beginne der CO-Vergiftung früher u. in der Rekonvaleszenz weit länger als der Nachweis von Kohlenoxydhämoglobin. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 136. 278—99. Nov. 1928. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

O. M. Henriques, *Die Bindungsweise des Kohlendioxyds im Blute*. I. Vorl. Mitt. *Über die Geschwindigkeit der Anhydrierung bzw. der Hydratisierung der Kohlensäurekomponenten im Blute*. Aus der Geschwindigkeit der Hydratisierung von CO₂, Anhydrierung von H₂CO₃, HCO₃ ergibt sich, daß die Geschwindigkeiten dieser Rkk. nicht ausreichen, um den CO₂-Umsatz in der Lunge zu erklären, sondern daß ein besonderer Prozeß diesen Austausch bewirken muß. (Biochem. Ztschr. 200. 1—4. 30/9. 1928. Kopenhagen, Staats-Seruminstitut.) MEIER.

O. M. Henriques, *Die Bindungsweise des Kohlendioxyds im Blute*. II. Vorl. Mitt. *Der experimentelle Nachweis schnell reagierenden, gebundenen CO₂ im Hämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Hämoglobinlsgg., nicht Serum, geben dann, wenn sie plötzlich dem Vakuum ausgesetzt werden, in kurzer Zeit 20—23 Volumen-% CO₂ bei einer vorhergehenden Sättigung mit 59 mm Hg CO₂ ab. Die Geschwindigkeit dieser Rk. ist besonders in den ersten Sekunden sehr hoch u. unterscheidet sich deutlich vom späteren Verlauf der Kurve, die der Gleichgewichtseinstellung zwischen NaHCO₃ u. CO₂ entspricht. Im Serum ergibt sich nur die letztere Kurvenform. In Hämoglobinlsgg. ist also wahrscheinlich ein Teil des CO₂ komplex gebunden, aus welcher Bindung CO₂ mit großer Geschwindigkeit frei werden kann. (Biochem. Ztschr. **200**. 5—9. 30/9. 1928.) MEIER.

O. M. Henriques, *Die Bindungsweise des Kohlendioxyds im Blute*. III. Vorl. Mitt. *Der experimentelle Nachweis eines CO₂-Hämoglobinkomplexes in Lösungen von CO₂ und Hämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden in einer Hb-Lsg., die gegen eine Außenlsg. durch Kolloidmembran im Gleichgewicht ist, bestimmt: Donnanpotential, H⁺ innen u. außen, Total-CO₂ innen u. außen. Die nach dem Donnangleichgewicht erwartete Konz. an CO₂ in der Hb-Lsg. liegt unter der tatsächlich gefundenen, wobei in der Gleichung $p_H = p k^x + \log \text{HCO}_3/\text{CO}_2$ für $p k^x$ 6,2 als der wahrscheinlichste Wert angenommen wird. $p k^x$ enthält die thermodynam. Gleichgewichtskonst. $p k^x$ u. die Korrektur für die Aktivitätshemmungen von CO₂, H⁺ u. HCO₃-Ionen. Der Überschuß an CO₂ wird als Komplex an Hb gebundenes CO₂ aufgefaßt. (Biochem. Ztschr. **200**. 10—17. 30/9. 1928.) MEIER.

O. M. Henriques, *Die Bindungsweise des Kohlendioxyds im Blute*. IV. Vorl. Mitt. *Das CO₂-Bindungsvermögen von reduziertem und Oxyhämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei dem gleichen CO₂-Druck wird an red. Hämoglobin eine wesentlich größere Menge CO₂ komplex gebunden als an Oxyhämoglobin, besonders in Druckgebieten bis 60 mm Hg CO₂-Druck. Der Bicarbonatgehalt der Lsgg. sinkt bei red. Hämoglobin im Bereich von 30—60 mm Hg CO₂, bei Oxyhämoglobin bei 60—90 mm Hg CO₂-Spannung. Dies erklärt sich dadurch, daß das Hämoglobinmolekül durch die CO₂-Bindung mit negativen Ladungen versehen wird, die es zu einer stärkeren Säure machen. (Biochem. Ztschr. **200**. 18—21. 30/9. 1928.) MEIER.

O. M. Henriques, *Die Bindungsweise des Kohlendioxyds im Blute*. V. Vorl. Mitt. *Einige physiologische Betrachtungen über das Carbhämoglobinproblem*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Bedeutung von H₂CO₃ u. HCO₃ im Blut für den CO₂-Transport wird auf Grund der Tatsachen abgelehnt, daß im venösen Blut bei ca. 60 mm Hg CO₂ u. 54% Oxyhämoglobin ein geringerer Geh. an Bicarbonat vorhanden ist als im arteriellen Blut bei 40 mm CO₂ u. 92% Oxyhämoglobin. Dieses kommt durch Austausch von HCO₃ mit Cl-Ionen aus den Blutkörperchenzustände. Die Bldg. von CO₂ in den Blutkörperchen ist komplex am Hämoglobin. (Biochem. Ztschr. **200**. 22—24. 30/9. 1928.) MEIER.

G. E. Farrar jr. und **A. M. Duff jr.**, *Ergotaminatartrat: Seine hyperglykämische Wirkung und sein Einfluß auf die Adrenalinhyperglykämie bei normalen nicht narkotisierten Hunden*. Ergotamin ruft in Dosen von 0,13—0,4 mg per kg am Hunde eine Hyperglykämie hervor, die nicht so hochgradig ist wie nach Adrenalin, aber längere Zeit andauert. Wird Ergotamin nach Adrenalin gespritzt oder in umgekehrter Reihenfolge, so tritt eine Mischform der Wrkg. auf, in beiden Fällen ist eine länger dauernde Hyperglykämie vorhanden. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics **34**. 197—202. Okt. 1928. Johns Hopkins Univ. Pharmacol. Lab.) MEIER.

Victor E. Levine, *Peptonhypoglykämie*. Bei Kaninchen wirkt ein Extrakt von Pepton ähnlich wie *Insulin* blutzuckersenkend. Die die Hypoglykämie hervorbringende Substanz ist in verschiedenen Peptonproben in verschiedenen Mengen enthalten. Manche Präparate bewirken sogar Steigen des Blutzuckers. Die verwendeten Versuchstiere müssen Glykogenreserven besitzen. (Proceed. of the Soc. for exp. Biology and Medicine **24**. 744—46. 1927. Creighton Univ. School of Med. Dept. of Biol. Chem. and Nutr. Sep.) F. MÜLLER.

D. von Deseö, *Über die Volumenabnahme der Blutkörperchen in hypertonen Kochsalzlösungen bei Kühen und Föten*. Die Vol.-Abnahme der Erythrocyten wurde in Hämatokritröhrchen nach Zentrifugieren bestimmt. — Die fötalen Blutkörperchen schrumpfen in hyperton. Salzlg. verhältnismäßig stärker als die der Muttertiere. Sie enthalten mehr W. u. Kolloide u. haben ein größeres Vol. als diese. (Biochem. Ztschr. **199**. 41—47. 22/8. 1928. Budapest, Tierärztl. Hochsch. Physiol. Inst.) F. MÜLLER.

A. Kultjugin und **N. Iwanowsky**, *Über die Adsorptionsfähigkeit der Erythrocyten*. I. Mitt. *Adsorption von Alanin*. Mit physiol. NaCl-Lsg. gewaschene Erythro-

cyten von Katze, Hund u. Kuh adsorbieren zugesetztes Alanin. Der Prozeß ist in ca. 30 Min. beendet, aus verd. Lsgg. wird relativ mehr Alanin aufgenommen als aus konzentrierten. (Biochem. Ztschr. 200. 236—43. 30/9. 1928. Saratow, Labor. für biolog. Chem. der Staatsuniv.) MEIER.

Maurice Piettre, *Über einige chemische und physikalische Eigenschaften der Serumproteine*. Die p_H-Kurve von $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{100}$ -n. HCl u. die p_H-Kurve unter Zusatz von durch Acetonfällung gereinigtem Serumalbumin u. -globulin liegen einander ziemlich nahe, so daß Vf. glaubt, daß den Eiweißkörpern keine wesentliche Pufferwrkg. zukommt. (Compt. rend. Acad. Sciences 186. 1657—59. 11/6. 1928.) MEIER.

G. Edgar Shattuck, *Hämolyse von Hühnerblut*. Die Hämolyse durch Saponin u. Na-Taurocholat ist der Hämolyse von kernlosen Blutkörperchen gleich. Die Kerne der Erythrocyten werden nicht aufgelöst. Ölsäure bringt auch die Kerne zur Auflösung. (Journ. gen. Physiol. 12. 17—28. New York, New York City Univ. Dep. of Biology.) MEIER.

Eric Ponder, *Hämolyse durch Brillantgrün und Serum*. (Vgl. C. 1922. I. 664. 1924. I. 505.) Wenn man zu einem System, das Erythrocyten enthält, die mit Brillantgrün sensibilisiert sind, kleine Mengen Serum hinzutut, so findet schnell Hämolyse statt. Wenn man dagegen das Serum entweder mit dem Farbstoff mischt, bevor man die roten Blutzellen dazutut, oder mit den Zellen, bevor man den Farbstoff zutut, findet Hemmung der normalerweise langsam verlaufenden Brillantgrün-Hämolyse statt. Die Beschleunigung der Hämolyse hängt also von der Reihenfolge ab, in der die Komponenten gemischt werden. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit der Hämolyse durch taurocholsaures Na, sowie mit den Komplement-Ambozeptorsystemen. — Bei der genauen Unters. dieser Farbstoffhämolyse fand sich, daß nicht alle Brillantgrünpräparate gleich hämolyt. wirksam sind. — Die dreimal gewaschenen Blutzellen von 1 ccm Blut wurden in 20 ccm 0,85%ig. NaCl-Lsg. suspendiert; zu 5 ccm dieser Suspension wurde in absteigender Menge 1—0,1 ccm der Farbstofflsg. zugegeben u. 5—60 Min. stehen gelassen. Darauf wurden die Blutkörperchen wiederholt durch Zentrifugieren farbstofffrei gewaschen u. auf die ursprüngliche Verd. gebracht. Die Temp. muß genau die gleiche sein, wie später beim hämolyt. Vers., auch beim Zentrifugieren. Das benutzte Serum stammte vom gleichen Tier, das die Blutzellen geliefert hatte. — Den gewaschenen Blutzellen haften nennenswerte Mengen Farbstoff an. Die Bindung zwischen Farbstoff u. sensibilisierten Zellen ist eine lockere u. kann schon durch Erwärmen gel. werden, hängt also von der Temp. ab. Der Farbstoff kann durch A. oder Aceton, auch durch Saponin herausgel. werden. Er bindet sich nicht bloß an die Zellmembran, sondern auch an den Blutfarbstoff. — Spektroskop. ließ sich die Anwesenheit von Farbstoff in den sensibilisierten Zellen nicht nachweisen, der Farbstoff ist also anscheinend nicht in freiem Zustand im Zellinneren vorhanden. — Bei dem Sensibilisierungsprozeß scheint Brillantgrün oder seine Leukobase an den Eiweißkörpern der Blutzellen durch Adsorption oder sonstwie zu haften u. die Zellmembran eine besonders wichtige Rolle zu spielen. Die sensibilisierten Zellen sind dreifach empfindlicher gegen die lösende Wrkg. von Säuren geworden, allerdings nicht weniger widerstandsfähig gegen Saponin oder Alkalien. — Alle die Erythrocyten für einen folgenden Serumzusatz sensibilisierenden Substanzen sind in größerer Konz. selbst Hämolytine. Es scheint, daß die Vereinigung kleiner Mengen dieser Stoffe mit Zell-eiweißbestandteilen zu einem mehr oder weniger stabilen Prod. das stärker hämolytische Agens abgibt. — Die Kinetik der Brillantgrünhämolyse wurde mathemat. durchgerechnet. — Mikr. zeigten sich die gleichen Veränderungen der Zellen wie bei Saponinen u. anderen einfachen Hämolytinen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 103. 556—74. 1/11. 1928. New York, Univ. Biol. Dept.) F. MÜLLER.

X. Chahovitch und M. Vichnjitch, *Änderungen im Gehalt des Bluteserums an anorganischem Phosphor, an Calcium und Kalium bei intracardialen und subcutanen Injektionen von Pepton beim Kaninchen*. Bei den Peptoninjektionen tritt eine Senkung des P-, Ca- u. K-Spiegels im Blut auf, die sowohl bei fortgesetzter Zufuhr des Peptons wie Unterbrechung der Injektionen in einigen Tagen n. Werten weicht. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1264—67. 26/10. 1928. Belgrad, Inst. de pathol. d. l'Univ.) OPP.

K. Dwolaizkaja-Baryschewa, *Das Germanin als Antagonist des anaphylaktischen Schockes*. 2%ig. Germanin ist ein Antagonist der gefäßverengenden Wrkg. des Antigens auf das sensibilisierte Gefäßpräparat eines Meerschweinchens, Germanin ist aber kein Antagonist des anaphylakt. Schockes. Hieraus schließt Vf., daß die Rk. der sensibilisierten Gefäße auf Antigen dem anaphylakt. Schocke nicht adäquat ist. (Ztschr.

Immunitätsforsch. exp. Therapie 58. 532—43. 12/11. 1928. Moskau, Mikrobiolog. Forschungsinstitut.) FRANK.

F. Ottensooser und **E. Strauß**, *Immunochemische Untersuchungen über Globin und Globinderivate*. Gewinnung eines Antigen erzeugenden Globin aus dem schwachen Antigen Hämoglobin. Vergleiche mit Nitroglobin u. Aminogloblin. Eingehende Betrachtungen u. Verss. immunchem. Charakters. (Biochem. Ztschr. 193. 426—63. 7/3. 1928. Frankfurt a. M., Staatsinst. f. exper. Therapie.) OPPENHEIMER.

A. Bickel und **D. Marschalkowitz**, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der intragastralen Kalkzufuhr auf die Lage des Harnquotienten C:N beim Kaninchen*. Beim Kaninchen tritt bei Zufuhr kleiner Kalziummengen 0,011—0,013 g Ca pro kg, fast immer eine Senkung des C:N-Quotienten im Harn ein, die meist vorübergehend ist; bei höheren Dosen tritt dies nicht ein. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 747—55. Okt. 1928. Berlin, Experimentell patholog. Abt. Pathol. Inst.) MEIER.

Ernst Steinitz, *Über Synthalinbehandlung*. Vf. bezeichnet Synthalin als äußerst wertvolles Hilfsmittel in der Diabetesbehandlung u. ist der Ansicht, daß sich Schädigungen bei genügender Aufmerksamkeit mit Sicherheit vermeiden lassen. (Therapie d. Gegenwart 69. 484—91. Nov. 1928. Hannover, Städt. Krankenh. Siloah.) FK.

Ferdinand Bertram, *Glukhormont*. (Eine Klarstellung.) Vf. lehnt auf Grund ihres Wirkungsmechanismus sämtliche Guanidinderivate für die Diabetestherapie ab (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1975. 23/11. 1928. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenhaus.) FRANK.

J. Gavriila und **E. Caba**, *Glukhormont bei der Behandlung des Diabetes*. (Rev. med. Roumaine 1928. 19—26. April 1928. Cluj, Clin. méd.) OPPENHEIMER.

X. Chahovitch und **M. Vichnjitch**, *Der Gehalt von künstlich erzeugten peritonealen Ergüssen an anorganischem Phosphor, Calcium und Kalium*. Die P-, Ca- u. K-Werte in peritonit. Exsudaten, die durch Injektion von NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄-Lsgg. erzeugt werden, weichen von den entsprechenden Werten im Blut ab. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1267—70. 26/10. 1928. Belgrad, Inst. de pathol. de l'Univ.) OPP.

Riohei Takata, *Ernährungsstudien mit „Miso“-Präparat*. I. *Niedriger Nährwert der Stickstoffbestandteile von Miso*. Miso, ein gegorener Brei aus Sojabohnen, Kochsalz u. W., in Japan häufig zur Suppenbereitung benutzt, zeigt durchschnittlich folgende Zus.: W. 51,7, Stärke u. Dextrine 4,2, Kochsalz 9,9, Rohfett 5,0, Gesamt-N 1,88, NH₄-N 0,12, reduzierender Zucker 9,7, Rohfaser 2,6, Asche 12,0, Protein 11,3, Protein-N 0,94, Nicht-Protein-N 0,82%. Der in Tierverss. ermittelte Nährwert des Miso entspricht nicht seinem Eiweiß- u. N-Geh. Mögliche Gründe hierfür sind: Die Zerstörung lebenswichtiger Aminosäuren während der Gärung u. Reifung, die Anwesenheit giftiger Gärprod., der für Tiere unangenehme Geschmack u. der Kochsalzgeh. Vf. überprüfte diese Möglichkeiten in Rattenverss. unter Verwendung eines Miso, das er in folgender Weise selbst herstellte: 15 kg Sojabohnen wurden 3 Stdn. in gespanntem Dampf erhitzt, nach Abkühlung auf 40° mit Sporen von Aspergillus Oryzae geimpft, 2 Tage der Gärung überlassen, mit 1 kg Salz u. 3 l h. W. verrührt, 45 Tage der Reifung überlassen, getrocknet u. in Flaschen abgefüllt. Die Tiere erhielten während 226 Tagen ein Futter mit 4,4% NaCl, 13,1% Rohprotein, 3% Lebertran u. 2% getrockneter Brauereihefe, wobei als Protein in der einen Serie Casein, in der anderen Sojabohnen, in der dritten Miso verfüttert wurde. Der Misoration wurden in einzelnen Versuchen bestimmte Aminosäuren zugesetzt, um deren spezif. Einfluß auf die Ausnutzung zu untersuchen. Der Geh. von 4,4% NaCl erwies sich ohne Nachteil. Eine Diät, deren Protein ausschließlich von Miso stammt, genügt, um das Leben der Tiere zu erhalten. Zuzug von 1% Tyrosin erwies sich ohne Einfluß. 1% Cystin oder 2% Diaminosäuremischung bewirkten eine wesentliche Förderung des Wachstums. Es wird für möglich erachtet, daß die verwendete Diaminosäurefraktion, welche mit Phosphorwolframsäure ausgefällt worden war, ihren günstigen Einfluß infolge ihres Cystingeh. ausübte. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 196 B—198 B. Sept. 1928. Japanese Government Inst. f. Nutrition.) GUGGENHEIM.

Riohei Takata, *Ernährungsstudien mit „Miso“-Präparat*. II. *Cystinmangel der stickstoffhaltigen Bestandteile des Miso*. (I. vgl. vorst. Ref.) Um den Wert einer Cystinzuzug zu „Miso“ festzustellen, wurden Ratten in 2 Versuchsreihen mit einer Kost gefüttert, welche 13,2% Protein u. 4,8% Kochsalz enthielt. In der 1. Versuchsreihe wurde dieses Futter in Form von Miso, in der 2. in Form von Miso mit einer Zuzug von 0,5% Cystin u. in der 3. in Form von Miso + gegorener Hefe verabreicht. Das Wachstum der 2. Versuchsreihe war besser als das der 1., jedoch nicht so gut wie das

der 3. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 198 B—199 B. Sept. 1928. Japanese Gov. Inst. f. Nutrition.)

GUGGENHEIM.

Riohei Takata, *Ernährungsstudien mit „Miso“-Präparat*. III. *Ergänzungen zu II.* (vgl. vorst. Ref.) Ratten wurden während 4 Monaten in aufeinanderfolgenden Perioden ernährt. 1. mit Miso, 2. mit Miso + 0,3% Cystin, 3. mit Eiweiß + 6% Casein, 4. mit n. Futter mit 16% Casein. In der 1. Versuchsperiode zeigten die Ratten pro Stück u. pro 10 Tag eine durchschnittliche Gew.-Abnahme von 0,5 g, in der 2. u. 3. Versuchsserie eine Gew.-Zunahme von 5,1 g, in der 4. eine solche von 24,8 g. 0,3% Cystin bewirkten also die gleiche Gew.-Zunahme wie eine Zulage von 6% Casein. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 31. 199 B. Sept. 1928. Japanese Gov. Inst. f. Nutrition.)

GUGGENHEIM.

Stanley G. Willimott und Frank Wokes, *Einige Bestandteile von getrockneter Hefe und Hefextrakten. Ihre Verwendung in der menschlichen Ernährung*. Für die Zufuhr von Vitamin-B, das im Brot nicht in genügenden Mengen aufgenommen wird. kann am einfachsten getrocknete Hefe oder wss. Hefextrakt benutzt werden. (Lancet 215. 668—73. 29/9. 1928. Cambridge, Biochem. Labor.)

MEIER.

Rudolph Albert Peters, Henry Wulff Kinnersley, Jean Orr-Ewing und Vera Reader, *Die Beziehung von Vitamin B zu dem wachstumsfördernden Faktor für Streptothrix*. Vergleichsverss. an Tauben u. Streptothrix corallinus zeigten, daß die aktivsten Vitamin B₁-Präparate bei beiden stark wachstumsfördernd wirken, auch dann noch, wenn sie mit Alkali vorbehandelt sind. In diesem Falle werden nur die Heilfaktoren des Vitamins B₁ inaktiviert. (Biochemical Journ. 22. 445—50. 1928. Oxford, Department of Biochem.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Elisa Morelli, Virgilio Gronchi und Ada Bolaffi, *Untersuchungen über die Nebennierenfunktion bei Mangel an Vitamin C. Substanzen mit lycocitinarthiger Wirkung bei der Entstehung von Hämorrhagie*. Nach Verss. der Vff. enthält die Nebennierenrinde der Katze eine geringe Menge einer giftigen, hämorrhagieerzeugenden Substanz, welche bei Mangel an Vitamin C, experimentalem Skorbut, erheblich anwächst u. schließlich zum Tode führen kann. Die Substanz ist wahrscheinlich ein Lecithinderiv., ähnlich dem Lycocitin von DELEZENNE u. FOURNEAU, bzw. BELFANTI. Die exakte chem. Definierung gelang bisher nicht. Die tox. Wrkg. äußert sich vor allem auf die Capillaren, sie wird durch Cholesterin aufgehoben. (Lo Sperimentale 82. 187 bis 209. Febr. 1928. Florenz. Sep.)

GRIMME.

Henry Leigh Shipp und Sylvester Solomon Zilva, *Stoffwechsel bei Skorbut*. I. *Die Milchsäureausscheidung skorbutischer Meerschweinchen*. Die Milchsäurekonz. (ungefähr 0,01% nach der CLAUSENSCHEN Methode) ist ziemlich konstant. Auf diese Konz. hat die den prä-mortalen Gewichtssturz begleitende Polyurie keinen Einfluß. (Biochemical Journ. 22. 408—15. 1928. London, LISTER Inst.)

HIRSCH-K.

Rosel Goldschmidt, *Zur Dosierung des Vigantols*. Als optimale Dosis für Vigantol bezeichnet Vf. Gaben von 3 × täglich 3 Tropfen. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1931—32. 16/11. 1928. Dortmund, Städt. Krankenanst.)

FRANK.

Ella Ferrier Pringle, *Notiz über die Behandlung der Rachitis mit bestrahltem Ergosterin und ultraviolettem Licht*. Radiostol (bestrahltes Ergosterin) erwies sich als wertvolles Therapeutikum bei der Rachitisbehandlung (42 Kinder), wenn es auch den ultravioletten Strahlen nicht völlig gleichwertig ist. (Lancet 215. 1237. 15/12. 1928. Edinburg.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

Alfred T. Shohl und Franklin C. Bing, *Rachitis bei Ratten*. IX. *Phosphor im Kot*. (VIII. vgl. C. 1929. I. 408.) Ratten, die mit der Diät von Zucker gefüttert u. dadurch rachit. gemacht waren, hatten alkal. Rk. im Kot, nach Heilung der Rachitis mittels Lebertran saure Rk. im Kot. Dasselbe sieht man aber nicht, wenn man Ratten mit der STEENBOCKSCHEN Diät rachit. macht u. durch Bestrahlung oder Zusatz von sekundärem Phosphat heilt. — Die Heilung von der Rachitis ist also nicht notwendigerweise verbunden mit der Änderung der p_H im Kot von der alkal. nach der sauren Seite. (Journ. biol. Chemistry 79. 269—74. Sept. 1928. New Haven, Yale Univ. Physiol. Chem. Lab.)

F. MÜLLER.

Kaethe Börnstein, *Untersuchungen über den Stoffwechsel von Säugetiergeweben in verschiedenartigen Medien*. I. Mitt. *Atmung von Rattenherzexplantaten, die in Plasma normal und vitaminarm ernährter Tiere gezüchtet wurden*. Für 24 Stdn. in n. Plasma gezüchtete Explantate von Rattenherz ist $Q_{O_2} \left(\frac{\text{cem } O_2}{\text{mgr Gewebe} \cdot h} \right) = 8,4$, für solche Ex-

plantate, die in Plasma von Vitamin B frei ernährten Ratten gezüchtete waren, ca. 3,4, also sehr wesentlich geringer. (Biochem. Ztschr. 200. 176—83. 30/9. 1928. Berlin, Abt. für exper. Zellforschung des Univ.-Inst. für Krebsforschung.) MEIER.

H. W. Barber und **G. H. Oriol**, *Biochemische Untersuchungen bei allergischen Zuständen*. Bei verschiedenen allerg. Zuständen (Asthma, Heufieber, Ichtyosis, Urte-cassa, Angioneurot. Oedem) sind während des Anfalls die Aminosäuren im Blut erhöht, Cl meist erniedrigt, im Harn ist die freie Säure vermehrt, die Wasserausscheidung ist vermehrt, geringer Anstieg von Aminosäuren, Harnsäure u. Kreatinin, Auftreten einer Rk., die darin besteht, daß sich beim Schütteln des mit H₂SO₄ angesäuerten Urins mit A. in der unteren A.-Schicht eine wachsartige M. abscheidet. In den freien Perioden können alle diese Befunde fehlen. (Brit. med. Journ. 1928. II. 880—85. 17/11. 1928.) MEIER.

P. György, **W. Keller** und **Th. Brehme**, *Nierenstoffwechsel und Nierenentwicklung*. Die anaerobe Glykolyse ist bei Nieren junger Tiere größer als bei Nieren alter Tiere. Die Rinde u. die Papillensubstanz der Nieren verhalten sich verschieden, die Rinde zeigt große Atmung u. geringe anaerobe Glykolyse, die Papillensubstanz geringe Atmung u. hohe anaerobe Glykolyse, aerobe Glykolyse nur in Ringerlsg. (Biochem. Ztschr. 200. 356—66. 30/9. 1928. Heidelberg, Kinderklinik.) MEIER.

A. R. Fee, *Die Ausscheidung von Chlorid und Wasser durch die Nieren*. Bei Zufuhr von großen Mengen W. tritt n. Weise eine Ausscheidung der genannten Wassermenge ohne Veränderung der absol. Cl-Ausscheidung ein. Beim narkotisierten Hund oder Menschen (Morphium, CHCl₃, Ä., Paraldehyd, Urethan) ist die Ausscheidung des W. fast vollkommen aufgehoben. Die Cl-Ausscheidung ist stark herabgesetzt, eventuell aufgehoben. Das zurückgehaltene Cl wird wahrscheinlich zur Aufrechterhaltung der Isotonie benutzt. Als wahrscheinlicher Sitz dieser Regulation wird die Hypophyse angesehen. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 305—15. Nov. 1928. London, Dep. of Biochem. and Physiol. Univ. Coll.) MEIER.

Gulbrand Lunde, *Kropf und Jodstoffwechsel*. Es wurde die Jodausscheidung in einem norweg. Kropfdistrikt untersucht. Es zeigte sich, daß sie ganz von der Höhe der Aufnahme von Seefischen abhängt. — Bei ausgebildetem Kropf ergaben die Jodstoffwechselunterss. in der chirurg. Klinik geringe Jodmengen, bei tox. Adenom mit Hyperthyreoidismus hohe Ausscheidung. — Der n. Durchschnitt der norweg. Schildrüpen beträgt 50—100 mg-%, das ist mehr als in anderen Ländern, wohl infolge des reichlichen Genusses von Seefischen. Der Jodgeh. der kropfig entarteten Schilddrüse war erheblich höher als n. — Der n. Jodgeh. des Blutes betrug in Oslo 0,011 bis 0,016 mg-%. — Es wurde die in A. unl. Fraktion von der l. getrennt. Nach Entfernung der anorgan. Anteile bleibt eine organ. A.-unl. Fraktion, die einen beträchtlichen Teil des Schilddrüsensekrets ausmacht. Sie ist vermehrt in allen Fällen von unbehandeltem Kropf u. sinkt bei Abnahme des Grundumsatzes u. wenn der Patient beschwerdefrei wird. Die A.-unl. Fraktion enthält also einen Teil der akt. Stoffe im Blut. — Bei unbehandeltem Kropf sind A.-l. u. A.-unl. Fraktionen des Jod im Blut vermehrt, der Kropf selbst ist arm an Jod u. Kolloid. Nach Behandlung mit Jod nimmt der anorgan. Jodanteil im Blut stark zu, der A.-unl. organ. Anteil geht zur Norm zurück, u. Kolloid u. Jod wird im Kropfgewebe retiniert. — Große Mengen von anorgan. Jod im Blut verzögern also die Sekretion aus der Schilddrüse ins Blut u. steigern die Speicherungsfähigkeit des Drüsengewebes. (Proceed. of the Staff Meetings of the Mayo Clinic 3. 249—50. 22/8. 1928. Oslo, Pharmakol. Inst. Sep.) F. MÜLLER.

Johan Holst, **Gulbrand Lunde**, **Karl Closs** und **O. Chr. Pedersen**, *Über den inneren Jodstoffwechsel bei primären Thyreotoxikosen (Primär-Basedow)*. Bei unbehandelter primärer Thyreotoxikose ist der Grundumsatz u. der Blutjodspiegel stark erhöht. Die Schilddrüse ist ludarm u. hat wenig Kolloid. Bei der durch die Behandlung der Thyreotoxikose mit LUGOLScher Lsg. bewirkten Überschwemmung des Blutes mit anorgan. gebundenem J wird die in A. unl. organ. Komponente des Blutjodspiegels heruntergedrückt bis zur n. Höhe, während die Schilddrüse gleichzeitig J u. Kolloid zurückhält. Vff. schließen hieraus, daß die in A. unl. Fraktion des Blutjodspiegels das akt. J-haltige Prinzip des Schilddrüsensekrets enthält u. daß die Überschwemmung des Blutes mit anorgan. J die Fähigkeit der Drüse zum Zurückhalten des Sekrets erhöht. Mit der Abnahme der Menge des Thyreoidsekrete im Blut tritt eine allgemeine Besserung der Thyreotoxikose ein. In der Erhöhung der in A. unl. Fraktion des Blutjodspiegels ist eine wesentliche Ursache des erhöhten Grundumsatzes u. der

Thyreotoxikosesymptome zu erblicken. (Klin. Wchschr. 7. 2287—90. 25/11. 1928. Oslo, Univ.) FRANK.

Ludwig Heilmeyer und **Alexander Sturm**, *Über die Jodausscheidung durch die Magendrüsen*. Bereits wenige Minuten nach einer intravenösen J-Gabe setzt eine Magensaftsekretion ein, die beträchtliche J-Mengen enthält. Das parenteral zugeführt J kommt in den leeren Magen in ganz ähnlicher Weise als wie in den mit Reizfl. (Alkoholprobetrunke) gefüllten Magen zur Ausscheidung. In den nach der J-Injektion gewonnenen Magensäften konnte ein starkes Ansteigen der freien HCl-Werte festgestellt werden, das als reine J-Wrkg. anzusehen ist. Dem J kommt demnach in parenteraler Verabreichung Bedeutung als Reiz zur Magensaftsekretion zu. Nicht nur intravenös verabreichtes J, sondern auch in Form von Jodäthyldampf eingeatmetes J erscheint in kurzer Zeit im Magen. (Klin. Wchschr. 7. 2381—83. 9/12. 1928. Jena, Univ.) FRANK.

Grace Palmer Eggleton, **P. Eggleton** und **A. V. Hill**, *Der Diffusionskoeffizient der Milchsäure durch Muskelgewebe*. (Vgl. STELLA, C. 1928. II. 2734.) Wenn ein Objekt eine l. diffusive Substanz in der gleichmäßigen Konz. c enthält u. in eine große Menge eines gut gerührten Lösungsm. gebracht wird, das diese Substanz nicht enthält, so ist die Menge der Substanz, die aus dem Objekt herausdiffundiert, für kurzen Zeitraum $2c/k \sqrt{t/\pi}$; dabei ist k Diffusionskonstante, t die Zeit. Mittels dieser Formel wurde die Diffusion von Milchsäure aus dem Muskelgewebe bestimmt, indem Oberschenkel vom Frosch nach Reizung in gut gerührte O_2 -Ringerlsg. gebracht wurden. — Bei lebenden Muskeln mit niedriger Anfangskonz. von Milchsäure war k ungefähr 6×10^{-5} , bei höheren Konz. nimmt k ab, bei extremer Ermüdung bis zu 5×10^{-6} . Diese Abnahme ist nicht allein die Folge von Abnahme der Konz. der Milchsäure, da hitzestarrte Muskeln mit höherem Milchsäuregeh. einen viel höheren Wert für k aufwiesen als ermüdete Muskeln. — Die Diffusion in den Lymphspalten zwischen den Muskelfasern scheint ebenso schnell zu verlaufen wie in freier Lsg. mit einer Konstante $k = 6,6 \times 10^{-4}$. Die Diffusion durch die lebenden Muskelfasern scheint dagegen langsamer zu verlaufen mit $k = 5 \times 10^{-6}$. — Danach nehmen beim ermüdeten Muskel die Lymphräume ungefähr 8% seines Vol. ein. — Bei der Ermüdung steigt der osmot. Druck in den Muskelfasern, Lymphfl. wird absorbiert, die Diffusionskonstante nimmt allmählich ab bis zu dem für die betreffende Muskelfaser charakterist. Wert. Beim hitzestarrten toten Muskel mit zerstörten Membranen ist die Diffusionskonstante etwa so groß wie in einer freien Lsg. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 103. 620—28. 1/11. 1928. London, Univ. Coll. Physiol. and Biochem. Dept.) F. MÜLLER.

Konrad Lang, *Über Glykogenbildung in der Darmwand*. In dem Blut des Darnes, das durch Punktion der Pfortader gewonnen wird, wird Glucose u. Glykogen bestimmt. Nach Zufuhr von Glucose kommt es zur Erhöhung des Glykogengeh., nur in geringem Maße nach Zufuhr von Fructose. Beim pankreaslosen Hunde ist die Vermehrung der Glykogenmenge nach Glucosezufuhr sehr gering, sie wird bei gleichzeitiger Insulingabe erheblich vermehrt. (Biochem. Ztschr. 200. 90—94. 30/9. 1928. Freiburg i. Br., Med. Klinik.) MEIER.

T. Brailsford Robertson, **C. Stanton Hicks** und **Hedley R. Marston**, *Vergleich der Ausnützung tierischer und pflanzlicher Nucleinsäuren*. Tier. Nucleinsäure wird vom menschlichen Darm schlechter resorbiert als pflanzliche Nucleinsäure. Die Harnsäureausscheidung ist bei letzterer wesentlich höher als es der Vermehrung der Glykogenmenge nach Glucosezufuhr sehr gering, sie wird bei gleichzeitiger Insulingabe erheblich vermehrt. (Austral. Journ. exp. Biologie med. Science 4. 125—50. 1927. Adelaide, Dep. of Biochem. and Gener. Physiol. Dep. of Human Physiol. and Pharmacol. Sep.) MEIER.

G. Fritz, *Experimentelle Beiträge zur Frage der Potentialgiftwirkungen*. Es wird eine Methode beschrieben, die ein störungsfreies Arbeiten mit isoliertem Dünndarm gestattet. Adrenalin ruft am Darm keine Hemmung beim Auswaschen hervor, die als Gefällewrkg. gedeutet werden könnte. Die Flüchtigkeit der Adrenalinwrkg. ist auf schnelle Zerstörung desselben zu beziehen. Adrenalin wird an die Organe adsorbiert. Pilocarpin, Physostigmin, Arecolin rufen beim Auswaschen eine zweite Erregung hervor, die nur bei hohen Konz. der Gifte zu beobachten ist. Diese zweite Wrkg. wird als Wiederkehr der n. Funktion durch Wegfall der Giftwrkg. gedeutet. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 220. 495—511. Okt. 1928. Berlin, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

F. W. Grünberg, *Über periphere und zentrale Bleiwirkung auf den Darm*. Bei lokaler Anwendung von Pb am isolierten Darm tritt stets eine Tonusabnahme ein,

die entsprechend einer gewissen Parallelität mit Adrenalinwrkg. als Sympathicusreizung aufgefaßt wird. Bei intravenöser Zufuhr bewirkt Pb Darmkontraktionen u. Zunahme des Tonus, die bei intakter Nervenverb. auftritt u. zentralen Ursprung hat. (Ztschr. ges. exp. Med. 62. 649—61. Okt. 1928. Leningrad, Institut zum Studium der Berufskrankheiten.) MEIER.

Edgard Zunz, *Beziehungen zwischen chemischer Konstitution der Arzneimittel und ihrer Wirkung im Organismus*. In Fortsetzung früherer (vgl. C. 1928. II. 2574) Arbeiten bespricht Vf. die Wrkkg. von: Halogenbenzolen, halogen- u. NO₂-substituierten Phenolen, Purinderivv., Körpern der Ekgoningruppe, aromat. Aminen vom Typus des Adrenalins u. des Hydrastins, quaternären Ammoniumbasen (Betain u. Derivv.), Pilocarpin, Arecolin, Physostigmin, Morphin u. Derivv. (Journ. Pharmac. Belg. 10. 793—97. 813—17. 837—40. Nov. 1928.) A. MÜLLER.

W. Krieb, *Spezielle Arzneibehandlung, insbesondere die Chemotherapie in der Chirurgie*. Übersichtsreferat. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1966—70. 23/11. 1928. Breslau, Univ.) FRANK.

Karl Julius Anselmino, *Versuche über Permeabilität und Narkose*. Es wird die Durchlässigkeit von Kollodiummembran für W. u. Salze u. die der Ferrocyankupfermembran für W. unter Zusatz von isocapillaren Narcoticumkonz. untersucht: Die Durchlässigkeit der Kollodiummembran für W. u. Salze wird durch Narcotica reversibel erniedrigt, kann sogar vollkommen aufgehoben sein. Die höheren Homologen sind bei Isocapillarität stärker wirksam als die niederen. Die Durchlässigkeit der Ferrocyankupfermembran wird ebenfalls vermindert, doch sind hier die niederen Homologen mehr wirksam. Der Grund der Verminderung der Durchlässigkeit wird in einer Verkleinerung der Porengröße durch adsorbiertes Narcoticum gesehen. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 220. 524—38. Okt. 1928. Kiel, Physiol. Institut.) MEIER.

J. Kabelik, *Therapeutische Wirkungen der Thiosulfate*. Na₂S₂O₃ wirkt bei schweren Verbrennungen lebensrettend u. leistet gegen neuralg. u. sonstige Schmerz-anfälle mehr als die bekannten Analgetika. Für die Schwermetalltherapie werden die Thiosulfate des Pb u. Cu, nach Angaben des Vfs. hergestellt, empfohlen. Die Anwendung erfolgt am besten intravenös. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 58. 434—48. 12/11. 1928.) FRANK.

W. E. Burge und **D. J. Verda**, *Die anregende Wirkung des Alkohols und die hemmende Wirkung der Narcotica auf den Zuckerverbrauch*. Der Verbrauch von Zucker aus der umgebenden Fl. ist bei Goldfischen in einer Lsg. von ca. 2 Vol.-% CH₃OH. A., Glycerin erhöht, bei Durchleiten von Ä., CHCl₃, Äthylen gesätt. Luft gehemmt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 299—303. Nov. 1928. Urbana, Dep. of Physiol. Univ. of Illinois.) MEIER.

E. Domanig, *Unsere Erfahrungen über die Stickoxydul-Sauerstoffnarkose*. Es wird über sehr günstige Erfahrungen mit der Stickoxydul-Sauerstoffnarkose berichtet. Die Apparatur (I. G. Farben) mit Einrichtung für Wiederatmung bewährte sich gut. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1644—47. 29/11. 1928. Wien, Rudolfstiftung.) FRANK.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Avertinlösung zur Rektalnarkose*. Berichtigung einer Angabe betreffend Dosierung des Avertins im Aufsatz gleicher Überschrift von FRITZ KÜRSCHNER (C. 1928. II. 2662). (Pharmaz. Ztg. 73. 1330. 24/10. 1928.) A. MÜ.

Werner Seidel, *Allylisopropylacetylcarbamid (Sedormid „Roche“) als Schlaf- und Beruhigungsmittel*. Gute Wrkg. bei Angst- u. Beunruhigungszuständen durch Zufuhr kleiner Dosen über längere Zeit. (Therapie d. Gegenwart 69. 480. Okt. 1928. Chemnitz.) MEIER.

Erich Mosbach, *Praktische Erfahrungen mit „Sommerlin“, einem Sedativum und Schlafmittel*. Sommerlin (Herst. Dr. OEHLMANN, Magdeburg) ist ein aus einer größeren Anzahl von Pflanzenstoffen hergestellter Mischtee. Das Mittel bewährte sich vielfach bei der Bekämpfung nervöser Schlaflosigkeit. (Münch. med. Wchschr. 75. 1963—64. 16/11. 1928. Beelitz-Mark, Heilstätten.) FRANK.

M. Schnaase, *Erfahrungen mit Coramin*. Coramin bewährte sich als gutes, dem Campher überlegenes Analeptikum. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1887. 9/11. 1928. Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenh.) FRANK.

—, *Behandlung von Migräne mit Ergotamin tartrat*. Günstige Wrkg. von Ergotamin 1—2 mg täglich bei Migräne. (Lancet 215. 665. 29/9. 1928.) MEIER.

Marie Feiler, *Über die Chininwirkung auf die Tierzelle*. II. Mitt. Chinin übt in gewissen Konz. (10⁻²) auf Paramaecium candida eine stimulierende Wrkg. aus, die sich in Erhöhung der Teilungsgeschwindigkeit u. Größenzunahme der Tiere äußert.

Die Giftwrkg. von Chinin ist im Licht größer als im Dunkeln. As₂O₃ übt in Konz. um 10⁻⁶ eine stimulierende Wrkg. aus, darüber schädigt es. Mit As₂O₃ vorbehandelte Tiere werden gegen Chinin widerstandsfähiger. (Arch. für Protistenkunde 61. 119—32. 1928. Prag, Zool. Inst. deutsche Univ. Sep.) MEIER.

Marie Feiler, *Über die Einwirkung des Plasmochins auf Paramaecium caudatum*. Plasmochin wirkt auf Paramaecien etwas weniger giftig als Chinin, bei Halten der Kulturen in Licht, im Dunkeln wirkt Plasmochin stärker, da die Giftigkeit des Chinins durch Belichtung verstärkt wird, während dem Plasmochin die photodynamische Wrkg. fehlt. Die stärkste Wrkg. bei Belichtung ist dann bei einer Mischung der beiden Stoffe Plasmochin: Chinin 1:3 vorhanden. (Arch. für Protistenkunde 61. 133—43. 1928. Prag, Zoolog. Inst. der deutschen Univ. Sep.) MEIER.

C. H. Browning und **R. Gulbransen**, *Die Wirkung von Acridinantiseptics—Acriflavin und Rivanol—auf Streptokokken mit besonderer Berücksichtigung der subcutanen Infektionen bei Mäusen*. Mäuse werden subcutan mit Streptokokken geimpft u. die Verhinderung der entstehenden Phlegmone als Maß der therapeut. Wrkg. genommen. Die individuelle Empfindlichkeit der Mäuse gegen die Infektion ist so verschieden, daß sichere therapeut. wirksame Dosen nicht festgelegt werden können. Bei dem Zusammenbringen von Acriflavin u. Rivanol mit Streptokokken in vitro ist die Wrkg. in Eiweißlg. herabgesetzt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 34. 187—95. Okt. 1928. Glasgow, Pathol. Dep. of the Univ. and Western Infirmary.) MEIER.

Rudolf L. Mayer, *Neosalvarsandermatitis nach paravenöser Injektion*. Klin. Bericht. (Arch. Dermat. Syphilis 156. 656—58. 9/11. 1928. Breslau, Univ.) FRANK.

M. Oppenheim und **A. Feßler**, *Die Behandlung der Laes congenita, insbesondere der Säuglinge, mit Spirocid (Stovarsol)*. In der Behandlung der congenitalen Lues der Säuglinge ist Spirocid, besonders in Verb. mit Bi, dem Salvarsan gleichwertig. (Arch. Dermat. Syphilis 156. 549—56. 9/11. 1928. Wien, Wilhelminenspital.) FRANK.

Oskar Löwinger, *Chronische Coramindarreichung*. Coramin wurde in jeder Form auch von älteren Leuten gut vertragen u. eignet sich gut zur chron., mehrere Monate dauernden, Verabreichung an Herzleidende. (Wien. klin. Wchschr. 41. 1619. 22/11. 1928. Wien, Allgem. Poliklinik.) FRANK.

Erich Leschke, *Digitalistherapie mit reinen Glykosiden (Pandigal)*. Pandigal (Herst. Fa. BEYERSDORF, Hamburg) ist ein die gesamten Glykoside der Digitalis in reiner Form enthaltendes Präparat. Der Wirkungswert für 1 g beträgt etwa 275000 Froscheinheiten, entspricht also dem des chem. reinen Digitoxins. Es bewährte sich bei Behandlung von Herzkrankheiten u. dgI. (Münch. med. Wchschr. 75. 1962—63. 16/11. 1928. Berlin.) FRANK.

Frank N. Wilson und **Shelby W. Wishart**, *Wirkungen von intravenöser Injektion von Chinidin und anderen Drogen auf den Mechanismus des Herzschlages*. (Trans. of the Association of American Physicians 41. 55—66. 1926. Ann Arbor. Mich. Med. School. Dep. of Intern. Med. Sep.) MEIER.

G. Eismayer und **H. Quincke**, *Stoffwechseluntersuchungen am Kaltblüterherzen. Über den Glykoseumsatz bei verschiedener Arbeit*. Das Kaltblüterherz verbraucht Glucose aus der Nährlg. Eine Beziehung dieses Verbrauches zur Arbeitsleistung läßt sich nicht ermitteln, da ein großer Teil der Arbeit durch Verbrauch von Reservestoffen des Herzens bestritten wird. (Ztschr. Biol. 88. 139—44. 15/10. 1928. Heidelberg, Med. Klinik.) MEIER.

Edouard Frommel, *Die Herzwirkungen des Chlorals. Elektrokardiographische Untersuchung*. (Arch. des Maladies du Coeur 1927. 10 Seiten Sep. Genf, Hospital Cantonal.) MEIER.

H. L. Heimann, *Die Wirkung von Solanum pseudocapsicum auf das Kreislaufsystem*. Extrakte von Solanum pseudocapsicum rufen eine Verlangsamung des Herzschlages hervor, in höheren Dosen kommt es zu Herzunregelmäßigkeiten, die durch direkte Wrkg. auf den Herzmuskel bedingt sind. (Journ. of the Medical Association of South Africa 2. 298—300. 1928. Johannesburg, General Hospital. Sep.) MEIER.

Walter Hofmann, *Der Einfluß von Leberdialysaten auf das überlebende Kaltblüterherz und den überlebenden Säugetierdarm*. Aus Leberbrei wird unter Abkühlung u. Sauerstoffdurchleitung ein Dialysat hergestellt. Dieses bewirkt am Froschherzen Verstärkung der Einzelkontraktion, wobei häufig die Schlagzahl verringert ist. Atropin wirkt gleichzeitig mit dem Dialysat angewandt, stark hemmend auf die Herzaktion, d. h. Vagus reizend, nicht wie sonst lähmend. Am isolierten Säugetierdarm ruft das Dialysat

period. Hemmungs- u. Förderungsphasen hervor. (Ztschr. Biol. 88. 119—24. 15/10. 1928. Bern, Physiol. Institut.)

MEIER.

Ernst Schwab, *Die Wirkung einzelner Arzneimittel auf die Magenfunktion unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Blutdruck, Puls und Blutbild*. I. Mitt. *Atropinwirkung*. Es wird sowohl bei Gesunden, als auch Kranken (z. B. *Ulcus ventriculi*, *Ulcus Duodeni*) keine einheitliche Wrkg. des Atropins auf die Magenfunktion nach Koffeinprobefrühstück, Blutdruck, Puls u. Blutbild gefunden. Es scheint, daß die Entleerungszeit des Magens verlängert u. die Nachsekretion herabgesetzt ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 614—29. Okt. 1928. Erlangen, Med. Klinik.)

MEIER.

N. W. Wayson und **L. F. Badger**, *Die perorale Zufuhr von Derivaten des Chaulmoograöls bei Lepra*. Die Ester des Chaulmoograöls können mit Lebertran, Gummi arabicum, Sirup u. Ei zu einer Emulsion verarbeitet werden, die ohne Magen-Darminstörung per os gegeben werden kann. Angabe der Herst. Über die Wrkg. kann noch kein Urteil abgegeben werden. (Publ. Healths Reports 43. 2883—84. 2/11. 1928. United States Public Health Service.)

MEIER.

Paul Adams, *Über das Wesen der trypanoziden Wirkung menschlichen Normalserums*. Der trypanozide Effekt einer parenteralen Einverleibung menschlichen Normalserums bei der trypanosomeninfizierten Maus beruht nicht auf einer reinen Reizkörperwrkg. Vergleichende Verss. mit Injektionen von *Aolan*, *Kaseosan* u. a. führten zu einem völlig negativen Ergebnis. Völlig wirkungslos erwiesen sich auch andere Substanzen, wie Galle, Harnstoff u. dgl. u. Sera von Kaninchen, Meerschweinchen, Hammeln u. anderen Tieren. Im Gegensatz zur sterilisierenden Wrkg. des *Germanin* führte die parenterale Einverleibung von menschlichem Normalserum bei der trypanosomeninfizierten Maus niemals zur völligen Vernichtung der Erreger. Durch ein $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf eine Temp. über 62° wird die trypanozide Wrkg. menschlichen Serums völlig vernichtet. Durch Hitze inaktivierte Sera lassen sich durch Zusatz frischen Meerschweinchenserums nicht reaktivieren. Der trypanozide Effekt des Menschenserums ist artspezif. Natur u. kann anscheinend durch eineluet. Infektion verstärkt werden. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 58. 459—82. 12/11. 1928. Münster, Univ.)

FRANK.

James C. Munch, *Die Giftigkeit von Thalliumsulfat*. Die Giftigkeit von Thalliosulfat, Tl_2SO_4 , wird geprüft an Ratten u. Kaninchen, die Vergiftungserscheinungen beschrieben. Als minimale tödliche Gabe für Ratten werden 25 mg/kg Körpergewicht festgestellt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 1086—93. Nov. 1928.) A. MÜLLER.

J. E. M. Wigley, *Die Behandlung von Herpes tonsurans der Kopfhaut mit Thalliumacetat*. Die Wrkg. auf die Erkrankung ist wegen der Langsamkeit der Epilation unsicher. Außerdem kommen nicht selten Intoxikationserscheinungen vor. (Brit. med. Journ. 1928. II. 984. 1/12.)

MEIER.

W. Vaubel, *Die Giftigkeit von Sulfobleiweiß*. Sulfobleiweiß zeigt dieselbe Giftigkeit wie Carbonatbleiweiß. Bei beiden waren 6 Wochen nach Beginn der Verss. bei den Depotverss. noch getüpfelte Erythrocyten im Blute nachweisbar. (Farben-Ztg. 34. 670. 15/12. 1928. Darmstadt.)

KÖNIG.

W. Benoit, *Über die Guajacolvergiftung des Kaninchens unter besonderer Berücksichtigung der Veränderungen an den Nieren*. Guajacol bewirkt beim Kaninchen eine Schädigung der Niere, die besonders durch Degeneration des Tubuli gekennzeichnet ist. Die Wrkg. am Glomerulus ist wesentlich geringer. Klin. ist Eiweiß-, Hämoglobinausscheidung vorhanden, später Anurie. (Ztschr. ges. exp. Medizin 62. 585—613. Okt. 1928. Freiburg i. B., Pathol. Inst. der Univ.)

MEIER.

Karl Feyerabend, *Stoffwechseluntersuchungen bei einem Fall von Chininvergiftung*. Bei einem Mädchen, daß eine große Dosis Chinin, wahrscheinlich ca. 10 g, genommen hatte, fand sich eine Erhöhung des Grundumsatzes, die nach Abklingen der Vergiftungssymptome auf n. Werte zurückging. Auch bei solchen tox. Dosen scheint also Chinin keine Oxydationshemmung zu machen. (Ztschr. ges. exper. Medizin 62. 745—46. Okt. 1928. Hamburg, I. Med. Abt. Krankenhaus St. Georg.)

MEIER.

A. I. Burstein und **Ju. D. Goldenberg**, *Der Blutzuckerspiegel bei Nicotinvergiftung*. Im akuten Vers. kommt es beim Kaninchen nach Injektion von Nicotin zu kurzdauernder Erhöhung des Blutzuckers. Bei chron. Nicotinzufuhr, Tabakrauchern, Tabakarbeitern, ist der Blutzuckerspiegel meist in n. Grenzen. (Biochem. Ztschr. 200. 115—25. 30/9. 1928. Odessa, Allukrainisches Inst. f. Hygiene u. Pathol. d. Arbeit.)

MEIER.

A. V. Marx und **W. Heupke**, *Über die Giftigkeit des Harns*. Die Toxizität des Harns, die an Mäusen bestimmt wird, ist bei rascher Infusion im wesentlichen durch

die Konz. der gel. Stoffe u. die Art der Salze, besonders durch K, bedingt. Bei intermittierender Injektion großer Harnmengen tritt beim Kaninchen keine Giftwrkg. ein. Ob spezif. tox. Stoffe im Harn vorhanden sind, die außer der osmot. Wrkg. bei Darminfusion den Tod herbeiführen, ist fraglich. (Ztschr. ges. exper. Medizin 62. 724—38. Okt. 1928. Frankfurt a. M., Med. Poliklinik.) MEIER.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von Emil Abderhalden. Abt. 4, Tl. 6, Hälfte 2, H. 3. Tl. 8, H. 9. = Lfg. 275. 276. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1928. 4°.

Abt. 4. Angewandte chem. u. physikal. Methoden. Tl. 6, Hälfte 2. Untersuchung d. Funktion d. Verdauungsapparates, II. 3.

Gertrud Woker: Methoden zum Studium der Wirkung der einzelnen Verdauungssäfte. (S. 1215—1706.) = Lfg. 275. M. 24.—

Abt. 4. Angewandte chem. u. physikal. Methoden. Tl. 8. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel, Heft 9.

Emil Reiss: Die refraktometrische Untersuchung der Milch. Titel u. Inh.-Verz. zu Abt. 4, Tl. 8, Hälfte 2, u. Sachreg. zu Abt. 4, Tl. 8, Hälfte 1 u. 2. (S. 2143—2195, XVIII S.) = Lfg. 276. M. 4.—

Ernst Gellhorn, Das Permeabilitätsproblem, s. physiolog. u. allgemeinpathol. Bedeutg. Berlin: J. Springer 1929. (X, 441 S.) 8°. = Monographien aus d. Gesamtgebiet d. Physiologie d. Pflanzen u. d. Tiere. Bd. 16. M. 34.—; Lw. 35.40.

Esper Larsen og G. Stürup Voigt, Farmakologi i Grundtraek. Trykt som Manuskript. 2.—3. Levering. København: Store nordiske Videnskabsboghandel. (306 S.) fl. 12.50. (Kplt. 414 S. fl. 17.50).

Louis Lewin, Gifte und Vergiftungen. 4. Ausg. d. Lehrbuchs d. Toxikologie. Berlin: G. Stilke 1929 [Ausg. 1928]. (VII, 1087 S.) gr. 8°. M. 50.—; geb. M. 55.—.

Emil Starkenstein, Eugen Rost und Julius Pohl, Toxikologie. Ein Lehrb. f. Ärzte, Medizinalbeamte u. Medizinstudierende. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. (XII, 532 S.) gr. 8°. M. 24.—; Lw. M. 26.50.

Henry Stuart Willis, Laboratory diagnosis and experimental methods in tuberculosis. Ch. on Tuberculo-complement fixation by J. S. Woolley. London: Bailliere 1928. (356 S.) 8°. 16 s. net.

F. Pharmazie. Desinfektion.

R. Jaretsky, Die Bedeutung der „Phytochemie“ für die Systematik. Vf. gibt in zahlreichen Beispielen eine Übersicht über die Bedeutung der *Phytochemie* für die Systematik der Pflanzen u. für ihren phylogenet. Zusammenhang. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 602—13. Nov. 1928.) HARMS.

Paul S. Pittenger und John C. Krantz jr., Haltbarkeit von Homatropinhydrobromidlösung. Es werden die Änderungen der pH von Homatropinhydrobromidlgg. (0,1-n., 0,01-n., 0,001-n.) beim Stehen u. nach Erhitzen elektrometr. gemessen. Dann prüfen Vff. am Katzenauge („Munch“-Methode), ob die physiol. Wrkg. eine 10⁰/₁₀ig. Homatropinhydrobromidlgg. (a) wss., b) mit NaCl der Träne isoton. gemacht) sich beim Sterilisieren, beim Altern (bis 9 Monate) oder bei Belichtung mit Licht verschiedener Wellenlängen (farbige Quarzgläser) ändert; sie finden, daß in keinem Falle eine Änderung eingetreten war (Tabellen). (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 1081—84. Nov. 1928. Untersuchungslaboratorium SHARP & DOHME.) A. MÜLLER.

C. Stich, Zur Haltbarkeit des Morphium in wässriger Lösung, insbesondere bei der Sterilisation. Schwache Gelbfärbung von Morphiumhydrochloridlgg. hat auf den therapeut. Effekt keinen Einfluß; sie ist bedingt durch Neutralisation kleiner Mengen HCl durch das Alkali des Glases. Farblose Morphiumsalze haben charakterist. Absorptionsspektrum im Ultraviolett; gelbe Rk.-Prodd. reagieren in blau. Wiedergabe eines Spektrogramms. (Pharmaz. Ztg. 73. 1513. 1/12. 1928. Leipzig.) A. MÜ.

Ralph E. Terry, Bemerkungen über die Spiritusse der National Formulary V. Der Wandel in der Bereitung u. Zus. von Ameisenspirituss seit 1869 wird beschrieben, die Prüfung u. Gehaltsbest. mitgeteilt. (Amer. Journ. Pharmac. 100. 625—30. Okt. 1928. School of Pharmacy, Univ. von Illinois.) A. MÜLLER.

Wilbur L. Scoville, Eine interessante Emulsion. Vf. berichtet über eine Lebertranemulsion, die von gewöhnlichen pharmazeut. Emulsionen abweichende physikal. Eigg. hatte u. sehr durchsichtig war. Ohne auseinanderzugehen selbst mit viel W. mischbar, teilweise gebrochen beim Vermischen mit A. (1:5 Ä.), vollständig durch HCl. Rk.: sauer. Als emulgierendes Agens wurden Si oder Silicate festgestellt. Auf Grund seiner Unters. stellt Vf. dann Emulsionen her aus Lebertran, W. u. a) Kaolin, b) Silicagel u. c) LLOYDs Reagens, ferner mit Na-Silicat u. Zusatz von Eg. bis zu schwach saurer Rk. Endlich werden einige Vorschriften für Herst. von Lebertranemulsionen auf Grund

dieser Verss. angegeben. Für nicht trennbare Emulsionen ist ein Gleichgewichtszustand maßgebend zwischen Verseifungseffekt u. Gelatinierungspunkt der Silicatlg. wichtig. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 1119—20. Nov. 1928. Detroit, Mich., Laboratorium von PARKE, DAVIS & Co.)

A. MÜLLER.

W. Peyer und **W. Liebisch**, *Zwei Phlorogluciddrogen*. Botan. Beschreibung von Albizzia anthelmintica Brongu u. der von dieser Pflanze stammenden, von den Eingeborenen „Aruprinde“ genannten Droge. Die von den Vf. vorgenommene chem. Unters. der Droge ergab: Mineralstoffe 10,5%, in 10%ig. HCl unl. 2,2%, Extraktion mit: W. 12,0%, Ä. 0,6%, PAc. 0,1%, A. 2,5%, Chlf. 0,8%; Saponin (n. Kofler) 8,2% (davon A.-Fällung 3,9%, Ä.-Fällung 4,3%); Gerbstoffe: nicht vorhanden; Prüfung auf Phloroglucin: positiv, das wahrscheinlich in glykosid. Bindung vorliegt. Durch Erschöpfen der Droge mit HCl-haltigem W. oder A. konnten letztere Körper bis auf kleine Reste entfernt werden. Indikationsgebiet: gegen Bandwürmer. Abbildungen. (Apoth.-Ztg. 43. 1422—24. 24/11. 1928. Halle [Saale], Wiss. Abtlg. der Fa. CAESAR & LORETZ.)

A. MÜLLER.

K. Müller, *Kritische Übersicht über die Dosologie der Alkaloide, ihrer Salze und Derivate und der Schwermetallsalze beim Menschen und Haustier*. Vf. erörtert anschließend an die früheren Angaben (vgl. C. 1928. II. 2381) die prakt. Anwendung der nachfolgenden Präparate beim Menschen u. Haustieren: Veratrinum, Yohimbinum hydrochlor. Hiermit schließt Vf. die Reihe der Alkaloide u. Glykoside. Von Schwermetall-, Kolloidmetall-, u. metallorgan. Salzen erwähnt Vf. folgende Präparate: Argentum colloidal, Argentum nitric., Argentum proteinic., Baryum chlorat., Bismutum bitannic., Bismutum nitric., Bismutum subcarbonic., Bismutum subgallie., Bismutum subnitric., Bismutum subsalicylic., Bismutum tannic., Bismutum tribromphenylic., Cerium oxalic. u. Cuprum oxydat. (Časopis Československého Lékárnictva 8. 264—71.) GÜ.

Julius Schwyzer, *Die Fabrikation von Argentum proteinicum, Argentum colloidal und anderen organischen Silberverbindungen*. Argentum proteinicum kommt in verschiedenen, oft bedenklichen, Qualitäten in den Verkehr, was nach Vf. seinen Grund in unrichtiger bzw. ungenauer Definition seitens der Pharmakopöen hat. Folgende Definition wird vorgeschlagen: Mischung von Silber-Natrium-Anhydroprotalbinat mit Lysalbinsäure. Vf. beschreibt eingehend die Darst. von Argent. proteinic. im Kleinen u. im Großen. Abbildungen. (Pharmaz. Ztg. 73. 1549—53. 8/12. 1928. Zürich.) A. MÜ.

W. Peyer, *Heilmoor „Humopor“*. Heilmoor „Humopor“ (Salus-Werk Dr. OTTO GREITHER, München 9) bestand aus 80 g Bolus (nicht die Proben des D. A.-B. 6 haltend) u. 100 g Moorpulver mit 22,4% Feuchtigkeit. Näheres vgl. Original. (Apoth.-Ztg. 43. 1354. 7/11. 1928. Halle a. S.)

HARMS.

K. Fischer, *Die Deutung der Ergebnisse von Desinfektionsversuchen*. Vorwiegend method. Arbeit mit Angabe eines zur Beimpfung bestimmten Abfülltrichters u. kleiner Platinlöföfchen als Keimträger. Die rechner. Deutung des Desinfektionsvers. bei der für bestimmte Aufgaben vornehmlich geeigneten Auszählmethode, die über die Resistenzgruppierung eines Keimgemenges Aufschluß gibt, wird nach dem Beispiel der menschlichen Sterblichkeitsstatistik durchgeführt, mit der das Desinfektionsergebnis kurvenmäßig eine große Ähnlichkeit hat. Die PAULSCHE Desinfektionskonstante gibt die Resistenzverschiedenheiten eines Keimgemenges nicht immer richtig wieder, vielmehr scheint es, daß in einem solchen 2 annähernd gleich große Gruppen von Keimen verschiedener Resistenz vorhanden sind. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. 108. 327—40. 21/8. 1928. Amberg.)

SCHNITZER.

Friedrich Hoder, *Über die desinfizierende Wirkung des Chloramin-Heyden*. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Ergebnis, daß Chloramin-Heyden in seiner keimtötenden Wrkg. an der Spitze der modernen Desinfektionsmittel steht. (Münch. med. Wchschr. 75. 1958—60. 16/11. 1928. Prag, Deutsche Univ.)

FRANK.

Frederick Martinez und **Adolfo Gomez**, New York, *Hämostatisches Mittel*. Es besteht aus den wirksamen Bestandteilen von *Fasern der Fruchtschalen von Cocos nucifera*, die man durch *Extraktion* derselben mit sd. W. gewinnen kann. Man kann auch ein Gemisch von 1 Teil des Fasernextraktes u. 10 Teilen W. verwenden. Das Prod. findet vorzugsweise gegen *Uterusblutungen* Verwendung. (A. P. 1 690 869 vom 10/8. 1926, ausg. 6/11. 1928.)

SCHÜTZ.

Kelp-Oil Laboratories, Inc., Los Angeles, Kalifornien, übert. von: **Grover C. Miller**, Süd-Pasadena, **Joseph F. Kurka** und **Lewis B. Chase**, Los Angeles, *Agar enthaltendes Heilmittel*. Die M. besteht im wesentlichen aus 37,5% Mineralöl, 10%

wasserfreiem Agar, geringen Mengen Geschmacksstoffen u. Milchsäure in solcher Menge, daß es im Körperinneren eine die Entw. einer Eingeweideflora (*B. coli*, *B. proteus* u. dgl.) verhindernde Wrkg. ausübt. (A. P. 1 688 053 vom 14/5. 1927, ausg. 16/10. 1928.) SCHÜTZ.

Robert Kennedy McLennan, Melbourne, Australien, *Tierarzneimittel*. Es besteht im wesentlichen aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, *KJ*, *NaCl*, *Melasse*, FeSO_4 . Eine zur Behandlung von Rindvieh geeignete Zus. ist folgende: 18% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oder andere Ca-Phosphate, 30% Ca als CaO berechnet in anderen Verb., 45,5% *NaCl*, 1,5% FeSO_4 , 5% *Melasse* u. $\frac{1}{2}$ Pfund *KJ* auf die Ionen. (Aust. P. 9342/1927 vom 12/9. 1927, ausg. 9/10. 1928.) SCHÜTZ.

Glenn F. Bowman, Oakmont Borough, Pennsylvanien, übert. von: **Clarence C. Vogt**, Pittsburgh, Pennsylvanien, *Mucinlösende Zahnpaste*. Das Mittel enthält ein gepulvertes *Abreibungsmittel*, *Seife*, *Glycerin* u. Na_2PO_4 oder ein anderes tert. Alkaliphosphat. (A. P. 1 691 504 vom 12/8. 1926, ausg. 13/11. 1928.) SCHÜTZ.

Co-Operative Wholesale Soc. Ltd. und **Charles William Couche**, Manchester, *Nachtlichte oder Kerzen*, die während des Brennens desinfizierende Gase in Freiheit setzen. Man fügt zu der M., aus der die Lichte hergestellt werden, z. B. zu dem Paraffin, vor dem Schmelzen Phenol, Kresol, Thymol oder Mischungen dieser Stoffe, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Lösungsm. (E. P. 297 489 vom 22/6. 1927, ausg. 18/10. 1928.) ENGEROFF.

J. Cembrano, *Plantas que curan (Indigenas y exóticas)*. Barcelona: B. Bauzá. (160 S.) 8°. Rústica, 2; encuad. M. 3.50.

G. Analyse. Laboratorium.

Richard Kempf, *Nomographie. Nomogramme für die Praxis der chemischen Fabrik*. (Vgl. LIESCHE, C. 1928. II. 2171.) Fluchtlinientafeln zur Ermittlung des Korrektionsbetrages für den herausragenden Faden bei *Schmelzpunktsbest.* mit einem Hg-Thermometer (vgl. BERL u. KULLMANN, C. 1927. I. 2450) u. zur graph. Ermittlung des Korrektionsbetrages für den Luftdruck bei der Best. von *Siedepunkten*. (Chem. Fabrik 1928. 560—61. Chem.-Techn. Reichsanstalt, Abt. f. Metallchemie u. Metallschutz.) SIEBERT.

Th. Huzella, *Neues Verfahren der Bereitung von Kollodiumröhrchen und Membranen*. Als Gerüst zur Herst. von Kollodiummembranen werden konz. Zuckerlsgg. verwendet. Über Einzelheiten des originellen Verf. muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 194. 128—31. 20/3. 1928. Debreczen, Anal.-biol. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

Raúl Giordano, *Die Retorte von Soubeiran*. Vf. beschreibt eine Destillationsappar., die es ermöglicht, im selben Gefäß auf freier Flamme, auf dem W.-Bad u. mit W.-Dampf zu destillieren. Figuren im Original. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 39—42. 1928. Buenos-Aires, Med. Fak., Lab. f. pharmaz. Technik.) WILL.

Carl Otto, *Einstellen von Flüssigkeiten auf das spezifische Gewicht*. Zum Einstellen von Fl. auf das spezif. Gewicht (vgl. auch SCHLICHT, C. 1928. II. 2736) gibt Vf. folgende Methode an: Sollen 2 Fl. von bekannter D., die beim Mischen keine Vol.-Veränderung erleiden, auf eine zwischen ihren D.D. liegende D. gebracht werden, so werden ihre Voll. von gleicher Temp. in umgekehrtem Verhältnis der Differenzen ihrer D.D. u. der D. der herzustellenden Fl. gemischt. Erläuterung an folgendem Beispiel: Eine Fl. von D. 1,250 soll mit W. auf D. 1,174 gebracht werden. $1,250 - 1,174 = 0,076$; $1,174 - 1,00 = 0,174$. Aus der Multiplikation der gefundenen Voll.-Mengen mit ihren D.D. ergeben sich die zu mischenden Gewichtsmengen: $76 \times 1,00 = 76$ Gewichtsteile W. sind mit $174 \times 1,250 = 217,5$ Gewichtsteilen der Fl. zu mischen. — Tritt Vol.-Veränderung ein, so muß der Geh. der Gewichtsprocente ermittelt werden. A. mit D. 0,8047 bei 20° enthält 95,08 Gewichtsprozent A. u. soll mit W. auf D. 0,8682 gebracht werden = 70,06 Gewichtsprozent. $70,06 : x = 95,08 : 100$; $x = 73,68$. Es sind demnach 73,68 Gewichtsteile mit W. auf 100 Gewichtsteile zu verdünnen, um die gewünschte D. zu erhalten. Auch Liq. Ammonii caust. tripl. ändert sein Vol. beim Mischen mit W. Vor der Verdünnung ist durch Titration sein Geh. an NH_3 festzustellen. (Pharmaz. Ztg. 73. 1307. 20/10. 1928.) I. JOSEPHY.

Andreas Smits, *Das Densitensimeter*. (Vgl. C. 1927. II. 1804.) Beschreibung u. Abb. verbesserter Konstruktionen des *Densitensimeters* zur gleichzeitigen Best. von

Dampfdruck u. DD. (Journ. chem. Soc., London 1928. 2409—10. Sept. 1928. Amsterdam. Univ.) KRÜGER.

Philip H. Pope, *Isopropylalkohol als Aufbewahrungsflüssigkeit*. An Wassermolchen, die 6 Jahre in 36,4—72,8%_{ig}. Lsgg. von Isopropylalkohol (verwendet als Handelprod. Petrohol mit 91%_{ig} Isopropylalkohol) aufbewahrt waren, erkannte Vf. dessen Geeignetheit als Präservativfl. für anatom. Präparate. (Science 68. 487—88. 16/11. 1928. Walla-Walla, Wash., U. S. Veterans' Hosp.) BEHRLE.

Hans Geiger und Walther Müller, *Das Elektronenzählrohr*. Vff. berichten über Wirkungsweise, Herst. u. Empfindlichkeit des bereits (C. 1928. II. 1590) beschriebenen Zählrohrs. Als Beispiele der Anwendbarkeit werden kurz Verss. an Kaliumstrahlung, HESScher Höhenstrahlung u. Röntgenstrahlung geschildert. (Physikal. Ztschr. 29. 839—41. 15/11. 1928. Kiel, Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

T. Callan und S. Horrobin, *Vereinfachte Methoden der potentiometrischen und konduktometrischen Analyse und ihre Anwendung in der Technik*. Vff. empfehlen die Einführung der elektrometr. Analyse auch in techn., z. B. Färbereilaboratorien. Für die potentiometr. Titration wird die Verwendung von Nullpunktinstrumenten vorgeschlagen u. Beispiele für die Titration von Na_2CO_3 u. Acidität in Farbstoffen, für oxydierende Titration mit KBrO_3 (vgl. C. 1922. IV. 614) u. Fällungstitration gegeben. — Für die konduktometr. Analyse haben Vff. die App. von TREADWELL durch Einführung eines Niederspannungstransformators u. eines Krystalldetektors (z. B. Carborundum) als Gleichrichter modifiziert u. geben auch hier Anwendungsbeispiele (Titration von Pyridin mit HCl , Best. von CO_3'' u. SO_4'' in Farbstoffen). (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 329—43. 16/11. 1928. Brit. Dyestuffs Corp.) R. K. MÜLLER.

A. E. Stoppel und E. P. Harding, *Der Heizwert der Kohle in Bomben mit Nickelauskleidung*. Eine Schnellmethode zur Best. der in einer mit Ni ausgekleideten Bombe durch Wrkg. der bei der Verbrennung entstehenden HNO_3 bzw. H_2SO_4 in Lsg. gegangenen Ni-Mengen. Die Methode besteht nur in der Titration der Waschl. der Bombe auf freie Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali u. Methylorange als Indicator u. darauffolgender Fortsetzung der Titration in heißer Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali bis zum 2. Umschlag mit Phenolphthalein. Die Rk.-Wärme u. Lösungswärme von HNO_3 auf den Bombenbelag wurden bestimmt u. Richtlinien für eine diesbzgl. Korrektur bei der Best. des Wasserwerts gegeben. Aus den so erhaltenen Resultaten u. aus dem Gesamt-S-Geh. der Kohle wird eine Methode zur Festsetzung einer Korrektur für die Korrosion bei der Heizwertbest. abgeleitet. Die so erhaltenen HW.W. stimmen innerhalb 0,3% mit den in einer nicht korrodierbaren Ilium-Bombe erhaltenen für Kohlen bis herauf zu 90% S überein. (Ind. engin. Chem. 20. 1214—18. Nov. 1928. Minneapolis, Univ.) NAPHTALI.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Leif T. Poulsson, *Über die mikrocolorimetrische Natriumbestimmung*. Verbesserungen des Verf. von BARRENSCHEEN u. MESSINER (C. 1928. I. 1981). Änderung: 1. Nd. wird auf Mikrofilter gesammelt, gewaschen u. aufgelöst; 2. Zur Waschl. dient 99—100% A.; 3. Nach Eiweiß u. Phosphatfällung durch Zn-Acetatlg. wird das Auffüllen zum ursprünglichen Volumen dadurch vermieden, daß die Fällung in dicht schließenden Wäagegläsern vorgenommen wird. (Biochem. Ztschr. 193. 423—25. 7/3. 1928. Oslo, Physiol. Inst. Univ.) OPPENHEIMER.

Alberto Julio Folcini, *Zur empfindlichen Reaktion von Spacu auf Kupfer und auf Rhodanwasserstoff. Neues Reagens auf Polysulfide*. Die Rk. von SPACU (C. 1925. II. 2283) ist nicht spezif. für Rhodanid, ebensowenig wie die von FLEMING (C. 1924. II. 1613). Die Rk. von SPACU zum Nachweis kleiner Cu-Mengen wird bedeutend empfindlicher, wenn man anstatt Rhodanid ein Polysulfid verwendet. Nach der Fällungsart u. der Farbe zu schließen, besitzt der Polysulfid-Kupfer-Diaminkomplex große Ähnlichkeit im Bau mit dem Rhodanid-Kupfer-Diaminkomplex. Vf. hat außer dem von SPACU angegebenen Toluidin u. Benzidin auch Dianisidin u. Diaminofluoren verwendet u. mit diesen analoge Resultate erhalten. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 305—09. 1928.) WILLSTAEDT.

P. Dumont und M. Bouillenne, *Mikrobestimmung von Wismut*. (Vgl. auch C. 1928. I. 2636.) Die Fabrkt. des Bi in Ggw. eines KJ-Überschusses ist für die Mikrobest. brauchbar. (Compt. rend. Soc. Biologie 99. 1247—48. 26/10. 1928. Brüssel, Lab. centr. de l'admin. de l'hygiène.) OPPENHEIMER.

Ludwig Moser und Alfred Brukl, *Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen*. XI. Mitt. *Die quantitative Analyse des Galliums*. I. Teil.

(X. vgl. C. 1928. I. 727.) Nach Beschreibung des analyt. Verh. des Ga(III)-Ions, seines Auftretens im allgemeinen Analysengang u. des verwendeten Ausgangsmaterials (ein mit 0,27% In + Zn + Pb verunreinigtes Ga-Metall), werden die bisherigen quantitativen Best.-Methoden als Ga_2O_3 , das seiner Hygroskopizität wegen rasch gewogen werden muß, besprochen. Von diesen Methoden wird die Fällung als $Ga(OH)_3$ mit NH_3 wegen der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des Hydroxyds in W. u. verd. NH_3 bei genauen Bestst., als auch die bas. Acetatmethode (Hydrolysenmethode) wegen Unvollständigkeit der Fällung verworfen, sofern in letzterem Falle nicht durch Zusatz geeigneter Systeme, wie von Halogenid-Halogenat-Gemischen, z. B. $HCl-HBrO_3$, durch Einstellung auf eine bestimmte $[H^+]$ quantitative Fällung gewährleistet ist. Aber auch dann begegnet die Filtration wegen Dichtigkeit u. Feinheit des Nd. u. der Schwerlöslichkeit dieses $Ga(OH)_3$ in Säure Schwierigkeiten. Dagegen erwies sich für die quantitative Best. des Ga als besonders empfindlich die Fällung des + geladenen $Ga(OH)_3$ -Sols mit dem — geladenen Tanninhydrozol als unl. Adsorptionsverb., welche Rk. schon früher (l. c.) bei anderen Kationen mit Erfolg zur Anwendung gelangte. — Man versetzt eine schwach essigsäure Lsg. von nicht mehr als 0,1 g Ga_2O_3 — das $Ga(OH)_3$ ist nämlich sehr voluminös — des Ga(III)-Salzes mit NH_4NO_3 , dessen Geh. in der Lsg. 2% betragen soll. u. fügt zur sd. Lsg. tropfenweise unter Rühren eine 10%ig. Tanninlg., bis zur Beendigung der Fällung. Waschen mit h. W. (+ etwas NH_4NO_3 u. einigen Tropfen Eg.). Trocknen mit dem Filter u. Glühen im Porzellan- oder Quarztiegel (kein Pt, wegen Gefahr der Red.!). Auf dieser Methode werden nun die Trennungen des Ga von den Monoxyden des Zn, Ni, Co, Mn u. von Cd, Be u. Tl aufgebaut, wobei zur Sicherheit eine doppelte Fällung des Ga vorzunehmen ist. Bei 0,1 g übersteigenden Ga-Mengen wird der Hauptteil desselben als bas. Acetat u. der Rest mit Tannin gefällt. — Ga - Zn - Trennung. Die evtl. zuerst mit NH_3 annähernd neutralisierte Lsg. beider Metallsalze wird mit NH_4 -Acetat auf ca. 1% Eg. gebracht, worauf man pro 100 cem Fl. 2 g NH_4NO_3 zufügt, zum Sieden erhitzt u. mit 10% Tanninlg. fällt. Filtrieren, Waschen wie beim reinen Ga-Salz, Lösen in verd. h. HCl u. Wiederholung der Fällung. Best. des Zn im Filtrat mit H_2S . Beleganalysen. — Ga - Cd - Trennung. Doppelte Fällung des Ga als $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$ mit $K_4Fe(CN)_6$ oder mit $Cu(OH)_2$ als $Ga(OH)_3 \cdot x CuO \cdot y H_2O$ nach LECOQ DE BOISBAUDRAN) oder nach der Tanninmethode wie beim Zn. Best. des Cd im Filtrat mit H_2S . Beleganalysen. — Ga - Co - Trennung. Fällung des Ga mit $Cu(OH)_2$ oder mit Tannin, wie beim Zn. Fällung des Co im essigsäuren Filtrat als CoS u. Wägung als $CoSO_4$. Beleganalysen. — Ga - Ni - Trennung. Fällung mit Tannin wie beim Co. Beleganalysen. — Ga - Mn - Trennung. Fällung des Ga mit $K_4Fe(CN)_6$ bei Ggw. von 10% HCl oder mit $Cu(OH)_2$ oder durch Adsorption von $Ga(OH)_3$ auf in der Lsg. gefälltem As_2O_3 oder endlich mit Tannin wie beim Zn. Fällung des Mn im Filtrat mit H_2S als MnS . Beleganalysen. Ga - Be - Trennung. Fällung des Ga mit Tannin wie beim Zn u. des Be im Filtrat nach Zugabe von NH_3 mit Galluserbsäure (l. c.). Beleganalysen. Ga - Tl - Trennung. Fällung des Ga mit Tannin u. des Tl als Tl_2CrO_4 (vgl. C. 1927. I. 2345) im Filtrat nach Zerstörung der Gerbsäure mit rauchender HNO_3 bei Ggw. von 10 Vol.-% A. Beleganalysen. (Monatsh. Chem. 50. 181—92. Okt. 1928. Wien, Techn. Hochsch.) HERZOG.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

George Hockenoy, *Das Nephelometer in der Mykologie*. Vf. konnte mit Erfolg die verschiedenen Wachstumsstadien von Pilzen wie *Oidium* in Nährsgg. durch Verwendung einer besonderen Vorr. zum Wegbrechen der Hyphae nephelometr. bestimmen. (Science 68. 459. 9/11. 1928. Univ. of Illinois.) BEHRLE.

Ernst Müller, *Über die quantitative Extraktion des Cholesterins und seiner Ester aus Geweben und Körperflüssigkeiten*. Prüfung der Methoden von BLOOR-THAYSEN, WINDAUS, MEYER WORDELL, FRÄNKEL-ELFER u. FEST zur Extraktion von Cholesterin aus Organen u. Körperfl. Nur die Methode von FEST, die Vf. so modifiziert, daß anstatt Ausschütteln mit Ä. Extraktion im App. nach KUTSCHER tritt, gibt vollständige Extraktion. (Ztschr. Biol. 88. 132—38. 15/10. 1928. Marburg, Pathol. Inst.) MEIER.

Charles C. Fulton, *Einige Farbreaktionen des Morphinum und seiner Derivate beim Erhitzen in konzentrierter schwefelsaurer Lösung*. Besprochen sind die Farbrrk. von Morphinum u. Kodein in reiner konz. H_2SO_4 -Lsg. beim Erhitzen 1. bis zu 140° , 2. bis zu 175° u. die Färbungen, die Amylalkohol beim Extrahieren der mit W. verd. Rk.-

Lsgg. annimmt. Weiterhin sind die Rkk. erörtert, die bei Zusatz von wenig Arsenat zur Morphium- bzw. Kodein- H_2SO_4 -Lsg. beim Erwärmen auf verschiedene Tempp. auftreten, u. die Farben, die organ. Lösungsm. beim Ausschütteln der Reaktionslsgg. annehmen. Angeführt sind die Farbbrkk., die bei Zusatz von Chromat oder Perchlorat zur Morphium- H_2SO_4 -Lsg. eintreten, u. die den Rkk. ähnlich sind, die mit Arsenat erhalten werden; ferner die Rkk., die bei Zusatz von NaBr zur H_2SO_4 zu beobachten sind. Besonders hier nehmen die organ. Lösungsm. beim Ausschütteln die verschiedensten Färbungen an. Bei Verwendung von Chloriden statt von NaBr u. unter Zusatz eines Oxydationsmittels werden die gleichen Rkk. wie mit NaBr erhalten. Diese qualitativen Proben mit Halogen sind neu u. sehr empfindlich. Der Einfluß des Halogens ist es auch, der bei der Arsenat- oder Chromatprobe bei Verwendung von Morphium bzw. Kodein, Heroin u. Dionin in der Form ihrer Hydrochloride die reine Arsenat- bzw. Chromatprobe verändert. Diskutiert werden weitere Rkk. von Morphium in H_2SO_4 -Lsg. bei Zusatz von Phosphat, Benzidin, Arsenit, $FeCl_3$ u. Persulfat. Ferner werden die chem. Grundlagen zu diesen Farbbrkk. besprochen, die nach dem Vf. in einer Dehydration des Morphiums, das aber dadurch nicht in Apomorphin übergeführt wird, durch die H_2SO_4 u. in einer Oxydation, z. B. durch Arsenat, Chromat, bedingt sind. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 13—20. Okt. 1928. Omaha, Nebraska.) MAHN.

Louis Cuny, *Beobachtungen über die Farbreaktionen der Gallensäuren*. (Vgl. C. 1928. II. 1700.) Um festzustellen, welcher Gallensäure die spezif. Färbung bei der Rk. von PETTENKOFER zuzusprechen ist, wurde eine Anzahl von Gallensäuren in reinem Zustand auf ihr Verh. bei der Rk. in seiner ursprünglichen Form u. den verschiedenen Abarten der Rk. untersucht. Von den geprüften Säuren lieferte die *Cholalsäure* (3,7,13-Trioxycholansäure) die intensivsten Färbungen, während *Desoxycholansäure* (3,7-Dioxycholansäure), *Anthropodesoxycholansäure* (3,12-Dioxycholansäure), *Hyoglykodesoxycholansäure*, ihr Na-Salz u. *Na-Hyocholalat* viel schwächer reagierten. Bei der spektroskop. Prüfung der Farbllsgg. der Cholalsäure zeigte jede einzelne Abart der PETTENKOFER-Rk. ein ihr eigenes Spektrum; die am häufigsten auftretende Absorptionsbande lag in der Nähe der Linie E von der Wellenlänge 515. Da die sich von der Cholalsäure ableitenden Gallensäuren in der menschlichen Galle vorherrschen, verliert die PETTENKOFER-Rk. dadurch nicht an Bedeutung. (Journ. Pharm. Chim. [8] 8. 358—64. 16/10. 1928. Paris, Lab. Chim. Biol. de la Faculté de Pharm.) POETSCH.

R. P. Bartholomew, *Leichte Vorbereitung von Pflanzengewebe zur Analyse*. Zur schnellen Vorbereitung großer Mengen stark verholzter Pflanzen zur Analyse verwendet Vf. erfolgreich einen Papierschneider mit 10-zölliger Klinge. (Science 68. 516. 23/11. 1928. Univ. of Arkansas, Dep. of Agronomy.) BEHRELE.

Jean Orr-Ewing und Vera Reader, *Streptothrix corallinus bei der Vitamin-B-Bestimmung*. Method. Angaben über die Prüfung antinemit. Konzentrate mit Hilfe des *Streptothrix corallinus*. (Biochemical Journ. 22. 440—42. 1928. Oxford, Department of Biochem.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Béla Róhny, *Über das Verhalten verschiedener Zuckerarten im Bangschen Mikroverfahren*. Bei der BANGSCHEN Methode entspricht 1 cem $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlsg. 0,357 mg Glucose. Der entsprechende Wert wird für Xylose, Galactose, Lactose u. Maltose bestimmt. Die Abweichungen sind bei diesen Zuckern nicht größer als bei Glucose. (Biochem. Ztschr. 199. 48—52. 22/8. 1928. Budapest, Physiol. chem. Univ. Inst.) F. MÜ.

Béla Róhny, *Beiträge zur Reduktionsfähigkeit der Fructose im Bertrandschen Verfahren*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach BERTRAND bestimmt ist das Reduktionsvermögen des Invertzuckers u. der invertierten Lactose beinahe gleich, danach beinahe ident. mit dem der Glucose, jedoch verschieden von dem der Fructose oder Galaktose. (Biochem. Ztschr. 199. 53—59. 22/8. 1928. Budapest, Physiol. chem. Univ. Lab.) F. MÜ.

Robert A. Kilduffe und Eleanor G. Springer, *Die Wirkung von Blutkonservierungsmitteln auf die Harnstoffbestimmung*. 1 mg Thymol gemischt mit 10 mg NaF hemmt die Glykolyse u. ist sehr brauchbar zur Konservierung von Blut für Blutzuckerbest. Es stört bei der FOLIN-WUSCHEN Methode nicht. Dagegen kann man zur Harnstoffbest. nicht alle Methoden verwenden, sondern muß die Durchlüftungsmethode von MYERS benutzen. (Arch. of Pathology and Laboratory Medicine 4. 396. 1927. Atlantic City Hosp. Labb. Sep.) F. MÜLLER.

Sören L. Örskov, *Eine Mikromethode zur Bestimmung von ätherlöslichen organischen Säuren im Blute*. Vf. hat die von WIDMARK (C. 1926. II. 1078) angegebene Extraktionsmethode zu einer Mikromethode ausgebaut. Mit der neuen Methode ist es möglich, in 0,1—0,2 cem Blut den Geh. an ätherlöslichen organ. Säuren direkt zu be-

stimmen. — In den „Rezipienten“ kommen 188,55 cmm $\frac{1}{20}$ -n. NaOH [mit Hilfe der von WIDMARK u. ÖRSKOV (vgl. C. 1929. I. 265) beschriebenen Mikrobürette], in den „Dimittenden“ 0,2 ccm Blut u. 0,8 ccm einer $\frac{1}{5}$ -n. Lsg. von H_2SO_4 mit 10% NaCl (der Zusatz von NaCl verhindert die Koagulation des Blutes durch die Säure), außerdem gab man in die Extraktionsgefäße ca. 5 ccm Ä. Nach 90 Min. Schaukeln werden Ä. u. Blut mit einer Pipette aufgesaugt, danach zur NaOH 3 Tropfen Phenolphthaleinslg. u. 226,26 cmm $\frac{1}{20}$ -n. H_2SO_4 hinzugefügt. Den noch anhaftenden Ä. u. die Kohlensäure vertreibt man mit Hilfe eines CO_2 -freien Luftstromes u. titriert mit völlig CO_2 -freier NaOH zurück. — Wegen des Geh. des Ä. an sauren Prodd. muß der Blindwert des Ä. ermittelt werden. — Man arbeitet prakt. in ausgekochten Gefäßen aus Jenaer Glas, da in diesen auch bei längerem Stehen der Lsgg. kein Fehler durch Alkaliabgabe des Glases auftritt. (Abb. des App. im Original.) (Biochem. Ztschr. 201. 22—33. 19/10. 1928. Lund, Mediz.-chem. Inst.)

WILLSTAEDT.

A. Beck und **H. J. Lauber**, *Zur Frage der p_H -Messung des Urins unter vitalen Verhältnissen*. Es wird auf die unter Umständen ganz beträchtlichen Fehlermöglichkeiten bei der üblichen p_H -Messung des Urins mittels Indicatoren hingewiesen. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Klin. Wchschr. 7. 2241—42. 18/11. 1928. Kiel, Univ.)

FRANK.

Felix Jüsten, *Quantitative Traubenzuckerbestimmung im Harn*. Die von E. MEYER (C. 1928. II. 2493) empfohlene direkte Titration des Zuckers im Harn mit FEHLING-scher Lsg. hält Vf. für ungeeignet u. tritt demgegenüber für die indirekte jodometr. Dextrosebest. ein, dadurch gekennzeichnet, daß nach Umsetzung des Zuckers mit überschüssiger FEHLING-scher Lsg. der Cu-Überschuß mit $Na_2S_2O_3$ in saurer KJ-Lsg. zurücktitriert wird. (Apoth.-Ztg. 43. 1436. 28/11. 1928.)

A. MÜLLER.

J. Bodnar und **Anton Karell**, *Die Bestimmung kleiner Wismutmengen im Harn und in Organen*. 50—200 ccm Harn werden im Wasserbade trocken gedampft, vorsichtig abgeraucht; mit 10%ig. H_2O_2 -Lsg. wird unter Erhitzung der größte Teil der Kohle verbrannt, schließlich mit konz. HNO_3 die Kohle ganz zerstört. Bei Organen wird die organ. Substanz durch $Ca(NO_3)_2$ u. HNO_3 zerstört. Die Bi-Best. geschieht mit Na-Bisulfid, Stärke u. KJ im DUBOSCQ-Colorimeter. Zum Vergleich wird eine salpetersaure Stammlsg. genommen, die in 100 ccm 10 mg Bi enthält. (Biochem. Ztschr. 199. 29—40. 22/8. 1928. Debreczen, Med. Chem. Inst.)

F. MÜLLER.

A. D. Fraser, *Die Bromsulphaleinprobe im Frühstadium von Lebererkrankungen*. Die Bromsulphaleinprobe zeigt weniger oft Abweichung vom Normalen als die Lävuloseprobe bei leichten Erkrankungen der Leber, sie geht nicht mit der Zurückhaltung von Gallenfarbstoffen parallel. (Lancet 215. 653—54. 29/9. 1928. Bristol, Royal Infirmary.)

MEIER.

Teresa Satriano und **F. C. Rusquellas**, *Colorimetrische Bestimmung der wahren Azidität*. Vf. beschreiben den App. von SÖRENSEN zur Aufbewahrung u. zum Abmessen der Pufferlsgg. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 272—76. 1928.)

WILLSTAEDT.

Emilio Negrete, *Das Ferroarsenat*. Vf. untersucht das nach dem argentin. Codex medicamentarius dargestellte Ferroarsenat u. stellt fest, daß es bei der Trocknung nach der Vorschrift des Codex nicht möglich ist, eine teilweise Oxydation zu Ferrisalz zu verhindern u. daß dortige Handelspräparate von Ferroarsenat nur wenig Ferrosalz enthalten. (Revista Centro Estudiantes Farmacia Bioquímica 17. 34—38. 78—82. Jan./Febr. 1928. Buenos-Aires, Anorgan.-chem. Lab.)

WILLSTAEDT.

H. O. Moraw, *Quecksilberjodidbestimmung in Tabletten*. Als Füllmaterial den HgJ-Tabletten beigemengte Stoffe (Zucker, Stärke, Talkum) erschweren die von der U. S. P. vorgeschriebene elektrolyt. Best. Vf. ersetzt diese Methode durch eine mit der gewöhnlichen Laboratoriumsausrüstung leicht auszuführende, bestehend in der Red. des HgJ mittels Lactose in alkal. Lsg. zu Hg u. Best. des I. Jodids als HgJ. Genaue Beschreibung der Ausführung der Best. im Original. Fehlergrenze: innerhalb 1%. Tabelle über Kontrollanalysen von reinem HgJ u. Tabletten unbekanntem HgJ-Gehalts. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 17. 1084—86. Nov. 1928. Indianapolis, Indiana, Pharmaz. Labor. Swan-Myers Company.)

A. MÜLLER.

Wolter, *Prüfung von Medinal und Natrium diäthylbarbituricum*. Vf. weist darauf hin, daß die D. A.-B. 6-Forderung bzgl. Löslichkeit u. Alkalität bei Medinal u. Natr. diäthylbarbituric. nicht erfüllbar sind. Zur Lsg. sind ca. 5 Teile W., für den Indicatorumschlag 10,25 ccm 0,1-n. HCl erforderlich. (Pharmaz. Ztg. 73. 1463. 21/11. 1928.)

A. MÜLLER.

Håkan Sandqvist und **Torsten Hj:son Lindström**, *Untersuchung des phenyläthylbarbitursäuren Natriums*. *Luminalnatrium*-Ersatzmittel bzw. phenyläthylbarbitursäures Na des Handels enthielt neben 1% W. ca. 5% A., der dem Pulver außerordentlich fest anhaftete u. auch bei 140—150° schwierig auszutreiben war. Die Na-Best. des D. A.-B. 6 läßt diese Verunreinigung nicht erkennen. Vf. empfehlen daher, die organ. Komponente zu bestimmen: wss. Lsg. des Salzes mit HCl gegen Methylorange ansäuern, auf dem W.-Bad zur völligen Trockne verdampfen u. Rückstand mit reinem absol. Ä. extrahieren. Verdunstungsrückstand bei 90—95° trocknen. Gewicht mal 0,9957 = Säuregeh. des Salzes. *Luminalnatrium* enthielt nur W. Seine Lsg. wird von Thymolphthalcin (0,04%ig, alkoh. Lsg.) nicht gebläut, wohl aber die des Ersatzpräparates. Phenyläthylbarbitursäure löst sich zu 0,05—0,06 g in 100 g W. *Diäthylbarbitursäures Na* u. *Veronalnatrium* enthielten nur 1/4% W. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 266. 613—16. Nov. 1928. Stockholm, Pharm. Inst.) **HARMS.**

Walter Meyer, *Über die Erkennung von entgälltem Branntwein in pharmazeutischen Tinkturen*. Es wird auf die Schwierigkeit des Nachweises von Vergällungsmitteln in Tinkturen (z. B. Tinct. Arnicae u. Tinct. Valerianae) hingewiesen, die mit unvollständig vergälltem u. durch Dest. vom Vergällungsmittel befreiten Spiritus hergestellt sind. Vf. beschreibt den Nachweis von Pyridin in einer für verdächtig gehaltenen Baldrian-tinktur. (Pharmaz. Ztg. 73. 1600—1602. 19/12. 1928. Leipzig.) **A. MÜLLER.**

Heinrich Biltz, *Qualitative Analyse unorganischer Substanzen*. 11. u. 12. Aufl. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1928. (III. 64 S.) gr. 8°. Lw. M. 3.50.

Walter C. Blasdale, *Fundamentals of quantitative analysis*; 3rd ed. New York: Van Nostrand 1928. (403 S.) 8°. Lw. \$ 3.75.

B. L. Murray, *Standards and tests for reagent and C. P. Chemicals*. Paris: Les Presses universitaires de France 1928. (574 S.) Rel.: 130 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. J. V. Underwood, *Filtrationsgleichungen für kompressible Schlämme*. Die vom Vf. (Trans. Inst. Chem. Eng. 18 [1926]. 341) für inkompressible Schlämme aufgestellten Filtrationsgleichungen gelten, etwas modifiziert, auch für kompressible. Die Durchflugeschwindigkeit pro Einheit der Filterfläche ist bei kompressiblen Schlämmen der Geschwindigkeit in den Capillaren nicht proportional, weil diese in Weite u. Zahl sich ändern. Ob bei heterogenen Schlämmen, namentlich in Ggw. von Filtrationsbeschleunigern, ein sog. „Scheuer“-Effekt vorliegt (Losreißen von Schlammenteilchen von den Beschleunigerteilchen u. Wandern bis zum Festsetzen an einer Capillaren), läßt sich nicht entscheiden, da dieselben Wrkgg. sich auch ohne diese Annahme aus dem Widerstand des Filters mit einer anhängenden Schlammschicht erklären lassen. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. T 325—29. 16/11. 1928.) **R. K. MÜLLER.**

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H., Berlin, *Herstellung von beim Brennen nicht sinternenden hochfeuerfesten Gegenständen, insbesondere hochfeuerfesten Steinen, aus Zirkonoxid*, dad. gek., daß man reines hochwertiges ZrO_2 mit einem Zusatz von wenigen %/o hochschm., schwer reduzierbarer Metalloxyde mischt, diese Mischung auf etwa 2000° erhitzt u. vorsintert, dann zerkleinert u. mit etwa 5% u. darüber an nicht gesintertem Frischmaterial mischt, gegebenenfalls preßt u. bei Temp. über 1350° trennt. — Als Zusätze sind Erdalkalioxyde, MgO , Al_2O_3 u. dgl. geeignet. (D. R. P. 469 204 Kl. 80b vom 24/1. 1925, ausg. 5/12. 1928.) **KÜHLING.**

Stahlwerke Röchling Buderus A. G. und Alfred Kropf, Wetzlar, *Herstellung von hochfeuerfesten elektrischen Widerstandsrohren, Schmelztiegeln sowie Ofenauskleidungsmaterial* mit guten elektr. Eig. u. hohem F. (bis über 3000°), 1. dad. gek., daß man techn. Ta-Pulver mit Graphit in entsprechendem Verhältnis unter Anwendung eines geeigneten Bindemittels vermengt, unter hohen Drucken formt, bei etwa 300 bis 500° trocknet u. verfestigt u. hierauf bei etwa 2000 bis 3000° brennt. — 2. dad. gek., daß man bei der Verformung die Formstücke außen mit einer reinen Graphitschicht versieht. — 3. dad. gek., daß man Ferrotantal hierzu benutzt, das vor dem Mengen mit Graphit längere Zeit auf etwa 2500° erhitzt wird. (D. R. P. 469 433 Kl. 12 i vom 19/12. 1926, ausg. 12/12. 1928.) **KAUSCH.**

Bennett, Inc., Boston (V. St. A.), *Apparatur zur Herstellung von Emulsionen* aus einer geschmolzenen Substanz, z. B. Paraffin u. Harz, u. einer Na-Silicatlg., bestehend aus einem schräg liegenden zylindr. Rohr, das mit einem Kühlmantel versehen ist u. in dem sich ein Verteilungsrührer durch die ganze Rohrlänge verteilt. Die Prodd. werden an dem oberen Ende zugeführt u. an dem unteren Ende fließt die fertige Emulsion ab. (E. P. 291 502 vom 28/2. 1927, ausg. 5/7. 1928.) M. F. MÜ.

Karl Torsten Ragnar Lundgren, Schweden, *Apparat zum Trennen von festen Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind*. Der App. besteht aus einer sich drehenden Achse, an der die Träger der Rohre, die als Flüssigkeitsbehälter dienen, angeordnet sind u. zwar derart, daß die Längsachse jedes Rohres einen solchen spitzen Winkel mit der Drehachse bildet, daß eine beträchtliche Zentrifugalwrkg. erreicht wird. (F. P. 646 027 vom 21/12. 1927, ausg. 6/11. 1928. Schwed. Prior. 22/12. 1926.) KAUSCH.

Charles Eduard Debaecker, Frankreich, *Apparat zum Trennen von Flüssigkeiten verschiedener Dichte*, bestehend aus einem Behälter, in den an einer unteren Stelle ein Rohr mündet, das unten in einem offenen Gefäß endet. (F. P. 646 421 vom 28/12. 1927, ausg. 12/11. 1928.) KAUSCH.

Ernst Diepschlag, Deutschland, *Filter aus Metallgewebe mit feinen Poren*, die Überzüge von Metallndd. in krystallin. Zustande aufweisen. Diese Ndd. erhält man durch Fällung oder Elektrolyse von Metallsalzlsgg. (F. P. 645 895 vom 19/12. 1927, ausg. 3/11. 1928.) KAUSCH.

Koppers Co., Pittsburg, V. St. A., *Reinigen von Gasen*. (D. R. P. 469 316 Kl. 26 d vom 3/11. 1922, ausg. 8/12. 1928. A. Prior. 8/12. 1921. — C. 1926. II. 1562.) KAU.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges. (Erfinder: **Karl Hahn**, Berlin-Siemensstadt), *Elektrische Staubniederschlagsanlage* mit im wesentlichen waagrechttem Gaskanal u. in der Gasrichtung verlaufenden senkrechten Niederschlagsflächen, an denen senkrechte Rinnen zum Auffangen der unter der Einw. der Gasgeschwindigkeit sich von den Elektroden ablösenden Schwebekörper angebracht sind. 1. dad. gek., daß die Niederschlags Elektroden wellenförmig ausgebildet sind u. die senkrechten Fangrinnen an dem in bezug auf die Gasrichtung konkaven Teil tragen. — 2. dad. gek., daß die wellenförmig gestalteten Niederschlags Elektroden Schlitz quer zur Gasrichtung aufweisen, deren Ränder so gestellt sind, daß die an den Niederschlags Elektroden in Gasrichtung entlangleitenden Schwebeteilchen durch die Schlitz auf die Rückseite der Niederschlags Elektrode gelangen. — 3. dahin abgeändert, daß die Elektroden zwar geradflächig ausgebildet sind, aber Lenkplatten besitzen, die eine wellenförmige Bewegung der strömenden Gase hervorrufen. — 4. dad. gek., daß die Sprüh Elektroden selbst als Lenkplatten ausgebildet sind. (D. R. P. 464 858 Kl. 12 e vom 11/10. 1922, ausg. 5/12. 1928.) KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges. (Erfinder: **Carl Hahn**), Berlin-Siemensstadt), *Anordnung für elektrische Gasreinigungsanlagen* mit Tragsolator nach D. R. P. 409 269, 1. dad. gek., daß durch die geordnete, zur Befestigung des Isolators an der Kammerdecke dienende Vorr., die Hochspannungszuleitung isoliert hindurchgeführt ist. — 2. gek. durch ein Rohr als Befestigungsvorr., das mit dem einen Ende im Innern des Isolators, mit dem anderen Ende an einer Durchführungsöffnung in der Kammerwand befestigt ist. (D. R. P. 469 205 Kl. 12 e vom 29/1. 1924, ausg. 6/12. 1928. Zus. zu D. R. P. 409 269; C. 1925. I. 1777.) KAUSCH.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung von Niederschlags Elektroden für elektrische Gasreiner*, 1. dad. gek., daß die Elektrode aus kohlehaltigen Körpern geformt wird. — 2. dad. gek., daß für die Elektrode Ofenelektrodenmasse benutzt wird, die nach der Formgebung gebrannt wird. — 3. dad. gek., daß ein Halb- oder Nichtleitergemenge, z. B. Schamotte, mit einem kohlehaltigen Bindemittel zu der Elektrode geformt u. gebrannt wird. — 4. Niederschlags Elektrode für elektr. Gasreiner, bestehend aus gebrannten kohlehaltigen Körpern. — 5. dad. gek., daß sie aus zwei oder mehr aufeinanderfolgenden Schichten verschiedener Leitfähigkeit zusammengesetzt ist. — 6. dad. gek., daß sie aus Ofenelektrodenmasse besteht u. gegebenenfalls als Compoundkörper ausgebildet ist. — 7., bestehend aus Schamotte o. dgl. mit verkohltem oder verkoktem Bindemittelzusatz. (D. R. P. 469 594 Kl. 12 e vom 14/9. 1923, ausg. 15/12. 1928.) KAUSCH.

Soc. An. pour l'Exploitation des Procédés Édouard Urbain, Frankreich, *Trennung von gewissen Stoffen, die in Spuren in Gasgemischen vorhanden sind, mittels Kohle*. Man verflüssigt die Gemische ganz u. behandelt die Fl. dann mit Kohle, z. B.

um C₂H₄ aus Koksofengasen abzuscheiden. (F. P. 646 462 vom 18/5. 1927, ausg. 12/11. 1928.) KAUSCH.

Gas für Lindes Eismaschinen Akt.-Ges., Höllriegelskreuth b. München, *Gas-trennung durch Verflüssigung*. Das Hilfsmedium, das bei seiner Kondensation u. Verdampfung Wärme liefert u. abzieht aus dem Gasgemisch, in dem verflüssigt u. reki-fiziert wird, besteht aus einem Gemisch von Gasen von verschiedenem Kp. (z. B. CH₄, C₂H₄). (E. P. 297 842 vom 28/9. 1928, Auszug veröff. 21/11. 1928. Prior. 30/9. 1927.) KAUSCH.

P. Lechler, Stuttgart, *Aufbewahrung von Gas* in verschlossenen Behältern unter Bedeckung der Verschlüßl. mit einer Lsg. von festem Bitumen, Ozokerit, Paraffin u. dgl. in Mineralöl. (E. P. 297 671 vom 13/7. 1928, Auszug veröff. 21/11. 1928. Prior. 24/5. 1927.) KAUSCH.

Jean Henry Brégeat, Paris, *Wiedergewinnung flüchtiger Stoffe*. (D. R. P. 467 880 Kl. 12c vom 25/7. 1925, ausg. 2/11. 1928. F. Prior. 8/6. 1925. — C. 1927. II. 965.) KA.

A. L. Faber & Co. G. m. b. H. und **Georg Reinhart jun.**, Deutschland, *Gefrier-mittel mit niedrigerem Erstarrungspunkt*. Man mischt einer wss. Lsg. von MgCl₂ eine wss. Lsg. von KCl oder NH₄Cl bei. (F. P. 645 054 vom 2/12. 1927, ausg. 19/10. 1928. D. Prior. 3/9. 1927.) KAUSCH.

L. A. Garchey und **B. Garchey**, Paris, *Kühlmischungen*, bestehend aus NH₄NO₃ u. feinkristallisiertem Na₂CO₃, am besten zu gleichen Teilen. (E. P. 298 623 vom 4/8. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 14/10. 1927.) KAUSCH.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Belfin-Siemensstadt, *Chemische Prozesse* (Oxy-dationen, Reduktionen, Durchführung chemischer Rkk. durch Eintauchen fester Körper in Flüssigkeiten, Na-Stannat, Zinksalze). Man führt in die Fl. das Reagenz in Pulver-form (z. B. Na₂O₃) u. zwar in einem geschlossenen, durchbrochenen Behälter. (E. P. 298 461 vom 13/3. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 8/10. 1927.) KAUSCH.

Charles W. Mortimer, Brooklyn, N. Y., *Durchführung chemischer Reaktionen in der Dampfphase*. Bei exothermen, katalyt. Rkk. zwischen Gasen (z. B. Bzn., Naph-thalin oder Anthracen, gemischt mit Luft) wird die dabei auftretende Wärme ver-wendet, um mit dem Dampf einer hierdurch erhitzten Fl. (Hg) einen Teil der frisch zuströmenden Dämpfe zu erhitzen. Der andere Teil der Gase wird getrennt davon kondensiert. (A. P. 1 691 903 vom 17/4. 1923, ausg. 13/11. 1928.) KAUSCH.

Kali-Chemie Akt.-Ges., **Hermann Fritzweiler**, Stolberg, **B. C. Stuer**, Berlin und **W. Grob**, Stolberg, *Chlorierung mit großoberflächigen Kontaktstoffen* gemäß D. R. P. 443 020, dad. gek., daß als Kontaktstoff natürlich vorkommender Magnesit verwendet wird, welcher durch Erhitzen auf Temp. unterhalb Rotglut, zweckmäßig auf 400 bis 530° entcarbonisiert worden ist, gegebenenfalls unter vermindertem Druck. (D. R. P. 469 552 Kl. 12g vom 12/11. 1925, ausg. 14/12. 1928. Zus. zu D. R. P. 443 020; C. 1927. I. 3119 [Rhenania-Kunheim Verein Chem. Fabriken A. G.]) KAUSCH.

R. Champly, L'air comprimé ou rarefié. Paris: Dunod 1928. (XXIV, 340 S.) Br.: 67 fr.; rel.: 77 fr.

Georges Génin, Les colloïdes dans l'industrie. Osmose, dialyse, ultrafiltration. Paris: Durand 1928. (IX, 259 S.) 8°.

III. Elektrotechnik.

Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co. und Franz Petz, Nürnberg, *Elektrolytische Zelle* nach D. R. P. 410 772, 1. dad. gek., daß die in die Trogwand ein-gebetteten, als Zwischenelektroden dienenden Metallkörper wenigstens an der Innen-seite der Trogwand zur Aufnahme eines Kühlmittels hohl ausgeführt sind. — 2. dad. gek., daß den seitlich ausladenden Köpfen der Zwischenelektroden besondere Rohre zur Aufnahme des Kühlmittels aufgesetzt sind. (D. R. P. 469 328 Kl. 12i vom 25/11. 1927, ausg. 7/12. 1928. Zus. zu D. R. P. 410 772; C. 1925. I. 2459.) KAUSCH.

Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co. und Franz Petz, Nürnberg, *Elektrolytische Zelle* nach D. R. P. 410 772 mit einem Trog aus Zement, dessen Boden u. Seitenwände ein System von eisernen Spanten mit U-Profil, gemäß Anspruch 4 des D. R. P. 410 772 enthalten, dad. gek., daß ein Teil der Zwischenräume zwischen den nebeneinanderliegenden Schenkeln von aufeinanderfolgenden Spanten mit an der Außenfläche der Trogwand liegenden Stegen durch eine Packung aus Asphalt, Paraffin, Pech, Teer, Ceresin, Bitumen o. dgl. ausgefüllt ist. (D. R. P. 469 329 Kl. 12c vom 25/11. 1927, ausg. 7/12. 1928. Zus. zu D. R. P. 410 772; C. 1925. I. 2459.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrolyse*. Man erhält H_2O_2 durch Sättigen von W. mit O_2 bei einem Überdruck u. Elektrolysieren der Lsg. (E. P. 297 880 vom 30/6. 1927, ausg. 25/10. 1928.) KAUSCH.

De Nordiske Fabriker De-No-Fa Aktieselskap und **Carl Frederik Holmboe**, Oslo, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff mit innerhalb eines geschlossenen Diaphragmenschicks befindlichen Elektroden*. (D. R. P. 467 399 Kl. 12i vom 16/11. 1924, ausg. 31/10. 1928. N. Prior. 19/2. 1924. — C. 1925. I. 2642.) KAUSCH.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Lichtbehandlung*. Zur Lichtbehandlung von Menschen, Tieren u. Pflanzen werden Strahlen von 350—360 μ Wellenlänge verwendet. Strahlen von weniger als 320 μ Wellenlänge sollen gegebenenfalls abgeblendet werden. Als Lichtquellen dienen Bogenlampen mit einer Elektrode aus Zn, Ag oder einem anderen, eine Seele aus Ag umschließenden Stoff. Die Bögen sollen verd. werden durch eine bewegliche Glashülle. Zum Abblenden dienen gegebenenfalls farbige Lichtschirme. (E. P. 296 724 vom 23/8. 1928, Auszug veröff. 31/10. 1928. Prior. 6/9. 1927.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Co., Pennsylvania, übert. von: **William Benjamin Gero**, Bloomfield, V. St. A., *Einschmelzdrähte für Hartglas*, besonders Glühlampen o. dgl. Die Drähte bestehen aus Legierungen von W u. Mo, deren Zus. dem Ausdehnungskoeffizienten des Glases angepaßt ist. Für viele Zwecke sind Legierungen aus 80 Teilen W u. 20 Teilen Mo geeignet. (A. P. 1 691 436 vom 28/7. 1926, ausg. 13/11. 1928.) KÜHLING.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, übert. von: **D. H. Brophy** und **A. W. Ruggles** Schenectady, V. St. A., *Leicht oxydierbare Metalle*. (E. P. 296 347 vom 22/8. 1928. Auszug veröff. 24/10. 1928. Prior. 29/8. 1927. — C. 1928. II. 2275 [A. P. 1 685 666].) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, *Anodenbatterie aus Zink-Kohle-Salmiak-Elementen, die zur Erhöhung ihrer Lebensdauer aus dem Gleich- oder Wechselstromnetz aufgeladen wird*, dad. gek., daß sie mit einem Gleichrichter verbunden ist, der aus Metallplatten besteht, die eine Schicht einer Metallverb. tragen. — Verwendbar ist z. B. ein Kupferoxydgleichrichter. (D. R. P. 469 133 Kl. 21b vom 19/11. 1926, ausg. 6/12. 1928.) KÜHLING.

Philadelphia Storage Battery Co., übert. von: **Walter E. Holland**, Philadelphia, V. St. A., *Elektrolytische Gleichrichter*. Die Gleichrichter enthalten eine filmbildende Aluminiumelektrode. Die zweite Elektrode besteht aus einer mindestens 10% Si enthaltenden Eisenlegierung, der Elektrolyt aus einer Lsg. von H_3PO_4 oder der Lsg. eines Phosphates, Borates oder Carbonates. (A. P. 1 691 806 vom 13/1. 1923, ausg. 13/11. 1928.) KÜHLING.

Siemens-Schuckert-Werke Akt.-Ges., Berlin, *Kupferscheibengleichrichter*. Die Oxydschicht auf den Kupferscheiben, gegen welche eine Metallplatte fest anliegt, soll eine Stärke von nicht weniger als 0,001 u. nicht mehr als 0,1 mm besitzen. Anderenfalls können Rückzündungen u. gegebenenfalls Zerstörung der Schicht eintreten, bzw. der Gleichrichter unbefriedigenden Wirkungsgrad haben. (Oe. P. 111 174 vom 9/9. 1927, ausg. 10/11. 1928. D. Prior. 11/9. 1926.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

J. T. Strachan, *Aktivierter Kohle: einige Anwendungen in der Industrie*. Ausführlichere Wiedergabe des C. 1928. II. 96 schon referierten Vortrages. (Journ. Soc. chem. Ind. 47. 1203—14. 16/11. 1928.) R. K. MÜLLER.

—, *Herstellung des Natriumfluorids*. Als Ausgangsmaterial dient möglichst reine HF u. Soda. Neutralisation. Behandlung des NaF hinsichtlich der Trocknung; diese selbst. Industriehygien. Fragen. (Rev. Produits chim. 31. 735—37. 31/10. 1928.) KÖNIG.

—, *Herstellung des Bariumnitrats*. Allgemeines. Herst. aus $BaCO_3$ u. HNO_3 , oder durch Umsetzung von $BaCO_3$ mit $Ca(NO_3)_2$ mit Angabe der Arbeitsgänge u. Apparaturen. (Rev. Produits chim. 31. 733—35. 31/10. 1928.) KÖNIG.

—, *Herstellung des Strontiumnitrats*. Gewinnungsverf. aus $Sr(OH)_2$ u. HNO_3 mit der gleichen Apparatur wie bei $Ba(NO_3)_2$. (Rev. Produits chim. 31. 735. 31/10. 1928.) KÖNIG.

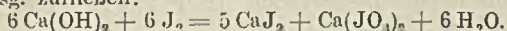
J. Frère, *Vereinfachte Herstellung des Zirkoniumoxyds oder Zirkons*. Besondere Verff. Als Rohmaterial dient unreines Zirkonoxxydhydrat oder eine schwefelsaure

Zirkonoxylsg. Techn. Herst. des Zirkonoxys auf dem Wege über das Zirkonoxychlorür, sowie in schwefelsaurer Lsg. (Rev. Produits chim. 31. 737—38. 31/10. 1928.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Dissoziieren von Schwefeldampf* in S_1 - oder S_2 -Moll. in einem App., der aus SiC_2 hergestellt oder damit gefüttert ist. Die Erhitzung erfolgt durch elektr. Widerstandselemente. (E. P. 298 599 vom 17/8. 1928, Auszug veröff. 5/12. 1928. Prior. 12/10. 1927.) KAUSCH.

Texas Co., New York, übert. von: **Edson R. Wolcott**, Los Angeles, Californien, *Salzsäure*. Poröser Koks, der durch Erhitzen eines innigen Gemisches von NaCl u. Ton mit einem C-haltigen Bindemittel auf weniger als 1500° F. erhalten wurde, wird mit Dampf behandelt. (A. P. 1 691 452 vom 1/10. 1924, ausg. 13/11. 1928.) KAUSCH.

Wallace L. Chandler, East Lansing, Mich., *Jod enthaltende Calciumverbindungen*. Man läßt zu überschüssigem sublimiertem J in einem Behälter eine große Menge einer gesätt. $Ca(OH)_2$ -Lsg. zufließen:



(A. P. 1 689 775 vom 1/5. 1924, ausg. 30/10. 1928.) KAUSCH.

Hydrazote, Belgien, *Wasserstoff, Stickstoff oder Gemische beider*. Die Erzeugung des H_2 nach dem Wasserdampf-Metallverf. u. die des N_2 durch Oxydation von Metallen durch Luft wird in ein u. demselben App. vorgenommen u. dabei die Rk.-Wärme des N_2 -Verf. zur Durchführung des H_2 -Verf. herangezogen. (F. P. 645 970 vom 20/12. 1927, ausg. 6/11. 1928.) KAUSCH.

E. Barbet & Fils & Cie., Paris, *Rektifizieren der bei der Zerlegung der Luft in ihre Bestandteile erhaltenen Gemische an Edelgasen*. (Oe. P. 110 962 vom 25/3. 1921, ausg. 25/10. 1928. F. Prior. 17/7. 1918. — C. 1925. I. 561.) KAUSCH.

Kali-Industrie Akt.-Ges., und **T. Thorsell**, Kassel, *Wasserstoff*. Koks- oder Hochofengase u. dgl. leitet man durch glühende Kohle, so daß das Verhältnis von CO_2 :CO in den so behandelten Gasen höchstens 0,4 u. das Verhältnis von CO:CH₄ wenigstens 1,5 ist. (E. P. 298 190 vom 24/9. 1928, Auszug veröff. 28/11. 1928. Prior. 5/10. 1927. Zus. zu E. P. 288 154; C. 1928. II. 1251.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Curt Röhre** und **Walter Riedelsberger**, Mannheim), *Getrennte Gewinnung von Kaliumfluorid und Ammoniumfluorid* aus ihren gemeinsamen wss. Lsgg., dad. gek., daß das NH_4F durch Einengen u. Köhlen der bei niedrigen Temp. u. das KF durch Verdünnen u. Köhlen, zweckmäßig Tiefköhlen, der bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. an beiden Salzen nahezu oder völlig gesätt. Lsg. in beliebiger Reihenfolge abgeschieden wird. (D. R. P. 469 515 Kl. 12 i vom 13/3. 1927, ausg. 14/12. 1928.) KAUSCH.

Metallwerke vorm. J. Aders Akt., Deutschland, *Gewinnung von Kochsalz durch Verdampfen im Vakuum* unter Verwendung eines geschlossenen Erhitzers, wobei zwischen dem Erhitzer u. dem Verdampfer eine Druckdifferenz erhalten bleibt, die ständig gleich ist, d. h. der Erhitzer ist nicht der Wrkg. des Vakuums ausgesetzt, das im Verdampfer herrscht. (F. P. 644 895 vom 30/11. 1927, ausg. 16/10. 1928. D. Prior. 4/12. 1926.) KAUSCH.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., Perth Amboy, N. J., *Natriumperborat*. Eine Boraxlsg. wird zuerst mit Na_2O_3 am besten bei 12—20° (15°) behandelt, bis Metaborat u. etwas Perborat gebildet ist, worauf H_2O_2 bei 8—12° (10°) zugesetzt wird, um die Oxydation zu vervollständigen. (E. P. 297 777 vom 26/9. 1928, Auszug veröff. 21/11. 1928. Prior. 27/9. 1927.) KAUSCH.

Société Francaise de Sucrateries (Brevets et Procédés Deguide), Frankreich, *Regeneration des Ammoniak bei der Sodaherstellung*. Man verwendet hierbei eine Lsg. von $Ba(OH)_2$ u. setzt diese zu den vom $NaHCO_3$ getrennten Mutterlaugen. Dabei erhält man eine Lsg. von $BaCl_2$ u. NaCl u. Spuren von $Ba(OH)_2$. (F. P. 646 228 vom 10/5. 1927, ausg. 8/11. 1928.) KAUSCH.

J. A. Benckiser und F. Draibach, Ludwigshafen a. Rh., *Trennung von Erdalkaliphosphaten*. Um Alkaliphosphate zu erzeugen, behandelt man Rohphosphate mit Schwefelsäure u. neutralisiert die erhaltenen Lsgg. mit Na_2CO_3 . Die entstehende Monophosphatlsg. enthält mehr oder weniger Monoerdalkaliphosphate, die durch Zusatz berechneter überschüssiger Mengen von Dialkaliphosphat u. Erhitzen der Lsg. in einem Autoklaven bei 5—15 at bei 150—200° in Dierdalkaliphosphate übergehen, die in leicht filtrierbarer Form gefällt u. leicht getrennt werden. (E. P. 298 436 vom 21/2. 1928, ausg. 1/11. 1928.) KAUSCH.

Dwight & Lloyd Metallurgical Co., New York, übert. von: **Reed W. Hyde**, Summit, N. J., *Brennen von Erdalkalicarbonaten*. (A. P. 1 688 422 vom 4/4. 1925, ausg. 23/10. 1928. — C. 1927. II. 2416.) KAUSCH.

Pacific-Southwest Trust & Savings Bank, Los Angeles, Californ., übert. von: **Thomas S. Curtis**, Hintington, Californ., *Magnesia*. Man erhitzt MgO durch Verbrennung des damit gemischten Bronnstoffs, wobei der letzte Teil des Prozesses unter oxydierenden Bedingungen durchgeführt wird, die Temp. wird immer unter dem F. der MgO gehalten. (A. P. 1 690 771 vom 7/4. 1925, ausg. 6/11. 1928.) KAUSCH.

S. C. Smith, London, *Abscheidung von Kobalt*. Lsgg., die ein Co-Salz (Co₂(SO₄)₂) enthalten, werden mit PbO₂ in Ggw. einer l. Ni-Verb. behandelt. Das Co fällt dann beim Kochen der Lsgg. aus zusammen mit dem Pb als Nd., der mit H₂SO₄ ausgelaugt wird, um das Co in Lsg. zu bringen. Das Verf. kann auch zur Trennung von Co u. Ni Verwendung finden. (E. P. 298 301 vom 25/7. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KAUSCH.

R. S. Carreras, Barcelona, *Elektrolytische Herstellung von Wismuthhydroxyd und -carbonat*. Man elektrolysiert eine schwache mit CO₂ beladene NaClO₃-Lsg. unter Verwendung von Anoden aus Bi u. Kathoden aus C, Zn, Fe, Al o. dgl. Der Elektrolyt wird innerhalb oder außerhalb der Zelle mittels CO₂ regeneriert. (E. P. 298 587 vom 7/7. 1927, ausg. 8/11. 1928.) KAUSCH.

Rhenania-Kunheim Verein Chemischer Fabriken A.-G., Berlin, übert. von: **Friedrich Rüsberg**, Mannheim, und **Paul Schmid**, Mannheim-Wohlgelegen, *Zirkonverbindungen*. (A. P. 1 681 195 vom 12/11. 1927, ausg. 21/8. 1928. D. Prior. 13/12. 1926. — C. 1928. II. 1025 [E. P. 282 023].) RADDE.

Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Herstellung von Gegenständen aus Zirkonoxyd*. ZrO₂ wird trocken innig mit kleinen Mengen hydrolysierbarer Verb. des Zr, Al oder Mg, die dem Ausgangsstoff Plastizität verleihen, gemischt u. nach Befeuchtung zu Gegenständen geformt. (F. P. 643 360 vom 26/12. 1927, ausg. 10/11. 1928. D. Prior. 27/12. 1926.) KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Olga Grzywo-Dąbrowska, *Über den Einfluß von Bodenreaktion und Wassermenge auf die Entwicklung einiger Leguminosen*. Die Ergebnisse der auf dem Versuchsfelde angestellten Verss. waren folgende: Die größten Erträge von Lupino, Peluschke u. Pferdebohnen wurden bei schwach saurer bzw. schwach alkal. Rk. des Bodens erhalten. Der Grad der W.-Versorgung übt in dieser Hinsicht keinen Einfluß aus. Die Bodenrk. beeinflusste die Körnererträge in viel stärkerem Maße als die Stroherträge. Die pH der Pflanzensaft hängt von der pH des Bodens ab: je saurer der Boden, desto saurer sind auch die Säfte, was mit dem Wassersättigungsgrade des Bodens im Zusammenhang steht. (Roczniki Nauk Rolniczych I Lesynch 20. 189—226. 1928 Warschau, Landwirtschaftl. Hochsch.) GOINKIS.

Artturi I. Virtanen, *Über die Einwirkung der Bodenazidität auf das Wachstum und die Zusammensetzung der Leguminosepflanzen*. Nimmt die Acidität der Boden zu stark zu, so bleibt das Wachstum zurück, die Wurzeln entwickeln sich kümmerlich u. der N-Geh. der Pflanzen ist geringer. Bzgl. des K- u. P-Geh. verhalten sich verschiedene Pflanzen verschieden. (Biochem. Ztschr. 193. 300—12. 7/3. 1928. Helsinki, Lab., Butterges. Valio m. b. H.) OPPENHEIMER.

W. T. H. Williamson, *Einwirkungen von Calciumverbindungen auf Boden und Pflanzenwachstum*. Kurze Übersicht über einschlägige engl. Literatur. (Scottish Journ. of Agriculture 10. 4 Seiten. 1927. Edinburgh, College of Agriculture. Sep.) TRÉ.

K. Drewes, *Mikrobiologische Untersuchung eines stark sauren Moorbodens*. Der Säuregrad fiel von einem Maximum pH = 2,4 allmählich auf pH = 5,2 ab. Die sauersten Stellen des Bodens enthielten nur Schwefelbakterien. Im übrigen wurden in den oberen Humusschichten Schimmelpilze u. Bakterien gefunden; die unteren waren steril. — Die Ursache der Säurebildg. war Thiobacillus thiooxydans (WAKSMAN & JOFFE). (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 76. 114—21. 1/11. 1928. Kiel, Univ.) ENGEL.

E. R. de Ong und **Jocelyn Tyler**, *Kaliumxanthogenat als Schädlingsbekämpfungsmittel im Boden*. II. (I. vgl. C. 1926. I. 2504.) KS·C: S·OC₂H₅ entwickelt im Boden bei Ggw. von Säuren CS₂ u. ist deshalb ein hervorragendes Mittel zur Bekämpfung von Nematoden (*Heterodera radicicola* Müller) in allen Entwicklungsstadien. Günstiger als Säuren wirkt Superphosphat. Vff. empfehlen auf einen „acre“ 200—400 (amerikan.) Pfund, ebensoviel Superphosphat u. 100 Pfund feingemahlene S anzuwenden. Gegen

die Zuckerrüben-Nematode *Heterodera schachtii* Schmidt war Xanthogenat ohne Wrkg. (Ind. engin. Chem. 20. 912—16. Sept. 1928. Californien, Univ. Berkeley.) TRÉNEL.

F. L. Schmidt, Berlin, *Düngemittel*. Fein verteiltes Rohphosphat wird mit einer ziemlich konz. Lsg. von K_2CO_3 zum Brei gemischt u. die Mischung bei gegebenenfalls bis auf 1300° gesteigerter Temp. geröstet. Das Rohphosphat wird eitratl. Das verwendete K_2CO_3 wird aus Kaliummagnesiumbicarbonat gewonnen, welches seinerseits erhalten wird durch Zusatz von $MgCO_3$ zu einer konz. Lsg. von KCl u. Behandeln der Mischung mit CO_2 enthaltenden Abgasen, z. B. den beim Rösten der Mischung von Rohphosphat u. K_2CO_3 entweichenden Gasen. (E. P. 296 022 vom 1/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. Prior. 23/8. 1927.) KÜHLING.

Eduard Dedolph und **John Alexander Robinson**, Hedley, Kanada, *Düngemittel*. (Can. P. 267 180 vom 5/6. 1924, ausg. 28/12. 1926. — C. 1927. II. 161.) KÜHL.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie, übert. von: **Joseph Breslauer** und **Edouard de Luserna**, Genf, *Entstauben von Kalkstickstoff*. Kalkstickstoff wird mit einem geschmolzenen sauren Kaliumsalz, wie $KHSO_4$ oder $KH \cdot PO_4$ verrührt oder mit einem ungeschmolzenen Salz dieser Art gemischt, die M. bis zum Schmelzen des Kaliumsalzes erhitzt u. bis zum Erkalten verrührt. (A. P. 1 691 044 vom 11/1. 1927, ausg. 13/11. 1928. Schwz. Prior. 22/1. 1926.) KÜHLING.

Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie, Genf, *Körnen von Kalkstickstoff*. Kalkstickstoff wird mit einem neutralen Salz des K, z. B. KCl oder Kaliumphosphat, gemischt u. zu der Mischung eine Menge Säure, z. B. H_2SO_4 oder H_3PO_4 gegeben, welche zur Umwandlung des neutralen in ein saures Salz des K erforderlich ist. Falls die Reaktionswärme zum Schmelzen der M. nicht ausreicht, wird erwärmt. Man kann auch die Mischung von Kalkstickstoff u. Kaliumsalz zur Säure geben. (Schwz. P. 127 455 vom 3/5. 1927, ausg. 1/9. 1928. Zus. zu Schwz. P. 117 362.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Franz Angel, *Über eine besonders schön krystallisierte alpenländische Hochofenschlacke (Melilith-Schefferit-Olivin)*. Die schön krystallisierte, mit gut ausgebildeten Krystallen versehene Hochofenschlacke ergab bei der Dünnschliffunters. in Raumprozenten: 55% Melilith, 45% Olivin + Pyroxen + Glas. Das Verhältnis Olivin zu Pyroxen ist 1:3. *Melilith* bildet kompliziert gebaute Krystallskelette. Die partielle Analyse nach der verschiedenen Löslichkeit ergab dasselbe Resultat wie die Dünnschliffunters. Der Melilith besteht danach aus 70 Mol.-% Sarkolith ($Ca_2Al_2Si_3O_{12}$) u. 30 Mol.-% Akermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$). Der *Pyroxen* steht dem *Schefferit* sehr nahe, während der *Olivin* aus 65% Mg_2SiO_4 , 30% Mn_2SiO_4 u. 5% Fe_2SiO_4 besteht. Der Schlackenmelilith hat das Achsenverhältnis $a:c = 1:1,260$. Die Schlacke wird mit anderen Schlacken u. natürlichen Gesteinen verglichen. (Ztschr. Krystallogr. Mineral. 68. 157—76. 1928. Graz, Mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

Herbert Kurrein, *Elektrolytische Edelmetallraffination*. Entgegnung auf die Arbeit von CHEMNITIUS (C. 1928. I. 3109. II. 2505). (Chem.-Ztg. 52. 777—78. 1928. Berlin-Niederschöneweide.) SIEBERT.

Enrico Clerici, *Über die Anwendbarkeit der isopyknomerischen Analyse auf goldführende Gesteine*. Vf. wendet die Trennungsmethode mit schweren Fl. (vgl. C. 1922. IV. 1124) auf künstlich hergestellte Au-führende Gesteingemische an. Mit Fl. von einer D. 3,03—3,61 gelingt eine rasche Trennung auch bei einer geringen Subst.-Menge mit einem Au-Geh. von 0,5 g/t. In den Gesteinen von Sassoferato, in denen Au vermutet wird, konnte Au nicht nachgewiesen werden, es liegt vielleicht in submkr. Verteilung vor. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 8. 251—54. 12/9. 1928.) R. K. MÜLLER.

Richard Rodrian und **Hermann H. Buttermann**, V. St. A., *Metallgewinnung aus Erzen, Rückständen u. dgl.* Die Rohstoffe werden fein gepulvert u. in einem Behälter, welcher als Kathode dient oder auf dessen Boden eine Kathode aus Fe, Cu, Pb oder Hg angeordnet ist, der Einw. elektr. Gleichstromes ausgesetzt, wobei eine neutrale oder alkal. Lsg. als Elektrolyt u. ein oder mehrere Kohlen- oder Eisenstäbe als Anoden dienen. Die vom Elektrolyten getrennten Erze usw. werden nacheinander mit HNO_3 u. Königswasser behandelt, die in der Salpetersäure gel. Metalle in Chloride verwandelt

u. die gegebenenfalls vereinigten Lsgg. mit Eisenanoden elektrolysiert. (F. P. 644 773 vom 16/9. 1927, ausg. 13/10. 1928. Can. Prior. 17/9. 1926.) KÜHLING.

Maschinenfabrik F. Gröppel C. Lübrig's Nachfolger und C. P. Debuch, Bochum, *Formen von Eisenerzen*. Die zu formenden Erze werden in einem Drehofen bis zum Erweichen erhitzt, gegebenenfalls angefeuchtet u. zwischen Walzen durchgeleitet, welche an ihrer Oberfläche Einkerbungen besitzen. Der Boden dieser Einkerbungen ist durch dünne Öffnungen mit dem hohlen Innern der Walzen verbunden, welchem W. zugeleitet wird, das durch die Öffnungen austritt. (E. P. 295 910 vom 2/3. 1928, ausg. 13/9. 1928.) KÜHLING.

A. E. Taylor, H. W. Barton und F. A. Jones, Birmingham, *Härten von Stahl und anderen Eisenlegierungen*. Als Härtungsmittel dienen Gemische von zerkleinerten u. gegebenenfalls erhitzten Palm- u. dgl. -nüssen, BaCO_3 u. gegebenenfalls Holzkohle u. Na_2CO_3 . (E. P. 297 163 vom 25/6. 1927, ausg. 11/10. 1928.) KÜHLING.

Franz Krusek, Wien, *Härtemittel*. Das Härtemittel (für Fe, Stahl, Stahlguß u. Grauguß) besteht aus 54—36% Holzkohlenstaub, 22—26% NaCN, 10—15% Kolophonium, 12—18% Graphit u. 2—5% NH_4Cl . Mit diesen Härtemitteln wird sowohl im Einsatzofen wie im gewöhnlichen Feuer bei Temp. von 750—850° u. in üblicher Weise erfolgloser Abkühlung eine Härtetiefe von 0,5—0,6 mm erreicht. (Oe. P. 111 239 vom 25/10. 1926, ausg. 10/11. 1928.) KÜHLING.

Engelbert Gastinger, Wien, *Einsatzhärtepulver*, bestehend aus einer Mischung von etwa 50 Teilen Holzkohle, 20 Teilen Anthracit, 25 Teilen Na_2CO_3 u. 5 Teilen NaNO_3 . Das zu kohlennde Fe wird mit dem Härtepulver in dicht schließende Kästen eingebracht u. diese erhitzt. (Oe. P. 110 591 vom 11/1. 1927, ausg. 10/9. 1928.) KÜHL.

W. S. Smith, Newton Poppleford, **H. J. Garnett**, Sevenoaks, und **J. A. Holden**, Gidea Park, England, *Eisenlegierungen*. Die Legierungen enthalten außer Fe mehr als 1% u. weniger als 10% Cr, welches ganz oder teilweise durch Mo ersetzt sein kann, 1—4% Al u. gegebenenfalls bis zu 1% von Mn, Si oder beiden. Sie werden zweckmäßig zu Drähten, Stangen, Blechen o. dgl. verarbeitet u. einer Hitzebehandlung bei 900 oder 1020° unterzogen. (E. P. 296 137 vom 30/4. 1927, ausg. 20/9. 1928.) KÜHLING.

Electro Metallurgical Co., West Virginia, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Eisenchromlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 9—30% Cr, weniger als 3% Si u. Bruchteile eines Prozentes von Zr. Sie liefern fehlerfreie gasfreie Güsse u. sind durch Duktilität u. Festigkeit ausgezeichnet. (A. P. 1 689 276 vom 8/5. 1926, ausg. 30/10. 1928.) KÜHLING.

Matthiessen & Hegeler Zinc Co., La Salle, übert. von: **Oscar Gerlach**, Peru, und **Nils Ostman**, La Salle, V. St. A., *Behandlung von Zinkerzen*. Oxyd. oder abgeröstete sulfid. Zinkerze werden mit einer den vorhandenen Cadmiumverb. annähernd äquivalenten Menge kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels gemischt u. bei 1000° nicht wesentlich übersteigenden Temp. mit Dampf behandelt. Das Cd dest. über, die Hauptmenge des Zn bleibt cadmiumfrei im Rückstand. (A. P. 1 691 714 vom 3/12. 1926, ausg. 13/11. 1928.) KÜHLING.

S. C. Smith, London, *Behandlung Edelmetalle führender Erze*. Die Erze, besonders sulfid. Eisenerze, werden möglichst von Gangart befreit u. dann mit Säuren ausgelaugt, um die Hauptmenge des Fe u. Ni zu entfernen. Der Rückstand wird abgeröstet u. von neuem mit Säure behandelt, wobei der Rest des Fe u. Ni u. das vorhandene Cu gel. wird. Der ungel. Anteil wird auf Edelmetall (Pt) verarbeitet. (E. P. 296 744 vom 7/6. 1927, ausg. 4/10. 1928.) KÜHLING.

Aladar Pacz, East Cleveland, V. St. A., *Behandeln von Silber, Kupfer oder Legierungen dieser Metalle*. Die geschmolzenen Bäder werden mit einigen % eines Alkalifluorids, vorzugsweise NaF, verrührt. Das Alkalifluorid bildet mit den Verunreinigungen der Metalle eine dünnfl. Schlacke. Die aus den Erzeugnissen erhaltlichen Gußstücke sind blasenfrei. (A. P. 1 691 207 vom 11/5. 1921, ausg. 13/11. 1928.) KÜHLING.

Electrolytic Zinc Co. of Australasia, Ltd., Melbourne, *Lagermetalle*, bestehend aus 95—97% Cu, 3—5% Cd u. gegebenenfalls bis zu 0,5% Mg. Als Flußmittel bei der Herst. der Legierungen dient Harz. (E. P. 295 991 vom 8/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. Prior. 22/8. 1927.) KÜHLING.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., Pennsylvanien, übert. von: **Henry C. P. Weber**, Edgewood Park, V. St. A., *Lötverfahren*. Metalle, welche in der elektr. Spannungsreihe oberhalb des Sn stehen, z. B. Al, werden gelötet, indem die Bruchstellen aneinandergefügt, mit einem Ammoniumdoppelsalz des Sn bedeckt u. erhitzt werden. (A. P. 1 689 899 vom 30/7. 1920, ausg. 30/10. 1928.) KÜHLING.

Ira Freeman, Cataract, V. St. A., *Lötmittel*, bestehend aus einer Mischung von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, gepulverter Holzkohle, CaSO_4 u. Wasserglas. Das Mittel wird bei der Lichtbogenschweißung von Gußeisen verwendet. (A. P. 1 691 388 vom 10/5. 1926, ausg. 13/11. 1928.) KÜHLING.

K. Baranowski, Paris, *Verzieren metallischer Oberflächen*. Die zu verzierenden Gegenstände werden geboizt, zwecks Erzielung einer körnigen Oberfläche in ein elektrolyt. Bad gelegt, u. nach Entfernung aus diesem entweder unmittelbar oder nach Behandeln mit Lsgg. von NaOH o. dgl. oder Pasten geeigneter Salze, wie AgNO_3 , mittels einer Flamme erhitzt. Gegebenenfalls können einzelne Teile der Oberfläche durch Lacküberzüge o. dgl. geschützt werden. (E. P. 295 889 vom 21/12. 1927, ausg. 13/9. 1928.) KÜHLING.

Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, *Faserförmige Metall-erzeugnisse*. Faserförmige Stoffe, wie Holz, werden mit fl. Metallen oder Legierungen bei geeigneten Temperatur- u. Druckbedingungen getränkt. Nicht faserige Bestandteile der Ausgangsstoffe werden gegebenenfalls auf chem. Wege entfernt. Aus Holz u. verhältnismäßig großen Mengen Metall werden Erzeugnisse erhalten, welche die Elektrizität gut leiten, hohe D. besitzen, nicht faulen, von Schädlingen nicht angegriffen werden u. sich glätten lassen. (E. P. 296 986 vom 27/8. 1928, Auszug veröff. 7/11. 1928. Prior. 10/9. 1927.) KÜHLING.

Edward Wright Terry, Victoria, Aust., *Antirost- und -korrosionsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von Bitumen u. Kohlenteerkreosot. (Aust. P. 9367/27 vom 14/9. 1927, ausg. 28/8. 1928.) KAUSCH.

Herbert Oakley and Evan Pritchard, The future of tin; a short statistical and critical analysis of tin shares and the tin industry for investors. New 1928 ed. London: St. Catherine 1928. (34 S.) 6 d. net.

Bernhard Osann, Leitfaden für Gießereilaboratorien. 3., durchges. Aufl. Berlin: J. Springer 1928. (VI, 64 S.) 8°. M. 3.30.

IX. Organische Präparate.

Selden Co., übert. von: **A. O. Jaeger**, Pittsburgh (V. St. A.), *Katalytische Oxydation organischer Verbindungen in Dampfform* mittels eines oxyd. Gases in Ggw. von Katalysatoren, bestehend aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall oder anderen Metallen, die mit H_2 nicht reduzierbare Oxyde bilden, oder deren Salzen, z. B. Sulfaten, Phosphaten, Halogeniden, Chloraten, Nitraten, Cyaniden, Arsenaten, Antimonaten, Wismutaten, Boraten, Carbonaten usw. Außerdem können Si- oder nicht Si-haltige basenaustauschende Körper zugesetzt werden. — Z. B. werden Bzl., Toluol, Phenole oder Furfurol zu Malein- oder Fumarsäure oxydiert, Kresole zu Salicylaldehyd oder Salicylsäure, Toluol u. Halogen- oder Nitrotoluole zu den entsprechenden Aldehyden u. Säuren, ferner Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Paracymol usw. zu den entsprechenden Aldehyden u. Säuren. Naphthalin wird zu Naphthochinon, Phthalsäureanhydrid u. Maleinsäure, Anthracen zu Anthrachinon, Phenanthren zu Phenanthrenchinon u. Diphensäure, Fluoren zu Fluorenon, Eugenol u. Isoeugenol zu Vanillin u. Vanillinsäure. (E. P. 291 419 vom 11/11. 1927, Auszug veröff. 25/7. 1928. Prior. 3/6. 1927.) M. F. MÜLLER.

Pierre Lorette, Frankreich, *Herstellung von Estern und Äthern*. Bei der Äther- u. Esterifizierung wird auf das Rk.-Gefäß ein Kühler aufgesetzt, welcher nur die Säure zurückfließen läßt. Der A. u. das Rk.-W. gelangen in ein über dem Kühler befindliches Gefäß, in welchem der A. mittels CaO vom W. befreit wird. Der entwässerte A. fließt durch einen zweiten Kühler in das Rk.-Gefäß zurück. — Das entstandene Ca(OH)_2 kann als Kondensationsmittel für die Esterifizierung benutzt werden. Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von Estern flüchtiger Säuren, wie $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, sowie von Phenolalkyläthern, z. B. von *Dinitroanisol* aus *Dinitrochlorbenzol* u. CH_3OH in Ggw. von NaOH oder CaO . (F. P. 587 205 vom 19/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) NOUV.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Kondensation von Äthylalkohol*. A. wird bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zweckmäßig in Ggw. von Katalysatoren erhöhten Temp. (über 350°) ausgesetzt. Als Katalysatoren, die auch in geeigneten Mischungen verwendet werden können, eignen sich *Metallverb.*, besonders deren *Oxyde*, *Hydrate*, ferner die als dehydrierend bekannten Katalysatoren, wie z. B. die *Oxyde*, *Carbonate* oder *Alkoholate* des Mg, Zn,

Mn, V, Fe, Ba, Sr, Ca u. Cu. Als Rk.-Prodd. entstehen *Butanol, Acetessigester, Aceton, Diäthylacetal, Acetaldehyd* u. andere Prodd. (F. P. 645 169 vom 5/12. 1927, ausg. 20/10. 1928. D. Prior. 18/12. 1926.) ULLRICH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Aldol, Acetaldehyd* u. ein Kondensationsmittel, wie z. B. gel. NaOH, werden durch eine Reihe von gekühlten Rk.-Gefäßen, deren Tempp. allmählich ansteigen, geleitet. Zweckmäßig wird das Kondensationsmittel allmählich zugegeben u. die Rk. unterbrochen, bevor aller Aldehyd kondensiert ist. Der nicht umgesetzte Aldehyd wird alsdann mit etwa vorhandenem W., nachdem das Kondensationsmittel entfernt oder unwirksam gemacht worden ist, durch Erhitzen im Vakuum entfernt. (E. P. 298 349 vom 19/9. 1927, ausg. 1/11. 1928.) ULLRICH.

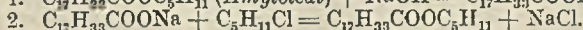
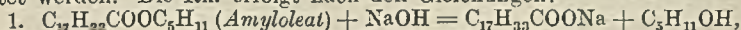
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetaldehyd und Essigsäure*. C₂H₂ oder C₂H₂-haltige Gase werden in Ggw. von H₂ oder H₂-haltigen Gasen u. unter gleichzeitiger oder vorheriger Einw. oxydierender Gase oder O₂ abgebender Mittel über Kontaktmassen, wie Salze des Hg, Ag, Sn u. Cu, besonders in Mischung mit anderen Substanzen, wie z. B. SiO₂, Fe-, Zn-, Mn- u. V-Verbb., geleitet. — Die bei der Verwendung von CH₂-haltigem C₂H₂ als Ausgangsmaterial erhaltenen acetylenfreien bzw. acetylenarmen Restgase können mit Vorteil in beliebiger Weise, z. B. mit Hilfe des elektr. Lichtbogens oder auf katalyt.-therm. Wege, in C₂H₂ übergeführt werden. Man kann so natürliche Erdgase oder die bei der Druckhydrierung von Kohlearten oder die bei der Ammoniaksynthese anfallenden CH₄-haltigen Gase restlos in CH₃CHO oder CH₃COOH überführen. (F. P. 644 967 vom 1/12. 1927, ausg. 17/10. 1928. D. Prior. 13/12. 1926 u. 17/8. 1927.) ULLRICH.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz (Baden), *Konzentrieren flüchtiger aliphatischer Säuren*, insbesondere von *Essigsäure*, durch Extraktion der wss. Lsgg. der Säuren mit einem organ. Lösungsm. u. Behandlung der Extraktionslsg. mit Salzen, die leicht abtrennbare saure Salze zu bilden vermögen, z. B. Na- oder K-Acetat, Alkali- oder Erdalkalisalze oder Mischungen derselben. — Z. B. wird verd. Essigsäure oder Rohholzzessig mit Acetonölen etc. in einer Rieselkolonne im Gegenstrom behandelt. Der Lsg. der Säure in dem organ. Lösungsm. wird die Säure mit K-Acetat entzogen, wobei sich das saure Salz der Säure bildet u. durch Köhlen ausgeschieden wird. Durch Erhitzen des getrockneten sauren Acetats wird die Säure gewonnen, während das Acetat zurückbleibt u. wieder verwendet wird. (E. P. 291 433 vom 26/4. 1928, Auszug veröff. 25/7. 1928. Prior. 2/6. 1927.) M. F. MÜLLER.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz (Baden), *Konzentrierte flüchtige aliphatische Säuren*, insbesondere *Essigsäure*, aus wss. Lsg. durch Extraktion mit einem organ. Lösungsm., z. B. Aceton, Holzöl, Äther, Butylalkohol u. Mischungen derselben, z. B. Acetonöle oder Butylalkohol u. Bzn. Die Extraktionslsg. wird mit einem Salz behandelt, z. B. K-Acetat, oder Alkali- oder Erdalkaliacetaten, die saure Salze zu bilden vermögen. Die Extraktion der Säure findet in einer Kolonne im Gegenstrom statt, u. die Extraktionslsg. wird in einer anderen Kolonne mit der Acetatlsg. gleichfalls im Gegenstrom behandelt. Durch Erhitzen auf 200° werden die sauren Salze zunächst getrocknet u. dann durch höheres Erhitzen in Säure u. Neutralsalz gespalten. Rohholzzessig wird vor der Extraktion entteert. (E. P. 291 434 vom 26/4. 1928, Auszug veröff. 25/7. 1928. Prior. 2/6. 1927.) M. F. MÜLLER.

Société des Brevets Étrangers Lefranc & Cie., übert. von: Jacques Lefranc, Paris, *Gewinnung von Buttersäure aus Calciumbutyrat*. (A. P. 1 683 198 vom 25/1. 1927, ausg. 4/9. 1928. F. Prior. 27/8. 1926. — C. 1928. I. 2305 [F. P. 633 446].) SCHOTT.

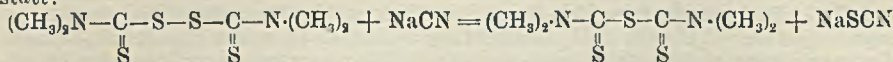
B. A. S. Co., übert. von: Eugene E. Ayres und Erling H. Haabestad, Pennsylvania, *Ersatz der Säureradikale in flüssigen Estern anorganischer Säuren oder der Halogene in flüssigen Derivaten von Kohlenwasserstoffen durch Hydroxylgruppen*, dad. gek., daß die Ester mit einem Salz einer im wesentlichen wasserunl. Fettsäure u. wss. Alkalien in der Wärme behandelt werden. — Z. B. werden 350 g Ölsäure, 120 g Amylchlorid u. 200 g 20%ig. NaOH einige Stdn. auf 150° erhitzt, alsdann werden 100 g Amylchlorid u. 200 g 20%ig. NaOH noch zugegeben u. das Ganze nochmals 3 Stdn. auf 150° erwärmt. Der Amylalkohol wird entfernt, das Salzwasser abgelassen u. erneut Amylchlorid u. NaOH zugegeben. Das Verf. kann auf diese Weise kontinuierlich gestaltet werden. Die Rk. erfolgt nach den Gleichungen:



(A. P. 1 691 426 vom 21/10. 1924, ausg. 13/11. 1928.) ULLRICH.

Zahn & Co., Bau chemischer Fabriken G. m. b. H., Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Destillation und Rektifikation von Schwefelkohlenstoff*. (D. R. P. 467 929 Kl. 12i vom 23/7. 1925, ausg. 1/11. 1928. — C. 1927. I. 1366.) KAUSCH.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck (Connecticut), übert. von: **Alexander T. Maximoff**, New York, *Herstellung von Thiurammonosulfid* aus dem entsprechenden Thiuramdisulfid, suspendiert in einer Fl., u. einem Metalleyanid in wss. Lsg. — 200 Teile *Tetramethylthiuramdisulfid* werden mit 400 Teilen W. verrührt u. zu dieser Suspension wird eine Lsg. von 70 Teilen NaCN in 200 Teilen W. gel. langsam unter Rühren zugesetzt. Es wird 1 Stde. nachgerührt u. nachher das ausgeschiedene *Tetramethylthiurammonosulfid* abfiltriert. Ausbeute 90%. Die Umsetzung findet nach der Gleichung statt:



(A. P. 1 682 920 vom 18/9. 1926, ausg. 4/9. 1928.)

M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Thioharnstoff aus Ca-Cyanamid* u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in Ggw. von W. u. einem NH_4 -Salz einer Säure, die ein un. Ca-Salz zu bilden vermag, z. B. NH_4HCO_3 . — 5 kg *Ca-Cyanamid* mit 18% N in Form von Cyanamid u. 3 kg $\text{NH}_4\text{H} \cdot \text{CO}_3$ werden unter gutem Rühren eingetragen in eine Lsg. von 15–20 kg W. von 70° u. in 18 kg einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg., die 9,7 g H_2S in 100 cem enthält, oder die entsprechende Menge NH_4HS wird gleichzeitig zugesetzt. Das Rk.-Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt u. dann abgesaugt. Der Rückstand wird mit 5 l h. W. ausgewaschen; das Filtrat wird mit Tierkohle gereinigt u. im Vakuum konzentriert. Es krystallisieren 2200 g *Thioharnstoff* aus. (E. P. 297 999 vom 9/11. 1927, ausg. 25/10. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Hercules Powder Co., Delaware, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von „Dipolymeren“*. *Kienöl*, das in der Hauptsache aus *tert. Terpenalkoholen* besteht, wird in fl. Phase mit einem Katalysator so lange u. so hoch erhitzt, bis eine W.-Abspaltung stattgefunden hat u. der Hauptteil des *Kienöls* polymerisiert ist: $[\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}_2\text{O}; x\text{C}_{10}\text{H}_{16} = (\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2 + (\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x]$. — Z. B. werden 400 Teile *Kienöl* mit 100 Teilen *Fullererde* etwa 8 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Nach dem Abkühlen u. Filtrieren wird dest. 125 Teile gehen unter 250° über, der Rest ist „*Dipolymer* $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$ “. Ein Teil des Destillats kann durch nochmalige Behandlung in *Dipolymere* verwandelt werden, die Hauptbestandteile sind jedoch nicht polymerisierbare *KW-stoffe*, u. a. *p-Cymol*. — Die Polymerisation kann auch in Dampf-Form ausgeführt werden. (A. PP. 1 691 065 u. 1 691 573 vom 20/7. 1926, ausg. 13/11. 1928.)

ULLRICH.

Hercules Powder Co., Delaware, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, New Jersey, V. St. A., *Dehydratisierung von Kienöl*. *Kienöl* wird mit einem *Halogen*, z. B. mit nicht weniger als 0,5% J, versetzt u. hierauf dest. Chem. gebundenes W. spaltet sich ab u. es dest. aus dem in der Hauptsache aus α -*Terpineol* bestehenden *Kienöl* mit *Pinen* isomere *Terpenkohlenwasserstoffe* $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{H}_2\text{O})$, wie z. B. *Dipenten*, *Terpinen* u. *Limonen*. Der Rückstand (10–35% des angewandten *Kienöls*, D. 0,94–0,99) enthält u. a. *Borneol*, das beim Unterkühlen des Rückstandes z. T. auskrystallisiert u. auf diese Weise oder durch fraktionierte Dest. des Rückstandes gewonnen werden kann. (A. P. 1 691 066 vom 20/7. 1926, ausg. 13/11. 1928.)

ULLR.

Hercules Powder Co., Delaware, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von „Dipolymeren“*. *Dipenten* wird in Dampf-Form bei 175–550° über einen Katalysator (*Fullererde*) geleitet: $x\text{C}_{10}\text{H}_{16} = (\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2 + (\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$. An Stelle von *Fullererde* können andere Erden oder *Kieselgur*, *Aluminiumoxyd*, *Zn*, *Sn*, *Al* u. *Eisenchlorid* treten. Das rohe „*Dipolymer*“ hat die D. 0,95. 50% des *Dipolymeren* dest. bis 305°, 20% bis 326°, 50% bis 335°, 70% bis 342° u. 90% bis 375°. (A. P. 1 691 067 vom 20/7. 1926, ausg. 13/11. 1928.)

ULLRICH.

Hercules Powder Co., Delaware, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von „Dipolymeren“*. 200 g *Dipenten* werden etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit 10 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ am Rückfluß erhitzt. Es entstehen 108 g „*Dipolymere*“. (A. P. 1 691 068 vom 20/7. 1926, ausg. 13/11. 1928.)

ULLRICH.

Hercules Powder Co., Delaware, übert. von: **Irvin W. Humphrey**, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von „Dipolymeren“*. 1000 g *Kienöl* werden mit 30 g *Zinnchlorid* 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt, es entstehen 201 cem „*Dipolymere*“. Während der Rk. dest. das W. ab. (A. P. 1 691 069 vom 20/7. 1926, ausg. 13/11. 1928.)

ULLR.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Düsseldorf, *Reinigung von unreinen inaktivem Menthol* durch Überführung in einen krystallin. Ester, Umkrystallisieren u. Verscifen. — 100 Teile unreines inakt. Menthol (F. 30—34°) werden mit 95 Teilen Phthalsäureanhydrid 2 Stdn. bei 120° gerührt, zu der h. Schmelze wird A. gegeben, worauf beim Abkühlen der alkoh. Lsg. der saure Phthalsäureester des inakt. Menthols (F. 129—131°) auskrystallisiert, der nach nochmaligem Umkrystallisieren den F. 133° hat. Aus der alk. Lsg. des Esters wird mit W.-Dampf das reine inakt. Menthol (F. 34 bis 36°) abgetrieben. Ausbeute 80%. — Im zweiten Beispiel wird mit Bernsteinsäureanhydrid verestert u. der A. durch Bzn. ersetzt. — Im dritten Beispiel wird mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Ggw. von Pyridin verestert u. aus Bzl. krystallisiert. — Ferner findet Reinigung über den Kohlensäureester unter Anwendung von Phosgen in Toluol u. über den Borsäureester statt. (Schwz. P. 126 585 vom 7/1. 1927, ausg. 2/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Curt Kühn, *Schwarz und der Farbenkreis*. In bezug auf die Abhandlung des Vfs. über Braun (vgl. C. 1928. II. 2752) wird bzgl. Mischen von Schwarz gezeigt, daß Farben vom gegenseitigen Abstand im Farbenkreis unter 120° stets einen Farbton geben, der durch das Sekantenlot im Kreis bestimmt ist. Entfernung zweier Farben von 180° gibt Braun, aus drei je 120° entfernten Farben entsteht Schwarz. (Farben-Ztg. 34. 560—61. 1/12. 1928.) KÖNIG.

—, *Über die Verwendung der Milchsäure in der Färberei*. An Stelle der die Faser stark angreifenden Schwefelsäure müßte nach GROVE-PALMER häufiger Milchsäure angewandt werden. Bei den Chrombeizen wird bei Ggw. von Milchsäure nicht nur Beize (Chromsalz), sondern auch Farbstoff bei kräftigeren Färbungen gespart. Milchsäure kann auch zum Enthärten des W., zur Lsg. der Stärke in der Appretur, in der Seidenverarbeitung verwendet werden. Herst. der Milchsäure aus saurer Milch. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 363. Nov. Nach Dyer and Cal. Printer.) KÖNIG.

—, *Über das Auswaschen der mit Türkischrot gefärbten oder bedruckten Baumwollstoffe*. Der Prozeß der Auswaschung von türkischrot gefärbten Baumwollstoffen beruht auf einer Wäsche bei höherer Temp. mit einer leicht dissoziierbaren, möglichst fettsäurereichen Seife bis zur Sättigung der Färbung durch die Fettsäuren u. bis zur Entfernung der auf der Faser nicht fixierten Teile. Dieser Vorgang weicht von dem Auswaschen der Indigofärbungen ab. Es wird eine richtige Seife für Türkischrot gefordert, die das Türkischrotöl ersetzt u. nicht auf Grundlage des sehr teuren Ricinusöls hergestellt ist. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 365—66. Nov.) KÖNIG.

P. Braun, *Färbung in Anilinschwarz (Noir Prud'homme)*. Über den Reserve- druck unter Anilinschwarz mit bas. u. Küpenfarbstoffen. Erstere sind nicht genügend beständig, besonders gegen Licht; sie werden neuerdings durch die beständigeren Küpenfarbstoffe ersetzt. Hierzu zählen Indigo- u. Indanthrenabkömmlinge. Die zur Erzeugung des Anilinschwarzes erforderliche Chromierung begünstigt die Fixierung der Küpenfärbungen. Besonders schöne Ergebnisse werden mit mercerisierter Ware erzielt. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. 1928. 344—37. Nov.) KÖNIG.

A. T. King, *Betrachtungen über die Schwefeldioxydechtheit mit Azofarbstoffen gefärbten Gewebes*. (Vgl. C. 1928. II. 1626.) Die übliche Beurteilung der Echtheit gegen SO₂ kann zu Fehlschlüssen führen. Die Wichtigkeit einer richtigen Prüfung wird betont. (Journ. Textile Inst. 19. P 249—52. Nov. 1928.) SÜVERN.

R. I. Wray, *Über Erfahrungen mit Aluminiumfarben*. Vergleichende Verss. der A. m. A l u m i n i u m - C o. über Anstriche mit Al-Bronze gegen solche mit Mennige-, Bleiweiß- u. Graphitfarben. Für Holzanstrich hat sich Al-Farbe anderen Anstrichen gegenüber als überlegen erwiesen, ebenso mit Lampenruß, Chromgelb u. Eisenoxydrot abgetönte Al-Farbe. Harzstellen im Holz werden durch Al-Farbe gut isoliert. Die Schutzwrkg. der Al-Farbe hängt zum großen Teil auch von der Natur des benutzten Bindemittels ab, das für Holzanstriche elast. sein muß. Im Innenanstrich ist Al-Farbe besonders zur Grundierung verputzter Flächen geeignet, sie verhindert auch das Durchschlagen oder Ausbluten darunter befindlicher Farben oder Beizen. Al-Farbe scheint auch vorzüglich für Rostschutz geeignet. Die Farbe ist sehr deckfähig u. deshalb im Verbrauch billig. (Farben-Ztg. 34. 329—30. 10/11. 1928. Nach Paint, Oil and Chem. Rev. 1928. 86. 8.) KÖNIG.

—, *Über die Verfärbung von Anstrichen.* Es werden die Verfärbungen durch Schmutzansatz, Bldg. von Mikroorganismen, Einw. von Gasen, Licht u. Wärme, Eigg. der Farbbestandteile u. Einfluß des Untergrundes erörtert. (Farben-Ztg. 34. 330—31. 10/11. 1928. Nach Drugs, Oils and Paints 1928. 44. 117.) KÖNIG.

Hans Wolff, *Über die Verteilung des Farbkörpers im Anstrichfilm.* Leinölfirnisanstriche aus Bleiweiß u. Zinkweiß wurden nach dem Trocknen mit reiner Kieselsäure in 10 Etappen abgeschliffen u. in den Schleiffractionen Pb u. Zn jeweils bestimmt. Kurventafeln zeigen die Verteilung der Pb- bzw. Zn-Farbe im Anstrichfilm; es geht daraus hervor, daß der Aufbau des Zinkweißfilms anders ist als der des Bleiweißes. (Farben-Ztg. 34. 669—70. 15/12. 1928. Berlin.) KÖNIG.

A. Junk, *Untersuchung verschiedener Mennigesorten.* Sehr feinkörnige, sog. disperse bzw. hochdisperse Mennige wurde mit handelsüblicher alter Art verglichen nach D., Geh. an PbO₂ u. Verunreinigungen, Korngröße, Schütt- u. Absitzvol., Ölbedarf u. dessen Beziehung zur Korngröße, Deckfähigkeit, Verh. der streichfähig angerührten Farbe bei Lagerung, Neigung zum Absitzen u. Erhärten. Die Ergebnisse sind tabellar. u. zusammenfassend niedergelegt. (Farben-Ztg. 34. 671—76. 15/12. 1928.) KÖNIG.

H. T. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Netzmittel.* Man setzt den zur Behandlung von Faserstoffen dienenden Fll. Gemische von Phenolen mit sulfonierten Ölen zu. Man behandelt Ölsäure u. Essigsäureanhydrid mit H₂SO₄ bei 0—5°, zersetzt mit Eis, wäscht mit Salzlg., neutralisiert u. vermischt mit Triresol. Man setzt das *Netzmittel* den *Mercurisier-* u. *Waschfl.* zu. (E. P. 297 382 vom 20/8. 1928, Auszug veröff. 14/11. 1928. Prior. 20/9. 1927.) FRANZ.

H. T. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Netzmittel.* Die Netzwirkung der zum Behandeln von Faserstoffen dienenden Fll. wird durch Zusatz von Gemischen aus Phenolen u. organ. Sulfonsäuren, der außerdem noch sulfonierte Öle zugesetzt sein können, erhöht. Man verwendet z. B. eine Mischung von *sulfonierter Ricinusölsäure*, *Dipropyl-naphthalinsulfonsäure* u. *Triresol* u. setzt sie der *Mercurisierlauge* zu. (E. P. 297 383 vom 20/8. 1928, Auszug veröff. 14/11. 1928. Prior. 20/9. 1927.) FRANZ.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von türkischrotölähnlichen Produkten* durch Behandlung von Ölen oder Fetten mit P₂O₅ oder *Acetylphosphorsäure* oder einer Mischung von Essigsäureanhydrid oder CH₃·CO·Cl u. HPO₃, — 300 kg *Ricinusöl* werden unter Kühlung mit 150 kg P₂O₅ behandelt, das Prod. wird mit W. gewaschen u. mit Alkalilauge versetzt. Es ist in W. ll. — 300 kg des so gewonnenen Na-Salzes werden in 700 kg *Trichloräthylen* gel. u. geben dabei ein leicht emulgierbares Prod. — 300 kg *Ölsäure* werden unter Kühlung mit 300 kg *Acetylphosphorsäure* vermischt u. wie oben aufgearbeitet. Die Na-Salze der Orthophosphorsäureester sind in W. ll. u. dienen als *Netz-* u. *Emulgierungsmittel* in der Textil- u. Lederindustrie. (F. P. 642 392 vom 10/10. 1927, ausg. 28/8. 1928. D. Prior. 25/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik Pott & Co., Dresden, *Darstellung eines in Wasser leicht löslichen, stark schäumenden Kondensationsproduktes der α-Naphthalinsulfonsäure* von hohem Netzvermögen in saurer, alkal. oder neutraler Lsg. aus *Naphthalin* durch Einw. eines Sulfonierungsmittels u. *Butylen* in Ggw. eines Kondensationsmittels. — 128 Teile *Naphthalin* werden bei 50° mit konz. H₂SO₄ sulfoniert u. in die Rk.-Masse 200 Teile H₂SO₄ gegeben u. 112 Teile *Butylengas* bei 50—100° eingeleitet. Die M. trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere das Kondensationsprod. enthält. Durch Behandlung mit Kalk u. Na₂CO₃ wird das Na-Salz der Sulfonsäure gewonnen, das als *Netzmittel* in der Textil-, Papier- u. Lederindustrie verwendet wird. (Schwz. P. 127 252 vom 27/12. 1926, ausg. 16/8. 1928. D. Prior. 31/12. 1925.) M. F. MÜLLER.

General Laundry Machinery Corp., Philadelphia, Pennsylvania, übert. von: **Tandy A. Bryson** und **John Mac Keon**, Troy, New York, *Färben, Imprägnieren, Carbonisieren, Waschen, Abziehen, Bleichen usw. von Faserstoffen.* Man bringt das zu färbende Gewebe, Garn usw. in den durchlöchernten Korb einer Schleuder, füllt den Behälter mit W. u. läßt den Korb langsam drehen, nach dem Netzen läßt man das W. ab u. läßt die Farbflotte zulaufen, die erforderliche Temp. wird durch Einleiten von Dampf erzielt. Nach Beendigung des Färbens läßt man die Flotte ab u. wäscht das Färbegut unter erhöhter Umdrehungsgeschwindigkeit der Schleuder. (A. P. 1 687 122 vom 18/1. 1924, ausg. 9/10. 1928.) FRANZ.

Société pour la Fabrication de la Soie Rhodiaseta, Paris, *Färben und Bleichen von Celluloseestern oder -äthern.* Gefärbte Gewebe aus Celluloseacetat werden durch

Bedrucken mit adsorbierend wirkenden Stoffen, wie Tierkohle, ganz oder teilweise geätzt, den Druckpasten kann man noch Quellungsmittel für die Celluloseester zusetzen. Ein mit Duranolrot G gefärbtes Celluloseacetat wird mit einer Paste aus Tragant u. Tierkohle bedruckt, gedämpft, gewaschen u. getrocknet; man erhält rein weiße Ätzeffekte. Ein Satin mit dem Schuß aus Celluloseacetatseide wird mit Duranolviolett 2 R gefärbt u. dann auf der Satinseite mit einer Paste aus Dimethylanilin, Tierkohle, Gelose u. Glycerin bedruckt, gedämpft u. gewaschen, man erhält reinweiße Effekte. Ein Gewebe aus Celluloseacetatseidenkette u. Naturseidenschuß wird mit Acetochinon Blau u. Gelb u. Malachitgrün grün gefärbt, mit einer Paste aus Tierkohle, Senegalgummi, Glycerin, Rhadamin S u. Resorcinnatrium bedruckt, getrocknet, gedämpft u. gespült, man erhält ein rotes Muster auf grünem Grund. (E. P. 297 186 vom 26/7. 1927, ausg. 11/10. 1928.)

FRANZ.

Federal Phosphorus Co., Birmingham, übert. von: Neil Neville, Birmingham, Alabama, V. St. A., *Chromieren von Wolle*. Man chromiert die Wolle mit Na₂Cr₂O₇ unter Zusatz von saurem Na-Pyrophosphat, die so gebeizte Wolle liefert mit Chrombeizenfarbstoffen lebhaftere Färbungen, als die in der üblichen Weise chromierte Wolle. (A. P. 1 675 459 vom 29/10. 1924, ausg. 3/7. 1928.)

FRANZ.

J. & J. M. Worrall Ltd., H. Livsey und G. E. Holden, Manchester, *Verzieren von Florgewebe (Samt)*. Man bringt Lsgg. von Cellulose, wie Viscose, Kupferoxydammoniakcellulose, nach Muster auf das Gewebe auf u. fällt die Cellulose durch Behandeln mit verd. Säuren. Das Gewebe kann nach dem Aufbringen der Cellulose, u. vor dem Regenerieren erwärmt oder gedämpft werden. (E. P. 297 607 vom 17/12. 1927, ausg. 18/10. 1928.)

FRANZ.

New Jersey Zinc Co. New York, übert. von: Frank G. Breyer, Palmerton, und Clayton W. Farber, Bowmanstown, V. St. A., *Lithopon*. Die Zinksalzlsgg. werden bei etwa 50—60° mit überschüssiger, verhältnismäßig viel Ba(OH)₂ enthaltender wss. Lsg. von BaS gefällt u. nur soweit gewaschen, daß der Rückstand eine kleine Menge Ba(OH)₂ neben sehr wenig Säureion enthält. Gegebenenfalls wird etwas Ba(OH)₂ zugesetzt. Dann wird in üblicher Weise getrocknet, geglüht u. abgeschreckt. (A. P. 1 690 099 vom 29/12. 1926, ausg. 6/11. 1928.)

KÜHLING.

E. Hayward, Welwyn, England, *Mennige*. Gepulvertes Pb, PbO u. dgl. werden durch schleusenartige Vorr. einem Ofen zugeführt, welcher mittels einer Fl., z. B. geschmolzenem Pb, die ihrerseits durch Brenner erhitzt wird, auf Temp. von 450—500° gehalten wird u. in welcher dem mittels Förderschnecke bewegten Gut Profluß von 20—30 Atm. Druck entgegengeleitet wird. Das entstandene Mn₂O₄ verläßt den Ofen durch eine zweite schleusenartige Vorr. (E. P. 295 975 vom 22/2. 1927, ausg. 20/9. 1928.)

KÜHLING.

Grasselli Dyestuff Corporation, New York, V. St. A., übert. von: Karl Heusner und Max Simon, Leverkusen, b. Köln a. Rh., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazoverbb. mit β-Naphthylsulfaminsäure, beim Kochen mit verd. Mineralsäuren wird die Sulfogruppe abgespalten. Der Farbstoff aus diazotierter Sulfaminsäure u. β-Naphthylsulfaminsäure färbt Wolle aus saurem Bade orange. (A. P. 1 690 783 vom 7/6. 1927, ausg. 6/11. 1928. D. Prior. 6/4. 1925.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazoverbb. von Arylaminen, die im arom. Kern eine CN-Gruppe u. gegebenenfalls noch andere Substituenten enthält, mit Kupplungskomponenten. Man behandelt die mit dem 4-Chlor-2-anisidid der 2,3-Oxynaphthoesäure getränkte Baumwolle mit diazotiertem 5-Cyan-2-toluidin, man erhält licht- u. bäuchechte lebhaft rote Färbungen. Die mit dem o-Tolidid der Acetessigsäure behandelte Faser liefert mit der gleichen Diazoverb. entwickelt rotstichgelbe Färbungen. Das mit dem 1-Naphthylamid der 2,3-Oxynaphthoesäure getränkte Baumwollgewebe gibt mit diazotiertem 1-Amino-3-cyan-6-methylbenzol blauschichtigrote Färbungen. Der Monoazofarbstoff aus diazotierter 4-Cyan-2-amino-1-benzoesäure u. 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure färbt Wolle aus saurem Bade orange. (E. P. 645 588 vom 12/12. 1927, ausg. 27/10. 1928. D. Prior. 13/12. 1926.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt 2,3-Oxynaphthoesäurearylide in Substanz oder auf der Faser mit der Diazoverb. der Alkyl-, Aryl- oder Aralkylamide der 3-Aminobenzoesäure, die in 4-Stellung eine Alkoxy-, Aryloxy- oder Aralkoxygruppe u. in der 6-Stellung eine Alkoxy-, Aryloxy- oder Aralkoxygruppe oder ein Halogen enthält. Man erhält rote Färbungen. Man trinkt Baumwollgarn mit einer alkal. Lsg. des 5-Chlor-2-toluidids

der 2,3-Oxynaphthoesäure u. entwickelt mit einer Lsg. des diazotierten Anilids der 3-Amino-4,6-diäthoxybenzoesäure, man erhält blaustichigrote Färbungen; bei Verwendung des 2-Naphthylamids oder des o-Toluidids der 2,3-Oxynaphthoesäure entstehen rote Färbungen. Das mit dem 1-Naphthylamid der 2,3-Oxynaphthoesäure getränkte Garn liefert mit dem diazotiertem Anilid der 3-Amino-4-methoxy-6-chlorbenzoesäure rote Färbungen, ähnliche Färbungen erhält man aus dem 5-Chlor-2-toluidid der 2,3-Oxynaphthoesäure u. dem diazotiertem 3'-Chloranilid der 3-Amino-4,6-diäthoxybenzoesäure. (E. P. 297 362 vom 19/9. 1928, Auszug veröff. 14/11. 1928. Prior. 19/9. 1927. Zus. zu E. P. 210081; C. 1924. I. 2307.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen. Man vereinigt diazotiertes 4-Aminoacetophenon oder 4-Aminobenzophenon mit Acetessigsäurearylidien, die Farbstoffe liefern grünlichgelbe Farblacke. Man vereinigt Acetessiganilid mit diazotiertem 4-Aminoacetophenon, Acetessig-o-chloranilid mit diazotiertem 4-Amino-3-nitroacetophenon, Acetessigsäureanilid mit diazotiertem 4-Aminobenzophenon. (F. P. 645 066 vom 2/12. 1927, ausg. 19/10. 1928. D. Prior. 3/12. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, insbesondere auf Celluloseacetatseide. Man bedruckt das Gewebe mit einer Druckpaste aus der Lsg. eines Amine u. der Kupplungskomponente in einem organ. Lösungsm. u. entwickelt den Farbstoff in einem sauren Bade mit Nitrit. Man bedruckt Celluloseacetatseide mit einer Lsg. von 2-Naphthylamin u. Resorcin in Thioglykol, NaNO₂ u. Verdickungsmittel u. entwickelt mit einem Säurebad, man erhält lebhafte orange Färbungen. Man bedruckt Celluloseacetatseide mit der Lsg. von 1-Methoxy-2-chlor-4-aminobenzol u. 2,3-Oxynaphthoesäure in Cyclohexyldiäthanolamin, NaNO₂ u. Verdickungsmittel u. entwickelt mit einem Säurebade; man erhält lebhafte blaustichigrote Färbungen. Beim Bedrucken von Acetatseide mit einer Paste aus einer Lsg. von Dianisidin u. 2,3-Oxynaphthoesäure in Cyclohexyldiäthanolamin u. einem Verdickungsmittel erhält man nach dem Trocknen, Dämpfen u. Entwickeln mit einer sauren Nitritlsg. tiefe blauschwarze Färbungen. (E. P. 297 374 vom 20/6. 1927, ausg. 18/10. 1928.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von wasserlöslichen Metallverbindungen von Azofarbstoffen. Die durch Nitrosieren der Metallverb. des o-Oxyazofarbstoffes aus diazotierter 1,2-Aminonaphthol-4-sulfonsäure u. 1-Naphthol erhältliche Nitroverb. wird mit Reduktionsmitteln behandelt. Man behandelt den Azofarbstoff aus diazotierter 1,2-Aminonaphthol-4-sulfonsäure u. 1-Naphthol mit Alkalichromit, nitrosiert u. erwärmt die Lsg. verd. NaOH mit Na₂S, nach dem Neutralisieren mit Essigsäure salzt man aus. Der Farbstoff färbt Wolle u. Seide stahlblau. (E. P. 297 478 vom 22/9. 1928, Auszug veröff. 14/11. 1928. Prior. 23/9. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Fellmer, Leverkusen b. Köln a. Rh.), Darstellung entwickelbarer Trisazofarbstoffe. (D. R. P. 469 288 Kl. 22 a vom 15/10. 1925, ausg. 8/12. 1928. — C. 1927. I. 1226 [E. P. 259 970].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Man behandelt die durch Kondensation von Anthron mit Glyoxal, seinen Homologen, Bisulfitverb. oder anderen Dialdehyde abspaltenden Verb. erhältlichen Kondensationsprod. mit alkal. Kondensationsmitteln, wie NaOH in A., Na-Äthylat. Man erhält rot bis violett färbende Küpenfarbstoffe. Das Kondensationsprod. aus Glyoxal u. Anthron gibt beim Erhitzen mit KOH u. A. einen Farbstoff, violette metallglänzende Nadeln aus Nitrobenzol, der Baumwolle bordeauxrot färbt. Das Kondensationsprod. aus 2-Phenylanthron u. Glyoxal liefert einen Baumwolle violett färbenden Farbstoff. Beim Erhitzen des Kondensationsprod. aus 2-Chloranthron u. Glyoxalsulfat, rote Nadeln, mit A. u. KOH entsteht ein Farbstoff, der nach dem Reinigen durch Extraktion mit Nitrobenzol ein violettes metallglänzendes Pulver bildet, das Baumwolle bordeauxrot färbt. Das Kondensationsprod. aus 1-Chloranthron u. Glyoxal liefert einen blaustichiger färbenden Farbstoff. (F. P. 644 782 vom 27/9. 1927, ausg. 13/10. 1928. D. Prior. 30/9. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Benzanthracinonperdicarbonsäure, ihren Derivaten oder Substitutionsprodukten. Man behandelt die entsprechenden Naphthalbenzoyl-o-carbonsäuren mit sauren Kondensationsmitteln. Man erwärmt das Anhydrid der Naphthal-4-benzoyl-o-carbonsäure, F. 232° (GRÄBE,

LIEBIGS Ann. 327. 101) mit H₂SO₄, gießt in W. u. wäscht die erhaltene 1,2-Benzanthrachinonperidicarbonsäure, die durch Behandeln mit viel Nitrobenzol oder o-Dichlorbenzol in das Anhydrid übergeht, goldgelbe Nadeln, F. über 300°, die Säure erhält man aus der alkal. Lsg. durch Füllen mit Säuren, die Säure gibt eine rote Küpe. Durch Kondensation von Acenaphthen in CS₂ mit 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid durch AlCl₃ erhält man *Acenaphthoyl-5,3',6'-dichlorphenyl-o-carbonsäure*, weiße Nadeln aus Chlorbenzol, F. 239° (unkorr.), durch Oxydation mit Na₂Cr₂O₇ erhält man *Naphthalsäureanhydrid-4-benzoyl-3,6-dichlor-o-benzoessäure*, weiße Nadeln aus Eg., F. 274° (unkorr.); durch Erhitzen mit H₂SO₄ erhält man hieraus das Anhydrid der 1,2-Benzanthrachinon-5,8-dichlorperidicarbonsäure, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol. — 1,8-Naphthalimid-4-benzoyl-o-carbonsäure, erhältlich aus 1,8-Naphthalsäureanhydrid-4-benzoyl-o-carbonsäure durch Erwärmen mit NH₃, liefert beim Erwärmen mit H₂SO₄ das *Imid der 5,6-Benzanthrachinonperidicarbonsäure*, Krystalle aus organ. Lösungsm., 300°. Die 1,8-Naphthal-(N-methyl)-imid-4-benzoyl-o-carbonsäure liefert beim Erhitzen mit H₂SO₄ das *N-Methylimid der 5,6-Benzanthrachinonperidicarbonsäure*, F. 280°. Verwendet man an Stelle der 1,8-Naphthal-(N-alkyl)-imid-4-benzoyl-o-carbonsäuren die entsprechenden (N-Aryl)-imidverb., so erhält man die N-Arylimide der 5,6-Benzanthrachinonperidicarbonsäuren. — Beim Erhitzen von 1,8-Naphthoylenbenzimidazol-4-benzoyl-o-carbonsäure, erhältlich aus 1,8-Naphthalanhydrid-4-benzoyl-o-carbonsäure u. o-Phenylendiamin, mit H₂SO₄ erhält man das Imidazol des Anthrachinons, das als *Küpenfarbstoff* verwendet werden kann. (F. P. 642 662 vom 21/10. 1927, ausg. 1/9. 1928. D. Prior. 23/10. 1926.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen.* (Vgl. E. P. 289 980; C. 1928. II. 1269.) Man behandelt das aus dem Nitrobenzanthron des F. P. 6435, Zus. zu F. P. 349 531, durch Red. erhältliche *Aminobenzanthron* mit alkalischen Kondensationsmitteln u. läßt auf die erhaltenen Farbstoffe in Substanz oder auf der Faser Oxydationsmittel einwirken. Man erhitzt das Aminobenzanthron mit KOH u. A. auf 180°, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe grün; erhitzt man das Aminobenzanthron mit KOH auf 250°, so erhält man einen Baumwolle grau färbenden Küpenfarbstoff. Läßt man zu der Suspension des grünen Farbstoffs in W. CrO₃-Lsg. zulaufen, erhitzt mehrere Stdn. u. kocht dann mit Hypochloritlg., so erhält man einen Baumwolle braun färbenden Küpenfarbstoff. Die mit dem grünen Farbstoff gefärbte Baumwolle wird nach dem Behandeln mit Chlorkalk braun. Man erhitzt das Nitrobenzanthron mit KOH u. A. auf 120°, destilliert den A. bei 140° ab, der Farbstoff, der gegebenenfalls noch mit Hypochlorit behandelt werden kann, färbt Baumwolle braun. Das durch Bromieren des Acetylaminobenzanthrons in Eg. u. darauffolgende Verseifung erhältliche *Amino-Bz.1-brombenzanthron* liefert beim Erhitzen mit KOH u. A. einen Baumwolle blaugrün färbenden Küpenfarbstoff, die Färbungen gehen durch Chlorieren in Braun über. *Acetylaminobenzanthron-Bz.1-thiocresyläther*, erhältlich durch Kondensation von *Acetylmino-Bz.1-brombenzanthron* mit p-Thiokresol liefert beim Erhitzen mit KOH u. A. den gleichen Farbstoff. Ebenso der *Amino-Bz.1-benzanthronmercaptanmethyläther*, erhältlich durch Methylieren des *Amino-Bz.1-benzanthronmercaptannatriums*. *Diacylamino-Bz.1, Bz.1'-dibenzanthronylsulfid*, erhältlich durch Kondensation des *Acetylmino-Bz.1-benzanthronmercaptannatriums* mit *Acetylmino-Bz.1-brombenzanthron*, gibt beim Erhitzen mit KOH u. A. einen Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe blautichig grün färbt, durch Chloren geht die Färbung in grau bis schwarz über. (F. P. 642 351 vom 13/9. 1927, ausg. 28/8. 1928. D. Prior. 22/9., 5/10. 1926, 30/3. u. 10/5. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Zahn, Paul Ochwat**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Hans Josef Emmer**, Mannheim), *Darstellung von blauen Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man Isodibenzanthron in anhydridhaltiger H₂SO₄ bei niedriger Temp. oxydiert u. die erhaltenen Oxydationsprodd. alkyliert. Das durch Verschmelzen von *Bz.-1,1'-Dibenzanthronylsulfid* mit Kali erhaltene Isodibenzanthron wird in 10%ig. Oleum bei 0—5° unter Zusatz von Borsäure gelöst u. mit MnO₂ bei nicht über 5° oxydiert, auf Eis gegossen u. mit NaHSO₃ gekocht. Das gewaschene u. getrocknete Prod. wird in Nitrobenzol mit Soda u. p-Toluolsulfosäuremethylester alkyliert, der erhaltene Farbstoff, schwarzes Krystallpulver, färbt Baumwolle blau. (D. R. P. 468 957 Kl. 22 b vom 25/8. 1925, ausg. 27/11. 1928.) FRANZ.

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Azinfarbstoffe*. Phenonaphthosafraninmonosulfosäuren werden sulfoniert. Die erhaltenen sauren Wollfarbstoffe liefern alkalische blaue Färbungen. Die Phenonaphthosafranin-16-sulfosäure, erhältlich

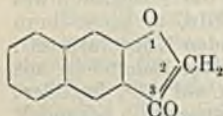
durch Einw. von 6-Sulfo-3-äthylbenzylisorosindulin auf das Na-Salz der 1-Methyl-2-äthylamino-5-amino-4-sulfonsäure, wird mit rauchender H₂SO₄ sulfoniert. Das 6-Sulfo-3-äthylbenzylisorosindulin entsteht durch Einw. von 2-Phenylnaphthylamin mit 4-Nitroso-1-äthylbenzylanilin, Sulfonieren mit Alkalisulfit u. Oxydieren. (E. P. 297 441 vom 21/9. 1928, Auszug veröff. 14/11. 1928. Prior. 21/9. 1927. Zus. zu E. P. 265 986; C. 1927. II. 338.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen aus Pyrazolanthronen und anderen cyclischen Derivaten des Mesoanthrons.* (Vgl. D. R. P. 457 182; C. 1928. I. 2011.) Man erhitzt 2 Halogenpyrazolanthrone oder andere cycl. Deriv. des Mesoanthrons, die sich von 1-Aminoanthrachinonen, die in 2-Stellung durch Halogen substituiert sind, ableiten, mit Metallen oder gleich wirkenden Stoffen u. behandelt die erhaltenen Prodd. mit verseifend wirkenden Mitteln. Man vermischt 2-Bromanthrapyrimidonmethyläther, F. 285—290°, erhältlich durch Methylieren von 2-Bromanthrapyrimidon, mit Cu-Pulver, Naphthalin u. erhitzt unter Luftausschluß auf 250°, der Farbstoff, gelbe Nadeln aus Trichlorbenzol, färbt Baumwolle aus der Küpe chlor- u. sodakochecht gelb. Eine Mischung aus 2-Jodmethylanthrapyrimidin, F. etwa 210—215°, erhältlich aus 2-Diazomethylanthrapyrimidin mit KJ, mit Cu u. Naphthalin wird auf 200—205° erhitzt, der Farbstoff, grüngelbe Nadeln aus Trichlorbenzol, färbt Baumwolle citronengelb. 2-Jodcoeramidonin, F. etwa 203—205°, erhältlich durch Behandeln von 1-Anilino-2-jodanthrachinon mit H₂SO₄, liefert beim Erhitzen mit Cu u. Naphthalin einen Farbstoff, der Baumwolle braunrot färbt. Den gleichen Farbstoff erhält man aus 2-Bromcoeramidonin, F. etwa 210°. Der 2-Bromanthrapyrimidonmethyläther, F. 255—260°, darstellbar durch Methylieren von 2-Bromanthrapyridon, liefert beim Erhitzen mit Cu u. Naphthalin einen Baumwolle aus der Küpe gelb färbenden Farbstoff. (F. P. 638 022 vom 20/7. 1927, ausg. 14/5. 1928. D. Priorr. 17/8. 1926 u. 29/3. 1927.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Schirmacher** und **Hans Neumann**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man ein Benzocumaranon der allgemeinen Formel (I.) mit 2-Deriv. eines Isatins, 2,3-Diketodihydroothionaphthens, Cumaranon, Penthionphens oder mit einem o-Diketon kondensiert, oder ein 2-Deriv. eines Benzocumaranon mit einem Indoxyl, Oxythionaphthen, Cumaranon, Penthionphens oder einer anderen Methylenverb., die in der Methylengruppe bewegliche H-Atome hat, umsetzt. — Benzocumaranon, erhalten durch Destillieren



des nach D. R. P. 105 200 darstellbaren Benzocumaranoncarbonsäureesters, F. 126°, bei Anwesenheit von H₂SO₄ mit Wasserdampf, Blättchen aus A. oder Pae., F. 148°, ll. in organ. Fl., gibt bei der Kondensation mit Isatinanilid in Acetanhydrid, Pyridin oder Nitrobenzol einen Farbstoff, kupferrot glänzende Krystalle, F. über 350°, wl. in organ. Fl., der Baumwolle aus der Küpe rotviolett färbt. Das Benzocumaranon liefert mit Nitrosodimethylanilin ein Anil, dunkel olivgrüne Krystalle aus Bzl., F. 186°. Man erhitzt 5,6-Benzocumarandion-2-p-dimethylaminoanil u. 6-Äthoxythioindoxyl in Eg., es entsteht ein Baumwolle orangerot färbender Küpenfarbstoff. (D. R. P. 469 178 Kl. 22e vom 22/10. 1926, ausg. 4/12. 1928.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung eines indigoiden Farbstoffs und dessen Zwischenprodukten.* (D. R. P. 469 248 Kl. 22e vom 3/6. 1925, ausg. 7/12. 1928. Schwz. Prior. 21/6. 1924. Zus. zu D. R. P. 425 352; C. 1926. I. 2850. — C. 1926. I. 1051 [E. P. 235 877].)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von indigoiden Farbstoffen*, dad. gek., daß man die Halogensubstitutionsprodd. des 2,1-Naphthooxythionphens mit den 2-Anilen bzw. 2-Halogeniden cycl. o-Diketone kondensiert u. die erhaltenen Prodd. gegebenenfalls halogeniert. — Der Farbstoff aus 5-Brom-2,1-naphthooxythionphen u. dem p-Dimethylaminoanil des 5-Chlor-7-methylthionaphthenchinons färbt Baumwolle aus der Küpe bordeaux, der aus 7-Chlor-2,1-naphthooxythionphen u. Dibromisatinchlorid violettrot, der bromierte Farbstoff aus 5-Brom-2,1-naphthooxythionphen u. α-Isatinanilid grau. (D. R. P. 469 249 Kl. 22e vom 23/5. 1923, ausg. 7/12. 1928. Schwz. Prior. 23/1. u. 5/2. 1923.)

FRANZ.

Eduard Schwarz, Chicago, *Farbenbindemittel*, bestehend aus Casein, Leim, Mehl, Leinöl, chinesis. Holzöl, Borax, NH₃, Thymol, Bzl. u. Co-Fixativ. (A. P. 1 692 389 vom 4/8. 1926, ausg. 20/11. 1928.)

KAUSCH.

Western Electric Co., New York, übert. von: **Carroll Albert Crawford**, Berwyn, *Wasserfestes Kleb- und Anstrichmittel*. Man schmilzt zusammen Cumaronharz, Carnaubawachs u. Leinöl. (A. P. 1 691 543 vom 12/9. 1922, ausg. 13/11. 1928.) THIEL.

S. Fowler, Bradford und **E. Edser**, London, *Bituminöse Anstrichmittel*, enthaltend Bitumen u. neutrales seifenfreies Wollfett, gel. in einem Lösungsm. (Spiritus), mit oder ohne Pigmentfarbstoff (Fe₂O₃). (E. P. 298 256 vom 8/6. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KA.

Samuel Hynes, Lismore, Neu Südwaies, *Mittel zum Entfernen von Anstrichen u. dgl.* Man mischt calcinierte Soda (die überschüssige CO₂ enthält), gebrannten Kalk, W. u. Casein. (Aust. P. 10 894/27 vom 14/12. 1927, ausg. 25/9. 1928.) KAUSCH.

Winfield Gemain Scott, *Formulas and processes for manufacturing paints, oils and varnishes; a laboratory manual*. Chicago: Trade Review Co. 1928. (223 S.) 4^o. pap. S 4.50.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Ewald Pyhälä, *Neues zur Härtung und Esterifizierung von Kolophonium*. Herst. der Ca- u. Mn-Glycerate, um Tri- u. Monoglyceride zu gewinnen. Herst. der Ca-Verbb. der Phenole, um entsprechende Ester zu gewinnen. (Farben-Ztg. 34. 616—17. 8/12. 1928. Helsinki.) KÖNIG.

Fr. Kolke, *Die Herstellung farbloser Lacke auf Nitrocellulosebasis*. Die Bestandteile eines farblosen Nitrolacks sind im allgemeinen Nitrocellulose, Natur- u. Kunstharze, Lösungs-, Verdünnungs- u. Weichmachungsmittel. Beschreibung der Arbeitsverf., von denen dasjenige die meiste Beachtung verdient, das den Lösungsmm. die größte Angiffsfläche bietet. Die Einhaltung eines bestimmten Arbeitsganges ist ratsam; Harze u. Weichmachungsmittel sollen zuerst gelöst werden. Bei verschiedenen Wolletypen ist die hochviscosl. vor der niedrigviscosl. zu lösen. (Farben-Ztg. 34. 561—63. 1/12. 1928. Berlin-Neukölln.) KÖNIG.

Walter Obst, *Novolake*. *Novolake* sind neuere lackähnliche Überzugs- oder Imprägnierungsmittel aus Kunstharzen, wie Bakelite, Albertole usw. Auch polymerisiertes Leinöl (Faktorfirnis) zählt zu den Novolaken. Vf. tritt für die Schreibweise „Novolacke“ bei deutschen Erzeugnissen ein. (Kunststoffe 18. 253—54. Nov. 1928. Altona-Bahrenfeld.) KÖNIG.

E. O. Rasser, *Futschaulackware*. Die Ausführung der chines. Lackarbeiten erfolgt nach den Grundzügen: Vorbereitung des Holzes, Grundierung, Lackierungen, Trocknung der Lackanstriche, Arbeit des Zeichners u. Malers. Trotz aller Bemühungen ist es noch nicht gelungen, die Effekte chines. Lackarbeiten in gleicher Schönheit in Europa hervorzubringen. (Kunststoffe 18. 250—51. Nov. 1928.) KÖNIG.

—, *Sicherheitsmaßnahmen bei der Herstellung und Verarbeitung von Nitrocelluloselacken*. Bei der Herst. von Nitrocelluloselacken muß das Entstehen von Lösungsm.-Dämpfen verhindert bzw. auf ein Minimum reduziert werden. Diese Dämpfe sind schwer u. sinken zu Boden. Die toxolog. Wrkg. der Dämpfe ist durch genügende Luftzirkulation hintanzuhalten, in Spritzräumen ist ein Ventilator erforderlich. Von spontaner Entzündung trockenen Spritzstaubes soll in Deutschland noch nichts bekannt geworden sein. Die üblichen Sicherheitsmaßnahmen bei leicht entzündlichen Fl. u. Dämpfen sind zu beobachten. (Farben-Ztg. 34. 615—16. 8/12. 1928.) KÖNIG.

Kunsthartzfabrik Dr. F. Pollak Ges., Wien, *Herstellung von Kunstharzen aus Harnstoff, Thioharnstoff oder deren Derivv. u. Aldehyden*, insbesondere *Formaldehyd*. Die Gelatinierung des Kondensationsprod. wird durch Zusatz von Säuren oder sauren Salzen gefördert u. das W. wird aus dem Gel bei niedriger Temp. im Vakuum entfernt. Das Prod. wird dann durch Versprühen in einem w. Luftstrom als Pulver gewonnen, das zur Entfernung des Formaldehyds mit NH₃ gewaschen wird, u. dem außerdem NH₄-Salze, z. B. (NH₄)₂SO₄, zur Bindung des freien Formaldehyds zugesetzt werden. Das Pulver liefert durch Verpressen klare Prodd. (E. P. 291 366 vom 20/7. 1927, Auszug veröff. 25/7. 1928. Prior. 31/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Gefärbter Lack und Verfahren zu dessen Herstellung*. Der Lack enthält einen Farbstoff, welcher der Formel R₁-N=N-R₂ entspricht, worin R₁ den arom. Kern einer negativ substituierten, unsulfierten Diazoverb., u. R₂ ein beliebiges, in der 4. Stellung zur Aminogruppe

kuppelndes, arom. Amin bedeutet. Gelbe Lacke erhält man mit Prodd., wie 2,5-Dichlor-4-aminoazobenzol bzw. 2,5-Dichlor-4-amino-3-methylazobenzol, orangefarbt mit 3-Nitro-4-aminoazobenzol, scharlachrot mit 4-Nitro-4-amino-2-acetylaminazobenzol, blaurot mit 4-Nitro-2-methoxy-4-dialkylaminoazobenzol usw. (Laminoz. P. 127 534 vom 10/2. 1927, ausg. 1/9. 1928.) THIEL.

Paul Braun, Berlin-Schöneberg, Herstellung eines Lackes aus unreinen Harzen, dad. gek., daß der Aufslg. des geschmolzenen Harzes in einem KW-stoff, wie z. B. Langajol, nach Abkühlung auf etwa 25° ein sauerstoffentwickelndes Präparat, wie beispielsweise Permanganat mit Salzsäure, zugleich mit einem Verteilungsmittel, wie SiO₂, beigelegt wird, worauf nach Klärung u. Absetzen der Schmutzstoffe in an sich bekannter Weise Weichmachungsmittel, wie etwa Ricinusöl, zugegeben werden. (D. R. P. 468 314 Kl. 22h vom 18/7. 1925.) THIEL.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, Herstellung eines trocknenden Lackes (vgl. F. P. 622 474; C. 1927. II. 1757) aus Tetrahydronaphthalin unter Einw. elektr. Entladungen, event. unter Zusatz von Stoffen, die bei dieser Behandlung leicht schäumen. Das Tetrahydronaphthalin wird in gasförmigem Zustande, event. als Naßdampf, mit elektr. Entladungen behandelt u. nachher durch Dest. von noch beigemischem Ausgangsprod. befreit. Es wird eine Ausführungsapparatur beschrieben. (Schwz. P. 125 970 vom 25/9. 1926, ausg. 16/5. 1928. D. Priorr. 5/10. u. 9/10. 1925.) M. F. MÜ.

Gebr. Borchers Akt.-Ges., Goslar, Herstellung von Trockenstoffen für Firnisse, Lacke und Farben, dad. gek., daß man nach den zur Herst. von Trockenstoffen üblichen Methoden Co u. Bi nebeneinander, zweckmäßig unter Bemessung des Verhältnisses von Co zu Bi auf 3:1 bis 4:1 auf trocknende Öle oder Harze einwirken läßt. Beispiel: 25 kg w. helles Harz werden bei 130° mit 2,5 kg Bi-Acetat, welches mit der gleichen Menge oder mit 5 kg Harz abgerieben ist, versetzt. Man gibt dann 5 kg Co-Acetat hinzu. (D. R. P. 466 046 Kl. 22h vom 26/5. 1927.) THIEL.

Chadeloid Chemical Co., West Virginia, übert. von: Boris N. Lougovoy, Montclair, N. J., Anstrich- und Lackentfernungsmittel, bestehend aus A., Aceton u. Na-Benzozat, das sich zum Teil in gefällter Form darin vorfindet. (A. P. 1 691 771 vom 25/2. 1926, ausg. 13/11. 1928.) KAUSCH.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

E. J. Cameron und C. C. Williams, Die thermophile Flora des Zuckers und die Raffination. Von den drei wichtigsten Gruppen von thermophilen sporenbildenden Bakterien, die im Zucker vorkommen, wurden die Sporen des nur säuernden Bakteriums ziemlich in allen untersuchten Rohruckerpflanzen gefunden; die anaerobe säure- u. gasbildende, u. die anaerobe, H₂S-bildende Art war seltener. Alle drei Arten waren in Zuckerrüben selten, am häufigsten noch die zweite Art. — Während der Raffination wurden bakteriolog. Unters. angestellt. Die größte Sporenzahl enthielt der Sirup beim Krystallisationsprozeß. (Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 76. 28—37. 1/11. 1928. Washington, National Canners Association Research Lab.) ENGEL.

Berthold Block, Gedanken zur stetigen Filtration. Betrachtung an Hand von Abbildungen verschiedener App. u. Vorrichtungen bei Gelegenheit eines Vortrages. (Ztrbl. Zuckerind. 36. 1164—66. 1188—90. Okt. 1928. Chalottenburg.) RÜHLE.

H. C. Gore, Eine neue lösliche Stärke und eine verbesserte polarimetrische Lintnermethode. (Vgl. C. 1924. II. 2357.) Herst. der l. Stärke. 1 Teil Kartoffelstärke wird bei Zimmertemp. mit 1,5 Teilen ca. 13°/ig. HCl (1 Vol. konz. HCl + 2 Voll. W.) gemischt u. 6 Tage stehen gelassen. Die Stärke mit dest. W. waschen, in W. suspendieren, die letzten Säurespuren mit NH₃ neutralisieren, mehrmals durch Dekantieren waschen, durch ein feines Sieb passieren, auf einem Büchnertrichter Cl⁻-frei waschen; in einem Strom warmer Luft trocknen. Ausbeute ca. 75%. Durch Zusatz der mit etwas W. angerührten Stärke zu h. W., zum Sieden erhitzen, Abkühlen u. Auffüllen eine 6°/ig. Lsg. herstellen; über Nacht stehen lassen u. filtrieren. Bei der so erhaltenen klaren, beständigen, ca. 5°/ig. Stärkelslg. war der Polarisationsfall, bei dem das KJELDAHLSche Gesetz galt, mindestens 11,3° V. — Best. der diast. Wrkg. einer Malzinfusion: Die p_H der Stärkelslg. mit WALPOLESchem Acetatpuffer auf 4,8 bringen; die Malzinfusion wird so hergestellt, daß 1 cem 50 mg oder ein Vielfaches davon enthält. Zur Anfangspolarisation werden 50 cem der gepufferten Stärkelslg. mit 1 cem starkem NH₃ u. 5 cem Malzinfusion in dieser Reihenfolge gemischt, ev. filtriert u. polarisiert. 5 cem Malzinfusion werden bei 21° mit 50 cem der Stärkelslg. versetzt u. solange stehen ge-

lassen, daß die Polarisation (4 dm-Rohr) nicht mehr als 11,3° V. abnimmt; dann wird 1 cem starker NH₃ zugesetzt, ev. filtriert u. polarisiert. Beide Lsgg. sollen bei der gleichen Temp. polarisiert werden. Die diastat. Wrkg. ergibt sich nach der Formel: L (Lintnergrade) = $100 D/(t l c)$ (D = beobachteter Polarisationsabfall bei 250 mg-Probe, t = Zeit in Std., l = Rohrlänge in dm, c = experimentelle Konstante = 4,6). — Die Stärkelsg. mit 4,706 g/100 cem hatte bei 20° im 4 dm-Rohr eine Polarisation von 105,3° V., 25 cem reduzierten nach der Methode von MUNSON u. WALKER 66,6 mg Cu₂O; danach war die spezif. Drehung 194 u. das Reduktionsvermögen ausgedrückt als % Dextrose 2,43. — Der Faktor c wurde mittels einer Malzinfusion bestimmt, deren diastat. Wrkg. nach der gravimetr. Lintnermethode gefunden worden war. (Ind. engin. Chem. 20. 865—66. Aug. 1928. New York, The FLEISCHMANN Labb.) KRÜGER.

B. J. Owen und **C. Stead**, Oxford, *Behandlung von Zuckerrüben*. Die frischen ganzen Rüben werden geschnitzelt u. die Schnitzel in einem Luftstrom, dem CO₂ oder SO₂ zugesetzt wird, bei 30—35° unter Ausschluß von Licht getrocknet u. dann durch Bürsten etc. gereinigt. Dabei findet kein Erhärten der Oberfläche der Schnitzel statt, so daß der Zucker später leicht extrahiert werden kann. (E. P. 295 619 vom 13/4. 1927, ausg. 13/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

R. G. W. Farnell, London, *Extraktion von getrockneten Rübenschnitzeln* bei 100° oder darunter u. bei gewöhnlichem Druck. Während die M. erhitzt wird, wird der dabei entstandene Druck plötzlich abgelassen, um die Diffusion der Fl. in die Rübenschnitzel zu erleichtern. (E. P. 294 520 vom 23/2. 1927, ausg. 23/8. 1928.) M. F. MÜ.

Gerhard Elias van Nes, Java, *Reinigung von Zuckerlösungen* durch Zusatz von Kalk, Übersättigen mit CO₂, Erwärmen nicht über 60°, weiteren Zusatz von Kalk bis über 300 mg Kalk im Liter. Die klare Zuckerlsg. wird abdekantiert u. die zurückbleibende unreine Bodenslg. wird mit CO₂ behandelt u. auf 80° erhitzt, filtriert u. mit der klaren Lsg. vereinigt. (E. P. 295 831 vom 18/8. 1927, ausg. 13/9. 1928. Holl. P. 18 906 vom 13/9. 1926, ausg. 15/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Sugar Beet and Crop Driers Ltd., England, *Entwässerung von organischen Flüssigkeiten, insbesondere von Zuckersaft* (vgl. C. 1928. II. 2586; Aust. P. 11 435/28) in Form einer dünnen Schicht unter besonderer Berücksichtigung der Temp. u. des Druckes bzw. der Geschwindigkeit der Trockenluft etc., wobei die zu entwässernde Fl. je nach dem Trockengrade verschieden u. Luft ausgesetzt wird, zum Zwecke, daß das zu entwässernde Prod. keinen zerstörenden Einfluß erleidet. (F. P. 643 987 vom 28/10. 1927, ausg. 29/9. 1928. E. Prior. 5/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

Bernard Henry Varnau und **Truman Benjamin Wayne**, V. St. A., *Gewinnung von Kristallzucker* aus Zuckersirup, der zunächst auf 80% eingedickt wird u. event. dann von den Kristallen vor dem raschen Abkühlen auf 32—37,5° befreit wird. Der abgekühlte Sirup wird langsam bei konstanter Temp. gerührt. Der auskristallisierende Zucker ist von hoher Reinheit, gleichmäßiger feiner Beschaffenheit u. wird in üblicher Weise von dem Sirup oder der Mutterlauge befreit. (F. P. 642 854 vom 11/10. 1927, ausg. 6/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

Corn Products Refining Co., New York, *Gewinnung von wasserhaltiger und wasserfreier Dextrose aus konvertierter Stärkelösung*. (D. R. P. 468 751 Kl. 89i vom 16/3. 1924, ausg. 24/11. 1928. — C. 1925. II. 695 [F. P. 586 932].) M. F. MÜLLER.

Charles R. Brown, Kansas City (Missouri), und **Hubert E. Nelson**, Keokuk (Iowa), *Entfernung unlöslicher Eisensalze aus Stärke u. dgl.* durch Behandlung mit einer stark verd. (0,05% ig.) HCl, wodurch insbesondere die unl. Fe-Phosphate l. werden, ohne daß gleichzeitig Hydrolyse der Stärke eintritt. (A. P. 1 690 360 vom 31/10. 1925, ausg. 6/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

M. M. Cory, San Diego, übert. von: **John Perl**, Los Angeles (Kalifornien), *Vorbehandlung von cellulosehaltigem Material vor der Verzuckerung* mit verd. Alkalilsg. u. verd. H₂SO₄ in 3—5% ig. Lsg. durch Verrühren bei gewöhnlicher Temp. (A. P. 1 687 785 vom 15/6. 1925, ausg. 16/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Aldo Castellani, *Über die symbiotische gasige Gärung, ihre Anwendung zur Differenzierung gewisser Mikrobenarten und zum Nachweis gewisser Kohlenhydrate*. Sie beruht auf der Erscheinung, daß zwei Organismen, die jedes für sich gewisse Kohlen-

hydrate nicht unter Gasentw. vergären, diese Kohlenhydrate vergären, wenn sie in Symbiose leben oder künstlich gemischt werden. (Dtsch. Essigind. 32. 340. 1928.) RÜ.

C. L. Gabriel, *Butanolgewinnung durch Gärung*. Bericht über die industrielle Entw. der Herst. von *Butylalkohol* u. *Aceton* auf dem Gärungswege u. die derzeitige Fabrikation aus Korn in Terre Haute u. Peoria. (Ind. engin. Chem. 20. 1063—67. Okt. 1928. Terre Haute, Ind., Commercial Solvents Corp.) BLOCH.

Hermann Ohler, *Die Haltbarkeit der Obstweine*. Die Herst. haltbarer, unverändert wohlsmekender Obstweine mit niedrigem Geh. an A. gelingt nur unter Verwendung von geeigneten Konservierungsmitteln, da Pasteurisieren nicht zum Ziele führt. Vf. empfiehlt die Anwendung von *Mikrobin* u. fordert dessen behördliche Zulassung. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1928. 181—82. 8/11.) GRIMME.

Erich Walter, *Grundsätzliches über alkoholfreie Getränke*. I. *Fruchtsäfte und Frucht-sirupe*. Darst. der zulässigen Herst. u. der Kennzeichnung alkoholfreier Getränke. (Kohlensäure u. Mineralwasser 1928. 181—82. 189—90. 1928. Berlin-Johannisthal.) RÜ.

J. Werder, *Zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein*. Vorl. Mitt. Nach in Gemeinschaft mit v. **Fellenberg** vorgenommenen Verss. läßt sich in Obstweinen *Sorbit* nach MEUNIER (1890) als Dibenzalsorbit nachweisen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 19. 394—95. 1928. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Ludwig Fischer, Darmstadt, *Gär- und Abfülltrichter* mit Watte- u. Glycerinfüllung u. mit einer SO₂-abgebenden Füllung. Zwischen dem Faßinneren u. der Wattle-füllung ist eine K-Metasulfidpatrone angeordnet. Es ist eine Ausführungsform des Trichters beschrieben. (D. R. P. 469 120 Kl. 6f vom 13/5. 1925, ausg. 3/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

Arne Boye, Stockholm, *Schaumdämpfer*, betätigt durch einen vom Schaum getragenen Schwimmer. An einem mit je einem Durchgang für das Gärfett u. für das Zerstäubungsmittel (Luft, Dampf) versehenen, von dem Schwimmer gesteuerten Regulierventil ist eine Zerstäubungsdüse angeschlossen, die das Gärfett in fein zerstäubtem Zustande gleichmäßig über die Gärfll. verteilt, wobei als Zerstäubungsmittel zweckmäßig eine kleine Menge der zum Belüften der Gärfll. bestimmten Preßluft benutzt wird. An Hand von Zeichnungen ist eine Ausführungsform ausführlich beschrieben. (D. R. P. 469 117 Kl. 6a vom 4/7. 1925, ausg. 4/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

H. Bücher, Berlin, *Gewinnung von Hefe durch Gärung* in schwach saurer Lsg., wobei die Säure in geringen Mengen von Zeit zu Zeit zugesetzt wird, ebenso auch die N₂- u. Phosphornährsubstanzen, insbesondere *Harnstoff*. Außerdem werden noch andere von der Hefe assimilierbare Substanzen, wie Jod-, Brom- oder Eisenverb., zugesetzt. Nach dem Abtrennen der Hefe wird die verbrauchte Würze mit frischen Nährstoffen u. Saathefe versetzt u. wieder verwendet. (E. P. 292 202 vom 19/2. 1927, ausg. 19/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Gewinnung von Ergosterin etc. aus Hefe etc.* durch Erhitzen unter Druck mit einer wss. Lsg. von Alkalihydroxyd oder -carbonat, z. B. bei 120° mehrere Std. in einem Autoklaven. Das Sterin scheidet sich an der Oberfläche der Lsg. ab; es wird mit Ä. extrahiert, mit W. gewaschen, getrocknet u. der Ä. verdampft, worauf das Sterin auskristallisiert. Die alkal. Lsg. wird zur Gewinnung der restlichen Mengen Sterin mit Ä. extrahiert. (E. P. 292 133 vom 14/6. 1928, Auszug veröff. 9/8. 1928. Prior. 14/6. 1927.) M. F. MÜLLER.

Soc. an. des Distilleries des Deux-Sèvres, Deux-Sèvres (Frankreich), *Gewinnung von gereinigtem und wasserfreiem Alkohol aus vergorener Maische* durch Dest. in zwei miteinander verbundenen Fraktionierkolonnen. In der ersten Kolonne wird der A. von der Maische abdest. u. in der zweiten Kolonne wird der A. wasserfrei dest., wobei die Wärme der aus der ersten Kolonne abziehenden alkoh. Dämpfe zur Beheizung der zweiten Kolonne ausgenutzt wird. Es wird eine Ausführungsapparatur beschrieben. (F. P. 644 202 vom 21/4. 1927, ausg. 4/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Josef Awaloff, Deutschland, *Herstellung eines Trinkbranntweins* durch Dest. eines Alkohol-Wassergemisches aus einer Blase, deren Zulauf derart eingestellt wird, daß das Destillat die gewünschte Alkoholkonz., z. B. 60% W. u. 40% A., hat. (F. P. 642 272 vom 14/2. 1927, ausg. 25/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Eduard Jalowetz und Max Hamburg, Wien, *Herstellung eines weinartigen Getränkes aus diastasehaltiger Malzwürze*. (D. R. P. 467 725 Kl. 6c vom 9/11. 1924, ausg. 30/10. 1928. Oc. Prior. 4/11. 1924. — C. 1926. II. 1104 [Oc. P. 103 483].) M. F. M.

- Georg Foth, Handbuch der Spiritusfabrikation, Kartoffel-, Getreide- und Melassebrennerei u. a. Zweige der Spiritusindustrie nebst Spiritus-Rektifikation. Berlin: P. Parey 1929. (XXVII, 1139 S.) gr. 8°. Lw. M. 76.—.
- L. Mathieu et R. Mathieu, Problèmes pratiques sur la vinification. Gagny-lès-Paris: Institut oenotechnique de France 1928. (72 S.) 8°.
- Pasteur, Etudes sur la bière. Coll. OEuvres de Pasteur. T. 5. Paris: Masson et Cie 1928. (VII, 361 S.) Br.: 120 fr.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Hsien Wu, *Nährwert chinesischer Nahrungsmittel*. Ausführliche tabellar. Übersicht der chines. Nahrungsmittel, Angabe ihres Geh. an Eiweiß, Fett, Kohlehydrat, Salzen, Ca, PO₄, Calorienwert, u. ihres Wertes als Vitaminquelle. (Chinese Journ. Physiol. 1928. Report Series No. 1. 153—86. Peking, Peking Union Med. College Dep. of Biochem.) MEIER.

W. Vaubel, *Die Bedeutung des Cholins in der Sommer- und Wintermilch*. Sommer- u. Wintermilch u. dementsprechend auch Sommer- u. Winterbutter unterscheiden sich besonders durch ihren Lecithin- bzw. Cholingeh., der in der Sommermilch wesentlich höher ist. Sommermilch u. Sommerbutter müssen als wesentlich bedeutungsvollere Kraftquellen gegenüber Wintermilch u. Winterbutter angesehen werden. Buttersatzstoffe besitzen, sofern sie keinen erheblicheren Milchzusatz haben, ebenso wie Winterbutter in der Hauptsache nur reinen Fettwert. (Dtsch. med. Wchschr. 54. 1971. 23/11. 1928. Darmstadt.) FRANK.

Fritz Duschek, *Über den Vitamingehalt des Silosaftes*. Zur Feststellung des Vitamingehaltes verschiedener Silosäfte wurden Fütterungsverss. mit jungen Ratten angestellt, die vorher mit vitaminfreier Grundnahrung gefüttert waren. Bei Zusatz von Seradellafrischsaft, der aus einem Elektrogrubensilo stammte, wurden bereits erkrankte Tiere deutlich gebessert u. geheilt. Die Wrkg. des Saftes auf den allgemeinen Körperzustand, Gewicht, Wachstum u. Fortpflanzungsfähigkeit ließen auf das Vorhandensein von Vitaminen schließen. Verss. mit Frischsäften aus einer Mais- u. Rotklee silage führten nicht zu dem gleichen Ergebnis; obwohl eine Heil- u. Schutzwrgk. festgestellt wurde, blieb eine nachhaltige Wrkg. auf Entw. u. Wachstum aus. Der Saft von Kaltpreßsilos schien überhaupt frei von akzessor. Nährstoffen zu sein. Zur Vermeidung des Verlustes an Nährstoffen bei der elektr. Konservierung empfiehlt Vf. die Adsorption des abfließenden Saftes durch Substanzen mit starker Aufsaugfähigkeit, wie gehäckseltes Stroh oder Spreu, die dann sofort verfüttert werden müßten. (Journ. Landwirtschaftsch. 76. 197—214. Nov. 1928. Breslau. Univ., Inst. f. Tierzucht u. Milch-wirtschaft.) POETSCH.

T. Chrzaszcz und **J. Suchodolski**, *Indirekte Bestimmung des Stärkewertes im Getreide*. Vff. haben Formeln aufgestellt (siehe Original), die es ermöglichen aus dem Gewicht von 1000 Körnern, der Menge des Unkrauts u. der fremden Körner, u. dem W.-Geh. des Getreides mit hinreichender Genauigkeit den Stärkewert des Getreides zu bestimmen. Die Brauchbarkeit der Methode wurde durch 164 Analysen verschiedener Gersten bestätigt. Dabei erwies sich, daß in 34% von Fällen der Unterschied zwischen den Ergebnissen der indirekten Methode u. der chem. Analyse höchstens 0,5% ausmachte, in 45% Fällen ca. 1% u. in 21% ca. 2%. Bei Gemischen mit Hafer erreichte der Unterschied manchmal 3%, aber diese Gemische machen auch bei der Polarisationsmethode große Schwierigkeiten. (Roczniki Nauk Rolniczych I Leśnych 20. 229—36. 1928. Posen, Inst. f. landwirtschaftl. Technologie der Univ.) GOINKIS.

Georg Alexander Krause, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren*. Man bringt die zu sterilisierenden Stoffe, z. B. Butter, Fleisch, Fische, Früchte usw. in Berührung mit den durch *oligodynam.* wirkende Metalle oder Metalllegierungen zu aktivierenden oder aktivierten Fil. unter event. Steigerung der Temp., oder bewahrt sie darin auf. Die Vorr. besteht aus einem Behälter, dessen Wände ganz oder teilweise aus oligodynam. wirkenden Metallen oder Legierungen bestehen, oder an jenen Stellen, mit denen die Fl. in Berührung kommt, ganz oder teilweise mit solchen Metallen ausgestattet ist. (F.P. 643 071 vom 25/7. 1927, ausg. 10/9. 1928. D. Prior. 26/7. 1926.) SCHÜTZ.

C. Mohrenweiser und **J. Mohrenweiser (C. Bertram)**, Stendal, *Konservieren von Nahrungsmitteln*. Früchte, Eier, Käse, Schokolade u. Konfekt werden mit Paraffinwachs, Rindstalg oder Kalk, Dolomit oder Talkum, dem man eine geringe Menge eines

Gemisches von Kolophonium, Na-Benzozat, Benzoesäure, Salicylsäure, Spiraein u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zugesetzt hat, gemischt. (E. P. 298 061 vom 14/5. 1928, ausg. 25/10. 1928. Prior. 4/2. 1928.) KAUSCH.

Food Chillers Ltd., übert. von: **Albert Reginald McLeod**, Sydney, Australien, *Konservieren von Fleisch, Eiern, Früchten u. dgl.* (A. P. 1 673 694 vom 27/6. 1927, ausg. 12/6. 1928. Aust. Prior. 30/6. 1926. — C. 1928. II. 1727 [Aust. P. 3051/26].) RAD.

Leonide Ivanovitch Sentchenko und **Alexandre Danilowitch Schwarzman**, Frankreich, *Konservierung von geschlachteten Tieren durch intravenöse Injektion einer geeigneten Lösung.* Man läßt frisch geschlachtete Tiere ausbluten u. ersetzt das Blut durch eine Konservierungsfl., indem man in die Aorta eine Kanüle einführt, durch welche die Fl. unter Druck in das Blutgefäßsystem des Tieres injiziert wird. Die Fl. hat folgende Zus.: Seesalz (NaCl) 22 $\frac{0}{0}$, KNO_3 0,5 $\frac{0}{0}$, Zucker 2 $\frac{0}{0}$, ausgekochtes W. 75,5 $\frac{0}{0}$, außerdem wird eine beliebige Menge von arom. Stoffen zugesetzt. (F. P. 642 989 vom 25/10. 1927, ausg. 7/9. 1928.) SCHÜTZ.

George Albers, Seattle (Washington), *Gewinnung von Sojabohnenmehl aus Preßkuchen durch abwechselndes Zerkleinern bzw. Mahlen, Trocknen u. Sieben.* Das von Fasern u. Kleie befreite Mehl enthält schließlich 8,6 $\frac{0}{0}$ W., 5,3 $\frac{0}{0}$ Asche, 47,2 $\frac{0}{0}$ Proteine u. 3 $\frac{0}{0}$ Fasermaterial. (A. P. 1 684 654 vom 14/11. 1925, ausg. 18/9. 1928.) M. F. MÜ.

Franz Löw, Wien, *Backverfahren.* Die aus Teig geformten Stücke werden nach der Nachgärung der Ofenhitze nur so lange ausgesetzt, bis das Gebäck gegangen ist. Die nicht fertig gebackenen Stücke werden in einer Wasserdampf-atmosphäre oder in Gw. von A.-Dämpfen oder in einer Atmosphäre, die sowohl W.-Dampf als auch A.-Dampf enthält, bei mäßiger Temp. (15—25°) gelagert, worauf das unfertige Gebäck zu einem beliebigen Zeitpunkt fertig gebacken wird. (Oe. P. 111 142 vom 5/1. 1927, ausg. 10/11. 1928.) KAUSCH.

Brogdex Co., Winter Haven, Florida, übert. von: **Ernest M. Brogden**, Santa Monica, Californ., *Schützender und konservierender Überzug auf Früchten u. dgl.* Man bringt das Überzugsmittel in fl. Form (Paraffinwachslg.) auf die Früchte auf u. bläst ein Gas (Luft) unter Druck darüber. (A. P. 1 692 286 vom 27/4. 1923, ausg. 20/11. 1928.) KAUSCH.

Murray California Food Products Co., Inc., Azusa, Californ., übert. von: **Harvey L. Hulburt**, Monrovia, Californ., *Getrocknete Marmelade.* Zu mit einer h. Kalklg. behandelten Fruchtschale wird ein Gemisch von Zucker, Pektin u. Säure gegeben u. das Ganze getrocknet. Bei Behandeln des trocknen Prod. mit W. erhält man dann Marmelade. (A. P. 1 692 040 vom 20/9. 1926, ausg. 20/11. 1928.) KAUSCH.

Carrier Engineering Co. Ltd. und **K. J. R. Robertson**, London, *Te.* Teeblätter werden erst mit einem Strom warmer Luft im Gleichstrom behandelt u. die Verdampfung der Feuchtigkeit bewirkt; gleichzeitig wird die Luft gekühlt u. dann wird der Tee in eine k. trockene Atmosphäre gebracht. (E. P. 297 900 vom 7/7. 1927, ausg. 25/10. 1928.) KAUSCH.

Carrier Engineering Co. Ltd. und **K. J. R. Robertson**, London, *Te.* Teeblätter werden konditioniert u. zur Gärung gebracht, indem man sie in übereinander-gelagerten Schichten durch Luft von bestimmter Temp. u. Feuchtigkeit hindurchbewegt. (E. P. 257 901 vom 7/7. 1927, ausg. 25/10. 1928.) KAUSCH.

Charles Edward North, V. St. A., *Gemisch von Schokolade, Kakao und Milch.* Man führt zu dem Gemisch einen verdickenden Stoff (Gelatine) u. erhitzt unter Druck, um die Milch zur Koagulation zu bringen. (F. P. 639 098 vom 5/8. 1927, ausg. 13/6. 1928.) KAUSCH.

Universelle Cigarettenmaschinen-Fabrik J. C. Müller & Co., Dresden, *Sterilisierung von Zigaretten tabak.* Der Tabak wird in geschnittenem Zustande einem ozonhaltigen Luftstrom ausgesetzt, der gleichzeitig den Staub entfernt. Es wird eine Ausführungsapparatur beschrieben. (E. P. 294 537 vom 12/7. 1928, Auszug veröff. 19/9. 1928. Prior. 25/7. 1927.) M. F. MÜLLER.

Frédéric Belhommet, Belgien, *Behandeln von Eigelb zwecks Konservierung der Emulsion.* Man setzt zu dem fl. frischen Eigelb vor dem Trocknen etwas Zucker o. dgl. in W. l. Substanz, die die Konservierung von Nahrungsmitteln bewirkt. (F. P. 646 049 vom 22/12. 1927, ausg. 6/11. 1928. Belg. Prior. 19/1. 1927.) KAUSCH.

Freerk de Boer, Gorredijk, Holland, *Milchsterilisator.* An einem äußeren Zylinder ist ein Boden mit Ein- u. Auslaßöffnung für Dampf oder andere Mittel angebracht. Im Innern dieses Zylinders befindet sich ein anderer herausnehmbarer Zylinder, der gleichfalls mit Ein- u. Auslaß versehen ist. In dem Raum zwischen den Wandungen

der beiden Zylinder ist ein spiralförmiger Gang angebracht, in dem die zu behandelnde Fl., z. B. Milch, zirkuliert. (Aust. P. 2771/26 vom 13/7. 1926, ausg. 4/8. 1927. Holl. Prior. 16/12. 1925.) SCHÜTZ.

Heinrich Büning, Deutschland, *Erhöhung des Fettgehaltes der Milch*. Man setzt zu der Milch Öl oder Fett vom F. 32°. Das Fett muß mit Hilfe von H₂ bei 32° festgemacht werden. (F. P. 645 941 vom 20/12. 1927, ausg. 5/11. 1928.) KAUSCH.

Alfred Goffe, Belgien, *Reifen der Sahne für die Buttererzeugung*. Milch wird entrahmt u. dann sofort mit einer Reinkultur von Milchfermenten „Chevrotin“ in einem Behälter mit doppelter Wandung, der im Erdboden eingelassen ist, 8 Tage belassen. (F. P. 646 115 vom 23/12. 1927, ausg. 7/11. 1928. Belg. Prior. 17/3. 1927.) KAUSCH.

H. L. Stedeford, West Wickham, Kent, *Käse*. Rindelosen, pasteurisierten Käse erhält man unmittelbar dadurch aus Milch, daß man wie gewöhnlich Käsequark herstellt, ihn mahlt u. pasteurisiert, während man ihn gleichzeitig mechan. in dünner Schicht emulgiert. (E. P. 298 174 vom 1/7. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KAUSCH.

Auguste Marie Quoëx, Frankreich, *Herstellung und Umhüllung von Käsekonserve*. Man stellt aus reifen weichen Käsearten eine Mischung her, welche den gemeinsamen Geschmack der bzgl. Käsearten (Brie, Camembert) u. die Konsistenz von Hartkäse (Gruyères oder Savoyer Käse) besitzt. Zweckmäßig nimmt man von der ersten Art 25—40%, von der letzteren 40—60%. Je nach dem Säuregeh. des Prod. wird zwecks Neutralisierung eine wss. Lsg. von Citronensäure, NaHCO₃, u. zur Geschmacksverbesserung Kümmel- oder Kamillenbrühe zugesetzt. Zur Umbüllung der Konserve taucht man sie in ein auf 120—130° erhitztes Bad, das aus 20—30% *Bienenwachs*, 30—40% *Paraffin*, 15—20% *Rindertalg*, 15—20% *Fischgelatine* u. 3—5% *Stärke* besteht. (F. P. 643 128 vom 20/10. 1927, ausg. 10/9. 1928.) SCHÜTZ.

William Mc Nider Shirriff, Francis Walker Shirriff und Colin Henderson Shirriff, Toronto, New York, *Nahrungsmittel*. Man verhindert den Verlust der arom. Stoffe bei Nahrungsmitteln zwischen ihrer Herst. u. ihrem Verbrauch dadurch, daß man den arom. Extrakt in Zuckersirup einbringt u. eine undurchlässige Hülle darum gibt. (Aust. P. 11 177/28 vom 9/1. 1928, ausg. 21/8. 1928. A. Prior. 3/10. 1927.) KAU.

Lucie Roschert, Deutschland, *Dauernd haltbares Futtermittel aus Buchweizenkörnern*. Die Körner werden durch hohen Druck wie bei der Ölgewinnung zerkleinert u. dann auf etwa 70° erhitzt, worauf die so behandelte M. noch zu Kuchen gepreßt wird. Die zur Anwendung kommende Vorr. ist mit Zylindern versehen, die aus sehr hartem Stahl oder sonstigem geeignetem Material bestehende Schaber besitzen. (F. P. 643 236 vom 29/10. 1927, ausg. 12/9. 1928.) SCHÜTZ.

Ernest Arthur Scammell, Miles, Austral., *Futter für Rindvieh und Schafe*. Man mischt 100 Teile Zuckerhirse o. dgl., 5 Teile Melasse, 25 Teile Luzernenmehl o. dgl., 2 $\frac{1}{2}$ Teile Baumwollsamemehl o. dgl. u. 2 $\frac{1}{2}$ Teile Fleischmehl. (Aust. P. 7813/27 vom 12/4. 1928, ausg. 9/10. 1928.) KAUSCH.

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

Th. Hoffmann, *Über Asbest, seine Auswahl und Eignung für technische Verwendung*. Überblick über die Gewinnung, Handelsbezeichnungen, Eigg. u. techn. Verwendung von Asbest. (Chem. Apparatur 15. Korrosion 3. 21—22. 33—34. 1928.) SIEBERT.

Walter Obst, *Vorzüge von Mikroasbest in Verbindung mit Asphalt und Teer*. Der burgenländ. Mikroasbest bewahrt auch im feinstgemahlten Zustande seine faserige Natur, was bei den anderen Asbestsorten nicht der Fall ist. (Asphalt-Teerind. Ztg. 28. 1236—37. 20/11. 1928.) BÖRNSTEIN.

G. Kita, R. Tomihisa und J. Onohara, *Untersuchungen über Viscose*. XVIII. Mitt. *Versuch über das Spinnen*. VIII. *Einfluß der Alterung in der Wasserstoffatmosphäre*. Vers. über den Einfluß des Alters von Viscose in einer Wasserstoffatmosphäre, in der die Veränderung der Viscose langsamer vorwärtsschreitet als in einer Luftatmosphäre zeigten, daß die so erhaltene Viscose zähflüssiger ist u. im allgemeinen leichter spinnbar ist. Es läßt sich daraus ein zugfester Faden erzeugen. Ein Vers., einen solchen auch aus einer aus in Luftatmosphäre kurze Zeit gealterten Alkalicellulose hergestellten Viscose herzustellen, ergab ein ungünstiges Resultat. Eine Verkürzung der Alterungsdauer in Luftatmosphäre gibt also nicht das gleiche Resultat

wie die Alterung in H-Atmosphäre. Niedrigere Temp. der Alterung verhält sich wie die Dauer. (Cellulose Industry 4. 28—29. 1928.) BRAUNS.

G. Kita, J. Onohara und K. Masui, *Versuch über das Spinnen*. IX. *Einfluß der Tauchdauer bei der Herstellung von Alkalicellulose*. (VIII vgl. vorst. Ref.) Vff. vergleichen den Einfluß der längeren Tauchdauer mit dem der Alterung entweder in Luft- oder H-Atmosphäre. Die in Tabellen zusammengefaßten Resultate zeigen, daß ein gewisses längeres Tauchen mit kurzer Alterung ebenfalls einen ähnlich zugesteten Faden gibt wie bei der Alterung in H-Atmosphäre. So wurde ein zugfester Faden mit Alkalicellulose, die nach 3 bzw. 7-tägigem Tauchen 6—12 Stdn. gealtert hat, erhalten. (Cellulose Industry 4. 29—31. 1928.) BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Imprägnieren von Stoffen*. Man tränkt das Gewebe mit einer Lsg. von Nitrocellulose u. Triarylphosphaten, denen man wasserabstoßende Stoffe, wie natürliche oder künstliche Harze, Asphalt, Wachse, Paraffin usw. zusetzt. Die so erhaltenen Gewebe sollen zur elektr. Isolierung dienen. Man verwendet z. B. eine Lsg. von Celluloid, Trikresylphosphat, Kunstharz, Schellack, in Chlorbenzol, Acetessigeste, Butanol. (F. P. 645 621 vom 13/12. 1927, ausg. 29/10. 1928. D. Prior. 9/11. 1927.) FRANZ.

Charles Lichtenstadt, Chicago, *Schützen und Feuersichermachen von Stoffen*. Man imprägniert die Stoffe mit einer Lsg., die Zn-NH₄-Phosphat, NH₄H₂PO₄ u. NH₄Cl enthält. (A. P. 1 691 726 vom 10/2. 1928, ausg. 13/11. 1928.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Pott & Co., übert. von: **Rainer Hermann Pott**, Dresden, *Carbonisieren von Wolle*. Man setzt der sauren Behandlungsfl. *Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure* oder *Tetrahydronaphthalin-β-sulfonsäure* zu; die Fl. besitzt eine hohes Netz- u. Durchdringungsvermögen. (A. P. 1 686 837 vom 26/7. 1924, ausg. 9/10. 1928. D. Prior. 10/7. 1923.) FRANZ.

Container Corp. of America, übert. von: **Thomas Hans**, Chicago, *Herstellung von gefärbtem Papier*. Auf das getrocknete Papierband wird vor dem Kalandern eine Emulsionsschicht von Farbstoff u. Paraffin event. unter Zusatz von Tapiokamehl, Fasermaterial etc. aufgetragen. (A. P. 1 685 917 vom 21/2. 1927, ausg. 2/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von weichem Pergamentpapier* durch Zusatz von Sorbit oder von Prodd., die durch Wasserabspalten aus Sorbit gewonnen werden, zu dem Papierbrei, event. unter weiterem Zusatz von Glycerin, Glykol, Na-Lactat oder anorgan. hygroskop. Salzen. (E. P. 292 430 vom 16/3. 1927, ausg. 19/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Valdemar Willemoes D'Obyr, Godesberg a. Rh., *Herstellung von ungebleichten Papieren, Pappen u. dgl. aus Gras-, Schilf- u. ähnlichen Pflanzenarten, insbesondere Stroh*. Die trockenen Pflanzen werden bei ca. 4—6 at 2—4 Stdn. mit Dampf unter Entfernung der Kondensate behandelt, so daß keine wesentliche Zerstörung der Pflanzenleime eintritt; das Dampfut wird ohne wesentliche Entfernung der natürlichen Leime u. Inkrusten zu einem Stoff mechan. zerfasert, der zu ungebleichten Pappen, Papieren etc. ohne weiteres verarbeitet werden kann. Das durch Dämpfen erhaltene Prod. wird zu groben Faserbündeln gequetscht u. abgepreßt, um dann nach event. Auswaschen oder Spülen einer vollständigen Aufschließung durch chem. Behandlung unterworfen zu werden. Die Pflanzenteile werden vor dem Dämpfen angefeuchtet. (Oe. P. 110 918 vom 16/10. 1924, ausg. 25/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Venning D. Simons, Chicago, übert. von: **Robert Woodhead**, Hopewell (Virginien), *Herstellung von Zellstoff* durch Verkochen von Holzschnitzeln mit Alkalilauge in mehreren Stufen, wobei das Holz zunächst mit gebrauchter Kochlauge, der etwas Frischlauge zugesetzt wurde, verköcht wird u. dann mit Frischlauge behandelt wird, von der bei dieser Arbeitsweise erheblich weniger benötigt wird. (A. P. 1 687 076 vom 12/10. 1927, ausg. 9/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Paul Kraus, Dresden, *Herstellung von Zellstoff* aus verschiedenen Pflanzenstoffen durch Erhitzen mit verd. HNO₃ ohne Druck unter Einleiten von Luft, um das entstehende NO sogleich wieder zu oxydieren u. wieder für die Aufschließung zu verwenden. — Z. B. werden 1000 kg Strohhäcksel mit 8000 l 5^o/₁₀ig. HNO₃ auf 70^o erwärmt u. dann wird Luft eingeleitet. Nach 6 Stdn. Erhitzen wird die Säure abgezogen, das Stroh ausgewaschen u. in einem Holländer mit Soda neutralisiert, wobei das Stroh

in Fasern zerfällt, die dann weiter verarbeitet werden. (D. R. P. 468715 Kl. 55b vom 26/4. 1925, ausg. 17/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herabsetzung des Quellungsvermögens von Cellulose*. Man behandelt Cellulose mit wss. oder alkal. Lsgg. von harzartigen Kondensationsprodd. oder Stoffen, die solche zu bilden vermögen, u. härtet nachträglich durch Wärme oder Behandeln mit CH₂O. Man behandelt Cellulose oder Vulkanfaser mit einer wss. oder alkal. Lsg. von Kondensationsprodd. aus Schwefel u. Phenolen, Phenol u. CH₂O oder Harnstoff u. CH₂O. Die Kondensation kann durch Zusatz von Katalysatoren beschleunigt werden, zur Verminderung der Sprödigkeit setzt man Weichmachungsmittel zu. (E. P. 297463 vom 18/9. 1928, Auszug veröff. 14/11. 1928. Prior 23/9. 1927.) FRANZ.

Jean Lamassiaude, Seine, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Alkalicellulose*. Die Papiermasse wird von einer Trommel über Walzen durch einen Konditionierraum geführt, um der Papiermasse den erforderlichen Feuchtigkeitsgehalt zu geben, von dort leitet man die Papierbahn über eine Leitwalze in Behälter mit Natronlauge über Leit- u. Preßwalzen, nach dem Abpressen geht die Papierbahn in einen zweiten Behälter mit Natronlauge, nach erneutem Abpressen in einen dritten Behälter usw. Das Tränken u. Abpressen wird nötigenfalls wiederholt. Man erhält eine von Hemicellulose freie Alkalicellulose. (F. P. 643903 vom 15/4. 1927, ausg. 25/9. 1928.) FRANZ.

Jean Lamassiaude, Seine, Frankreich, *Vorrichtung zum Reifen von Alkalicellulose*. Die Vorr. besteht aus einem auf möglichst gleiche Temp. gehaltenen Tunnel, der nur so groß gewählt ist, daß die Wagen mit den Behältern mit Alkalicellulose gerade durchlaufen können. Die Wagen werden mit solcher Geschwindigkeit durch den Tunnel bewegt, daß der Reifungsprozeß beim Durchgang gerade beendet ist. (F. P. 643902 vom 15/4. 1927, ausg. 25/9. 1928.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Hans T. Clarke** und **Carl J. Malm**, Rochester, New York, *Verestern von mercerisierter Cellulose mit niederen Fettsäuren*. Man erhitzt mercerisierte Cellulose mit einer Fettsäure mit mehr als 1 u. weniger als 8 C-Atomen ohne Katalysatoren auf 100—170°. Man mercerisiert Cellulose mit 18% ig. NaOH 24 Stdn., wäscht dann mit W. alkalifrei u. trocknet bei 30—40°. Oder man entfernt das W. durch Waschen mit A. u. Aceton. Man erhitzt die mercerisierte Cellulose mit Essigsäure, nach 48 Stdn. enthält der gebildete Ester etwa 8% Acetyl. Nach dem Entfernen der überschüssigen Essigsäure kann der Ester durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid u. einem Katalysator in einer zweiten Stufe weiter acetyliert werden. Die Veresterung der Cellulose kann auch mit dampfförmiger Säure erfolgen. (A. P. 1687059 vom 23/4. 1927, ausg. 9/10. 1928.) FRANZ.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Hans T. Clarke** und **Carl J. Malm**, Rochester, New York, *Herstellung von Halogenacylgruppen enthaltenden Celluloseestern*. Man acyliert Cellulose mittels einer ungesätt. Säure u. läßt dann Halogen einwirken. Man erwärmt Cellulose mit Zimtsäure, Chloressigsäureanhydrid u. Magnesiumperchlorat auf 60—65°. Man fällt das gebildete Cellulosecinnamat mit CH₃OH, wäscht u. löst das Cellulosecinnamat in Chlf., hierzu gibt man eine Lsg. von Br in Chlf., man fällt den α,β -Dibromphenylpropionsäureester der Cellulose durch CH₃OH, er liefert nicht-entflammbare Filme. Der in gleicher Weise hergestellte Crotonsäureester der Cellulose liefert einen α,β -Dibrombuttersäureester der Cellulose. Behandelt man die Cellulose mit einem Gemisch von Crotonsäure, Essigsäureanhydrid, Chloressigsäure u. Magnesiumperchlorat, so erhält man Celluloseacetocrotonat, das mit Br Celluloseaceto- α,β -dibrombutyrat liefert. Durch Erhöhen der Essigsäureanhydridmenge u. Vermindern der Crotonsäure erhält man einen gemischten Ester, der infolge des geringeren Gehaltes an Crotonsäuregruppen weniger Br aufnimmt. Man behandelt mercerisierte Baumwolle mit NaOH, wäscht das Alkali mit W. aus u. trocknet an der Luft. Die Alkalicellulose erwärmt man mit Crotonsäure in Chlorbenzol 96 Stdn. auf 155—157° u. acetyliert dann mit Essigsäureanhydrid, Eg. u. Mg-Perchlorat, das Prod. wird hierauf in Chlf. bromiert. An Stelle der Cellulose kann man auch regenerierte Cellulose, wie Kupferammoniak- oder Viscoseseide verwenden. Zur Herst. von Celluloseestern der höheren Fettsäuren vermischt man Cellulose mit Stearinsäure, Crotonsäure, Chloressigsäureanhydrid u. Mg-Perchlorat u. erwärmt auf 60—65° u. fällt das Cellulosecrotonostearat mit CH₃OH, das hieraus hergestellte Bromderiv. ist unl. in Aceton. (A. P. 1687060 vom 4/5. 1927, ausg. 9/10. 1928.) FRANZ.

L. Lilienfeld, Wien, *Kunstseide*. Man verwendet zur Koagulierung bei der Herst. von Viscosokunstseide u. dgl. ein Bad, das gleichzeitig plastifizierend auf den Fäden einwirkt. Dies wird erreicht durch Anwendung von $ZnCl_2$ o. dgl. gegebenenfalls in Ggw. von Säuren u. vierwertigen organ. Basen u. Guanidin, gegebenenfalls in Ggw. von Alkalien u. NH_3 -Derivv. (Harnstoff, Thioharnstoff u. Dicyandiamid). (E. P. 298 548 vom 6/5. 1927, ausg. 8/11. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kunstseide und Viscose*. Zu den Säurebädern für die Viskosefällung bei Herst. der Kunstseide wird eine Sulfonsäure hinzugesetzt, die durch Sulfonieren eines Mineralöls, aber keines Kohleteeröls. gegebenenfalls in Ggw. eines aromat. oder hydroaromat. KW-stoffes oder seines Deriv. erhalten wird. (E. P. 298 138 vom 3/10. 1928, Auszug veröff. 28/11. 1928. Prior. 3/10. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kunstseide u. dgl.* Die Kunstseidefäden werden bereits gezwirnt während des Sammelns in der Zentrifugenbüchse u. nochmals gezwirnt durch Versetzen der Büchse in Umdrehung während des Abziehens der Fäden. (E. P. 297 744 vom 25/9. 1928, Auszug veröff. 21/11. 1928. Prior. 26/9. 1927.) KAUSCH.

Fritz Klinger, Pirna a. E., *Herstellung von Kupferoxydammoniakunstseide*, 1. dad. gek., daß h. verd. Holzessig als Fällmittel verwendet wird. — 2. dad. gek., daß die Spinnlsg. zwecks Glanzzeugung am fertigen Prod. einen Zusatz von $HCOOH$ u. Kleesalz erhält. (D. R. P. 464 268 Kl. 29 b vom 8/1. 1926, ausg. 4/12. 1928.) KAU.

Cuprum Soc. Anon., Schweiz, *Kunstfäden aus Kupferammoniakcelluloselösungen*. Die Fäden werden während der Behandlung mit Säure in den Rinnen durch Fädenführer gleichmäßiger Gestalt, deren Stellung geregelt werden kann, hindurchgeführt. (F. P. 646 102 vom 23/12. 1927, ausg. 7/11. 1928. D. Prior. 20/1. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Künstliche Fäden und Filme*. Man verwendet zum Koagulieren von Celluloseester einen KW-stoff (Paraffinöl, Petroleumgalerte, Petroleumschieferöl usw.), der sich leicht mit dem Lösungsm. (CS_2 oder Ä. allein oder gemischt mit anderen Lösungsmm.) oder dem Gemisch des letzteren mit Celluloseesterlsg. mischt, das die Cellulose nicht löst. (E. P. 297 676 vom 18/9. 1928, Auszug veröff. 21/11. 1928. Prior. 24/9. 1927.) KAUSCH.

Herbert John Mallabar, England, *Herstellung von durchsichtigen farblosen Schichten aus Celluloseestern*. Man vermischt die Celluloseester, Celluloseacetat, mit einer geringen Menge eines blauviolettten Farbstoffes, z. B. Methylviolett extra B, um die gelbe Farbe des Celluloseesters zu kompensieren. Man kann auch eine Lsg. des Farbstoffes in Aceton zum Überziehen von Filmen aus Celluloseacetat verwenden. (F. P. 645 110 vom 3/12. 1927, ausg. 19/10. 1928. E. Prior. 24/2. 1927) FRANZ.

Cellon-Werke Dr. Arthur Eichengrün, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung dünner Folien aus löslichen Cellulosederivaten*. (D. R. P. 469 317 Kl. 39a vom 11/8. 1922, ausg. 8/12. 1928. — C. 1925. I. 1665 [E. P. 202 306].) FRANZ.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Harry M. Weber**, Montclair, New Jersey, *Herstellung von Cellulosederivate enthaltenden Kunstmassen*. Man vermischt einen Celluloseester mit dem Einw.-Prod. aus einem pflanzlichen Öl, einer organ. Säure u. einem mehrwertigen Alkohol. Man erhitzt *Glycerin* mit *Phthalsäureanhydrid* u. chinesis. *Holzöl* unter Rühren unter Rückfluß auf 235° ; man erhält dunkelgelbes Harz, F. 73° , SZ. 56, l. in 55 Teilen einer Mischung von Butylacetat u. Butylalkohol. Man vermischt eine Lsg. des Harzes in Butylacetat u. Butylalkohol mit einer Lsg. von Nitrocellulose in den Lösungsmm., die erhaltene Mischung dient zur Herst. von *plast. Massen, Filmen* usw. An Stelle des chinesis. Holzöls kann man Ricinusöl, Leinöl, Sojabohnenöl usw. oder die daraus hergestellten Fettsäuren verwenden. (A. P. 1 690 515 vom 13/10. 1925, ausg. 6/11. 1928.) FRANZ.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul, Dresden, *Tauchform zur Herstellung von Hohlkapseln aus Cellulose, Cellulosederivaten u. dgl.*, dad. gek., daß sie im Scheitelpunkt der Krümmung eine während des Tauchvorganges zu verschließende Öffnung hat, durch die beim Abziehen der Kapsel Luft in den zwischen Kapsel u. Tauchform entstehenden Raum dringen kann. — Die Ablösung der Kapsel erfolgt leicht, es kann durch Einpressen von Luft in die Hohlform erleichtert werden. (D. R. P. 468 790 Kl. 39a vom 20/12. 1925, ausg. 19/11. 1928.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Richard Brunner, *Die Chemie der Kohle*. Vortrag. (Ztschr. Österr. Ver. Gas-Wasserfachmänner 68. 211—21. 1/12. 1928.) BÖRNSTEIN.

W. Krim, *Material zur Kenntnis der Kohlen des Donezbeckens*. Analysenergebnisse u. heiztechn. Daten. (Ber. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija teplotnitscheskogo Instituta] 1926. 3 [16]. 3—33.) RÖLL.

Eduard Donath, *Über die Arsakohle von Carpano in Istrien*. Vf. berichtet die von DOLCH (C. 1928. I. 2680) gemachte Angabe, daß er die Arsakohle als Braunkohle bezeichnet habe. Er habe in seiner Abhandlung mit INDRA (Chem.-Ztg. 1922. 118) vielmehr alle Argumente angeführt, die dafür sprechen, Arsakohle als Steinkohle zu bezeichnen. (Montan. Rdsch. 20. 643—44. 16/11. 1928. Brünn.) BÖRNSTEIN.

Etienne Audibert und **André Raineau**, *Studie über die Methanolsynthese*. Auszug. Die Vers. mit einer Reihe von metall. Katalysatoren zeigen, daß gewisse Substanzen, die bei erhöhter Temp. u. gewöhnlichem Druck Methanol zersetzen, die Synthese desselben aus CO u. H₂ katalyt. begünstigen. Cu u. ZnO haben die stärkste, MnO u. Cr₂O₃ geringere, die übrigen Oxide einzeln zu schwache Wrkg. Die Herst.-Methode der Katalysatoren ist von großem Einfluß auf ihre Brauchbarkeit, was besonders am Cu erprobt wurde. CuO u. Cu₂O geben wirksame Katalysatoren, wenn sie mit H reduziert werden, nach Fällung der Nitrate oder durch Zers. unbeständiger organ. Cu-Salze durch Erhitzen, wobei es wesentlich ist, daß die Red. bei niedriger Temp. vor sich geht. Durch Fällung der Hydroxyde aus Lsgg. der Sulfate oder Chloride können keine Katalysatoren dargestellt werden. Die einzelnen Metallkatalysatoren sind gegen Überschreitung der richtigen Temp. sehr empfindlich, dagegen geben Gemische von mehreren derselben im allgemeinen bessere Ausbeuten u. werden von Temp.-Änderungen weniger beeinflusst. (Ind. engin. Chem. 20. 1105—10. Okt. 1928.) BÖRNSTEIN.

A. C. Fieldner und **R. L. Brown**, *Vergleichende Studie über die bei der Methanolsynthese erhaltenen Werte*. Vff. vergleichen die bei 400° von LEWIS u. FROLICH (C. 1928. I. 2889), AUDIBERT u. RAINEAU (vgl. vorst. Ref.) u. ihnen selbst (vgl. BROWN u. GALLOWAY, C. 1929. I. 172) bei der Synthese von CH₃OH aus CO u. H₂ erhaltenen Resultate u. finden trotz starker Verschiedenheit der Versuchsbedingungen nahe Übereinstimmung. (Ind. engin. Chem. 20. 1110—12. Okt. 1928. Pittsburgh [Pa.], Pittsburgh Experiment Stat., U. S. Bureau of Mines.) BÖRNSTEIN.

W. M. Fox, *Die Anlage eines Gaswerkes*. Beschreibung der Gasfabrikation unter besonderer Berücksichtigung des Werkes zu Johannesburg mit zahlreichen Abb. (Journ. South African chem. Inst. 29. 55—63. Sept. 1928.) NAPHTALI.

Ralph H. Mc Kee und **Harold H. Parker**, *Kritische Temperaturen in ihrer Beziehung zum Cracken von Petroleumölen*. Die Unters. hatte das Ziel, die krit. Temp. von Mischungen wie Gasolin oder Gasöl zu bestimmen, um aus ihnen eine Basis zur Klassifizierung der verschiedenen Crackverf. herzuleiten. Die krit. Temp. können aus den Durchschnitts-Kpp., die nach der A. S. T. M.-Methode erhalten werden, nach der Gleichung $t_c = 1,05 t_b + 160$ errechnet werden. In dieser Gleichung bedeutet t_c die krit. Temp. in Celsiusgraden, t_b den Durchschnitts-Kp. Dieser Gleichung entsprechen n., aliphat. KW-stoffe mit unverzweigter Kette, ungesätt. Verb. wie Amylene u. Homologen, für Aromaten gilt aber die Gleichung $t_c = t_b + 208$. — Es wird gezeigt, daß die gewöhnliche Deutung verschiedener der üblichen Crackverf. als in „fl. Phase“ verlaufende wahrscheinlich der Berechtigung entbehrt. Obzwar Asphaltstoffe im gewöhnlichen Sinne des Wortes nicht flüchtig sind, sind sie doch in hochkomprimierten Dämpfen löslich. — Die Vers., die in Pyrexglasröhren von 3 mm Weite u. Wandstärke angestellt wurden, werden durch Tab. u. Abb. illustriert. (Ind. engin. Chem. 20. 1169—72. Nov. 1928. Akron, Ohio, Univ.) NAPHTALI.

F. Koudelák, *Raffinieren des Öles durch Verdampfung*. Von den Anfängen des Crackverf. ausgehend, weist Vf. auf die Vorteile der auf diesem Wege gewonnenen Paraffinöle gegenüber den nichtraffinierten Ölprodd. hin. Vf. schildert die Methoden der früheren u. jetzigen Crackverf., die sich in der Anwendung der Katalysatoren unterscheiden. Nach der Beschreibung eines App. für das Crackverf. hebt Vf. die Wirtschaftlichkeit dieses Verf. auf Grund genauer Berechnungen hervor. Zum Schluß betont Vf., daß die Tieftemperaturteerdest. nach dem Crackverf. durch Katalysatorenänderung neben der Herst. des Paraffinöls mit Erfolg durchgeführt wird. (Paliva a Topeni [Brennstoffe u. Feuerung] 10. 148—53. 18/8. 1928.) GÜNTHER.

L. Gurwitsch, J. Polsik und N. Tschernoshukow, *Über die Gewinnung von Naphthensäuren aus Solaröldestillaten*. (Ber. wärmetech. Inst. [russ.: Iswestija teplo-techničeskogo Institutu] 1925. 6 [8]. 12—14. — C. 1926. I. 1910.) RÖLL.

G. Bandte, *Über die Veränderlichkeit der Viscosität mit der Temperatur*. Die Temperaturzahl von HERZENBERG (C. 1928. II. 1734) wird mit der Formulierung von H. VOGEL auf Grund mathemat. Ableitungen verglichen. Danach vergleicht die Temperaturzahl die absoluten Viscositäten innerhalb gleicher Temp.-Gebiete. Nach VOGEL vergleichen wir den prozentualen Viscositätsabfall innerhalb gleicher Viscositäten. Je nachdem, welche Definition man der Beurteilung verschiedener Öle zugrunde legt, kann man dann aber zu scheinbar ganz entgegengesetzten Bewertungen kommen. Dafür wird noch ein empir. Zahlenbeispiel gegeben. Vf. gelangt zu dem Schluß, daß beide Definitionen durchaus gleichberechtigt sind. Man muß sich aber der Verschiedenheit dieser beiden Wertmesser bewußt sein, um sie sinngemäß anwenden zu können. (Erdöl u. Teer 4. 543—46. 5/11. 1928.) NAPHTALI.

C. Walther, *Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität*. II. Die in der ersten Mitteilung (C. 1928. II. 2611) aufgestellte Formel, die die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität angibt, wird auf die von FRANK u. SELBERG untersuchten typ. russ. u. amerikan. Mineralöle angewandt. — Als Gesetzmäßigkeit zwischen dem Temp.-Faktor u. der Viscosität u. dem spezif. Gewicht wird für amerikan. Öle gefunden, daß der Temp.-Faktor für alle Öle (mit einer Ausnahme) konstant ist. Für die russ. Öle werden die Temp.-Faktoren als mit steigendem spezif. Gewicht u. mit steigender Viscosität fallend gefunden u. entsprechende Kurven gegeben. — Aus diesen Gesetzmäßigkeiten werden Schlußfolgerungen im besonderen in bezug auf Bewertung der Öle u. Feststellung ihrer Provenienz gezogen. (Erdöl u. Teer 4. 526—28. 25/10. 1928. Berlin, Chem. Labor. f. Handel u. Industrie.) NAPHTALI.

Reinhold Schmidt, *Versuche über künstliche Alterung von Turbinenölen*. Bei Feststellung der Oxydationsneigung von Turbinenölen durch 70-std. Erhitzung auf 100° unter Einleiten von Sauerstoff in Ggw. von oxydiertem Kupferblech u. Unters. auf Säurezahl, Teergeh. u. asphaltartige Stoffe wurde gute Übereinstimmung mit den prakt. Erfahrungen gefunden. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1197—1201. 3/11. 1928. Berlin, Versuchsanstalt d. A. E. G.-Turbinenfabriken.) TYPKE.

H. Stäger, *Zur Prüfung von Dampfturbinenölen*. Es wird eine neue Prüfmethode für Dampfturbinenöle, bei der das Öl in Ggw. von blankem Kupferblech 3 Tage an der Luft auf 110° erhitzt wird, vorgeschlagen. Nach 24-std. Stehen wird der Schlamm abfiltriert, u. nach Auswaschen gravimetr. bestimmt. Im Filtrat werden Säure- u. Verseifungszahl, sowie die Dampfstrahlprobe ausgeführt. (Arch. Wärmewirtsch. 9. 383—84. Dez. 1928. Baden.) TYPKE.

N. V. Silica en Ovenbouw Mij und W. Hiby, Haag, Holl., *Verkokungsprozeß*. Die Hitze des aus den Koksöfen gezogenen Koks wird zur Verkokung von Kohle, Lignit, Torf oder Holz bei niedriger Temp. durch in Berührungbringen des h. Koks mit dem zu verkokenden Stoff ausgenutzt. (E. P. 298 547 vom 30/6. 1927, ausg. 8/11. 1928.) KAUSCH.

Barrett Co., New York, übert. von: **S. P. Miller**, Tenafly, N. J., *Gewinnung von Koksöfennebenprodukten*. Man kühlt die h. Koksöfengase derart, daß Pechteilchen sich bilden, u. wäscht sie bei dieser Temp. mit h. Pech ähnlicher Zus. wie das in den Gasen in Suspension befindliche. Dann werden die Gase zwecks Gewinnung der darin befindlichen Öle abgekühlt. (E. P. 298 153 vom 6/9. 1928, Auszug veröff. 28/11. 1928. Prior. 4/10. 1927.) KAUSCH.

Hydrocarbures et Dérivés, Frankreich, *Entphenolierung von Teer und Teerölen*. Teer oder Teeröle werden mit 90%ig. A. behandelt. Die alkoh. Schicht, welche die Phenole enthält, wird von der entphenolierten Schicht durch Dekantation getrennt. Um die Grenzlinie zwischen beiden Schichten gut sichtbar zu machen, wird ein organ. Farbstoff zugegeben, der sich nur in A., nicht aber in der entphenolierten Schicht löst. (F. P. 602 437 vom 2/12. 1924, ausg. 18/3. 1926.) NOUVEL.

Comp. de Produits Chimiques et Electro-métallurgiques Alais, Frogés & Camargue, Frankreich, *Verfahren zur Reinigung von organischen Verbindungen*. Rohphenol oder -kresol wird mit 0,5% Cu₂O behandelt u. dest. Man kann auch das Phenol in NaOH lösen, bei 100° mit CuSO₄ versetzen, letzteres mittels Glucose oder Glycerin reduzieren u. das Phenol unter Einleiten von CO₂ mit W.-Dampf übertreiben. Man

erhält so die Phenole in reinem, zur *katalyt. Hydrierung* geeignetem Zustande. (F. P. 582 385 vom 3/9. 1923, ausg. 17/12. 1924.) NOUVEL.

Compagnie Internationale pour la Fabrication des Essences et Pétroles (früher Soc. Internationale des Procédés Prudhomme Houdry), Paris, *Gasreinigung*. Der hierbei verwendete App., in dem Ni oder Cu oder Metalloxyde untergebracht sind u. bei der Regenerierung mit Luft Hitze entwickeln, zeigt große abstrahlende Flächen, um Überhitzung zu vermeiden. (E. P. 298 236 vom 5/10. 128, Auszug veröff. 28/11. 1928. Prior. 6/10. 1927.) KAUSCH.

M. Mallet, Paris, *Gaswascher*, bestehend aus einem Skrubber mit einer Anzahl von Seite an Seite angeordneten Kammern, die mit Füllstoff u. unten mit Fl. beschickt sind, d. h. in einem gemeinsamen mit einer Fl. beschickten Gehäuse stehen, in das das Gas eingeführt u. aus dem es ausgeführt wird. (E. P. 297 765 vom 29/3. 1928, ausg. 8/11. 1928.) KAUSCH.

S. E. Spencer, Elland, Yorkshire, *Gasskrubber*. Die Turmskrubber werden mit übereinanderliegenden, getrennt voneinander gelagerten Latten oder dicken Brettern mit dazwischen gelagerten Skrubbereinsätzen, von denen eine Lage auf den Latten der nächst tieferen Schicht ruht, ausgestattet. (E. P. 298 360 vom 3/10. 1927, ausg. 1/11. 1928.) KAUSCH.

Gustav Egloff, Chicago, *Überführung hochsiedender in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe*. Man erhitzt fl. Öle in Ggw. von $AlCl_3$, hält die Temp. über dem F. des $AlCl_3$, zieht das unverdampfte Öl u. $AlCl_3$ unten ab u. führt sie in zerstäubter Form oben in die Fl. wieder ein u. setzt diesen Kreislauf fort. (A. P. 1 692 203 vom 19/7. 1918, ausg. 20/11. 1928.) KAUSCH.

H. Wolf, Charlottenburg, *Cracken von Ölen*. Man verwendet in den Crackapp., bei denen die Crackprodd. mit einer Fl. expandiert werden, einen besonders konstruierten Ventilmehanismus. (E. P. 297 829 vom 19/9. 1928, Auszug veröff. 21/11. 1928. Prior. 30/9. 1927.) KAUSCH.

Sun Oil Co., Philadelphia, übert. von: **Arthur E. Pew, jr.**, Bryn. Mawr, und **Henry Thomas**, Ridley Park, Pennsylvan., *Cracken von Ölen*. Eine Menge von fl. Hg wird unter einem absol. Druck, um Hg-Dampf hervorzubringen, auf eine Temp. über der Cracktemp., aber unter der Verkokungstemp. erhitzt u. das zu crackende Öl in langem, schmalen Strome unter der Verdampftemp. des Hg durch diesen Dampf in einem begrenzten Raume zusammenerhitzt. (A. P. 1 692 786 vom 25/1. 1926, ausg. 20/11. 1928.) KAUSCH.

Soc. des Établissements Barbet, Frankreich, *Rektifikation roher Kohlenwasserstoffe*, bestehend aus einer Reihe von mehr u. mehr vereinfachten Destillationen, die die schwersten KW-stoffe aus den Rohstoffen (Rohpetroleum) durch Fraktionierung abzutrennen gestatten. (F. P. 646 248 vom 12/5. 1927, ausg. 8/11. 1928.) KAUSCH.

Standard Oil Co., übert. von: **Oscar E. Bransky**, Whiting (Indiana), *Gewinnung von Naphthensäuren* aus Mineralöl etc. durch Verrühren mit 10–20%_{ig}. Na_2CO_3 -Lsg. bis zur vollständigen Neutralisation u. dann mit 50%_{ig}. A., etwa 10–20%_o der Ölmenge. Die alkoh. Extraktionslg. wird abgezogen u. der Rückstand wird noch mehrmals mit verd. A. extrahiert. Die alkoh. Extrakte werden durch Dest. vom A. befreit u. der Rückstand, das sind die Naphthenseifen, wird angesäuert u. mit W.-Dampf dest. Dabei gehen die Naphthensäuren mit schwach gelber Farbe u. schwachem Geruch über. Die Alkalisalze dienen als Reinigungsmittel u. das grüne Cu-Salz als Konservierungsmittel. (A. P. 1 681 657 vom 29/10. 1923, ausg. 21/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Swan, Hunter & Co. Richardson Ltd., Walker (Newcastle-on-Tyne), und **H. J. Young**, Westminster, *Reinigung von gebrauchtem und verunreinigtem Schmieröl*, insbesondere Mineral- u. Teeröl, das mit H_2SO_4 oder Metallsulfaten verunreinigt ist, durch innige Berührung mit eisenfreien Metallen oder deren Legierungen, z. B. Zn, Al oder Mg, event. zusammen mit Na oder Ca oder mit beiden, in Form von Granalien, Drähten, Platten etc. Es ist eine Ausführungsform der Apparatur beschrieben. (E. P. 292 300 vom 12/4. 1927, ausg. 19/7. 1928.) M. F. MÜLLER.

Lester Kirschbraun, Chicago, *Motortreibmittel*, bestehend aus einer homogenisierten, emulgierten Mischung eines flüchtigen KW-stofföls, das die Eigg. des Gasolins aufweist u. einer organ. Säure (Naphthensäure) sowie NH_3 -W. als Emulgiermittel. (A. P. 1 692 176 vom 19/11. 1919, ausg. 20/11. 1928.) KAUSCH.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

A. Schleede, *Bemerkung zu der Arbeit: „Pentaerythritetrinitrat als Militärsprengstoff“ von A. Stettbacher*. Richtigstellung der von STETTbacher (C. 1928. II. 1051) gemachten Angaben über die räumliche Konfiguration des *Pentaerythrits*. — Erwiderung von **A. Stettbacher**. (Ztschr. angew. Chem. 41. 1226—27. 10/11. 1928. Greifswald) RÖLL.

Lignoza Spolka Akcyjna, Polen, *Herstellung von Schwarzpulver*. Im Schwarzpulver der üblichen Zus. verwendet man an Stelle von C KW-stoffe oder deren Derivv., wie z. B. *Naphthalin*, *Naphthalinsulfosäuren*, *Phenolsulfosäuren*. (F. P. 641 442 vom 23/8. 1927, ausg. 3/8. 1928.) THIEL.

Dynamite Nobel, Italien, *Rauchloses Pulver*. Das Pulver besteht aus z. B. 63 Teilen Nitrocellulose, 6 Teilen *Diphenylurethan* als Gelatinierungsmittel, 28 Teilen *Nitroglycerin* u. 3 Teilen *Vaselin*. Das Vaselin dient als Stabilisator. (F. P. 642 598 vom 19/10. 1927, ausg. 31/8. 1928.) THIEL.

E. I. Du pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Frank H. Bergeim**, Woodbury, N. J., *Explosivstoff*. Als solcher wird benutzt *Nitroisobutylglykoldinitrat*, $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{ONO}_2)]_n$. Diese Verb. kann als voller oder teilweiser Ersatz für Tetranitrodiglycerin, Nitroglykol, Glycerinchlorhydrindinitrat oder Nitrozucker benutzt werden. Man verwendet z. B. folgende Mischung: 15 Teile Nitroisobutylglykoldinitrat; 15 Teile Nitroglycerin; 15 Teile NaNO_3 ; 13 Teile Holzmehl; 1 Teil CaCO_3 . (A. P. 1 691 955 vom 15/4. 1927, ausg. 20/11. 1928.) THIEL.

Adolphe Segay, Frankreich, *Sprengstoffe*. Es handelt sich um einen Sprengstoff aus $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$, NaCl u. Trinitronaphthalin, welcher Mischung KClO_3 oder Nitroglycerin oder beide Stoffe zugesetzt werden. Das Trinitronaphthalin kann durch Trinitrotoluol ersetzt werden. Beispiel: 60% $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$, 20% NaCl , 10% Trinitronaphthalin, 10% Nitroglycerin. (F. P. 645 566 vom 12/12. 1927, ausg. 27/10. 1928.) THIEL.

Atlas Powder Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Kenneth R. Brown**, Tamaqua, Pennsylvan., *Sprengstoff*. Um die Gelatinierung von Nitrocellulose-Nitroglycerin u. nitrirtem Zucker enthaltenden Dynamiten zu fördern, setzt man ein Nitroglykol (10%) (Äthylenglykoldinitrat) zu. (A. P. 1 686 952 vom 10/9. 1926, ausg. 9/10. 1928.) KAUSCH.

E. I. du Pont Nemours & Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Norman G. Johnson** und **Samuel G. Baker**, Woodbury, N. J., *Dynamit*. Man mischt einen fl. Sprengstoffbestandteil (NH_4NO_3) mit gemahlenem im Drahtkorb erhitztem Korn. (A. P. 1 687 023 vom 18/7. 1927, ausg. 9/10. 1928.) KAUSCH.

Arthur T. O'Hern, übert. von: **Thomas O'Hern**, Kew Gardens, New York, *Dynamit*. Die Zus. ist so gewählt, daß nach der Detonation keine giftigen Gasschwaden auftreten, was bei unterird. Sprengungen von Bedeutung ist. Man mischt: 64 Teile NaNO_3 , 30 Teile Infusorienerde, 20 Teile S, 3 Teile KNO_3 , 3 Teile MgCO_3 , 180 Teile Nitroglycerin. (A. P. 1 690 872 vom 2/4. 1926, ausg. 6/11. 1928.) THIEL.

Aktiengesellschaft Lignose, Berlin (Erfinder: **Friedrich Thomas** und **Julius Dyckerhoff**, Großsalze), *Herstellung von Zündsätzen*, dad. gek., daß ein Teil des Knallquecksilbers oder Bleiazids ersetzt wird durch Additionsprodd. von mehr als 3 Moll. Bleioxyd an neutrale Bleisalze der Pikrinsäure, des Trinitroresorcins, Hexanitrodiphenylamins, der Trinitrobenzoesäure u. Nitranilsäure. (D. R. P. 468 935 Kl. 78c vom 8/1. 1922, ausg. 27/11. 1928.) THIEL.

Thorwald Lindemann und **M. Hafstad**, Trondhjem, *Initialzündstoff*, insbesondere für Dynamit bestehend aus Cer, Lanthan, Praseodym u. Magnesium; diese Metalle werden gepulvert mit KClO_3 , NH_4NO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gemischt. (N. P. 44 012 vom 1/5. 1926, ausg. 9/5. 1927.) THIEL.

C. Raabye, Artilleri I. Sprængstoffer. Til Brug ved Undervisningen Specialklassens vaabentekniske Kursus og Artillerikursus. Kopenhagen: Haerens Officersskole 1927. (188 S.) Nicht im Buchhandel.