Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I. Nr. 18. 1. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Frederick Gowland Hopkins, *Der Hundertjahrestag von Wöhlers Harnstoffsynthese.* Die Bedeutung der WÖHLERschen Harnstoffsynthese für die Entw. der physiolog. Chemie wird in einem histor. Überblick gewürdigt. (Biochemical Journ. **22**. 1341—48. 1928. Cambridge, Biochem. Inst.) MEIER.

Dauvé, *Die gegenseitige Verdrängung der Metalle.* Es wird die irreversible u. stets exotherme Rk. $A\,M + M' = A\,M' + M$ ausführlich besprochen. Ein Metall kann durch ein anderes nur ersetzt werden, wenn es sich im ionisierten Zustand befindet. (Sn in einer essigsauren $SnCl_4$-Lsg. wird durch Al nicht ersetzt, Zusatz einiger Tropfen W. ruft aber sofort eine heftige Rk. hervor) u. wenn — bei in die Lsg. des Salzes $A\,M$ getauchten Metallen — sich ein Strom einstellen kann, der von M zu M' innerhalb der Lsg. u. von M' zu M außerhalb der Lsg. geht. Fe u. Cu-Bleche in Kupferacetatlsg.: Fe wird negativ zum Cu; gießt man die Acetatlsg. ab u. taucht ein Eisenblech vollständig ein, zieht nach einigen Stdn. das Eisenblech heraus u. taucht es zugleich mit Cu in W. oder Kupferacetatlsg., so ist Fe positiv gegenüber Cu geworden. Verdrängt M' das Metall M aus $A\,M$, wird die Bildungswärme von $A\,M'$ sicherlich viel größer sein als die Bildungswärme von $A\,M$. Doch folgt aus einer möglichen Wärmeentw. nicht notwendig, daß der Ersatz stattfinden muß (Cd wird entgegen der thermochem. Beziehung in der wss. Lsg. seines Nitrats nicht durch Zn ersetzt). Diese Regel ergänzt das Gesetz von den therm. Konstanten von TOMMASI, daß der reziproke Ersatz der Metalle unabhängig ist von der Natur des Säureradikals des betreffenden Salzes. — Das ersetzte Metall M ist fast immer in Dendriten krystallisiert, deren Bldg. als skelettartige Formen zur Best. der krystallinen Symmetrie dienen kann. Die Verdrängung trägt rhythm. Charakter. Danach krystallisieren *Tl*, *Bi* u. *Cd* hexagonal, *Pb* tetraedr. Dieses Verf. erweist sich auch nützlich, um Verunreinigungen metall. Art nachzuweisen. Vf. schildert ausführlich den Mechanismus der Verdrängung. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] **11**. 5—9. 15/1.) BLOCH.

Wilder D. Bancroft und **H. L. Davis**, *Binäre Lösungen mischbarer Flüssigkeiten.* Zum Ausdrucke der Änderung der Partialdrucke der Mischung zweier Fll. mit den Konz.-Verhältnissen wird das RAOULTsche Gesetz genannt. Vff. fanden empir. die Formel $[(G_1/M_1)/(G_2/M_2)]^a = (N_1/N_2)^a = K\cdot(p_2 - p_2')/p_2$. (Bezeichnungen analog dem RAOULTschen Gesetz.) Wird K zur Einheit der Konz. gewählt, so wird $(S^a{}_1 + S^a{}_2)/S^a{}_2 = p_2/p_2'$. Die Richtigkeit wird auf Grund experimenteller Daten für A.-W. u. für Aceton-A.-Mischungen geprüft. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **15**. 8—10. Jan. CORNELL Univ., Departm. of Chem.) HANDEL.

Robert E. Burk, *Sechster Bericht des Komitees für Kontaktkatalyse.* Sehr inhaltreicher, zusammenfassender Bericht, welcher neben der Darst. neuerer Arbeiten auf dem Gebiet der Kontaktkatalyse die Hauptpunkte der früheren Berichte zusammenfaßt. Einzelheiten, insbesondere die Inhaltsangaben der verschiedenen wichtigen Unterss., sind im Original einzusehen. Die Hauptgesichtspunkte, die der Vf. behandelt, sind folgende: Allgemeine Anschauungen über Rk.-Geschwindigkeiten, neuere Theorien über Rkk. monomolekularen Charakters, Fragen der Energieübertragung (Abtransport der Rk.-Wärme), Erniedrigung der Aktivierungsenergie in Ggw. von Katalysatoren, Spezielle Deutungen dazu, nämlich die Theorie von Atomdeformationen u. Mol.-Verzerrungen. Vf. neigt dazu, letztere Erscheinung als wesentlich für das Zustandekommen der meisten heterogenen Katalysen zu betrachten, wobei die „multiple Adsorption", d. h. die Adsorption verschiedener Atome bzw. Atomgruppen eines Mol. an voneinander getrennten Punkten der Katalysatoroberfläche diese Verzerrungen verursacht. Im einzelnen behandelt Vf. im Zusammenhang hiermit die Natur u. das Zustandekommen der chem. Bindung u. schildert die neueren Anschauungen auf diesem Gebiet. Als wesentliches Phänomen der

Kontaktkatalyse folgt eine Diskussion der neueren Theorien über den Zustand, in dem sich adsorbierte Gasmoll. befinden; es wird die Möglichkeit besprochen, daß diese in Atome oder in Ionen dissoziieren. Unter den experimentellen Unterss. hierzu werden die Messungen der differentiellen Adsorptionswärmen referiert, ferner die Zusammenhänge zwischen der Adsorptionsfähigkeit u. der katalyt. Aktivität von Katalysatoren. Nach einer Besprechung von der Bedeutung von Zwischenverbb. für die Kontaktkatalyse u. der Feinstruktur der Oberflächen von Katalysatoren (aktive Stellen) wird die Wirkungsweise der „Aktivatoren" behandelt, d. h. von Zusätzen, die weit über die Additivität hinaus die Aktivität von Kontaktsubstanzen zu steigern vermögen. Im Anschluß hieran referiert Vf. einige Unterss. über den Einfluß des Trägermaterials auf die Wirksamkeit von Katalysatoren u. über Feststellungen, daß in einzelnen Fällen die Katalysatoroberflächen in dünnen Schichten sich chem. verändern, so daß eigentlich eine erst durch die katalyt. Rk. gebildete Kontaktsubstanz neuer Zus. wirksam ist. In kürzeren Abschnitten wird die „Vergiftung" der Katalysatorflächen behandelt, sowie der in manchen Rkk. sich bemerkbar machende Einfluß winziger Staubteilchen als Kontaktsubstanzen. Näher geht Vf. auf die katalyt. Wrkg. von Feuchtigkeit bei zahlreichen Umsetzungen ein; auch die Phänomene u. theoret. Deutungen der negativen Katalysatoren (Verzögerer) werden näher beschrieben. Auch der homogenen Katalyse wird gedacht und die Beziehungen zwischen den Rk.-Wärmen u. dem Mechanismus der katalyt. Prozesse erörtert. Ein Abschnitt handelt über die Fälle, in welchen durch einen Katalysator mehrere verschiedenartige Rkk. ausgelöst werden u. weitere Kapitel über näher studierte Einzelfälle, nämlich die therm. Zers. von NH_3, H_2O_2 sowie die katalyt. Synthese von H_2O. Ein Abschnitt ist noch einigen besonders bemerkenswerten Beobachtungen, ein weiterer Resultaten verschiedener Forscher gewidmet, die nicht unter den vorherigen Kapiteln einzuordnen waren. (Journ. physical Chem. **32**. 1601—45. Nov. 1928.) FRANKENBURGER.

G. M. Schwab und **E. Pietsch**, *Zur Topochemie der Kontaktkatalyse.* Etwas modifizierte Darst. der C. **1928**. I. 1779 ref. Arbeit. (Ztschr. Elektrochem. **35**. 135 bis 141. März.) FRANKENBURGER.

Carl William Gray and others. Fundamentals of chemistry; rev. and enl. ed. Boston: Houghton 1924—29. (664 S.) 12°. fab. $ 1.80.

H. A. J. Schoutissen, Handleiding bij de practische oefeningen in de scheikunde. Rotterdam: Nijgh & van Ditmar 1929. (85 S.) 8°. fl. 1.—; geb. fl. 1.35.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

F. H. Loring, *Das Wasserstoffmolekül und das Elektron.* Vorschlag, das Elektron als einen kegelförmigen Wirbel aufzufassen, dessen Spitze am Proton haftet. (Chem. News **138**. 116. 22/2.) RABINOWITSCH.

N. Seljakow, *Die Beschaffenheit des Martensits.* Eine krit. Betrachtung der auf krystallograph. bzw. röntgenograph. Grundlage bestehenden Anschauungen über die räumliche Verteilung der C-Atome im Martensit. (Nature **123**. 204—05. 9/2. Leningrad, Phys.-Techn. Lab.) HANDEL.

F. W. Aston, *Das Massenspektrum von Uranblei und das Atomgewicht von Protactinium.* Die Isotope des gewöhnlichen Bleis waren identifiziert worden an einem Präparat von Tetramethylblei (C. **1927**. II. 2273). Nachdem bis zu einem gewissen Stadium eine photometr. Methode entwickelt war, um die relative Menge von Isotopen zu bestimmen, wurde sie angewendet auf die entsprechende Verb. von Uranblei (aus norweg. Bröggerit von PIGGOT hergestellt). — Das Spektrum besteht aus einer starken Linie 206, einer schwachen 207 u. einer noch schwächeren 208. Für 203 u. 205 keinerlei Anzeichen. Best. der wahren relativen Intensitäten experimentell sehr schwierig, daraus die prozentualen Mengen 86,8 : 9,3 : 3,9. Mittleres At.-Gew. zu 206,19 berechnet, höher als das chem. für anderes Uranblei bestimmte. — Besondere Bedeutung der Atomart 207; nicht infolge von Verunreinigung durch gewöhnliches Blei: in gewöhnlichem Blei ist die Linie 208 doppelt so stark als 207, ebensowenig Prod. von Ra oder Th. Naheliegender Schluß: Endprod. der Actiniumreihe. Falls dies zutrifft, würde Pa das At.-Gew. 231 besitzen. (Nature **123**. 313. 2/3. Cambridge, Cavendish Lab.) SKALIKS.

E. Rutherford, *Ursprung von Actinium und Alter der Erde.* Nach ASTON (vorst. Ref.) scheint es höchst wahrscheinlich, daß das Pb-Isotop 207 hauptsächlich als

Actiniumblei anzusprechen ist, u. daß die Ac-Reihe ihren Ursprung hat in einem Isotop von Uran, was unabhängig voneinander verschiedene Beobachter wahrscheinlich gemacht haben. — Für das At.-Gew. dieses neuen Isotopen („Actino-Uran") scheint 235 die einfachste Annahme zu sein. Es wandelt sich zuerst unter α-, dann β-Strahlung um zu Pa. Der β-Strahler ist vermutlich ident. mit *U Y* (entdeckt von ANTONOFF). Die Umwandlungen haben also die Reihenfolge $\alpha\,\beta\,\alpha\,\beta$. — Unter gewissen wahrscheinlichen Annahmen wird die Halbwertszeit von Actino-Uran zu $4{,}2 \cdot 10^8$ Jahren berechnet. Aus dieser Halbwertszeit u. einem Alter des Minerals von schätzungsweise 10^9 Jahren ergibt sich der Geh. an Actino-Uran zu 0,28% des Hauptisotopen des *U*, ein Betrag, welcher das gewöhnlich gemessene At.-Gew. von *U* nicht merklich beeinflussen kann. Die geringe Prozentzahl ist in Übereinstimmung mit der Regel von ASTON, wonach (mit 2 Ausnahmen) bei einem Element mit geradzahliger Ordnungszahl das in überwiegender Menge vorhandene Isotop geradzahliges At.-Gew. hat. — Es wird geschlossen, daß die Erde höchstens $3{,}4 \cdot 10^9$ Jahre alt ist, u. daß die Bldg. von U auf der Sonne erst in einer späten Periode ihrer Geschichte begonnen hat. (Nature **123**. 313—14. 2/3.) SKALIKS.

A. Dorabialska, *Über die Wärmebildung der β- und γ-Strahlen des Radiums.* (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A **1928**. 459—70. — C. **1929**. I. 721.) G. SCHMIDT.

E. Regener, *Messungen über das kurzwellige Ende der durchdringenden Höhenstrahlung.* Vorl. Mitt. Mit Hilfe selbstregistrierender Apparate wurde im Bodensee bis hinab zur Wassertiefe 230 m eine Abnahme der Ionisation in einem geschlossenen Gefäße festgestellt. Danach enthält die HESSsche Strahlung noch wesentlich härtere Komponenten, als bisher bekannt waren. Wird der Absorptionskoeffizient für senkrechten Durchgang der Strahlen durch das W. berechnet, so ergibt sich der Wert $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} (Berechnung für allseitige Incidenz muß einen noch etwas niedrigeren Wert ergeben). Unter der Annahme, daß bei diesen extrem kurzwelligen Strahlen der ganze Absorptionsprozeß auf COMPTON-Streuung beruht, wird die Wellenlänge der härtesten Strahlung berechnet. Nach der Formel von COMPTON ergibt sich $\lambda = 4{,}6 \cdot 10^{-13}$, nach der von DIRAC $2{,}74 \cdot 10^{-13}$ u. nach der von KLEIN u. NISHINA (C. **1929**. I. 1303) $0{,}6 \cdot 10^{-13}$ cm. Diese Differenzen besagen, daß auch die Heranziehung quantenmäßiger Auf- u. Abbauvorgänge von Materie in Strahlung als Quelle der kosm. Strahlung in bezug auf die zahlenmäßige Übereinstimmung nur sehr vorläufig erfolgen kann. — Bei den stündlichen, sich über zwei Tage erstreckenden Registrierungen waren auch die charakterist. Schwankungen der Höhenstrahlung festzustellen. (Naturwiss. **17**. 183 bis 185. 15/3. Stuttgart.) LESZYNSKI.

Y. Nishina, *Polarisation der Comptonstreuung nach Diracs neuer relativistischer Dynamik.* Berichtigung einer früher (C. **1929**. I. 475) gegebenen Formel. (Nature **123**. 349. 9/3. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res.) SKALIKS.

O. W. Richardson und **U. Andrewes**, *Weiche Röntgenstrahlen von Krystallflächen.* Fortsetzung u. Verbesserung der Experimente von RICHARDSON u. CHALKLIN (C. **1928**. II. 1063). Die an polykrystalliner Kohle u. einem Spaltblatt (0001) von Graphit erzeugten weichen Röntgenstrahlen fallen auf eine Nickelplatte, der entstehende photoelektr. Strom wird gemessen. Der Wert des Bruches Photostrom/primärer Elektronenstrom wird graph. als Funktion der angelegten Spannung dargestellt. Bei polykrystalliner Kohle zeigt die Kurve im Bereich von 20—560 V viele, meist gut definierte Diskontinuitäten. Die Kurve für Graphit hat zwischen 70—320 V 17 Sprünge, während bei Kohle außer diesen weitere 15 Diskontinuitäten vorhanden sind. Bei Anwendung noch besser ausgebildeter Krystallflächen mag sich die Zahl der Diskontinuitäten weiter vermindern. Der K-Sprung ist stets bemerkbar. (Nature **123**. 344. 9/3. London, Kings College.) SKALIKS.

S. Ramachandra Rao, *An Nickel-Einkrystall erzeugte weiche Röntgenstrahlen.* Experimentelle Anordnung ähnlich wie bei RICHARDSON u. CHALKLIN (C. **1928**. II. 1063). Krystallfläche (100), angelegte Spannungen zwischen 0 u. 300 Volt. Bei einer Belastung mit 1,5 Milliamp. ändert sich die Intensität der Röntgenstrahlung sprungweise bei 63,8, 72,2, 106,2 u. 116,0 Volt. Bei stärkerem Bombardement der Antikathode (3 M.-A.) treten weitere Strahlungen auf, sie sind aber schwächer u. haben ihren Ursprung wohl in Unvollkommenheiten der Krystallfläche. Die beiden ersten Potentialwerte sind Übergängen vom $M_{II,III}$-Niveau zuzuschreiben; 63,8 V entspricht der Entfernung eines Elektrons bis zur Peripherie des Atoms, 72,2 V der völligen

Loslösung. Die Werte 106,2 u. 116,0 V sind als entsprechende Übergänge vom M_1-Niveau zu deuten. (Nature **123**. 344—45. 9/3. London, Kings Coll.) Skaliks.

J. Stark, *Über den elementaren Vorgang der Emission und Absorption des Lichtes.* Weitere Ausführung der im Buch „Atomstruktur u. Atombindung" (Verlag A. Seydel, Berlin 1928) entwickelten eigenen Theorie des Vf., mit spezieller Anwendung auf die Ausstrahlung seitens Kanalstrahlen, die aus einem starken elektr. Feld in einen feldfreien Raum übertreten. (Verss. von Rausch v. Traubenberg u. Gebauer, C. **1927**. II. 2262 u. von Brose, Ann. Physik [4] **58** [1919]. 731.) (Ann. Physik [4] **87**. 909—26. 8/12. 1928. Großhesselohe bei München.) Rabinowitsch.

J. Stark, *Weiterer optischer Beitrag zur Erforschung der Atomstruktur des Heliums.* Vergleich der Aufspaltungen der Orthohelium- u. der Parheliumlinien im elektr. Feld; die Analogie zwischen den Aufspaltungsbildern in beiden Fällen wird als Beweis für die vom Vf. im Buch „Die Axialität der Lichtemission u. Atomstruktur" (Verlag Polytechn. Buchhandlung Seydel, Berlin 1927) entwickelten Auffassungen gedeutet. (Ann. Physik [4] **87**. 927—34. 8/12. 1928.) Rabinowitsch.

Edward U. Condon, *Kernbewegungen, die durch Elektronensprünge in zweiatomigen Molekülen hervorgerufen werden.* 1. Die Francksche Theorie der Anregung von Kernschwingungen durch Elektronensprünge (vgl. C. **1926**. I. 2125) ist mit Hilfe von klass. Überlegungen gewonnen worden; daß sie nicht ganz streng gelten kann, folgt schon daraus, daß die von der Theorie geforderte Kernschwingung im allgemeinen den Quantenbedingungen nicht entspricht; in Wirklichkeit soll stets die „nächstliegende" erlaubte Schwingung entstehen. Eine korrekte Fassung der Theorie muß mit Hilfe der Quantenmechanik möglich sein. Die Separation der Wellenfunktionen des Moleküls in eine Funktion der Elektronenkoordinaten u. eine Funktion der Kernabstände u. die Unters. der allgemeinen Eigg. des Integrals, der die Änderung des elektr. Moments bei einem bestimmten Elektronensprung u. verschiedenen Schwingungssprüngen darstellt, führt zur Erkenntnis, daß die nach Franck allein möglichen Sprünge in Wirklichkeit die wahrscheinlichsten sind; die Wahrscheinlichkeit der Sprünge in der Umgebung des wahrscheinlichsten kann wellenmechan. berechnet werden. Wenn es sich z. B. um Absorption seitens eines „nicht-schwingenden" Moleküls handelt, so ist in der Wellenmechanik die Kernentfernung nicht streng gleich r_0, vielmehr besteht eine (nach beiden Seiten rasch abnehmende) Wahrscheinlichkeit, die Kerne in einem größeren oder kleineren Abstand voneinander zu finden; daher sind außer den Übergängen, die von r_0 „vertikal nach oben" führen, auch andere mit gewisser Wahrscheinlichkeit möglich. Wenn man ein schwingendes Molekül betrachtet, so darf man in der Quantenmechanik nicht den Kernen im Umkehrpunkt (r_{max} oder r_{min}) den Moment Null zuschreiben (dies hätte dem Heisenbergschen Ungenauigkeitsprinzip widersprochen); vielmehr muß man auch hier eine gewisse Verteilung um den wahrscheinlichsten Wert annehmen, was wieder zu einer Möglichkeit verschiedener Übergänge führt, usw. 2. Die quantenmechan. Fassung der Franckschen Regel wird zunächst auf die Intensitätsverteilung in den kontinuierlichen Banden angewandt, die der direkten Dissoziation des Moleküls unter Entstehung kinet. Energie entsprechen. Im J_2 können die Kurven der potentiellen Energie als Funktion von r im Grundzustand u. im angeregten Zustand vollständig gezeichnet werden. Die Vertikale von dem schwingungslosen Grundzustand nach oben ergibt eine Absorptionsfrequenz 19 000 cm^{-1} (λ = 5263 Å). In Wirklichkeit tritt eine Bande 4300—5800 Å auf, wobei der Teil 4300—4995 Å kontinuierlich ist (Dissoziation als Folge der Absorption), während der Teil 4995—5800 Å Bandenstruktur aufweist. Wenn man die Wellenfunktion des schwingungslosen Grundzustandes in die Figur einzeichnet (diese Kurve hat die Form der Gaussschen Fehlerkurve), u. dann Übergänge nicht nur bei der Kernentfernung r_0, sondern auch bei allen anderen Entfernungen, bei denen diese Kurve eine merkliche Ordinate hat, mit entsprechender Intensität berücksichtigt, so erhält man statt der Linie 5263 Å auch theoret. eine Bande von einer Breite u. Intensitätsverteilung, die dem empir. Ergebnis entspricht. Die Theorie wird auch am Cl_2, Br_2 u. JCl geprüft. Die inzwischen erschienene Arbeit von Winans u. Stueckelberg (C. **1929**. I. 846) führt dieselben Ideen für das Spektrum des H_2 durch. 3. Für den Fall der Übergänge zwischen zwei Zuständen, die in solcher Beziehung stehen, daß dem Potentialminimum auf der einen Potentialkurve ein fast horizontaler Verlauf der anderen Potentialkurve entspricht, läßt die beschriebene Theorie die Entstehung von aufeinanderfolgenden Maxima u. Minima in den kontinuierlichen Banden erwarten — also eine bis jetzt ganz unbekannte Bandenstruktur des kontinuierlichen

Spektrums, die ausschließlich durch Diffraktionserscheinungen der Materiewellen bedingt sein kann. Mit Vorbehalt wird die RAYLEIGHsche Bande 2476—2482 Å im Hg als eine solche Diffraktionsbande im Hg_2-Molekül gedeutet. 4. Es wird gezeigt, daß die FRANCKsche Regel auch für das atomare Spektrum gültig ist, daß aber seine Anwendung auf dieses Spektrum wenig Interesse bietet. (Physical Rev. [2] **32**. 858 bis 872. Dez. 1928. Princeton, Univ., Palmer Phys. Lab.) RABINOWITSCH.

Robert S. Mulliken, *Elektronenzustände und die Struktur der Bandenspektren in zweiatomigen Molekeln.* VII. $^2P \longrightarrow {}^2S$ *und* $^2S \longrightarrow {}^2P$*-Übergänge. Eine Korrektur.* Korrektur zu einer Fig. in der in C. **1929**. I. 195 referierten Arbeit. (Physical Rev. [2] **32**. 997. Dez. 1928.) RABINOWITSCH.

Vladimir Rojansky, *Über die Theorie des Starkeffekts im Wasserstoffatom.* Die Energiewerte des H-Atoms im schwachen u. starken elektr. Feld u. die Intensitäten der einzelnen Übergänge in beiden Fällen werden nach den quantenmechan. Methoden bestimmt. Dabei wird in beiden Fällen der Starkeffekt sowie die Relativität + Drall-Korrektur berücksichtigt (während man gewöhnlich in schwachen Feldern die erste, in starken die zweite Störung vernachlässigt). Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den inzwischen von SCHLAPP (C. **1928**. II. 1419) veröffentlichten überein, sind aber in expliziter Form angegeben u. daher bequemer im Gebrauch. (Physical Rev. [2] **33**. 1—15. Jan. St. Louis, Missouri, Dep. of Phys. of the Washington Univ.) RABINOWITSCH.

Robert S. Mulliken, *Deutung der atmosphärischen Absorptionsbanden des Sauerstoffs.* Es wird eine neue Deutung der atmosphär. O_2-Banden, als Übergänge von ^3S-Grundzustand zu einem ^1S-Zustand vorgeschlagen. Der ^1S-Zustand könnte der gleichen Elektronenkonfiguration ($1s\sigma^2$, $2p\sigma^2$, $2s\sigma^2$, $3p\sigma^2$, $2p\pi^1$, $3s\sigma^2$, $3p\pi^2$) wie der ^3S-Grundzustand entsprechen u. dementsprechend metastabil sein; diese Metastabilität könnte die äußerst schwache Absorption der in Frage stehenden Banden erklären (die Dicke der ganzen Atmosphäre ist nötig, um eine merkliche Absorption hervorzurufen). Derselben Elektronenkonfiguration sollte theoret. ein noch tiefer liegender metastabiler ^1D-Zustand entsprechen; im Ultraroten müßten demnach weitere atmosphär. Absorptionsbanden des O_2 zu suchen sein. (Physical Rev. [2] **32**. 880—87. Dez. 1928. New York, Univ., Washington Square Coll.) RABINOWITSCH.

W. F. Giauque und **H. L. Johnston**, *Ein Isotop des Sauerstoffs vom Atomgewicht 18.* Die schwachen Dubletts der atmosphär. Absorptionsbanden des Sauerstoffs rühren her von einem Molekül, welches aus einem Sauerstoffatom der M. 18 u. einem anderen der M. 16 besteht. Kein anderes Isotop in Bindung mit einem Atom des Gewichts 16 gibt die experimentellen Daten befriedigend wieder. (Nature **123**. 318. 2/3. Berkeley, Calif., Univ.) SKALIKS.

Léon Bloch und **Eugène Bloch**, *Funkenspektren des Jods.* Die Methode der oscillierenden elektrodenlosen Entladung wird auf die Unters. des Spektrums des Jods angewandt. Es wird eine Tabelle von ca. 1500, meist früher unbekannten Linien im Gebiet 2223—7351 Å angegeben u. diese Linien auf die vier Spektren A, E_1, E_2 u. E_3 verteilt, die bei wachsender Spannung hintereinander erscheinen. Wahrscheinlich handelt es sich um die Spektren des J, des J^+, des J^{++} u. des J^{+++}. Im Chlor u. Brom konnten unter gleichen Bedingungen nur die zwei ersten Funkenspektren angeregt werden. (Ann. Physique [10] **11**. 141—66. Febr.) RABINOWITSCH.

Masamichi Kimura und **Michika Miyanishi**, *Ein Banden-Absorptionsspektrum des Jods im extremen Ultraviolett.* Im Bandenspektrum des Jods sind zwei Absorptionsbandensysteme bekannt; das eine geht vom Grundzustand aus, das andere von einem angeregten Zustand; letzteres erscheint erst bei 500°. OLDENBERG (C. **1924**. I. 857) fand in Fluorescenz (Erregung durch $\lambda = 1900$ Å) ein neues Bandensystem im extremen Ultraviolett (1860—2173 Å), welches ebenfalls zum Grundzustand führen sollte. Die Vff. suchen dieses System in Absorption nachzuweisen. Als kontinuerliche Lichtquelle dient ein H_2-Geißlerrohr; als Absorptionsgefäß ein Quarzrohr von 15 cm Länge; der Dampfdruck des J_2 wird durch besondere Temp.-Regulierung eines mit festem Jod gefüllten Ansatzes erreicht. ($T = 35$ bis 120°.) Im Spektrum erscheinen Absorptionsbanden, die sich bei 35° von 2064 bis 1950 Å ausdehnen; bei 120° werden die kurzwelligeren Banden schwach, dafür bilden sich neue an der langwelligen Seite (bis 2145 Å) aus. Die ca. 150 Bandkanten werden in ein Kantenschema eingeordnet, mit $n' = 1$ bis 12 u. $n'' = 9$ bis 31. Die Schwingungsquanten des Endzustandes der Absorption betragen 78—60 cm^{-1}, die des Ausgangszustandes ca. 210 cm^{-1}; die Banden gehen vom Grundzustand des J_2 aus. Es ist möglich, daß der Endzustand

des neuen Bandensystems ident. ist mit dem Endzustand des eingangs erwähnten zweiten Absorptionsbandensystems. In der J_2-Molekel wären in diesem Falle vier Zustände bekannt: a) Grundzustand ($\omega = 210$ cm^{-1}); b) Ausgangszustand der Absorptionsbanden bei 500° ($\omega = 180$ cm^{-1}); c) Ausgangszustand der sichtbaren Emissionsbanden ($\omega = 126$ cm^{-1}) u. d) Endzustand der 500°-Absorptionsbanden u. der neuen Banden ($\omega = 70$ cm^{-1}). (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **10**. 33—42. 10/2.) Rabinowitsch.

P. K. Kichlu und **D. P. Acharya**, *Ultrarote Strahlung von aktivem Stickstoff.* Das Ultrarotspektrum von akt. Stickstoff wurde photograph. untersucht im Bereich λ 7500—8900 u. als zugehörig zur ersten positiven Bandengruppe des gewöhnlichen Stickstoffspektrums erkannt. Die wichtigste Liniengruppe des atomist. Stickstoffs um λ 8200 ist jedoch abwesend, d. h. die von Sponer vermutete Analogie zwischen akt. Wasserstoff u. Stickstoff ist nicht vollkommen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **123**. 168—71. 6/3. Patna, Science College, Dep. of Phys.) Skaliks.

Clarence Hodges und **W. C. Michels**, *Intensitätsmessungen im Heliumspektrum.* Die Intensitäten von 4 Orthohelium- u. 8 Parheliumlinien bei Drucken von 1,92 bis 34,3 mm Hg werden relativ zu der Intensität der D_3-Linie (5876 Å) nach der Ornstein-Dorgeloschen Methode gemessen. Die absol. Intensität hat ihr Maximum bei ca.2 bis 4 mm, die relativen Intensitäten der Parheliumlinien sind bei kleinen Drucken größer, als die der Orthoheliumlinien; bei hohen Drucken ist das Verhältnis umgekehrt. Bei Druckerhöhung verschiebt sich die Intensität in Orthoheliumserien zugunsten der höheren Seriengliedern, während im Parhelium keine solche Veränderung beobachtet wird. (Physical Rev. [2] **32**. 913—17. Dez. 1928. California Inst. of Technol., Norman Bridge Lab.) Rabinowitsch.

L. C. Glaser und **Ernst Böhm**, *Beitrag zur Kenntnis des Zeemaneffektes an D_3 des Heliumspektrums sowie an ausgewählten Linien des Neonspektrums.* Die D_3-Linie des Heliums wird mit Hilfe eines Hilgerschen Stufengitters aus Flintglas u. eines Goerzschen Stufengitters aus Kronglas ohne u. mit Magnetfeld auf Feinstruktur untersucht. Ohne Feld wird, im Gegensatz zu den Ergebnissen anderwärtiger Messungen (vgl. Houston, C. **1927**. II. 784) eine fünffache Aufspaltung der D_3-Linie beobachtet: die beiden Komponenten sollen doppelt sein ($\Delta\lambda =$ ca. 0,03 Å); zwischen den beiden Komponenten (im Abstand 0,115 Å von der kurzwelligeren Komponente) soll noch ein schwacher Begleiter liegen. Der Abstand der starken Komponenten voneinander wird zu 0,347 Å bestimmt. Im Magnetfeld gibt jede der 5 Komponenten ein normales Triplett; der von anderer Seite beobachtete anomale Zeeman-Effekt u. die Paschen-Back-Umwandlung sollen nach Vff. nicht existieren u. nur durch ungenügende Auflösung der 5 feldfreien Komponenten vorgetäuscht sein. Auch die Aufnahmen der Zeeman-Aufspaltung an den Neonlinien 5852, 5882, 5945 u. 6143 Å führt die Vff. zur Annahme, daß diese Linien im feldfreien Zustand komplex sind, u. daß die von anderer Seite angegebenen anomalen Zeeman-Effekte durch diese Feinstruktur vorgetäuscht wurden. (Verhandl. Physikal.-Med. Ges. Würzburg Sonderheft 1928. 39—49.) Rabinowitsch.

L. C. Glaser und **O. Notter**, *Zur Kenntnis der Feinstruktur des Neons.* Die Hyperfeinstruktur der Neonlinien 5852, 5945, 6217, 6267 u. 6335 Å wird mit Hilfe der Lummer-Gehrcke-Platte u. des Stufengitters untersucht. Bei jeder Linie werden 2 Trabanten gefunden; nur bei 5945 ist die Messung unsicher. (Verhandl. Physikal.-Med. Ges. Würzburg Sonderheft 1928. 50—59.) Rabinowitsch.

F. W. Loomis und **S. W. Nile jr.**, *Neue Eigenschaften des roten Bandensystems des Natriums.* 1. Aufnahmen des Absorptionsspektrums des Na-Dampfs auf Neocyaninplatten zeigten, daß sich die roten Absorptionsbanden mit wachsendem Druck u. Temp. nicht immer weiter nach Ultrarot ausdehnen, wie dies zunächst zu erwarten war; vielmehr zeigt sich bei 8150 Å eine von der Temp. unabhängige Grenze, an der die Banden plötzlich abbrechen. Es handelt sich um keine Konvergenzstelle des Bandensystems, denn hinter ihr liegt kein Gebiet kontinuierlicher Absorption. Vff. geben folgende Erklärung für diese Grenze: Wenn man die Kurven zeichnet, die die potentielle Energie des Systems Na_2 als Funktion des Kernabstandes im Grundzustand u. im oberen Zustand der roten Banden auf Grund der bekannten Bandenkonstanten darstellen, so zeigt sich, daß dem oberen Zustand ein größerer Normalabstand der Kerne ($r_0' = 3{,}56$ Å, $r_0'' = 3{,}08$ Å), also ein kleinerer Schwingungsquant ($\omega_0' = 115{,}22$ cm^{-1}, $\omega_0'' = 158{,}5$ cm^{-1}) entspricht; die Potentialkurve ist daher im oberen Zustand in der Umgebung des Minimums flacher, als im Grundzustand. Dem oberen

Zustand entspricht aber eine größere Dissoziationsenergie ($D' = 1{,}25$ V gegen $D'' = 1{,}0$ V). Das Ergebnis ist, daß der vertikale Abstand der oberen Potentialkurve von der unteren (dem nach FRANCK u. CONDON der wahrscheinlichste Sprung der Schwingungsenergie bei der Absorption entspricht) mit wachsendem r'', hinter r_0'', zuerst abnimmt, dann ein Minimum erreicht u. bei höherem r_0'' (also bei höherem n'') wieder größer wird. Dem Minimalwert des Abstandes entspricht $\nu = 12\,000$ cm^{-1}, in offenbarer Übereinstimmung mit der Lage der roten Grenze ($\lambda = 8150$ Å, $\nu = 12\,300$ cm^{-1}). Das Auftreten der Grenze beruht also darauf, daß bei höheren Schwingungszuständen n'' des Grundzustandes die wahrscheinlichsten Absorptionsübergänge wieder kurzwelligeren Linien entsprechen. 2. Auch die Bandenstruktur an der grünen Grenze des roten Systems wird durch ähnliche Überlegungen gedeutet. 3. Aus dem Verlauf der Potentialkurven in den beiden Zuständen folgt, daß die Schwingungsquanten bei kleinen n-Werten im Grundzustand, bei hohen n-Werten im oberen Zustand größer sein müssen; die Banden, die den Übergängen zwischen kleinen n-Werten entsprechen, müssen nach Rot, die den Übergängen zwischen hohen n-Werten entsprechenden Banden nach Violett abschattiert sein. Die übliche lineare Darstellung von B muß also bei hohem n vollkommen versagen. 4. Die Bandenserie im Gelb, die WOOD u. GALT (Astrophysical Journ. **33** [1911]. 72) bei der Unters. des Kathodenstrahllichtes im Na-Dampf fanden, wurde von SCHÜLER (C. **1927**. II. 1436) als ein Teil des roten Systems aufgefaßt, der durch Stöße zweiter Art zwischen angeregten Na-Atomen u. Na_2-Moll. selektiv angeregt wird. Wenn diese Deutung zutrifft, so muß gleichzeitig ein Bandenzug im Ultrarot auftreten, der dem anderen Zweig der FRANCK-CONDONschen Parabel entspricht. Diese ultraroten Banden konnten tatsächlich von WOOD u. LOOMIS (noch unveröffentlicht) nachgewiesen werden. Vff. weisen durch Überlegungen nach, daß von den beiden Zweigen der Parabel derjenige, der Übergängen von großem n' nach großem n'' entspricht, stets viel intensiver sein muß, als der andere. (Physical Rev. [2] **32**. 873—79. Dez. 1928. New York, Univ.) RAB.

R. F. Paton und **G. M. Rassweiler**, *Das Spektrum des Berylliums im elektrischen Ofen.* Es wird ein elektr. Widerstandsofen aus W für Tempp. bis 2500° konstruiert (Kohle erweist sich als ungeeignet, da sie bei hohen Tempp. mit Be-Dampf reagiert). Zur Vermeidung der Oxydation wird der Ofen im Vakuum untergebracht. Das Absorptions- u. Emissionsspektrum des Be wird mit Hilfe dieses Ofens bei Temp. 1200—2200° im Gebiet 2150—7000 Å untersucht. In Absorption wird nur die Linie 2348,62 Å gefunden, u. zwar schon ab 1400°, so daß das Nichtauftreten anderer Absorptionslinien nicht auf zu kleinen Dampfdruck zurückgeführt werden kann. Jedenfalls ist es sicher, daß 2348,62 Å die erste Linie der Be-Hauptserie ist. Aus den in Emission beobachteten Linien konnten die Serien $2\,^1P - 3\,^1S$, $4\,^1S$, $5\,^1S$; $2\,^1P$—$3\,^1D$, $4\,^1D$, $5\,^1D$, $6\,^1D$, $7\,^1D$ identifiziert werden; es wurden folgende Termwerte bestimmt:

2^1P	2^1S	3^1S	4^1S	5^1S	3^1D	4^1D	5^1D	6^1D	7^1D
32615,01	75180,15	20502,21	9940,42	5863,14	10757,14	6404,51	4183,22	2934,38	2170,24

Das Ionisierungspotential des Be berechnet sich durch Extrapolation zu 9,277 Volt. (Physical Rev. [2] **33**. 16—21. Jan. Urbana, Ill.; Univ. of Illinois, Dep. of Phys.) RAB.

M. L. Pool, *Messung der Lebensdauer der metastabilen Quecksilberatome.* Ein Hg-Resonanzgefäß wird mit dem Licht einer wassergekühlten u. magnet. vor Selbstumkehr geschützten Hg-Lampe beleuchtet. Die Beleuchtung wird mittels einer rotierenden, mit Löchern versehenen Scheibe unterbrochen, t sec. später (t = etwa 10^{-4} sec.) ein Strahl von einer zweiten Hg-Lampe (ohne 2537 Å) quer durch das Resonanzgefäß geschickt. Es wird die Stärke der Absorption der vom Niveau $2\,^3P_0$ ausgehenden Linie 4047 Å als Funktion der Zeit t, bei verschiedener Konz. des zugesetzten N_2 u. a. Fremdgase bestimmt u. daraus die Lebensdauer der metastabilen $2\,^3P_0$-Atome unter verschiedenen Bedingungen abgeleitet. Es ergab sich beim N_2-Zusatz eine maximale Lebensdauer von $4 \cdot 10^{-4}$ sec. bei 6,8 mm N_2-Druck, u. ein Abfall der Lebensdauer bei kleineren u. größeren N_2-Drucken. Die Abnahme nach kleineren N_2-Drucken wird durch die geringere Anzahl der gebildeten $2\,P_0$-Atome u. ihre schnellere Vernichtung durch Wandstöße erklärt. Mit He, Ne, Ar u. H_2 konnte nach Unterbrechung der Belichtung mit 2537 Å keine Absorption von 4047 Å nachgewiesen werden, auch wenn die sichtbare Fluorescenz während der Belichtung stark war. 0,14—0,3 mm H_2 in 7,3 mm N_2 vernichteten ebenfalls die Absorption. (Physical Rev. [2] **33**. 22—26. Jan. Ohio State Univ., Mendenhall Lab.) RABINOWITSCH.

E. K. Plyler, *Kombinationsfrequenzen in den ultraroten Banden des Quarzes.* Es werden zwei neue Absorptionsbanden des Quarzes bei 2,72 u. 3,18 μ nachgewiesen. Zusammen mit den Ergebnissen anderer Beobachter ergibt sich eine Tabelle von 11 Absorptionsbanden im Gebiet 2,7—26 μ. Die vier starken langwelligen Banden 9,0; 12,5; 20,5 u. 26 μ werden den vier Grundschwingungen zugeordnet, die übrigen 7 Banden den harmon. Oberschwingungen u. Kombinationsschwingungen; die so berechneten Werte stimmen gut mit den beobachteten überein; einige nach dem Schema zu erwartende Kombinationsbanden sind aber noch nicht beobachtet worden. (Physical Rev. [2] **33**. 48—51. Jan. Univ. of North Carolina.) Rabinowitsch.

Joseph W. Ellis, *Energie der C-H- und der N-H-Bindung, abgeleitet aus Schwingungsspektren.* Die Methode der Berechnung der Dissoziationsenergie aus der Konvergenzstelle der Schwingungsquanten im Normalzustand des Moleküls wird auf die Verbb. *Hexan, Hexamethylen, Benzol, Chloroform* u. *Anilin* angewandt. Es wird angenommen, daß die Absorptionsbanden dieser Verbb. auf Schwingungen des H-Atoms gegenüber dem Molekülrest beruhen; im Anilin wird eine Reihe von Schwingungen der C-H-Bindung, eine andere der N-H-Bindung zugeordnet. Die Wellenlängen der Banden werden einer früheren Arbeit (C. **1928**. I. 2351) entnommen. Es ergeben sich folgende Werte für den Schwingungsquant im unangeregten Zustand ω_0 u. die extrapolierte Dissoziationsarbeit *D*.

F.	ω_0 cm^{-1}	D kcal/mol	F.	ω_0 cm^{-1}	D kcal/mol
C_6H_{14} . .	3000	97	$CHCl_3$ . .	3110	108
C_6H_{12} . .	2950	94	$C_6H_5NH_2$.	3070	117 [1])
C_6H_6 . . .	3090	117	$C_6H_5NH_2$.	3440	113 [2])

[1]) C—H-Bindung. [2]) N—H-Bindung.

Der Wert 97 kcal./mol. für die Energie der aliphat. C-H-Bindung stimmt mit dem Wert überein, den man für die Festigkeit der H-Bindung im CH_4 erhält, wenn man die Gesamtbildungsenergie (C) + (4 H) = (CH_4) durch 4 dividiert. (Wenn man die Sublimationswärme des C zu 141 kcal. annimmt, so erhält man für diese Rk. die Wärme 92,5 kcal.) Im C_6H_6 u. $C_6H_5NH_2$ ist die Bindungsenergie des H größer, als in gesätt. Verbb., was durchaus plausibel erscheint. Der Wert 113 kcal. für die N-H-Bindung ist zu vergleichen mit dem Wert, den man erhält, wenn man die Bildungsenergie des NH_3 aus N u. 3 H durch 3 dividiert. (101 kcal., unter Benutzung des Sponerschen Wertes 268 kcal. für die Dissoziationswärme des N_2). Die Absorptionsbanden des C_6H_{14} u. C_6H_{12} sind doppelt. Vf. sucht diese Feinstruktur der Banden durch die Annahme zu erklären, daß die C-H-Bindungen in aliphat. Körpern nicht vollkommen ident. sind; vielmehr sollten z. B. im CH_4 zwei C-H-Bindungen eine um eine geringes kleinere Bindungswärme besitzen, als die zwei übrigen. (Physical Rev. [2] **33**. 27—36. Jan. Los Angeles, Univ. of California, Dep. of Phys., Organo-molecular Invest.) Rabinowitsch.

R. M. Langer, *Inkohärente Streuung.* Ultrarotlinien bei Streuprozessen können nur selten Quantensprüngen direkt zugeordnet werden. Smekal nimmt an, das Molekül füge zum einfallenden Quant ein charakterist. Energiequantum hinzu oder entziehe es, u. die Summe oder Differenz würde als einheitliches Quant gestreut. Diese Erklärung wird abgelehnt; Kramers u. Heisenbergs Korrespondenzprinzip-Betrachtung entspricht besser den experimentellen Tatsachen, u. Schrödingers Wellenmechanik führt zu fast dem gleichen Resultat. (Nature **123**. 345. 9/3. Washington, Bur. of Stand.) Skaliks.

R. T. Dufford, *Luminescenz verbunden mit Elektrolyse.* Es werden typische Beispiele von Luminescenz, welche während der Elektrolyse auftreten, genannt. Diese Erscheinung tritt z. B. an Al-Anoden in Natriumphosphat, oder Bicarbonatlsgg., oder an Metallen, welche in absol. äth. Lsgg. von Grignardschen Verbb. eintauchen, auf. Die Helligkeit dieser Luminescenz wächst schnell mit der angelegten Spannung, bis sie durch die Emissionswärme zurückgedrängt wird. Die Energieausbeute beträgt 10^{-8} bis $5 \cdot 10^{-6}$ % u. hängt, so wie die Helligkeit, sehr wenig von der Konz. u. von Verunreinigungen der betreffenden Lsgg. ab. (Journ. opt. Soc. America **18**. 17—28. Jan. Columbia, Univ. of Missouri.) Handel.

Karl Pfeilsticker, *Die Photooxydation mit Anthrachinon.* Eine Lsg. von *anthrachinon-β-monosulfosaurem Na* + SO_2 + KOH wird bei der Belichtung mit einer 250-Watt-Metallfadenlampe in 15 cm Abstand bei O_2-Ausschluß erst gelborange, dann

dunkelrot. Dunkelkontrolle farblos. Beim Schütteln mit Luft geht die dunkelrote Farbe in Hellbraun über; beim Ansäuern wird die Fl. farblos u. wieder alkal. gemacht, kehrt die Farbe nur noch schwach oder nicht mehr zurück. Es ist *Anthrahydrochinon* u. vielleicht *β-Oxyanthrachinon* entstanden. — Gemische von anthrachinon-β-monosulfosaurem Na + *Glucose* + wss. KOH werden bei Belichtung zunächst hellbraun, dann undurchsichtig schwarzbraun. Die Farbe entsteht durch 3 Substanzen. Eine dunkelgrüne (I) wird beim Ansäuern sichtbar; sie wird sauer u. alkal. beim Stehen an der Luft entfärbt. Substanz II zeigt die Farbrk. eines Anthrahydrochinons. Substanz III ist alkal. hellbraun, sauer hellgrün u. gegen O_2 in beiden Fällen beständig. Sie entsteht auch beim Belichten der reinen Na-Salzlsg., wahrscheinlich infolge Ersatz der Sulfogruppe durch OH, u. stellt also β-Oxyanthrachinon dar. Im Dunkeln bildet sich II ebenfalls, I u. III nicht. Diese Dunkelrk. läßt sich bis zur vollständigen Oxydation der Glucose wiederholen; ihre Geschwindigkeit wächst mit dem p_H u. der Konz. des Na-Salzes; Fe (II)-Salz wirkt katalyt. — *Glykokoll* wird unter den gleichen Bedingungen nicht oxydiert, dagegen überträgt auch nicht substituiertes *Anthrachinon* in Suspension im Dunkeln auch in nur schwach alkal. Lsg. O_2 auf Glucose. Anthrachinon ist also ein spezif. Atmungsmodell für Kohlehydrate, ähnlich wie Phosphate. — Beim Belichten einer Lsg. von anthrachinon-β-monosulfosaurem Na + Glucose (ohne Alkali) entsteht nur II u. III, beim Belichten einer Lsg. von anthrachinon-β-monosulfosaurem Na + Alkali II u. III. Eine Aufschlämmung von Anthrachinon in wss. KOH bleibt im Licht u. im Dunkeln farblos; bei Ggw. von SO_2 färbt sie sich im Licht schwach rotorange, indem Anthrahydrochinon entsteht; beim Schütteln mit Luft farblos. Dunkelkontrolle farblos. — Anthrachinon wird also bei seiner Photooxydationswrkg. oxydiert u. zwar an den beiden Carbonylgruppen. Vf. nimmt an, daß die lichtempfindlichen Carbonylgruppen unter dem Einfluß der Lichtquanten H-Atome des W. anlagern, gewöhnlich pro Quant 1 H, während die entsprechenden OH-Gruppen von oxydablen Substanzen aufgenommen werden. Es hängt von den Energieverhältnissen ab, ob dieser Vorgang möglich ist, oder sofort durch Gegenwrkg. zum Stillstand gebracht wird, oder schon ohne Lichtenergie zustandekommt, wie bei Glucose. (Biochem. Ztschr. **199**. 8—11. 22/8. 1928. Tübingen, Univ.) Krüger.

Karl Pfeilsticker, *Eine Theorie zur Photosynthese.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Lichtwrkg. bei *Chlorophyll* besteht wie bei Anthrachinon in der Anlagerung von H-Atomen des W., in diesem Fall 4. Chlorophyll B vermittelt die Lichtwrkg. u. verwandelt sich dabei unter Anlagerung von H-Atomen an die beiden O-Atome u. die beiden anderen Methin-C-Atome u. unter Abspaltung von W. in Chlorophyll A. Die eigentliche chem. Umwandlung der CO_2 wird durch die vom Licht erzeugten OH-Gruppen bewirkt, die sich dem Mg-Atom als der positivsten Stelle zuwenden. Die Rkk. dieser Anionen aufeinander sind völlig ident. mit den anod. Vorgängen bei einer Elektrolyse, indem das Mg des belichteten Chlorophylls eine Mikroanode bildet. Dabei können die 4 OH-Ionen durch andere äquivalente Anionen vertreten werden, z. B. 1 OH′ durch 1 HCO_3'. Unter Zugrundelegung dieses Falles wird eine Peroxydtheorie der Assimilation entwickelt, die über eine Dipercarbonsäure $OC<^{OOH}_{OOH}$ durch O_2-Abspaltung in schwach saurer Lsg. nach dem Schema: $OC(OOH)_2 = OCH_2 + 2\,O_2$ zu Formaldehyd führt. Daß die Pflanzenzelle trotz der größeren Wahrscheinlichkeit der Bldg. von Monopercarbonsäure Dipercarbonsäure bildet, beruht darauf, daß die CO_2 hier an Eiweißstoffe u. ähnliche Substanzen gebunden ist; dieselbe Wrkg. wie Eiweißbindung hat auch Bindung an Fe, Ni oder Co in den komplexen Carbonaten. Statt der OH′-Ionen benutzt die assimilierende Zelle vielleicht auch andere Anionen als Träger der Lichtwrkg., etwa H_2PO_4' oder das Ion einer organ. Phosphorsäure zur Synthese einer gemischten Dipersäure. Vf. diskutiert die Regeneration des Chlorophyll B, die Schwermetallkatalyse bei der Photosynthese u. einige andere Fragen vom Standpunkt seiner Theorie. (Biochem. Ztschr. **199**. 12—20. 22/8. 1928. Tübingen, Univ.) Krüger.

Enrico Fermi, Introduzione alla fisica atomica. Bologna: N. Zanichelli (Azzoguidi) 1928. (330 S.) 8°. Biblioteca di opere scientifiche. L. 75.—.

Arthur Haas, Atomtheorie. 2. völlig umgearb. u. wesentl. verm. Aufl. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1929. (VIII, 258 S.) gr. 8°. M. 10.—; Lw. M. 11.50.

Jared Kirtland Morse, Bibliography of crystal structure. Chicago: Univ. of Chic. Press 1928. (183 S.) 8°. pap. $ 3.—.

Institut international de physique Solvay, Electrons et photons. Rapports et discussions

du cinquième conseil de physique tenu à Bruxelles du 24 au 29 octobre 1927. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1928. (VIII, 291 S.) 8°.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Hans Pettersson, *Leuchtende Entladung in Gasen bei niedrigem Druck.* Durch elektr. Schwingungen hoher Frequenz angeregte leuchtende Entladungen in Gasen bei sehr niedrigen Drucken scheinen besonders geeignet für Unters. der Prodd. des Atomzerfalls. — Leuchtende Entladung konnte in Quarzröhren von 5 mm Durchmesser bei Drucken weit unter 10^{-5} mm aufrechterhalten werden; Anregung durch elektr. Schwingungen der Frequenz 10^8 u. beträchtlicher Energie (45 Watt u. mehr; käufliche Senderöhren für Kurzwellen). Bei niedrigstem Druck leuchtet das Gas sehr schwach bläulich, Quarz fluoresciert stark blau-blaugrün. Einige Röhren gaben glänzend rote Fluorescenz. Auch Thermoluminescenz u. Nachleuchten beobachtet. Die ultraviolette Komponente des letzteren scheint die für den Beginn der Entladung nötige Ionisation zu erzeugen; nach längerer Unterbrechung ist bei niedrigen Drucken erst Belichtung mit ultraviolettem Licht erforderlich, damit das Gas zu leuchten beginnt. — Wird das evakuierte Rohr von der Pumpe abgeschlossen, so geht die bläuliche Entladung allmählich in hell weiß leuchtende über, u. der Druck steigt. Erklärung des Effekts: wahrscheinlich Sauerstoffabspaltung aus SiO_2 durch Ultraviolettstrahlen sehr kurzer Wellenlänge u. folgende Ozonisation. Wird das Rohr durch fl. Luft gekühlt, so tritt nur gelbes Sauerstoffleuchten auf. Adsorbierte Gase oder Hg-Dampf sind nicht die Ursache der Erscheinung. (Nature **123**. 346. 9/3. Lunds Fysika Institution.) SKALIKS.

W. Mandell, *Die Änderung der elastischen Eigenschaften beim Ersatz des K-Atoms in Rochellesalz durch die Ammoniumgruppe.* (Vgl. C. **1928**. I. 2058.) Die Krystalle wurden in wss. Lsg. gezüchtet. Durch Anbringen eines Kräftepaares an einem Salzstab von rechteckigem Querschnitt mit Lichtspiegeln in fixem Abstande, wurde das Salz meßbar tordiert. Das Ammoniumsalz ist weniger elast. als das K-Salz. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **121**. 122—30. 1/11. 1928. London, King's Coll.) KYR.

W. Mandell, *Die Bestimmung der piezoelektrischen Moduln von Ammonium-Seignettesalz.* (Vgl. vorst. Ref.) Während die piezoelektr. Moduln d_{25} u. d_{36} für das K- u. NH_4-Salz nahe gleich sind, u. nur wenig kleiner beim NH_4-Salz, ist der Modul d_{14} des letzteren $+56 \times 10^{-8}$ gegen $d_{14} = +1000 \times 10^{-8}$ für das K-Salz. Die Vorzeichen korrespondierender Moduln sind für beide Salze gleich, was in Anbetracht der Beziehung zwischen piezoelektr. Erscheinungen u. opt. Drehung überrascht, da das NH_4-Salz links, das K-Salz dagegen rechts dreht. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **121**. 130—40. 1/11. 1928. London, King's Coll.) KYROPOULOS.

R. de L. Kronig, *Die Theorie der Gleichrichtung von Wechselströmen.* Für Krystallgleichrichter ist die Erklärung des Effekts durch elektrolyt. oder thermoelektr. Vorgänge nicht möglich, es muß direkte Wrkg. des Krystallgitters auf die Leitungselektronen angenommen werden. — Der Widerstand eines metall. Leiters ist bedingt durch den Übergang des Bewegungsmomentes von Leitungselektronen an die Gitterionen infolge von Zusammenstößen oder — in der Sprache der Wellenmechanik — durch Streuung der Elektronenwellen an den Gitterpunkten. Bei Gleichrichtern muß für Elektronenwellen entgegengesetzter Richtung das Streuvermögen verschieden sein. Das ist der Fall, wenn die Ionen in den Gitterpunkten elast. durch unsymm. Kräfte gebunden sind, nicht dagegen, wenn sie starr fixiert sind. Die unsymm. Bindung wird sich besonders bemerkbar machen an der Oberfläche, den Kanten u. Ecken des Krystalls; Erklärung, warum Gleichrichterwirkung bei einigen Kombinationen Metall-Krystall durch Gegeneinanderpressen vermindert wird. Nach dieser Theorie müßte bei Krystallen, welche im Innern Ionen mit unsymm. Bindung enthalten, außer einer Gleichrichterwirkung in der Oberfläche eine entsprechende im Innern existieren. Bisher fehlen experimentelle Daten, welche den letzteren Effekt klar erweisen. (Nature **123**. 314. 2/3. Utrecht, Phys. Lab. d. Rijks Univ.) SKALIKS.

M. Blumentritt, *Genauere Berechnung des Wienschen Spannungseffektes.* Sowohl die von DEBYE u. HÜCKEL als auch die von ONSAGER (C. **1928**. I. 164) ausgearbeitete Theorie der Leitfähigkeit gilt nur für kleine äußere Felder. Zur ausgedehnteren Klärung der Leitfähigkeitstheorien auch bei höheren Feldstärken sucht Vf. die Beziehungen zwischen der Leitfähigkeitsänderung u. der äußeren Feldstärke zu formulieren. Hierzu werden die Relaxationskraft u. die elektrophoret. Kraft der Ionen, unter Berücksichtigung der BROWNschen Bewegung der Ionen nach ONSAGER in höherer Näherung berechnet. Hierbei ergeben sich Zusatzkräfte, welche nicht mehr

linear von der äußeren Feldstärke abhängen u. daher für den WIENschen Effekt maßgebend sind. Weiterhin untersucht Vf., wie die Änderung der Leitfähigkeit von der Konz., der Beweglichkeit u. Wertigkeit der Ionen u. der DE. des Lösungsm. abhängt. Die hier berechnete Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit steht auch für Feldstärken bis 25000 V/cm in guter Übereinstimmung mit experimentell erhaltenen Daten, außer für sehr hochwertige Ionen, bei denen die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit noch nicht genau genug wiedergegeben werden konnte. (Ann. Physik [5] **1**. 195—215. Jena, Phys. Inst.) HANDEL.

Max Planck, *Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1928**. I. 2785.) Es wird eine Formel aufgestellt, welche den Größenunterschied der nach der Theorie von HENDERSON u. der nach der Theorie des Vf. berechneten Potentialdifferenz angenähert zu erkennen gestattet u. eine Versuchsanordnung angegeben, welche für eine messende Vergleichung der beiderseitigen Werte besonders geeignet erscheint. Die Ergebnisse von BÜCHI (C. **1924**. II. 2638) lassen eine Bestätigung der Formel von HENDERSON vermuten, was, besagen würde, daß bei Vermischung zweier Lsgg. auch bei größtmöglicher Vorsicht die Konvektion eine viel größere Rolle spielt als die Diffusion. Entsprechende Verss. sind im physikal. Institut der Univ. Berlin im Gange. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin **1929**. 9—11. 10/1.) SKAL.

N. Trifonow und **S. Tscherbow**, *Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit binärer flüssiger Systeme.* Vff. untersuchen, inwieweit elektr. Leitfähigkeitsbestst. sich zur physikal.-chem. Analyse binärer fl. Systeme eignen. Unter Benutzung der KOHLRAUSCHschen Brücke u. des ARRHENIUSschen Gefäßes bestimmen Vff. die elektr. Leitfähigkeit von 5 binären fl. Systemen, deren andere Eigg. bereits untersucht sind. — 1. Anilin-Essigsäure gibt bei 21° eine zur Konz.-Achse konvexe Leitfähigkeitskurve mit einem Maximum bei 17 Mol.-% Anilin. — 2. Dimethylanilin-Allylsenföl liefert bei 25° eine ebenfalls konvexe Leitfähigkeitskurve mit einem Maximum bei 20 Mol.-% Amin, wobei die Leitfähigkeit dieses Systems $^1/_{100}$-mal so groß ist wie die des 1.—3. Äthylanilin-Allylsenföl. Die Leitfähigkeitskurve weist bei 25° 2 Maxima auf: bei 25 bzw. 60 Mol.-% Amin. — 4. Acetanhydrid-W. Die Leitfähigkeitskurve besteht bei 17° aus 2 Ästen, die sich bei 50 Mol.-% W. bzw. Acetanhydrid schneiden. Bei 95 Mol.-% W. zeigt der entsprechende Ast ein Maximum, während der andere leicht konvex zur Konz.-Achse verläuft. — 5. Pyridin-Essigsäure ergibt eine zur Konz.-Achse konvexe Kurve mit einem Maximum bei 80 Mol.-% Säure. — Aus dem gesammelten experimentellen Material ziehen Vff. folgende Schlüsse: Ein Kurvenminimum entspricht einer sich bildenden in der fl. Phase undissoziierten Verb. Systeme, in denen die Bldg. dissoziierter Verbb. vor sich geht, weisen einfache Maxima auf. Das Maximum der Leitfähigkeit eines Systems ist immer nach der Seite der Komponente mit dem kleineren Mol.-Gew. u. der kleineren inneren Reibung verschoben. Da die Leitfähigkeit der meisten untersuchten Systeme sich mit der Zeit ändert, ist nur der Verlauf der Kurven charakterist., nicht aber die absol. Werte. (Ber. aus d. wiss. biol. Inst. d. Staatl. Univ. Perm. **6**. 247—60. 1928 [russ.]. Saratow, Physik. Inst. d. Univ. Sep.) GURIAN.

Herschel Hunt und **H. T. Briscoe**, *Die Leitfähigkeit von Lösungen einiger aliphatischer organischer Säuren in Wasser und in Äthylalkohol.* Die Leitfähigkeit folgender Säuren wurde in A. u. in W. bei verschiedenen Konzz. gemessen: *Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Isovaleriansäure, n-* u. *Isocapronsäure, Mono-, Di-* u. *Trichloressigsäure, Glykolsäure, Brom-, Jod-, Cyan-, Amino-* u. *Thioessigsäure, Brenztraubensäure, α-* u. *β-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure, α-Bromisobuttersäure, α-Bromvaleriansäure* u. *-isovaleriansäure.* Die graph. Darst. der Werte zeigt die Übereinstimmung der Leitfähigkeitsänderungen mit dem Massenwirkungsgesetz bei hohen Verdünnungen. Die mol. Leitfähigkeit ist bei allen Substanzen in A. niedriger als in W. Es wird weiter noch auf einige Regelmäßigkeiten hingewiesen, welche auf Beziehungen zwischen Leitfähigkeit u. Konst. deuten. (Journ. physical Chem. **33**. 190—99. Febr. Indiana Univ.) HANDEL.

J. Baborovský und **A. Wagner**, *Elektrolytische Überführung von Wasser in $^1/_{10}$-normalen Lösungen von Bromwasserstoff.* Nach der Methode von BABOROVSKÝ (C. **1928**. I. 1071) wird in $^1/_{10}$-n. HBr-Lsg. die Überführung des W. zu $\Xi = 0{,}860$ bestimmt (Ξ ist die Zahl der Grammoll. W., die von 96 490 Coulomb übergeführt werden). Die wahre Überführungszahl des Kations ist $1 - N = 0{,}867$. In beiden Werten ist der Einfluß der Pergamentmembran unberücksichtigt geblieben. Ohne Membran ist die Überführungszahl $0{,}79_2$. (Chemické Listy **23**. 97—98. 10/3. Brünn, Inst. f. theoret. u. physikal. Chem. d. čech. Techn. Hochsch.) MAUTNER.

M. M. Haring und **E. G. Vanden Bosche**, *Das Potential der Nickelelektrode.* Das Normalpotential von Ni wurde bei 25° zu —0,231 ± 0,002 V bestimmt. Das durch Elektrolyse bei hohen Stromdichten hergestellte Ni ist als Normalelektrode oft direkt verwendbar. Zu den Verss. diente die Zelle: $Ni/NiSO_4/Hg_2SO_4/Hg$, wobei $NiSO_4$ von verschiedener Herkunft angewendet wurde. Bei den Potentialmessungen wurden die Folgen von Gaseinflüssen der Elektroden streng beachtet. Nach den Ergebnissen ist Co positiver als Ni, oder aber weniger polarisiert. Zu Potentialmessungen erwies sich $NiCl_2$ wegen leichter Hydrolysierbarkeit für unbrauchbar. (Journ. physical Chem. **33**. 161—78. Febr. Maryland, Univ., Lab. of Phys. Chem.) Handel.

Edgar Nietz, *Quantitative elektrolytische Reduktionen.* I. *Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem.* Nach einer allgemeinen Besprechung der Ausführungsmöglichkeiten für elektrolyt. Redd. wird die Versuchsanordnung zur Abscheidung von Fe aus schwefelsaurer Lsg. beschrieben. Zur quantitativen Best. von Fe werden 3 Verff. angegeben. Die bei der Elektrolyse verwandten Diaphragmen bestanden aus Ton- bzw. Kollodiumzellen; es wird auf einige Fehlerquellen bei Verwendung dieser Diaphragmen hingewiesen: etwas Fe diffundiert gegen die Stromrichtung zur Anode, während die anod. entstehenden Oxydationsmittel ebenso zur Kathode gelangen u. die Red. unvollständig machen. Das Diaphragma hält außerdem noch Fe durch Austauschadsorption zurück. Die Red.-Verss. wurden indessen mit bzw. ohne Rührung, weiterhin mit löslichen u. mit unlöslichen Anoden ausgeführt. Vergleichende Verss. erwiesen die Überlegenheit eines der von Allan angegebenen Verff. mittels kurzgeschlossener Zelle bei Anwendung einer löslichen Zn-Anode u. rotierender Cu-Kathode. Bei Verwendung von löslichen Anoden wird auf einige hierdurch entstehende Fehlerquellen hingewiesen. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 1—26. Febr. Leipzig, Univ., Phys. Chem. Inst.) Handel.

Edgar Nietz, *Quantitative elektrolytische Reduktionen.* II. *Reduktion der Salpetersäure.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die bei der HNO_3-Red. auftretenden Fehlerquellen besprochen. Demgemäß werden einige Änderungen an der für Schnellelektrolysen üblichen Versuchsanordnung vorgenommen. Als Anode diente ein rotierender Pt-Draht, als Kathode ein schwammig verkupfertes Cu-Drahtnetz. Die Verss. zur Verringerung der Fehlerquellen waren in bezug auf die Eliminierung der N_2-Entw. erfolglos. Das Ablösen von Cu durch Spülen der Kathode konnte dagegen durch Neutralisation der reduzierten Lsg. vermieden werden. Zum Studium des Red.-Verlaufs wurde der Einfluß der Stromdichte, der Rotationsgeschwindigkeit der Anode, der Acidität der Lsg., der absol. Nitratmenge u. der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche untersucht. Hieraus ergaben sich die Bedingungen, unter welchen außer NH_3 auch andere Red.-Prodd. entstehen. Es wurde festgestellt, daß nach beendigter Red. an schwammigen Cu-Kathoden eine starke H_2-Polarisation auftritt. Der Potentialverlauf bei Verwendung verschiedenartiger Cu-Kathoden wird graph. veranschaulicht. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 27—55. Febr. Leipzig, Univ. Phys. Chem. Inst.) Handel.

W. Edwards Deming, *Übersicht der elektromagnetischen Energiebeziehungen.* Zusammenstellung u. graph. Darst. der die elektromagnet. Energie bestimmenden Faktoren in ihrer Abhängigkeit von der Frequenz. (Journ. opt. Soc. America **18**. 50—52. Jan. Washington, Dep. of Agriculture.) Handel.

N. Trifonow, *Über das magnetische Drehungsvermögen binärer flüssiger Systeme.* (Wissenschaftl. Nachrichten d. Staatl. Univ. Saratow **4**. 4 Seiten. 1925 [russ.]. Saratow, Physik. Inst. d. Univ. Sep. — C. **1927**. I. 2635.) Gurian.

T. L. Ibbs und **A. A. Hirst**, *Die Wärmeleitfähigkeit von Gasmischungen.* Verwendung des Katharometers (Daynes u. Shakespear, Proceed. Roy. Soc., London Serie A **97** [1920]. 237) für indirekte Best. der Wärmeleitfähigkeit von Gasen u. Gasmischungen. Als indirekte Methode nicht sehr genau, jedoch wegen Schnelligkeit der Messung empfehlenswert. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **123**. 134—42. 6/3. Birmingham, Univ., Phys. Department.) Skaliks.

A₈. Kolloidchemie. Capillarchemie.

H. R. Kruyt und **H. G. Bungenberg de Jong**, *Zur Kenntnis der lyophilen Kolloide.* I. Mitt. *Allgemeine Einleitung: Das Agarsol.* Für die Unterss. werden Sole von Agar, das mit dest. W. von allen frei diffundierenden Elektrolyten gereinigt u. bei Zimmertemp. staubfrei an Luft getrocknet war (Aschengehalt: 1,56%; W.-Gehalt: 24,1%) benutzt. — *Viscositätsmessungen* oberhalb 40° (wo die Sole dem Poiseuilleschen Gesetz gehorchen) zeigten, daß die experimentelle Viscosität bei allen Konzz.

weit größer ist, als die mit Hilfe der EINSTEINschen Formel berechneten Werte. — Sowohl Abnahme der relativen Viscositätserhöhung $(\eta_s - \eta_0)/\eta_0$ bei Temp.-Anstieg sowie Zunahme der Viscositätserhöhung pro gleiche Menge dispergierter Phase mit der Verdünnung lassen auf eine starke Hydratation des Agarsols schließen, die bei der Verdünnung pro Teilchen zunimmt, bei Temp.-Erhöhung aber in Übereinstimmung mit der positiven Quellungswärme sinkt. — Zusätze von Elektrolyten verringern in kleinen Konzz. die Viscosität stark, u. zwar abhängig u. steigend mit der Wertigkeit der Kationen. Im Einklang damit ergeben Messungen der kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit eine negative Ladung des Agarsols, die durch Elektrolytzusatz stark herabgesetzt wird. Der Bereich der wirksamen kleinen Elektrolytkonzz., sowie die Viscositätsabnahme fallen größenordnungsmäßig mit dem quasi-viscösen Effekt von v. SMOLUCHOWSKI zusammen. Es ergibt sich demnach, daß die elektr. Eigg. des emulsoiden Agarsols denjenigen der typ. Suspensoide gleichen. — Der zweite Stabilitätsfaktor des emulsoiden Agarsols neben der elektr. Ladung ist die Hydratation der kolloiden Teilchen. Ehe eine Flockung stattfindet, müssen beide Faktoren unter einen krit. Wert sinken. — Bei Zusatz von etwa 50% A. oder Aceton zu einem Agarsol wird dieses blau opalescierend u. ultramkr. in leuchtende Teilchen mit starker BROWNscher Bewegung auflösbar. Dies opalescierende Sol (gleichfalls negativ geladen) wird nun durch Elektrolyte leicht flockbar, mit entscheidendem Einfluß der Kationenwertigkeit. Während die Flockung irreversibel ist, läßt sich die Dehydratation durch neuen Zusatz von W. zum stark alkoh. Sol wieder aufheben. — Auch einige Salze, wie Na_2SO_4, K_2SO_4, Mg_2SO_4, wirken in größeren Konzz. dehydratisierend, u. vermögen das Sol auszusalzen. — Diese Beobachtungen werden durch eine starke Abnahme der relativen Viscosität (im Verhältnis zum Dispersionsmittel) im fraglichen Konz.-Gebiet bestätigt. Nach der Dehydratation nimmt das vorher emulsoide Sol vollständig suspensoiden Charakter an. — Vff. erweitern die für das Agarsol entwickelte Stabilitätstheorie für alle Hydrosole u. weisen ihre Anwendbarkeit besonders für Eiweißsole nach. Unter Berücksichtigung der starken p_H-Empfindlichkeit der Eiweißsole wird ein Schema für ihre verschieden extremen kolloidchem. Zustände u. deren Übergänge aufgestellt u. diskutiert. (Kolloidchem. Beih. **28.** 1—54. 1/12. 1928. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) COHN.

H. Freundlich, *Über Thixotropie.* Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die als Thixotropie bezeichnete isotherme reversible Sol-Gelumwandlung. Am Beispiel der positiven Fe_2O_3- u. Al_2O_3-Sole wird die Abhängigkeit der Erstarrungszeit von der Elektrolytkonz., der bevorzugte Einfluß der Anionen, die verfestigende Wrkg. des OH', die verflüssigende Wrkg. des $H^{\cdot}$, u. als Folge der p_H-Empfindlichkeit die verfestigende Wrkg. eintauchender Metalle gezeigt. — Vf. behandelt weiter den Parallelismus zwischen Strömungsdoppelbrechung u. Thixotropie, u. folgert daraus, daß auch für die thixotropen Erscheinungen zwischen den durch Fl.-Schichten getrennten Kolloidteilchen wirksame Kräfte maßgebend sein müssen, die, wie an einem thixotropen Teig von in W. gequollenem *Bentonit* gezeigt, eine Reichweite von ca. 120 mμ haben können. — Die Natur dieser Kräfte wird in Zusammenhang mit der eigentlichen Koagulation, als deren Vorstufe die thixotropen Erscheinungen angesehen werden können, diskutiert. — Auch die von FREUNDLICH u. ABRAMSON (C. **1928.** I. 1511) gefundene Abnahme der Elastizität von Gelatine beim Schütteln oder Fließen, sowie die Unabhängigkeit der kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit von in Gelatine suspendierten Stoffen beim Übergang des anfangs unelast. Sols in ein starres Gel sind als thixotrope Erscheinungen zu deuten. — Zum Schluß hebt Vf. die allgemeine Bedeutung der thixotropen Sol-Gelumwandlung für das Verständnis biolog. Vorgänge hervor, unter besonderem Hinweis auf einige thixotrope Erscheinungen im Protoplasma. (Kolloid-Ztschr. **46.** 289—99. Dez. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) COHN.

Wo. Ostwald, *Überblick über das Gebiet der Gallerten und Gele.* Vf. bespricht kurz die bisherigen Klassifikationen der Gele u. Gallerten, u. gibt dann an Hand von Gelmonographien eine genet. Klassifikation der Gallerten. Auf Grund der Entstehungsweise werden hauptsächlich folgende Arten unterschieden: Desolutionsgallerten, chemogene Gallerten, Koagulationsgallerten; radiogene u. thixogene Gallerten; Quellungsgallerten oder ödogene Lyogele; fermentogene, bakteriogene, organismische, geolog. Gallerten; sowie die techn. Gele: Vitreoide (unterkühlte Schmelzen), Kryogele (unterkühlte Lsgg.), Magmoide (Teige, Schlämme), Spumoide (Schäume). — Vf. gibt weiter eine allgemeine Übersicht über den Vorgang der Gelatinierung, als dessen wesentliches Merkmal die Immobilisierung des fl. Anteils bzw. des ganzen dispersen

Systems gegenüber Einflüssen der Schwerkraft u. Oberflächenspannung anzusehen ist. Es werden die Strukturformen der Capillargallerten u. Wabengallerten diskutiert u. allgemein die Gallerten definiert als flüssigkeitsreiche Systeme verschiedener Zus. u. verschiedenen Dispersitätsgrades, deren Strukturelemente durch mechan. Verwachsung oder geordnete Unterteilung u. genügend kleinen Abstand das ganze System unterteilen, so daß der größte Teil der Fl. in Lyosphären aufgeteilt wird. — Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Quellungstheorien, u. zeigt auch hier, daß die Mannigfaltigkeit der vorhandenen Formen keine allgemeine Quellungstheorie gestatten. Es wird auf den stark positiven Temp.-Koeffizienten der Quellung, der thermodynam. im Gegensatz zu der positiven Quellungswärme steht, hingewiesen. An Hand des gleichartigen Verlaufes der *Quellungskurve* von *Acetylcellulose in* Gemischen von *Bzl.-A.* u. der nach P. DEBYE berechneten Kurve der dielektr. Polarisation der gleichen Lösungsmischungen wird der starke Einfluß dielektr. Kräfte auf die Quellung gezeigt. — Vf. gibt ferner einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten des Vergehens von Gallerten (durch Trocknen, Synäresis, Krystallisation, Koagulation, kolloide Verflüssigung durch Erwärmen oder thixotrope Verflüssigung, Dissolution). (Kolloid-Ztschr. **46**. 248—67. Dez. 1928. Leipzig.) COHN.

W. B. Hardy, *Freie und gebundene Flüssigkeit in Gelen.* Vf. zeigt, daß die Reichweite der Kohäsionskräfte eine recht beträchtliche ist, die über mehrere Tausend Mol.-Schichten geht, u. die Größenordnung $\geqq 5\ \mu$ hat. Die Wirkungsweite ist eine Funktion der Temp. — Wird ein zwischen Zylinder u. Platte gefrorenes Schmiermittel auseinandergerissen, so wird deutlich, daß die Schmiermittelschicht aus je einer Adsorptionsschicht an den Metalloberflächen u. einer mittleren Schicht von flachen Krystallen besteht. Beim Reißen treten an beiden Grenzen von Krystallschicht/Adsorptionsschicht Brüche auf, wenn Zylinder u. Platte aus gleichem Metall bestehen. Bei unsymm. System, z. B. Cu u. Stahl, tritt nur ein Bruch an der Cu-Seite auf, u. zwar in $6\ \mu$ Abstand von der Stahloberfläche, wobei dieser Adhäsionswert genau dem Mittel zwischen dem des Cu u. dem des Stahls entspricht. — Am gleichen System: Zylinder/Schmiermittel/Platte kann aus den experimentellen Werten der stat. Reibung u. Adhäsion der Widerstand der Grenzflächen gegen n. u. tangentiale Kräfte abgeleitet werden. Es zeigt sich, daß der Widerstand gegen n. Kraft (Auseinanderreißen der Metallflächen) ca. das 10 000-fache des Widerstandes gegen tangentiale Kraft (Gleitung) beträgt, indem letzterer nur von unmittelbar an der Oberfläche haftenden Moll. herrührt, ersterer aber auf die Reichweite der Kohäsion zurückzuführen ist. Beststt. der Dicke einer Adsorptionsschicht lassen demnach keinen Schluß über die Reichweite der Kohäsionskräfte zu. — Vf. überträgt die an diesem Schulbeispiel gewonnenen Erkenntnisse auf die Vorgänge bei der Gelbldg. Diese beruht sowohl auf dem Zusammenhaften der dispersen Teilchen in einem Netzwerk, als auf einem Steifwerden des Dispersionsmittels durch die Kraftfelder der dispersen Teilchen. — Vf. definiert allgemein gebundene Fl. als eine solche, die von den Teilchen der dispersen Phase stärker angezogen wird, als von allen anderen gleichzeitig vorhandenen Materieformen. Diese gebundene Fl. nimmt unter dem Einfluß des Attraktionskraftfeldes Strukturen u. damit gewisse physikal. Eigg. fester Körper an. (Kolloid-Ztschr. **46**. 268—77. Dez. 1928. Cambridge.) COHN.

Alfred Kuhn, *Über Synärese.* Vf. gibt eine allgemeine Übersicht über die als Synärese bezeichnete Erscheinung der spontanen Abscheidung von Fl. aus Gelen ohne nachweisbare äußere Einww. — Es werden die Einflüsse von Konz., von Dispersionsmittel u. Zusätzen, von Temp. u. der therm. Vorgeschichte, sowie der Oberflächengröße auf den Beginn der Synärese, ihre Geschwindigkeit u. die Menge der synäret. abgeschiedenen Fl. behandelt. — Zwischen Synärese u. Stabilität, sowie Hydratation der Kolloide besteht ein Zusammenhang, u. zwar ist die Synärese am größten, wenn das Gel am instabilsten, d. h. bei isolabilen Gelen im isoelektr. Punkt, während bei isostabilen Kolloiden gerade im isoelektr. Punkt die Synärese am kleinsten ist. — Auf Grund theoret. Betrachtungen kennzeichnet Vf. die Natur der Synärese als eine Fortsetzung der als Entmischungsvorgang angesehenen Gelatinierung durch Strukturänderung u. Desolvatation. Es wird auf den engen Zusammenhang mit den groben Strukturänderungen bei der Koagulation hingewiesen. (Kolloid-Ztschr. **46**. 299—314. Dez. 1928. Mölln, Lauenburg, Lab. d. Fa. Dr. MADAUS & Co.) COHN.

Pierre Jolibois und **Louis Chassevent**, *Über die Reaktionen zwischen kolloidaler Kieselsäure und Kalk.* Werden bei 30° Lsgg. von kolloidaler SiO_2 u. von *Kalk* gemischt, so fällt SiO_2 sofort bei genügender Konz. als gelatinöser Nd. aus. Aus kalkreicheren

Lsgg. fixiert SiO_2 Kalk während der Koagulation, die fixierte Menge nimmt beim Stehen zu, bei kalkarmen Gemischen, die weniger als 1 Mol. Kalk auf 1 Mol. SiO_2 enthalten, ändert sich die Konz. der Kalklsg. — durch elektr. Leitfähigkeit bestimmt — nach einigen Tagen nicht wesentlich. Lsgg., die 0,063 g Kalk im Liter enthalten, lassen an einem Knick die Bldg. einer Verb. eines *Monocalciumsilicathydrats* erkennen. (Compt. rend. Acad. Sciences **188**. 452—54. 4/2.) BLOCH.

Rudolf Auerbach, *Über die Entstehung von Konzentrationsdifferenzen gelöster Stoffe entgegen dem osmotischen Druck in Gallerten.* Vf. gibt Schaubilder über die Diffusion von 2 Fll. mit u. ohne Konvektion, sowie bei Zwischenschaltung von Membranen. — Es wird gezeigt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit hochdisperser Stoffe in verd. Gallerten prakt. der in reinem Lösungsm. gleicht. Bei hochdispersen Stoffen besteht Proportionalität zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit in reinem W. u. in 4%ig. Gelatine; jedoch macht sich mit abnehmendem Dispersitätsgrad die Ultrafilterwrkg. der Gelatine bemerkbar. — Komplizierter verläuft die Gallertdiffusion, wenn der diffundierende gel. Stoff von der Gallerte adsorbiert wird. Diffusion von Methylenblau im System Gelatine (4%ig.)-W. ergibt eine starke Anreicherung des Farbstoffs in der Grenzschicht: Gelatine/W. — Auch bei verschieden konz. Gelatinegallerten mit ursprünglich gleicher Methylenblaukonz. bildet sich in der Grenzfläche eine starke Konz.-Differenz aus, ähnlich dem Verteilungsgleichgewicht eines gel. Stoffes zwischen zwei Lösungsmm. (Kolloid-Ztschr. **46**. 321—23. Dez. 1928. Leipzig, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) COHN.

Duncan A. Mac Innes und **Irving A. Cowperthwaite**, *Der Effekt der Diffusion zwischen zwei Elektrolytlösungen mit verschiebbaren Grenzen.* Im Sinne der angegebenen Formel werden die Ergebnisse der Best. von Überführungszahlen nach der Methode der beweglichen Grenzen mitgeteilt u. die Brauchbarkeit dieses Verf. besprochen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **15**. 18—21. Jan. ROCKEFELLER-Inst. for Med. Research.) HANDEL.

R. O. Herzog und **K. Weissenberg**, *Über die thermische, mechanische und röntgenoptische Analyse der Quellung.* Bei der therm. Analyse zeigen Vff. an Hand eines Maschinenmodells, welches die Quellung reversibel zur Arbeitsleistung ausnutzt, daß die Quellung der Verdünnung einer ideal konz. Lsg. vergleichbar ist, u. der Energieverteilungsschlüssel zwischen der gebundenen Energie G u. der geleisteten Arbeit F angenähert $G/F = 0$ ist. In extremen Fällen, wo die Wärmetönung (Quellungswärme) groß ist, kann diese, wie bei Gelatine, der Größe nach mit einer Hydratationswärme verglichen werden. — Die mechan. Analyse ermöglicht weiterhin eine quantitative Erfassung des Unterschiedes zwischen Gallerten u. konz. Lsgg. Die Gele u. Gallerten nähern sich in bezug auf Schubfestigkeit (Gestaltfestigkeit) den festen Körpern. Die zugeführte Gesamtenergie ist in 3 Summanden: kinet. ($E_{kin.}$), elast. ($E_{elast.}$) u. Wärmeenergie ($E_{Wärme}$) zu zerlegen. Zum Unterschied von den viscosen unelast. Fll. ist bei den Gelen ein erheblicher Teil der Energie als elast. Energie aufgespeichert. Die experimentellen Merkmale dafür sind Abweichungen vom POISEUILLEschen Gesetz, Thixotropie, opt. u. mechan. Anisotropie. — Es wird kurz die Anwendung einer molekularkinet. Analyse diskutiert, welche über die Verteilung der mechan. Energie in Translations-, Rotations- u. Schwingungsenergie Auskunft gibt. — Außer diesen energet. Untersuchungsmethoden geben Vff. eine Übersicht über die materielle Analyse der Gele u. Gallerten. Die Dispersitätsanalyse führt mit Hilfe opt. Methoden zur Aufteilung der kolloiddispersen Systeme in Vol.- u. Grenzphasen, weiter zur Unterteilung jeder einzelnen Phase in Teilchen u. schließlich zur Feinstruktur der Teilchen selbst. Es werden dabei folgende Vol.-Begriffe eingeführt: Systemvol. V_Σ, Phasenvol. V_Φ, Teilchenvol. V_t, Periodizitätsvol. V_π (d. i. das Vol. der die homogenen u. krystallinen Einzelteilchen aufbauenden Translationszellen), μ-Vol. V_μ (d. i. das Vol. der chem. gefundenen minimalen Bruttoformel). Die Bedeutung dieser Vol.-Begriffe wird diskutiert. — Ausgehend von einer allgemeinen phasentheoret. Betrachtung der Veränderungen, die ein fester Körper unter Beibehaltung seines Aggregatzustandes bei Rk. mit einer zweiten Substanz erleiden kann, geben Vff. ein Schema über die möglichen Veränderungen eines Quellkörpers bei der Quellung. — Es werden die Möglichkeiten der Röntgenstrahlunters. der Quellung besprochen u. Beispiele für die Änderungen der Texturen, Korngröße, Anzahl der krystallisierten Phasen, des Periodizitätsvol. u. der Zahl der Komponenten bei der Quellung gegeben. — Vff. weisen zum Schluß darauf hin, daß trotz der großen experimentellen Schwierigkeiten der röntgenograph. Unters. der Gele, in gewissen Fällen doch eine Prüfung der Reversibilität

aller Veränderlichen des Systems (wie System-, Makro-, Mikrovol., Textur u. a.) möglich ist, welche bei Vergleich mit den therm. u. mechan. Eigg. der Gallerten zur Aufklärung der Quellung führt. (Kolloid-Ztschr. 46. 277—89. Dez. 1928.) Cohn.

B. Anorganische Chemie.

Karl Fredenhagen und **Gustav Cadenbach**, *Die Reindarstellung und die Eigenleitfähigkeit des Fluorwasserstoffs. Kaliumbifluorid*schmelzen geben das erste Drittel ihres *HF*-Geh. bei allmählich ansteigender Temp., den Rest. bei konstanter Temp. (504°) ab; die Schmelze ist dann an KF gesätt., das als Bodenkörper ausgeschieden wird. Durch Überwachung der Temp. der Schmelze u. der Heizstromstärke kann man die HF-Abgabe in beliebiger Weise regeln. Ein W.-Geh. der Schmelze verändert die Temp.-Kurven der HF-Abgabe merklich; das gelöste W. wird von den Schmelzen nur sehr allmählich abgegeben, so daß die Temp.-Kurven einer feuchten u. einer trocknen KHF_2-Schmelze einander erst in ihrem letzten Teil nähern. Dementsprechend sind die spezif. Leitfähigkeiten der Destillate einer feuchten KHF_2-Schmelze erheblich größer als die einer trocknen. Um HF von möglichst geringer Leitfähigkeit zu erhalten, muß man von scharf getrocknetem KHF_2 ausgehen u. das Eindringen u. Adhärieren von Feuchtigkeitsspuren verhindern. Noch geringere spezif. Leitfähigkeiten ($14 \cdot 10^{-6}$) erhält man, wenn man den entwickelten HF zuerst einer Zwischenkondensation unterwirft u. langsam bei schwach erhöhter Temp. abdest. Dieser Wert, der 2000-mal kleiner ist, als der von Hill u. Sirkar (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **83** [1910]. 142) angegebene, gibt aber noch nicht die wahre Eigenleitfähigkeit an, diese liegt noch erheblich tiefer. — Als Gegenmittel bei Ätzungen durch HF wird Abspülen mit Ätzkalk u. Dauerverband mit feuchtem MgO empfohlen, bei Behandlung erst nach längerer Zeit wirkt Einspritzung einer $MgSO_4$-Lsg. günstig. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**. 289—99. 22/1.) Bloch.

Karl Fredenhagen und **Johannes Dahmlos**, *Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Fluorwasserstoffs.* Mittels einer Meßanordnung, die an Stelle des Nernstschen Saitenunterbrechers hochfrequenten Strom verwendet u. im wesentlichen die Nernstsche Brücke beibehält, wurde die DE. des *HF* bei fünf verschiedenen Tempp. gemessen. Die Resultate — ε_{HF} von —73 bis 0° = 174,8 bis 83,6 — zeigen daß der HF in die Reihe der Lösungsmm. mit aborm großer DE. gehört u. in dieser Hinsicht vergleichbar ist dem W. u. dem Cyanwasserstoff. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**. 272—74. 22/1. Greifswald. Univ., Abt. f. physikal. Chem.) Bloch.

A. Simon und **R. Glauner**, *Beiträge zur Kenntnis des komplex-chemischen Verhalten des Lithiums.* 1. Mitt. *Die Systeme Lithium-Halogenid, Mono-, Di- und Trimethylamin.* 1. Mitt. Es wurde nach Auflockerung der Lithiumhalogenide mit NH_3 entsprechend Bonnefoi der isobare Abbau der Gemische im Tensieudiometer vorgenommen. Mit dem über dem wasserfreien Halogenid bei —80° kondensierten Amin entstanden in stark exothermer Rk. weiße voluminöse Verbb. — System $LiCl + CH_3NH_2$ zeigt vier wohldefinierte chem. Verbb.; von —70 bis —47° ist die Verb. LiCl·4-Monom. bei einer Tension von 14 mm, von —47 bis —19° LiCl + 3 Monom. beständig; LiCl·2 Monom. hat das Existenzgebiet —19 bis ±0°, zwischen 0 u. +16° ist die Verb. $LiCl_2 \cdot 1$ Monom. beständig. — System $LiCl + (CH_3)_2NH$; es existieren drei Verbb.: LiCl·3 Dim., Existenzgebiet —60 bis —36°, LiCl·2 Dim., Existenzgebiet —36 bis —25°, bis etwa 0° LiCl·1 Dim. — System $LiCl + (CH_3)_3N$; zwei Verbb.; Verb. mit 2 Trim. bis —67,5°, Verb. mit 1 Trim. bis +15° — dazwischen Neigung der beiden Verbb. zur Bldg. fester Lsgg. —. System $LiBr + CH_3NH_2$; fünf Verbb.; mit 5 Monom. bis —57°, mit 4 Monom. bis —32°, mit 3 Monom. bis +28°, mit 2 Monom. bis +35°, mit 1 Monom. bis +63° beständig. — System $LiBr + (CH_3)_2NH$; fünf Verbb.; 5 Dim. Zersetzungstemp. —61°, 4 Dim. —30°, 3 Dim. —18°, 2 Dim. +30°, 1 Dim. +44°, 1/2 Dim. +59°. — $LiBr + (CH_3)_3N$: zwei Verbb.: 2 Trim. zwischen —65 bis —15° u. 1 Trim. bis +23°. — System $LiJ + CH_3NH_2$; die entstehenden Verbb. sind weiß u. krystallin u. bilden häufig Mischkrystalle oder feste Lsgg. miteinander; das Diagramm läßt ersehen: Verb. mit 3,5 Monom. (—56°), 3 Monom. (2 Monom.?), 1,5 Monom., 1 Monom. (Existenzgebiet +65° bis +100°), (3/4 Monom. u. 1/4 Monom.). — System $LiJ + (CH_3)_2NH$: krystallin. 5 Dim. u. 3 Dim. (2 Dim.?) u. 1,5 Dim. (1 Dim.) u. 0,5 Dim. System $LiJ—(CH_3)_3N$: 2 Trim. u. 1,5 Trim. (1 Trim.? u. 0,5 Trim.?); krystallin. — Die Bindungsfähigkeit ist beim Bromid am größten. Die Zersetzungstempp. steigen vom Chlorid über das Bromid zum Jodid. Bei den Addenden nimmt die An-

lagerungsfähigkeit vom Monomethylamin zum Trimethylamin hin ab. Die Zersetzungstemp. der die gleiche Molekülzahl aufweisenden Komplexe steigt vom Trimethylamin zum Monomethylamin. Aus den Valenzisobaren werden Schlußfolgerungen gezogen über den Eintritt der Aminomoleküle in die verschiedenen Koordinationsschalen der Li-Halogenide. In diesen Verbb. zeigt Li die seltene Koordinationszahl 5. Schließlich werden die thermochem. Daten dieser Verbb. unter Zugrundelegung des Nernstschen Wärmesatzes berechnet; es ergibt sich die *chem. Konstante* des *Dimethylamins* zu 3,6, des *Trimethylamins* zu 3,1. Die aus den Tensionsmessungen berechneten Wärmetönungen der Rkk. zeigen, daß die pro Mol des eintretenden Addenden freiwerdende Bildungswärme mit der Molzahl des letzteren steigt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178.** 177—201. 22/1. Stuttgart, Techn. Hochsch., Lab. f. anorgan. Chem. u. anorg.-chem. Technol.) Bloch.

R. Weinland und **Wilhelm Hübner**, *Über gemischte Oxalatofluoro- usw. -anionen des dreiwertigen Chroms, Eisens, Antimons und Wismuts.* (Vgl. Weinland, Sierp, C. **1921.** III. 941.) Der Oxalsäurerest kann bei gemischten Anionen dreiwertiger Metalle häufig das eine Glied vorstellen. Zur Bldg. des anderen ist in erster Linie das Cl befähigt, dann folgen der Reihe nach das F u. der Rest der Salpeter-, bzw. Schwefelsäure. Bei diesen gemischten Anionen besteht eine gewisse Neigung, mehrkernig zu werden. Nach den Auffassungen über die Konst. mehrkerniger Komplexe könnten gerade bei diesen Anionen zahlreiche Isomere auftreten; solche wurden aber nicht gefunden. Die Bldg. derartiger Salze von gemischten Anionen ist abhängig von der Base, die das Kation bildet (Pyridin bewährt sich am besten), die Verbb. scheiden sich nur bei bestimmter Zus. der Lsg. aus u. nur einzelne lassen sich umkrystallisieren. — *Pyridintrioxalatotrinitratodichromiat*, $[Cr_2(C_2O_4)_3(NO_3)_3(H_2O)_3]H_3 \cdot Py_4$; aus Chrominitrat mit Oxalsäure (auch Chromoxalat aus Chromsäure + Oxalsäure) u. Pyridin; dunkelrotviolette rautenförmige Blättchen, sll. in W. u. Pyridin. — *Chinolintrioxalatonitrodichromiat*, $[Cr_2(C_2O_4)_3NO_3(H_2O)_4]H \cdot Chin_2$, rosaviolette undeutliche Krystalle. — *Pyridindioxalatotrifluorodichromiat*, $[Cr_2(C_2O_4)_2F_3]H \cdot Py_2 \cdot 7\,H_2O$; auf verschiedenartige Weise darstellbar; sattgrünes Pulver aus mkr. körnigen Krystallen, ll. in W., die wss. Lsg. gibt mit $CaCl_2$ keine Fällung. — *Pyridindioxalatopentafluorodichromiat*, $[Cr_2(C_2O_4)_2F_5]H_3 \cdot Py_2 \cdot 5\,H_2O$; hellgrünes Pulver aus mkr. körnigen Krystallen, ll. in W., die ws. Lsg. gibt mit $CaCl_2$ keine Fällung. — *Pyridinoxalatodifluorodiaquoferriat*, $[Fe(C_2O_4)F_2(H_2O)_2]H \cdot Py$; schneeweißes Pulver aus mkr. vierkantigen Stäbchen, ll. in W. mit gelblich grüner Farbe. — *Pyridinoxalatodifluoroantimoniat*, $[Sb(C_2O_4)F_2]H \cdot Py$; vierkantige farblose Säulen, ll. in h. W. u. verd. Säuren. — Mehrkerniges *Oxalatochloropyridinsalz des Antimon-(3)*, $Sb_4(C_2O_4)_5Cl_{12}H_{10}Py_3$; viereckige, zu großen Aggregaten aufeinandergeschichtete Platten; wird von W. unter Abscheidung von Antimonoxychlorid zers.; scheidet, in h. verd. HCl gel., ein oxalsäurefreies Chlorosalz aus. — *Mehrkerniges Oxalatochloropyridinsalz des Wismuts*, $[Bi_3(C_2O_4)_4Cl_{10}]H_9 \cdot Py_4$; prismat. Krystalle mit zum Teil trüber Oberfläche, l. in verd. HCl u. HNO_3, wird von W. unter Abscheidung von Wismutoxychlorid zers. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178.** 275—88. 22/1. Würzburg, Univ., Lab. f. angew. Chem.) Bloch.

R. Weinland und **Karl Rein**, *Über ein Ferrioxalat und ein Ferrioxalatperchlorat.* Ein reines *Ferrioxalat*, $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5\,H_2O$, erhält man, wenn man eine Lsg. von Ferrinitrat-9-hydrat u. Oxalsäure in viel konz. HNO_3 über H_2SO_4 langsam eindunstet, als kanariengelbes Pulver, das am Licht gelbgrün wird, in k. W. sich nach einiger Zeit mit saurer Rk. löst, im frischen Zustand mit Ferricyankalium keine Rk. auf Ferro-, nach wenigen Stunden aber eine Grünfärbung ergibt. Aus der Lsg. scheidet sich nach einigen Tagen Ferrooxalat ab. Die wss. Lsg. zeigt alle Eisenrkk., scheidet aber mit KJ ohne Ansäuern nur wenig Jod aus, gibt mit Alkalirhodanid nur Hellrotfärbung, mit $CaCl_2$ keinen Nd.; die gesamte Oxalsäure ist also komplex mit dem dreiwertigen Fe verbunden. Gibt man außer $CaCl_2$ auch Na-Acetat zu, so scheidet sich in der Kälte ein aus Ca-Oxalat u. bas. Ferriacetat bestehender rötlicher Nd. aus; beim Kochen mit Na-Acetat tritt die bas. Fällung ein. — Erhitzt man eine Lsg. von $FeCl_3 + 6\,H_2O$ u. Oxalsäure in 50%ig. Überchlorsäure auf dem Wasserbad, so scheidet sich nach einigen Stunden ein überaus hygroskop., blaßgrünes, feinkrystallin. saures *Ferrioxalatperchlorat*, $Fe_3(C_2O_4)(C_2O_4H)_2(ClO_4)_5 + 14\,H_2O$, aus; die Verb. verliert im Vakuum über H_2SO_4 $6\,H_2O$, ist nicht explosiv, aus ihrer wss. Lsg. fällt NH_3 sogleich $Fe(OH)_3$, $CaCl_2$ wirkt erst nach Zusatz von Na-Acetat fällend; KCl läßt sogleich einen Nd. von $KClO_4$, Nitron einen solchen von Nitronperchlorat entstehen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178.** 219—24. 22/1. Würzburg, Univ., Lab. f. angew. Chem.) Bloch.

L. Cambi, G. Bozza und **D. Masperi**, *Einwirkung von Kalkstein und Dolomit auf Zinksulfatlösungen.* Bei der Dauereinw. von $CaCO_3$ auf $ZnSO_4$ in Ggw. von W. können theoret. folgende Rkk. eintreten:

1. $ZnSO_4 + CaCO_3 + Aq \rightleftharpoons ZnCO_3 + CaSO_4 \cdot 2\,H_2O + Aq$;
2. $ZnCO_3 \rightleftharpoons (ZnO)_n(ZnCO_3)_{1-n} + n\,CO_2$;
3. $ZnCO_3 + m\,ZnSO_4 \rightleftharpoons (ZnO)(ZnSO_4)_m + CO_2$;

bei der Einw. von Dolomit entspricht der Formel 1 die Formel:

4. $2\,ZnSO_4 + CaMg(CO_3)_2 + Aq \rightleftharpoons 2\,ZnCO_3 + MgSO_4 + CaSO_4 \cdot 2\,H_2O + Aq$.

Vff. haben den Rk.-Verlauf bei 40 u. 100° in verschieden langer Einw.-Dauer exakt verfolgt unter Verwendung äquimolekularer Mengen u. Marmor bzw. Dolomit verschieden feiner Körnung. Es ergab sich generell, daß der Verlauf der Rk. steigt mit der Feinheit der Körnung. Die Umsetzungen sind in instruktiven Kurvenbildern mitgeteilt u. aus ihnen mathemat. Formeln über den Verlauf der Rk. abgeleitet. (Giorn. Chim. ind. appl. **11.** 3—8. Jan. Mailand.) Grimme.

J. d'Ans und **W. Dawihl**, *Über saure Phosphate des Thoriums.* Löslichkeitsbestst. im System *Thoriumphosphat-Phosphorsäure* führten außer zu dem sauren Thoriumphosphat $Th(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ von Volck zu einem neuen, stärker *sauren Phosphat*, $Th_4(HPO_4) \cdot (H_2PO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$. Man erhält dieses, wenn man neutrales Th-Phosphat in eine Phosphorsäure mit mindestens 40% P_2O_5 k. einrührt u. stehen läßt, in langen Krystallen. Löslichkeitsbestst. im System H_2O-ThO_2-H_3PO_4 ergaben, daß der Übergangspunkt des neutralen Phosphats zum sauren Phosphat von Volck bei etwa 20% P_2O_5 u. 0,5% ThO_2, der des sauren Phosphats in das stärker saure Phosphat bei etwa 30% P_2O_5 u. 5% ThO_2 liegt. In dem quaternären System — Zusatz steigender Mengen H_2SO_4 zu einer konz. Lsg. von Th-Phosphat in Phosphorsäure — wurden zwei ternäre Verbb. gefunden, beim Stehen in der Kälte schied sich Verb. I aus in feinen, gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlichen, lichtbrechenden Nadeln, die im Gegensatz zum stärker sauren Phosphat — bei Zugabe von W. sofort unter Abscheidung von amorphem Thoriumphosphat zerfallen. Im Bereiche verd. Phosphorsäure wurde *Thoriumphosphatsulfat* II gefunden, in sehr kleinen undeutlichen Krystallen, die mit W. sich wie Verb. I, aber langsamer zers. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178.** 252—56. 22/1. Berlin, Dtsch. Gasglühlicht-Auer-Ges.) Bloch.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} Th \\ Th \end{matrix} > \begin{matrix} (H_2PO_4)_3 \\ SO_4 \cdot 8\,H_2O \\ (H_2PO_4)_3 \end{matrix} \qquad \text{II}\quad Th \lessgtr \begin{matrix} PO_4 \\ SO_4 \end{matrix} \cdot 4\,H_2O$$

Richard Lorenz und **Margarete Hering**, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß.* Nr. 13. *Verschiebungen des Schmelzgleichgewichtes $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + CdCl_2$ durch Zusätze zur Salzphase.* (12. vgl. C. **1929.** I. 965.) Die Salzphase erhielt pro Mol. Salz $^1/_2$, 1, 2, 3, 4 Mole des Zusatzmittels (KCl + NaCl)/2. Durch diesen chem. indifferenten Zusatz wird *Pb* gegenüber Cd immer edler, *Cd* wird durch Salzzusatz unedler, das Verh. ist also umgekehrt wie bei den Zusätzen von Sb u. Bi zur Metallphase. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178.** 33—39. 22/1.) Bloch.

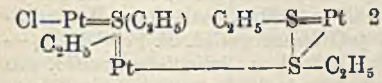
Richard Lorenz und **Margarete Hering**, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß.* Nr. 14. *Verschiebungen des Schmelzgleichgewichts $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + CdCl_2$ durch Zusätze zu beiden Phasen gleichzeitig.* (13. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Der Salzphase u. der Metallphase wurden pro Grammatom Metall $^1/_2$, 1, 2, 3, 4 Grammatome Sb zugesetzt, pro Mol. Salz $^1/_2$, 1, 2, 3, 4 Mole (KCl + NaCl)/2. Durch den gleichzeitigen Zusatz zu beiden Phasen in gleichem Verhältnis wird das Gleichgewicht verschoben. Die Verschiebung der Isotherme erfolgt zunächst im Sinne der im Titel angegebenen Gleichung von links nach rechts (*Cd* wird edler), bei zunehmendem Zusatz in umgekehrtem Sinne. Die Figuren lassen eine Angleichung der verschobenen Isothermen an das ideale Massenwirkungsgesetz erkennen. Bei gleichzeitigem Zusatz gleicher molarer Mengen zu beiden Phasen ist eine Annäherung an die ursprüngliche zusatzlose Gleichgewichtsisotherme nicht erreichbar, wenngleich eine Überschneidung dieser Isotherme durch diejenigen mit den Zusätzen ersichtlich wird. Um die Annäherung genauer zu gestalten, müssen offenbar die Zusätze zu den beiden Phasen ungleich molarer gewählt werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178.** 40—48. 22/1. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. physik. Chemie.) Bloch.

Richard Lorenz und **Margarete Hering**, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß.* Nr. 15. *Verschiebungen des Äquivalenzpunktes bei dem Schmelzgleichgewicht $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + CdCl_2$.* (14. vgl. vorst. Ref.) Das Schmelzgleichgewicht $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons Pb + CdCl_2$ wird durch Zusätze von Sb oder Bi zur Metallphase von rechts nach links, durch Zusätze von indifferenten Salzen (NaCl + KCl)

von links nach rechts verschoben. Es wurde nun die gegenseitige (gleichzeitige) Wrkg. von Zusätzen von *Sb* oder *Bi* einerseits u. von *KCl* + *NaCl* andererseits untersucht u. zwar die Wrkg. auf einen einzigen Punkt der ursprünglichen *Gleichgewichtsisotherme*, nämlich den *Äquivalenzpunkt*. Es ist derjenige Punkt, der entsteht, wenn man zur experimentellen Darst. des Gleichgewichts äquivalente Mengen der zur Rk. kommenden Stoffe anwendet, hier also 1 Atom Cd + 1 Mol. $PbCl_2$ oder 1 Atom Pb + 1 Mol. $CdCl_2$. Die Verschiebung dieses Punktes durch die verschiedenen Zusätze ist aus Tabellen u. Diagrammen zu ersehen. Sie strebt in beiden Fällen einem Grenzwert zu. Zusätze zur Salzphase wirken wesentlich stärker verschiebend als gleichmolige Zusätze zur Metallphase. Von Sb ist die bis vierfache, von Bi noch viel größere Menge des gleichzeitig zugesetzten Salzgemisches nötig, um keine Verschiebung des Äquivalenzpunktes zu erhalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**. 337—45. 1/2. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. physik. Chem.) Bloch.

Wilhelm Eitel und **Bruno Lange**, *Lösung von Metallen in Salzschmelzen*. II. Mitt. (I. Mitt. C. **1928**. I. 2771.) Nachdem die Grenzflächenspannung von *Cd* gegen $CdCl_2$ durch Lorenz u. Adler (C. **1928**. II. 1537) gemessen ist, führen die Vff. eine thermodynam. Best. der Verteilungskurve des genannten Systems durch. Sie fanden für ein Cd-Teilchen Molekülzahlen von 7 u. 11, wonach die Verteilung des Cd in $CdCl_2$ nicht kolloidal, sondern wesentlich molekular verläuft. Die Auflösung erfolgt unter Bldg. einer Verb. $(Cd)_n \cdot CdCl_2$, wahrscheinlich eines Subchlorids nach $Cd + CdCl_2 \rightleftharpoons 2\,CdCl$, u. zwar verschiebt sich bei niederen Tempp. das Gleichgewicht nach der linken Seite der Gleichung. Die wiedererstarrte Schmelze besteht daher aus $CdCl_2$ u. — mkr. auch nachweisbarem — Cd-Metall. Die Auflsg. des Pb in $PbCl_2$ u. des Cd in $CdCl_2$ ist daher ein chem. Vorgang, der zur Einstellung eines Gleichgewichts führt. Erst im erstarrten Zustand ist die Metallverteilung kolloidal. Für derartige Systeme trifft der Name Pyrosol nicht zu. Im verfestigten (krystallisierten) Zustand dagegen sind solche Systeme als *Pyronephelite* auszudrücken. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**. 108—12. 22/1. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Silicatforsch.) Bloch.

Prafulla Chandra Rây und **Kshitish Chandra Bose Rây**, *Eine neue Art komplexer Platinverbindungen. Drei- und fünfwertiges Platin.* (Vgl. C. **1928**. I. 669.) Das Chloromercaptid $(C_2H_5)_2S_2PtCl$, ein Sulfonderiv. mit fünfwertigem Pt, zeigt nach der ebullioskop. Best. in Bzl. eine Verdreifachung der Formel u. wird danach als eine einen neungliedrigen Ring vom Sulfontypus enthaltende Verb. angesehen. Mit *Benzyldisulfid* an Stelle von *Äthyldisulfid* erhält man eine *Verb.* $(C_6H_5CH_2S)_2PtCl$, die jedoch, in Chlf. ebullioskop. bestimmt, $[(C_6H_5CH_2S)_2PtCl]_5$, in Bzl. kryoskop. bestimmt, $[(C_6H_5CH_2S)_2PtCl]_7$ zusammengesetzt ist. Danach können nicht nur drei, sondern fünf u. sogar sieben Atome Pt in ein- u. derselben Molekel auftreten. — Die Muttersubstanz, $[(C_6H_5)_2S_2PtCl]_3$, ist ein homogener Stoff, da mehrere Fraktionen die gleiche Zus. zeigten. Sie liefert mit NH_3 Alkyl- u. Arylaminen, sowie auch mit dem heterocycl. Piperidin eine Reihe von Sulfonderivv. (vgl. Tabelle), in denen das Pt offenbar drei- u. fünfwertig auftritt. In den meisten Fällen ist der Typus $Pt_5Cl \cdot 4\,(C_2H_5)_2S_2$ mit einem oder mehreren Molekülen Amin Ursache für die Rk. ist, daß das Diäthyldisulfid sich wie eine ungesätt. Verb. ähnlich dem Acetylen verhält u. Sulfonderivv. liefert, Bedingung, daß wenigstens 1 Atom Cl sich in direkter Bindung mit Pt befindet. Von Aryl- u. cycl. Basen wird — wohl wegen ihrer Schwere — nur 1 Mol. addiert. Benachbarte Pt-Atome werden durch S-Atome als Bindemittel zusammengehalten (vgl. nebenstehende Formel). NH_3 oder Amine dürften mit der Molekel als Ganzes durch Restaffinität vereinigt sein, nach Werners Theorie lassen sie sich nicht auffassen. Dargestellt wurden außer den bereits genannten Verbb. ($[S] = (C_2H_5)_2S_2$):



Pt_3Cl, 2[S], $2NH_3$, $6H_2O$	Pt_5Cl, 4[S], $C_6H_4CH_3NH_2$
Pt_3Cl, 2[S], $C_5H_{11}N$	Pt_5Cl, 4[S], $4NH_2NH_2$ (Hydrazin)
Pt_5Cl, 4[S], $2(C_2H_5)_2NH$	Pt_5Cl, 4[S], $C_5H_{11}N$
Pt_5Cl, 4[S], $C_6H_5CH_2NH_2$	Pt_7Cl, 5[S], $2C_3H_7NH_2$
Pt_5Cl, 4[S], $C_6H_5NH_2$	Pt_9Cl, 7[S], $C_6H_5NHNH_2$
Pt_5Cl, 4[S], $2C_2H_4(NH_2)_2$	$Pt_{11}Cl$, 8[S], 2Alkylamine
Pt_5Cl, 4[S], $2CH_3NH_2$	$Pt_{13}Cl$, 10[S], $2C_2H_5NH_2 \cdot 8H_2O$.

(Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**. 329—36. 22/1. Calcutta, Univ. Coll.) Bloch.

W. Ipatjew, *Verdrängung von Metallen und ihren Oxyden durch Wasserstoff unter Druck bei hohen Temperaturen.* **W. Ipatjew** und **O. Swjaginzew**, *Einwirkung von Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen auf Lösungen von Ruthenium salzen.* Vff. untersuchten die Einw. von Wasserstoff auf die wss. mit HCl schwach angesäuerten Lsgg. von K-, Na- u. NH_4-Pentachlorruthenaten, sowie auf die Lsg. des Oxychlorids der Rutheniumsäure, $H_2Ru(OH)_2Cl_4$, bei Drucken zwischen 50 u. 150 at, u. bei Tempp. zwischen 18° u. 350°. Bei 25° unter 50 at Druck wurden 20 ccm Lsg. in 3 Tagen entfärbt (bei 150 at schon in einem Tage). Die Salze reagieren nach der Gleichung: $Me_2RuCl_5 + 3\,H_2O = Ru(OH)_3 + 2\,MeCl + 3\,HCl$ (Me = NH_4, K u. Na). $Ru(OH)_3$ geht beim Glühen in Ru_2O_3 über, ist aber beim Trocknen äußerst unbeständig. Läßt man den erhaltenen Nd. von $Ru(OH)_3$ unter der sauren Rk.-Fl. stehen, so geht Ru unter Gelbfärbung der Fl. in Lsg. Bei einem 6-std. Vers. bei 160° unter 80 at Druck wurde neben $Ru(OH)_3$ noch Ru_2O_3 im Nd. beobachtet. Bei Anwendung von 125 at u. 350° bestand der Nd. nach 6-std. Dauer zu 97,7% aus metall. Ru. Somit zeigte es sich, daß bei Erhöhung des Druckes u. der Temp. ein allmählicher Übergang von den sich anfangs abscheidenden Hydratformen des Metalloxyds, $Ru(OH)_3 + aq.$, u. von $Ru(OH)_3$ zu dem wasserfreien Ru_2O_3 u. dann zum metall. Ruthenium stattfindet. Blaufärbung der Lsg., die bei Red. von Ru-Salzen durch Zn oder H_2S zu entstehen pflegt, wurde nicht beobachtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 708—10. 6/3. Leningrad, Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss.) MEINHARD-WOLFF.

Gmelin u. Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl. Hrsg. von **C. Friedheim** u. **Franz Peters**. Lfg. 228/229. ⟨Bd. 6, Abt. 2, Bog. 17—24⟩ (S. 257—384). Heidelberg: Carl Winter 1929. gr. 8°. M. 8.—.

D. Organische Chemie.

P. Krishnamurti, *Verwendung von Zirkoniumtetrachlorid bei organischen Synthesen.* Das $ZrCl_4$ wurde durch Leiten von Cl, gemischt mit CCl_4-Dampf, über stark erhitztes Zr als weißes Pulver erhalten. Es raucht an feuchter Luft, reagiert mit W. heftig unter Bldg. von $ZrOCl_2$ u. läßt sich verschlossen im Exsiccator gut aufbewahren. Es wirkt wie $AlCl_3$ bei Kondensationen, welche unter Abspaltung von HCl oder H_2O oder auch ohne jede Abspaltung verlaufen, ferner bei der Entalkylierung von Phenoläthern. — *Acetophenon.* 1 Mol. $ZrCl_4$ mit viel Bzl. übergießen, 1 Mol. $CH_3 \cdot COCl$ eintropfen usw. Ausbeute 65—70%. — *Benzophenon.* Gemisch von $C_6H_5 \cdot COCl$ u. viel Bzl. mit $ZrCl_4$ versetzen, 2 Stdn. erhitzen. Ausbeute 75%. — *Anisaldehyd.* Aus Anisol, $Zr(CN)_2$ u. $ZrCl_4$ in Bzl. Ausbeute gering. — *Triphenylmethan.* Aus Chlf. in viel Bzl. mit $ZrCl_4$. Ausbeute gering. — Gibt man zu einer Lsg. von Benzylchlorid in CS_2 etwas $ZrCl_4$, so entwickelt sich heftig HCl. Das Rk.-Prod. ist fest, gelb, Cl-frei, wahrscheinlich ein Gemisch von $(C_7H_6)_n$. Wird die Rk. in Bzl. ausgeführt, so entstehen ca. 30% *Diphenylmethan* u. hochsd. Prodd. — *Phenolphthalein.* Gemisch von Phthalsäureanhydrid u. Phenol langsam mit $ZrCl_4$ versetzen, auf 110—120° erhitzen. Rohausbeute ca. 25%. — Anisol wird durch $ZrCl_4$ bei 120° (2 Stdn.) glatt zu *Phenol* entmethyliert. — Phenylisocyanat kondensiert sich mit Bzl. u. seinen Derivv. in Ggw. von $ZrCl_4$ zu Säureaniliden, wenn man einige Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt. Ausbeuten verschieden. — Mit Bzl.: *Benzanilid*, aus A., F. 159—160°. — Mit Toluol: *p-Toluylsäureanilid*, aus A., F. 145 bis 146°. — Mit p-Xylol: *p-Xylylsäureanilid*, F. 143°. — Mit Mesitylen: *Mesitylencarbonsäureanilid*, F. 163—164°. — Mit Chlorbzl.: *p-Chlorbenzanilid*, F. 170—175°. — Mit Anisol: *Anissäureanilid*, aus A., F. 169—170°. Außerdem *Salicylsäureanilid*, aus A., F. 136—137°. — $C_6H_5 \cdot NCO$ reagiert nicht mit Nitrobzl., Acetophenon. (Journ. Madras Univ. **1928**. 4 Seiten Sep.) LINDENBAUM.

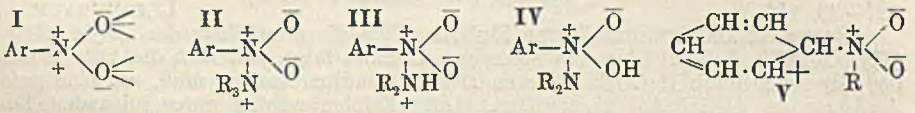
V. Grignard und **Tchéoufaki**, *Über die additiven Eigenschaften der α-Diacetylenkohlenwasserstoffe.* I. (Vgl. C. **1929**. I. 1674.) Die *α-Diacetylene* entsprechen dem Bau nach den Erythrenen. Um den Vergleich der beiden Körperklassen durchzuführen, haben Vff. die additiven Eigg. einiger α-Diacetylene untersucht, u. zwar zunächst ihre Hydratisierung. Einige Beobachtungen über das Verh. gegen Oxydationsmittel werden vorausgeschickt. Die rein aliphat. α-Diacetylene oxydieren sich allmählich an der Luft, während Aryle enthaltende recht beständig sind. *Di-[asymm. m-xylyl]-diacetylen* wird durch ca. 2%ig. $KMnO_4$ in saurer Lsg. nur hydratisiert, durch ca. 6%ig. $KMnO_4$ in der Wärme jedoch zu *Dimethylbenzoesäure* oxydiert. *Diphenyldiacetylen* wird durch Ozon in CCl_4 bei 0° zu *Benzoe-* u. *Oxalsäure* oxydiert. — Obwohl die völlige Hydrati-

sierung eines α-Diacetylens zu einem α-, β- oder γ-Diketon führen kann, entstehen nur *β-Diketone*. Wie schon GRINER (1892) am Dimethyldiacetylen beobachtet hat, verläuft die Rk. in 2 Phasen, aber seine Annahme, daß zuerst eine der beiden 3-fachen Bindungen H_2O addiere, ist unrichtig. Als Vff. versuchten, obiges Di-m-xylyldiacetylen durch Schütteln mit O in wss. A. zu oxydieren, erhielten sie das einfache H_2O-Additionsprod. $C_{20}H_{20}O$, Krystalle, F. 125°, welches zugleich Acetylen- u. Ketoneigg. aufweist. Dessen Ozonisierung in CCl_4 ergab *2,4-Dimethylphenylessigsäure* (F. 106°) u. *2,4-Dimethylphenylglyoxylsäure* (F. wasserfrei 75°, mit 1 H_2O 53—54°); *Bisulfitverb.*, $C_{10}H_{10}O_3$, $NaHSO_3$. Verb. $C_{20}H_{20}O$ ist demnach *1,4-Di-[asymm. m-xylyl]-butin-(2)-on-(1)*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, entstanden durch H_2O-Anlagerung in 1,4. Sie geht durch nochmalige H_2O-Addition in das β-Diketon über. — Analog liefert *Dipentin* zuerst *1,4-Dipropylbutin-(2)-on-(1)*, Kp. 108°, darauf *Decandion-(4,6)* (dieses vgl. unten). — Die Mitwrkg. des O bei dieser Hydratisierung ist höchst merkwürdig, aber mit Luft sind die Resultate viel schlechter. Am besten versetzt man die alkoh. Lsg. mit etwas Ä. u. H_2SO_4, ersetzt die Luft durch O u. schüttelt 5—6 Stdn. — Die völlige Hydratisierung gelingt mit H_2SO_4 oder $HgCl_2$. 1. *Decandion-(4,6)*, $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_3H_7$. Dipentin mit 40%ig. Eg.-H_2SO_4 8 Stdn. schütteln, mit Eis zers., unverändertes Dipentin in Ä. aufnehmen. Blättchen, F. 147°, welche sich an Luft u. Licht schnell schwärzen. Mit $FeCl_3$ rot, mit Cu-Acetat grünviolette Nädelchen. — 2. *Tetradecandion-(6,8)*. *Diheptin* mit 10%ig. alkoh. $HgCl_2$-Lsg. 1 Stde. schütteln, Nd. mit sehr verd. HCl bis zur Lsg. kochen. Auf Zusatz überschüssiger Soda fällt das *Na-Salz*, $C_{14}H_{25}O_2Na$, aus, aus A., F. 237° (Zers.). — Die *$HgCl_2$-Verb. des Dipentins* wurde analysiert u. besitzt die Zus. $C_{10}H_{14}Cl_4Hg_2$. — Die Hydratisierung der α-Diacetylene verläuft nach folgendem Schema: $R \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot R \rightarrow R \cdot CH : C : C : C(OH) \cdot R$ oder $R \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot C(OH)_2 \cdot R \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot R \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot R \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$. (Compt. rend. Acad. Sciences **188**. 527—30. 18/2.) LINDENBAUM.

Raymond Delaby und **Pierre Dubois**, *Über die Darstellung des Allylalkohols.* (Vgl. C. **1929**. I. 376.) Aus den bisherigen Unterss. folgt, daß man die Veresterung des Glycerins durch $H \cdot CO_2H$ bis zum Diforminstadium treiben muß, um eine gute Ausbeute an *Allylalkohol* zu erhalten. Gute Erfolge werden unter folgenden Bedingungen erzielt: Glycerin u. $H \cdot CO_2H$ möglichst wasserfrei; 2 Veresterungen von kurzer Dauer nacheinander, dabei Entfernung der verd. Säure im Vakuum; regelmäßige Pyrolyse ohne Überhitzung. Beispiel: Man erwärmt 184 g wasserfreies Glycerin mit 300 g 96%ig. $H \cdot CO_2H$ im Ölbad unter 110—120 mm. Bei ca. 65° Innentemp. beginnt die Dest. Es sollen in der Min. einige Tropfen übergehen. Nach ca. 2 Stdn. muß der Druck erniedrigt werden, damit die Temp. nicht steigt. Nach noch 1 Stde. (Druck jetzt 40 mm) erhitzt man schnell auf 110° u. läßt erkalten. Rückstand 270 g, Destillat 214 g 64%ig. $H \cdot CO_2H$. Man gibt zum Rückstand 200 g 96%ig. $H \cdot CO_2H$ u. verfährt in gleicher Weise. Nach $1^1/_4$ Stde. ist 135° (35 mm) erreicht. Rückstand 297 g, Destillat 174 g 83%ig. $H \cdot CO_2H$. Die Pyrolyse erfolgt unter at-Druck zwischen 200 u. 250° u. wird nach der Gasentw. geregelt. Zum Schluß darf nur kurz auf 250° erhitzt werden, damit sich kein Acrolein bildet. Dauer 1 Stde. Rückstand (16 g) ist Glycerin u. kann wieder verwandt werden. Destillat (190 g) wird mit NaOH verseift, alles unter 100° übergehende über K_2CO_3 getrocknet u. rektifiziert. Man erhält 80 g = 70% Allylalkohol von Kp. 96—98°. Das Verf. übertrifft alle bisher beschriebenen. (Compt. rend. Acad. Sciences **188**. 710—11. 4/3.) LINDENBAUM.

George Macdonald Bennett und **Gervase Hewitson Willis**, *Die Struktur von organischen Molekülverbindungen.* Die von den Vff. gegebene Formulierung von organ. Additionsverbb. auf Grund der Elektronentheorie der Valenz ergibt sich in vielen Fällen aus SIDGWICKS Interpretation der WERNERschen Theorie (C. **1923**. III. 278). Manche Komplexe, besonders die aus zwei verschiedenen organ. Verbb. gebildeten, lassen sich aber auf diese Weise nicht einfach formulieren, u. wurden bisher so aufgefaßt, daß die Moleküle der Bestandteile mehr durch molekulare, als durch atomare Kräfte zusammengehalten werden; man schreibt diese Kräfte den Restvalenzfeldern von Molekülen oder auch Atomgruppierungen zu (PFEIFFER, Organ. Molekülverbb. 2. Aufl. [1927], S. 23). Nun können derartige Kräfte für die Kohäsion einer Fl. oder für die stabile Anordnung von Molekülen in einem Krystall verursachen, wo aber Mvv. (= Molekülverbb.) in einer fl. Phase vorkommen, was verschiedentlich nachgewiesen ist, müssen die Komponenten fester zusammengehalten werden als durch Restvalenzen. Es wird angenommen, daß die Bindung durch *Kovalenzen* erfolgt (vgl.

Lowry, C. **1924**. I. 2678). — Gegen die Annahme einer Restvalenzbindung in den Mvv. sprechen auch die oft als Anzeichen für die Bldg. von Mvv. herangezogenen *Farberscheinungen*. Wenn 2 organ. Verbb. zusammen einen festen Körper liefern, der tiefer gefärbt ist als die Komponenten, so liegt Bldg. einer echten Mv. vor. Würde die Vereinigung der Moleküle nur auf Absättigung der Restvalenzen beruhen, so müßte eher Farberhöhung als Farbvertiefung eintreten. — Auch das *Mol.-Verhältnis*, in dem organ. Verbb. meist zu Mvv. zusammentreten (1 : 1, selten 2 : 1) spricht gegen die Restvalenztheorie. Zwar ist die Bldg. der Verb. 1 : 1 z. B. aus Trinitrobenzol u. Chinolin als Stütze für diese Theorie herangezogen worden, weil die direkte Bindung zwischen Chinolin u. NO_2 zu einer Verb. 1 : 3 führen müßte, doch ist dieses Mol.-Verhältnis nach der Elektronentheorie der Valenz nicht zu erwarten, da durch die Bldg. eines elektr. Dipols durch Bindung von Chinolin an das erste NO_2 neue Kräfte auftreten, die die Anlagerung von Chinolin an das 2. u. 3. NO_2 verhindern, wenn auch diese NO_2-Gruppen durch ihre allgemeinen polaren Wrkgg. zur Stabilität der von der 1. NO_2-Gruppe gebildeten Mv. beitragen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Monojodmethylaten der Diazine u. des 1,4-Dithians (vgl. Bennett u. Hock, C. **1928**. I. 347). Diese Darlegungen über die Einfachheit der Molverhältnisse in den Mvv. gelten ziemlich allgemein. — Eine wichtige Gruppe von *Mvv.* entsteht *aus Nitrokörpern* einerseits u. Aminen oder KW-stoffen u. ihren Derivv. andererseits. Die stabilsten u. zahlreichsten dieser Verbb. entstehen aus den Aminen; hier ist das Amin der (Elektronen)-Geber, der Nitrokörper der (Elektronen)-Empfänger. Die Beteiligung der Nitrogruppe (u. nicht des aromat. Restes) ergibt sich aus der Bldg. ähnlicher Verbb. aus dem Tetranitromethan. Die direkte Beteiligung der bas. Gruppe folgt aus den Färbungen, die Polynitroverbb. mit alkoh. NH_3 geben, u. aus der Bldg. einer farbigen Verb. aus Piperidin u. Trinitroanisol. Die Bindung zwischen der Nitrogruppe u. der Base hat man sich offenbar so vorzustellen, daß nach Aktivierung des NO_2 zu einer Form I z. B. ein tert.



Amin unter Bldg. von II angelagert wird, worin jedes N eine +- u. jedes O eine —-Ladung trägt, eine Struktur, die durch die Nachbarschaft entgegengesetzt geladener Atome bis zu einem gewissen Grade stabilisiert wird. Der entsprechende Komplex III aus $Ar \cdot NO_2$ u. einem prim. oder sek. Amin kann durch Wanderung eines Protons in die Form IV übergehen (vgl. Brewin u. Turner, C. **1928**. I. 2081). Unter diesem Gesichtspunkte muß man annehmen, daß *o-Nitrobenzyldialkylamin* intramolekulare, m- u. p-Nitrobenzyldialkylamine dagegen intermolekulare Selbstkoordination aufweisen; tatsächlich zeigt o-Nitrobenzyldiäthylamin niedrigeren Kp., höheres Lösungsvermögen für Naphthalin u. höhere Löslichkeit in Trimethylenglykol als die m- u. p-Verb., die unter sich fast ident. Eigg. zeigen. — Die *Funktion der KW-stoffe* in ihren Mvv. mit Polynitroverbb. ist ähnlich wie die der Basen; der KW-stoff ist das Gebermolekül. Diese Eig. scheint ein Charakteristikum der Äthylengruppe zu sein (vgl. $PtCl_2$-Verbb. des Äthylens, in denen C_2H_4 1 NH_3 ersetzt; Jörgensen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **24** [1900]. 153). Eine CH : CH-Gruppe liefert somit eine Kovalenz, doch gelten die oben für Trinitrobenzol angestellten Überlegungen auch für die drei (wahren oder scheinbaren) Doppelbindungen des Benzolkernes, der danach im allgemeinen ebenfalls eine Kovalenz betätigt. In Verbb., die mehrere nicht kondensierte Benzolkerne enthalten, bindet jeder derselben 1 Mol. Trinitrobenzol (Sudborough, Journ. chem. Soc., London **109** [1916]. 1341). Die Verb. von Bzl. mit einer Nitroverb. ist nach V zu formulieren; das +-geladene, dreiwertige C-Atom verursacht teilweise die tiefe Färbung. — Die größere *Stabilität der Mvv. aus Polynitroverbb.* gegenüber denen aus Mononitrokörpern läßt sich auf den Einfluß der 2. u. 3. Nitrogruppe auf die Funktion des bindenden NO_2 zurückführen. Eine ähnliche Wrkg. sollten theoret. auch andere Gruppen ausüben, die fähig sind, Elektronen anzuziehen, z. B. $CO_2 \cdot CH_3$, SO_2Cl. Tatsächlich bildet 5-Nitroisophthalsäuredimethylester eine Verb. mit α-Naphthylamin, u. Nitrobenzol-3,5-disulfochlorid, 4-Nitronaphthalin-2,6- u. -2,7-disulfochlorid, 4,5-Dinitronaphthalin-2,7-disulfochlorid u. -2-sulfochlorid krystallisieren mit meist 1 Mol. Bzl., Toluol oder Xylol. Das erstere Chlorid wurde genauer untersucht; außer mit Toluol, Mesitylen, Naphthalin u. Anisol verbindet es sich auch mit Chinolinbasen. — Die Mvv. der *Pikrinsäure* zerfallen in

2 Klassen. Die Pikrate starker Basen sind charakterist. hellgelb gefärbt u. werden von Pfeiffer (Organ. Molekülverbb., S. 343) als $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH \ldots NC_nH_m$ formuliert. Da diese hellgelbe Farbe auch bei quaternären Ammonium- u. Trialkylsulfoniumpikraten auftritt, muß man sie dem Pikration zuschreiben, u. diese Pikrate als $[BH]^+[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O]^-$ formulieren. Pikrate der 2. Klasse entstehen aus Pikrinsäure u. schwachen Basen oder KW-stoffen, u. sind meist tiefer gefärbt. Hier erfolgt die Vereinigung durch ein NO_2 in der oben dargelegten Weise, doch ist bei Basen auch eine isomere Form $O : C_6H_4(NO_2)_2 : NO_2^-$ des Pikrations denkbar. Solche verschiedene Möglichkeiten sind wohl bei der „Komplexisomerie" der gelben u. roten Form des o-Bromanilinpikrats (Hertel, C. **1927**. I. 1465) u. bei dem Gegensatz zwischen dem hellgelben 2,4-Dichloranilinpikrat u. der tiefroten Pikrinsäureverb. des 2,4,6-Trichloranilins in Betracht zu ziehen. — In der großen Gruppe von Mvv. des *Benzochinons* u. seiner Substitutionsprodd. mit KW-stoffen, Aminen u. Phenolen ist das Chinon die Empfängerkomponente. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß Einführung von Halogen in das Chinonmolekül die Fähigkeit zur Bldg. von Mvv. verstärkt u. die Farbe der Prodd. vertieft. Daß Chinon nicht als Geber fungieren kann, folgt daraus, daß es sich nicht mit Pikrinsäure verbindet. In den Verbb. von Chinonen mit Basen sind weder Halogenatome, noch an N gebundener H wesentlich für die Bldg. einer Mv.; es gelang, Verbb. aus Chinon u. p,p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan bzw. -carbinol zu isolieren. Das Molverhältnis dieser Komplexe (2 Basen : 1 Chinon) zeigt, daß, ähnlich wie bei den Polynitroverbb., nur eine $(CH_3)_2N$-Gruppe dieser Verbb. die Bindung vermittelt. Die Verbindungsfähigkeit der Chinone wurde von K. H. Meyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 1149. **43** [1910]. 157) der Carbonylgruppe, u. besonders dem O dieser Gruppe, zugeschrieben. Es ist jedoch unmöglich, anzunehmen, daß dieses Atom Elektronen aufnehmen kann. Die CO-Gruppe kann erst dann Elektronen aufnehmen, wenn sie zu $>\overset{+}{C}—\overset{-}{O}$ aktiviert ist, wobei am C freie positive Affinität auftritt. Vereinigung mit einer tert. Base liefert dann den Komplex $>C(\overset{-}{—O})—\overset{+}{N}R_3$; die Vereinigung mit einem aromat. KW-stoff ist ähnlich wie V zu formulieren. — Die *Halochromieerscheinungen*, die die Chinone in Ggw. von konz. H_2SO_4 zeigen, werden durch Substituenten in genau entgegengesetzter Weise wie die Verbindungsfähigkeit beeinflußt. Dieser Gegensatz war vorauszusehen, da die bei den Halochromieerscheinungen auftretenden Mvv. zwischen Chinon u. H_2SO_4 durch Elektronenabgabe vom Carbonyl-O zum H der Schwefelsäure entstehen, entsprechend $>C=\overset{+}{O}—\overset{-}{H}—SO_4H$. Ähnliche Überlegungen gelten für die Halochromieerscheinungen bei aromat. Ketonen u. Chinolinbasen u. bei den von den Vff. untersuchten substituierten *Styrylchinoxalinen*. — Die organ. *Komplexe, in denen die Komponenten durch ein Halogenatom verbunden sind*, sind meist Additionsverbb. von Ä. oder einem Amin mit einer Halogenverb. Diese Verbb. werden durch eine Geberbindung (dative bond) vom N oder O zum Halogen zusammengehalten. Die zahlreichen Additionsverbb. von organ. Ammonium-, Sulfonium-, Arsonium- u. Stiboniumjodiden mit 1 Mol. Jodoform gehören hierher, u. sind analog KJ_3 als $[R_nM]^+[J—\overline{J} \cdot CHJ_2]$ aufzufassen. Die einfachen Komplexe von Aminen mit Halogenverbb. sind von erheblichem theoret. Interesse, da sie als erste Stufe bei der Bindung von Halogenalkylaten aus Aminen oder Sulfiden auftreten.

Versuche. *Nitrobenzyldiäthylamine* (gelbe Fll.) aus den Nitrobenzylchloriden u. Diäthylamin, *Nitrobenzyldimethylamine* (gelbe Fll.) aus den Nitrobenzylchloriden u. Hexamethylentetramin (Goss, Ingold u. Wilson, C. **1927**. I. 70) oder Dimethylamin. — *o-Nitrobenzyldiäthylamin*. Kp.$_{13}$ 144°. Stärker gefärbt als die Isomeren. Lösungsvermögen für *Naphthalin* (F. 80,05—80,07°) bei 8,4° 23,54, bei 20,1° 31,86, bei 25,5° 36,23, bei 42,3° 50,13 Mol.-%. Löslichkeit in *Trimethylenglykol* (Kp. 214°) bei 75° 2,28, bei 86° 2,68, bei 94,5° 2,96 Mol.-%. *Pikrat*, F. 117°. — *m-Nitrobenzyldiäthylamin*. Kp.$_{13}$ 158°; Lösungsvermögen für Naphthalin bei 11,3° 27,32, bei 25,7° 37,19, bei 37,5° 46,85 Mol.-%. Löslichkeit in Trimethylenglykol bei 76,5° 2,75, bei 90° 3,30 Mol.-%. *Pikrat*, F. 151°. — *p-Nitrobenzyldiäthylamin*. Kp.$_{13}$ 160°. Lösungsvermögen für Naphthalin bei 7,7° 24,97, bei 20,5° 33,58, bei 33,9° 43,56, bei 43,5° 52,29 Mol.-%. Löslichkeit in Trimethylenglykol bei 65° 2,32, bei 71° 2,55, bei 78° 2,80 Mol.-%. *Pikrat*, F. 131°. — *o-Nitrobenzyldimethylamin*, $C_9H_{12}O_2N_2$. Kp.$_{16}$ 133°. Stärker farbig als die Isomeren. $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F. 215°. Ll. in W. *Pikrat*, $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Schwach gelbe Tafeln aus A. F. 143°. — *m-Nitro-*

benzyldimethylamin. Kp.$_{16}$ 144°. *Pikrat,* $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe mkr. Krystalle. F. 217°. Wl. in sd. A. — *p-Nitrobenzyldimethylamin.* Kp.$_{16}$ 146°. *Pikrat,* $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. F. 149°. Wl. in h. A. — Verss., die Dampfdrucke der Nitrobenzyldialkylamine nach Smith u. Menzies (Journ. Amer. chem. Soc. **32** [1910]. 1412) zu bestimmen, lieferten infolge langsamer Zers. bei den angewandten Tempp. ungenaue Resultate. — *Verb. aus 5-Nitroisophthalsäuredimethylester u. α-Naphthylamin,* $C_{10}H_9N + C_{10}H_9O_6N$. Orange Krystalle aus PAe. F. 82°. — *5-Nitrobenzol-1,3-disulfochlorid,* $C_6H_3O_6NCl_2S_2$. Man erhitzt Bzl. mit Oleum von 60% SO_3 4 Stdn. auf 210—230°, kühlt ab, setzt rauchende HNO_3 zu, erhitzt 8 Stdn. unter Rückfluß u. erwärmt das Rk.-Prod. mit PCl_5. Fast farblose Krystalle aus CCl_4. F. 97 bis 98°. *Verb. mit 1 Mol. Toluol.* Gelbe Krystalle; verwittert rasch. *Verb. mit 1 Mol. Mesitylen.* Citronengelbe Prismen. F. 68—70°. *Verb. mit 1 Mol. Anisol.* Hellgelbe Prismen. F. unscharf 55—60°. *Verb. mit 1 Mol. Naphthalin.* Hellgelbe Nadeln (aus CCl_4). F. 102—103°. — Das Chlorid bildet mit trockenem Chinolin unter beträchtlicher Wärmeentw. dunkel gefärbte, zähe Lsgg. — *Verbb. von Benzochinon mit p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylcarbinol,* $C_6H_4O_2 + 2\,C_{17}H_{22}ON_2$. Dunkelgrüne Prismen aus absol. A. F. 169—170°. — *Verb. von Benzochinon mit p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan,* $C_6H_4O_2 + 2\,C_{17}H_{22}N_2$. Schwach purpurrote Prismen aus Xylol. F. 71°. — *Pikrat des 2,4,6-Trichloranilins* (1 : 1). Tiefrote Nadeln aus A. oder Bzl. + PAe. F. 80 bis 83°. — *3-Styryl-2-methylchinoxalin,* $C_{17}H_{14}N_2$. Aus 2,3-Dimethylchinoxalin u. Benzaldehyd in Benzylalkohol oder Nitrobenzol bei 180°. Schwach gelbe Krystalle. F. 137°. Lsg. in konz. H_2SO_4 purpurrot, beim Verdünnen mit W. orangegelb. — Färbungen, die verschieden *substituierte Styrylmethyl- u. Distyrylchinoxaline* mit konz. H_2SO_4 u. mit H_2SO_4 in Methylacetat geben, s. Original. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 256—68. Febr. Sheffield, Univ.) Ostertag.

George Macdonald Bennett und **Frederick Heathcoat**, *Einige Derivate der aliphatischen Glykole.* Vff. haben für synthet. Zwecke Äther, $R\cdot O\cdot[CH_2]_n\cdot X$, u. Acylderivv., $R\cdot CO_2\cdot[CH_2]_n\cdot X$, von Halogenhydrinen einiger Glykole dargestellt. — *Methyl-β-chloräthyläther.* Aus Glykolmonomethyläther u. Thionylchlorid in Dimethylanilin. Kp.$_{747}$ 90,5°. D.$^0_4$ 1,056. D.$^{20}_4$ 1,031. L. in W. bei gewöhnlicher Temp. zu 8%. — Verss. zur Darst. von *Bromäthyläther* aus Äthylenbromid u. $NaOC_2H_5$ nach den Angaben von Foran (C. **1925**. II. 153) waren erfolglos. Als Hauptprod. der Rk. scheint *Vinylbromid* aufzutreten. — Bei der Darst. von *Äthylenchlorhydrin* u. *Trimethylenchlorhydrin* aus Glykol bzw. Trimethylenglykol u. S_2Cl_2 filtriert man vom S ab u. dest. sofort, zweckmäßig unter Zusatz von Marmorstücken. — *3,5-Dinitrobenzoesäure-γ-chlorpropylester,* $C_{10}H_9O_6N_2Cl$. Aus Trimethylenchlorhydrin u. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Tafeln aus PAe. F. 77°. — *γ-Chlorpropylacetat.* Man erhitzt Trimethylenglykol u. Acetanhydrid (1 Mol.) einige Min. auf dem Dampfbad, dest. die Essigsäure im Vakuum ab u. erhitzt 4 Stdn. mit 1 Mol. S_2Cl_2 auf 100°. Kp.$_{14}$ 66°. — *γ-Oxydipropylsulfid,* $C_6H_{14}OS$. Aus je 1 Mol. Propylmercaptan, γ-Chlorpropylacetat u. NaOH in sd. wss. A.; der entstandene Ester wird durch Kochen mit überschüssigem Alkali verseift. Unangenehm riechendes Öl. Kp.$_{16}$ 112°. Wl. in W. D.$^{20}_4$ 0,9794. n_α^{20} = 1,477 89. — *Phenylurethan,* $C_{13}H_{19}O_2NS = C_3H_7\cdot S\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Mkr. Tafeln. F. 36°. — *Phenylurethan des β-Oxyäthylbutylsulfids,* $C_4H_9\cdot S\cdot C_2H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Tafeln aus PAe. F. 44,5°. — *Tetramethylenglykol.* Man erhitzt das nach v. Braun u. Lemke (C. **1923**. I. 410) erhaltene Gemisch von Tetramethylenbromid u. Benzonitril unter Rückfluß mit Kaliumacetat u. Eg.; das Rk.-Prod. wird durch Dest. unter gewöhnlichem Druck mit einer guten Kolonne von Benzonitril befreit, das (oberhalb 210° sd.) Tetramethylendiacetat wird durch Erhitzen mit $Ca(OH)_2$ auf 160—170° verseift. Kp.$_{20}$ 127°. *Bis-α-naphthylurethan,* $C_{26}H_{24}O_4N_2$. Nadeln aus Butylalkohol. F. 198°. — Bei Einw. von S_2Cl_2 auf Tetramethylenglykol bei 100—150° entsteht unreiner *δ-Chlorbutylalkohol* (Kp.$_{15}$ 86°); bei nochmaliger Dest. verschwindet dieser unter Bldg. von viel HCl. Aus dem Rohprod. u. α-Naphthylisocyanat entsteht das *α-Naphthylurethan,* $C_{15}H_{16}O_2NCl$, Tafeln aus PAe. F. 66°. — *δ-Chlorbutylacetat,* $C_6H_{11}O_2Cl$. Aus Tetramethylenglykol durch Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr bei 100°, oder durch Erhitzen mit S_2Cl_2 u. Acetylieren des Rk.-Prod. Angenehm riechende Fl. Kp.$_{17}$ 87°. Kp.$_{32}$ 98°. D.$^0_4$ 1,1024. D.$^{20}_4$ 1,0803. n_α^{20} = 1,438 11. n_β^{20} = 1,443 69. n_γ^{20} = 1,451 30. — *Äthyl-δ-oxybutylsulfid,* $C_6H_{14}OS$. Aus δ-Chlorbutylacetat, Äthylmercaptan u. KOH in wss. Methanol; der entstandene Ester wird durch Kochen mit wss.-alkoh. KOH verseift. Unangenehm riechende Fl. Kp.$_{19}$ 120°. D.$^{20}_4$ 0,9794. n_α^{20} = 1,481 18. *Phenylurethan,* $C_{13}H_{19}O_2NS$. Mkr. Tafeln. F. 37°. — *Phenyl-δ-oxy-*

butylsulfid, $C_{10}H_{14}OS$. Analog aus Thiophenol. Nadeln aus PAe. F. 24°. Unl. in W., ll. in organ. Mitteln. *Phenylurethan*, $C_{17}H_{19}O_2NS$. Tafeln aus PAe. F. 68,5°. — *Pentamethylenglykol.* Analog Tetramethylenglykol aus dem durch Einw. von PBr_5 auf Benzoylpiperidin erhaltenen Gemisch von Benzonitril u. Pentamethylenbromid. *Bisphenylurethan*, $C_{19}H_{22}O_4N_2$. Nadeln aus A. F. 174°. *Bis-α-naphthylurethan*, $C_{27}H_{26}O_4N_2$. Mkr. Tafeln. F. 147°. — Bei Einw. von S_2Cl_2 auf Pentamethylenglykol entsteht eine offenbar noch Pentamethylendichlorid enthaltende Fraktion Kp.$_{16}$ 114°, aus der sich das *α-Naphthylurethan des ε-Chlor-n-amylalkohols*, $C_{16}H_{18}O_2NCl$ (Nadeln, F. 72°), isolieren läßt. — *ε-Chlor-n-amylacetat*, $C_7H_{13}O_2Cl$. Aus Pentamethylenglykol u. Acetylchlorid. Angenehm riechende Fl. Kp.$_{18}$ 103°. D.$^{20}_4$ 1,0648. n_α^{20} = 1,437 91. — *Methyl-ε-oxy-n-amylsulfid*, $C_6H_{14}OS$. Aus Chloramylacetat, Methylmercaptan u. KOH in wss. Methanol. Unangenehm riechende Fl. Kp.$_{16}$ 121°. D.$^{20}_4$ 0,9846. n_α^{20} = 1,488 185. *Phenylurethan*, $C_{13}H_{19}O_2NS$. Mkr. Tafeln. F. 43,5°. *Phenyl-ε-oxy-n-amylsulfid*, $C_{11}H_{16}OS$. Analog aus Thiophenol. Nadeln aus PAe. F. 31,5°. Fast unl. in W. *Phenylurethan*, $C_{18}H_{21}O_2NS$. Tafeln aus PAe. F. 59°. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 268—74. Febr. Sheffield, Univ.) OSTERTAG.

S. Scherlin und **W. Wasilewsky**, *Allyl-β-oxäthylsulfid und seine Derivate. Allyl-β-oxyäthylsulfid*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Rohes Allylmercaptan unter Rühren u. Eiskühlung in wss. KOH gießen, überschüssiges Äthylenchlorhydrin eintropfen, erwärmen bis zur beendeten Entw. von Äthylenoxyd, W. bis zur Lsg. des KCl zugeben, trennen, wss. Schicht ausäthern, Öl + Ä.-Extrakt über K_2CO_3 trocknen, zweimal fraktionieren. Reinausbeute ca. 50%. Kp.$_{12}$ 90—92°, D.$^{20}_{20}$ 1,0283, n = 1,5079, fast geruchlos, ll. in A., Ä., fast unl. in W. Entfärbt Br in CS_2 schon in der Kälte. — *Allyl-β-chloräthylsulfid*, C_5H_9ClS. Voriges unter Eiskühlung tropfenweise mit PCl_3 versetzen, 1 Stde. erwärmen, in Eiswasser gießen, abgetrenntes Öl in Bzl. mit 2%ig. Soda waschen, trocknen usw. Reinausbeute ca. 45%. Kp.$_{12}$ 67,5—69°, D.$^{20}_{20}$ 1,0768, n = 1,5078, schwach, unangenehm riechend, ll. außer in W. Entfärbt Br in CS_2 langsam. Besitzt keine physiolog. Wrkg. — *Allyl-β-acetoxyäthylsulfid*, $C_7H_{12}O_2S$. 1. Aus Allyl-β-oxyäthylsulfid mit Acetanhydrid + Tropfen H_2SO_4 (20 Min. erwärmen). 2. Aus Allyl-β-chloräthylsulfid u. Ag-Acetat in 86%ig. A. (10 Stdn. erhitzen). Kp.$_{12}$ 94,5—96°, D.$^{20}_{20}$ 1,0469, n = 1,4824, angenehm nach Früchten riechend, ll. außer in W. Entfärbt Br in CS_2 sofort. — Allyl-β-oxyäthylsulfid u. sein Acetat wurden mittels elektrolyt. Oxydation analysiert, da bei der S-Best. nach CARIUS Explosion eintrat. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 173—76. März. Moskau, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Nicolas Maxim, *Mechanismus der Reaktion zwischen den gemischten Organomagnesiumverbindungen und den N-disubstituierten Crotonsäureamiden.* Die Unterss. von MAXIM u. IOANID (C. **1928**. II. 754) wurden an den *N-disubstituierten Crotonsäureamiden* I (R = C_2H_5 u. C_6H_5) fortgesetzt. Dieselben reagieren mit C_2H_5MgBr u. C_6H_5MgBr — ganz wie die N-disubstituierten Zimtsäureamide — unter ausschließlicher u. quantitativer Bldg. der gesätt. Amide II (R′ = C_2H_5 u. C_6H_5). Die Konst. letzterer folgt aus der Verseifung der Diphenylamide zu den bekannten Säuren; die Diäthylamide konnten auf keine Weise verseift werden. Wie l. c. auseinandergesetzt, kommen für den Rk.-Mechanismus theoret. 2 Erklärungsweisen in Betracht. Wie aber an anderer Stelle (nachst. Ref.) bewiesen wird, erfolgt die Anlagerung des Agens im Sinne der THIELEschen Theorie (1,4-Addition). — Über die Rk. von I mit CH_3MgJ wird später berichtet.

I $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NR_2$ II $CH_3 \cdot CHR' \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NR_2$

Versuche. *Crotonylchlorid.* Aus Crotonsäure u. $SOCl_2$ (60°, 4 Stdn.). Kp. 124 bis 125°. — *Crotonsäurediäthylamid*, $C_8H_{15}ON$ (nach I). In Bzl.-Lsg. von 2 Moll. $NH(C_2H_5)_2$ unter starker Kühlung Bzl.-Lsg. von 1 Mol. des vorigen tropfen, Filtrat mit wenig W. waschen, dest. Kp.$_{23}$ 113°, Kp.$_{758}$ 224—225°, angenehm riechend. — *Crotonsäurediphenylamid*, $C_{16}H_{15}ON$. Mit $NH(C_6H_5)_2$ bei 90° (1 Stde.). Nadeln aus Lg.-A. (9 : 1), F. 113—114°. — Zur Darst. der Amide II gibt man zur Lsg. der Organo-Mg-Verb. allmählich das Amid I, gel. in Ä. oder in fester Form, kocht 4 Stdn., läßt 12 Stdn. stehen, zers. mit 20%ig. H_2SO_4 oder HCl usw. — *β-Methylvaleriansäurediäthylamid*, $C_{10}H_{21}ON$ (II, R u. R′ = C_2H_5). Aus I (R = C_2H_5) u. C_2H_5MgBr. Kp.$_{760}$ 224°, Kp.$_{28}$ 123°, angenehm riechend. — *β-Phenylbuttersäurediäthylamid*, $C_{14}H_{21}ON$ (II, R = C_2H_5, R′ = C_6H_5). Aus demselben mit C_6H_5MgBr. Kp.$_{23}$ 184°. Wurde zum Vergleich auch aus β-Phenylbutyrylchlorid u. $NH(C_2H_5)_2$ in Bzl. dargestellt. — *β-Methylvaleriansäurediphenylamid*, $C_{18}H_{21}ON$. Aus I (R = C_6H_5) u. C_2H_5MgBr.

Kp.$_{.78}$ 270—278°, viscos, nach einiger Zeit erstarrend, F. 55—56°. — *β-Methylvaleriansäure*, $C_6H_{12}O_2$. Aus vorigem mit 10%ig. alkoh. KOH (90°, 4 Stdn.). Kp. 196°. — *β-Phenylbuttersäurediphenylamid*, $C_{22}H_{21}ON$. Aus I (R = C_6H_5) u. C_6H_5MgBr. Kp.$_{.18}$ 267°, F. 76°. Wurde auch aus β-Phenylbutyrylchlorid u. $NH(C_6H_5)_2$ in Bzl. dargestellt. — *β-Phenylbuttersäure.* Aus vorigem wie oben. F. 40°, Kp. 270°. (Bulet. Soc. Chim. Romania **10.** 97—115. Okt. 1928.) Lindenbaum.

N. Maxim und **N. Ioanid**, *Mechanismus der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die N-substituierten Zimtsäureanilide.* In ihrer früheren Mitt. (C. **1928.** II. 754) mußten Vff. für den Rk.-Verlauf bei der Bldg. der Amide I 2 Möglichkeiten offen lassen. Um die Frage zu entscheiden, haben Vff. Acetylchlorid auf die aus den *N-substituierten Zimtsäureaniliden* u. C_6H_5MgBr gebildeten Komplexe wirken lassen. Bei 1,2-Addition des Agens an die Äthylenbindung mußten die Ketonsäureanilide II, bei 1,4-Addition an die Konjugation die ungesätt. Ester III entstehen. In der Tat erhielt man Verbb. von dieser Zus., deren Konst. sich aus dem Resultat ihrer Verseifung ergeben mußte. Denn es waren aus II die entsprechende Ketonsäure, aus III die Säureanilide IV bzw. die Säure V zu erwarten. In Wirklichkeit wurden durch alkal. Verseifung in den Fällen R = CH_3 u. C_2H_5 die Anilide IV, im Falle R = C_6H_5 direkt V erhalten. Nachträgliche Verseifung von IV zu V gelingt mit HBr. Aus diesen Befunden folgt, daß die Anlagerung von C_2H_5MgBr u. C_6H_5MgBr an die N-substituierten Zimtsäureanilide im Sinne der Thieleschen Theorie erfolgt.

I $C_6H_5 \cdot CHR' \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NR \cdot C_6H_5$

IV $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NR \cdot C_6H_5$

V $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

II $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} — \underset{\underset{CO \cdot CH_3}{|}}{CH} \cdot CO \cdot NR \cdot C_6H_5$

III $C_6H_5 \cdot \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \cdot CH : \underset{\underset{O \cdot CO \cdot CH_3}{|}}{C} \cdot NR \cdot C_6H_5$

Versuche. *3,3-Diphenyl-1-[methylanilino]-1-acetoxypropen*, $C_{24}H_{23}O_2N$ (nach III). C_6H_5MgBr-Lsg. mit Zimtsäuremethylanilid versetzen, 3 Stdn. kochen, unter starker Kühlung äth. Lsg. von $CH_3 \cdot COCl$ eintropfen, 4 Stdn. kochen, weiter wie üblich. Krystalle aus A., F. 154°. — *3,3-Diphenyl-1-[äthylanilino]-1-acetoxypropen*, $C_{25}H_{25}O_2N$. Aus Zimtsäureäthylanilid. Krystalle aus A., F. 138°. — *3,3-Diphenyl-1-[diphenylamino]-1-acetoxypropen*, $C_{29}H_{25}O_2N$. Aus Zimtsäurephenylanilid. Krystalle aus A., F. 148°. — *β,β-Diphenylpropionsäuremethylanilid* (nach IV). Aus der 1. Verb. III mit sd. 20%ig. alkoh. KOH (4 Stdn.). Kp.$_{.13}$ 261°. — *Äthylanilid.* Aus der 2. Verb. III. Kp.$_{.25}$ 278°. — *β,β-Diphenylpropionsäure*, $C_{15}H_{14}O_2$ (V). 1. Aus den beiden vorigen mit 40%ig. HBr. 2. Aus der 3. Verb. III mit alkoh. KOH. F. 152°. (Bulet. Soc. Chim. Romania **10.** 116—26. Okt. 1928. Bukarest, Univ.) Lb.

T. P. Hilditch und **N. L. Vidyarthi**, *Die Produkte der teilweisen Hydrierung von höheren Monoäthylenestern.* Zur Konst.-Ermittlung der bei der teilweisen Hydrierung von Ölsäure ($\Delta^{9,10}$-Octadecensäure) entstehenden „Isoölsäuren" wurden diese der Oxydation mit $KMnO_4$ unterworfen, wobei eine beinahe quantitative Aufspaltung zu den entsprechenden ein- u. zweibas. Säuren eintrat.

$CH_3 \cdot [CH_2]_x \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_y \cdot COOR \longrightarrow CH_3 \cdot [CH_2]_x \cdot COOH + COOH \cdot [CH_2]_y \cdot COOR$

Moore (C. **1919.** III. 987) hatte gezeigt, daß bei der Hydrierung ein Gleichgewichtszustand zwischen der gewöhnlichen Ölsäure u. den isomeren Formen auftrat u. letztere durch Wanderung der Äthylenbindung entstanden. Vff. stellten nun fest, daß die cis- u. trans-Modifikationen jeder isomeren Ölsäure gebildet wurden u. die Doppelbindung in einer zur ursprünglichen benachbarten Stellung auftrat. So wurde aus der $\Delta^{9,10}$-Octadecensäure $\Delta^{8,9}$- u. $\Delta^{10,11}$-Octadecensäure erhalten. Im folgenden wurden die Methylester der gewöhnlichen Ölsäure, der Palmitölsäure ($\Delta^{9,10}$-Hexadecensäure) u. der Erucasäure ($\Delta^{13,14}$-Dokosensäure) solange mit H in Ggw. von Ni (+ Kieselgur) behandelt, bis etwa $^1/_3$ der Äthylenverbb. in gesätt. Derivv. übergeführt war. Bei Verss., aus den Hydrierungsprodd. die Isoölsäuren durch fraktionierte Fällung ihrer Pb-Salze abzutrennen, gelang es nur, einige fl. Säuren — in der Hauptsache $\Delta^{8,9}$- u. $\Delta^{10,11}$-Octadecensäure — zu isolieren. Nach der allgemeinen Theorie der katalyt. Wrkg. an festen Oberflächen (vgl. E. F. Armstrong u. T. P. Hilditch, C. **1920.** I. 735) läßt sich die Bldg. der Isoölsäuren so erklären, daß bei der Vereinigung der Äthylenbindung mit Ni zunächst eine Anlagerung von H u. Bldg. der gesätt. Verb. erfolgt u. diese vor Verlassen der Katalysatoroberfläche entweder an derselben

$$—CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{—Ni—}{|}}{CH} : \underset{\underset{—Ni—}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2—$$

Stelle oder einem benachbarten C-Atom wieder dehydriert wird. Diese Auffassung stimmt auch mit der Beobachtung Moores (l. c.) überein, daß keine isomere Ölsäure bei fortschreitender Hydrierung gebildet wird. Zur Oxydation wurden die teilweise hydrierten Ester in Aceton gelöst u. dann allmählich $KMnO_4$ zugesetzt. Das Rk.-Gemisch wurde mit Ä. extrahiert u. die freien Mono- u. Dicarbonsäuren durch Dest. unter vermindertem Druck getrennt. Bei der Hydrierung von Ölsäuremethylester ($\Delta^{9,10}$-Octadecensäuremethylester) bei 217—220° ließen sich aus den Spaltprodd. der Oxydation folgende Säuren nachweisen: *$\Delta^{8,9}$-Octadecensäure* (Spaltprodd. Suberinsäure u. Decansäure), $\Delta^{9,10}$-Octadecensäure (Spaltprodd. Azelain- u. Nonansäure), *$\Delta^{10,11}$-Octadecensäure* (Spaltprodd. Sebacin- u. Octansäure) u. *$\Delta^{12,13}$-Octadecensäure* (Spaltprodd. Dodecandicarbonsäure u. Hexansäure). Wurde bei 114—118° hydriert, entstanden in ähnlichen Mengenverhältnissen dieselben Säuren. Palmitölsäuremethylester ($\Delta^{9,10}$-Hexadecensäuremethylester) lieferte bei 170—180° hydriert *$\Delta^{8,9}$-Hexadecensäure* (Spaltprodd. Suberinsäure u. Octansäure), $\Delta^{9,10}$-Hexadecensäure (Spaltprodd. Azelain- u. Heptansäure) u. *$\Delta^{10,11}$-Hexadecensäure* (Spaltprodd. Sebacin- u. Hexansäure). Erucasäuremethylester ($\Delta^{13,14}$-Dokosensäure) bei 200° hydriert bildete *$\Delta^{12,13}$-Dokosensäure* (Spaltprod. Dodecandicarbonsäure), $\Delta^{13,14}$-Dokosensäure (Spaltprod. Tridecandicarbonsäure [Brassylsäure]) u. *$\Delta^{14,15}$-Dokosensäure* (Spaltprod. Tetradecandicarbonsäure?). (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **122**. 552—63. 4/2. Liverpool, Univ.) Poetsch.

T. P. Hilditch und **N. L. Vidyarthi**, *Die Produkte der teilweisen Hydrierung einiger höherer Polyäthylenester.* (Vgl. vorst. Ref.) Die teilweise Hydrierung der Ester höherer Polyäthylenfettsäuren zu den Monoäthylenverbb., die dann zur Identifizierung durch Oxydation zu den entsprechenden mono- u. dibas. Säuren aufgespalten wurden, ließ sich dazu benutzen, die Stellung der ursprünglichen Doppelbindungen festzustellen. Dabei konnte sich bei der Bldg. der Monoäthylensäuren der Einfluß verschiedener Faktoren geltend machen. Einmal fand beim Hydrierungsprozeß eine Isomerisierung der entstehenden Säuren statt, die aber in viel geringerem Maße als bei den Monoäthylenestern (vgl. vorst. Ref.) beobachtet wurde, u. weiter wurde bei der H-Anlagerung nicht jede Äthylenbindung in der gleichen Weise angegriffen, sondern die der Carboxylgruppe am entferntesten liegende Doppelbindung wurde am leichtesten hydriert. Zur Prüfung der Oxydationsmethode wurden Säuren mit bekannter Struktur u. zwar *Linolsäure* (*$\Delta^{9,10,12,13}$-Octadecadiensäure*) aus Sojabohnen- u. Baumwollsaatöl u. *Linolensäure* (*$\Delta^{9,10,12,13,15,16}$-Octadecatriensäure*) aus Leinsamenöl untersucht. — Die gereinigten Ester der Säuren wurden zur Verminderung der Umlagerung in die Isomeren bei 100 bis 105° mit Ni als Katalysator hydriert. Die hydrierten Ester wurden in 10%ig. Acetonlsg. mit gepulvertem Permanganat behandelt u. die Oxydationsprodd. abgetrennt. — Nach der Hydrierung von *Linolsäuremethylester* (aus Sojabohnenöl) lieferten die halbhydrierten Ester bei der Oxydation neben neutralem Material *Suberinsäure* (F. 139 bis 140°), *Azelainsäure* (F. 104—105°), *Undecandicarbonsäure* (F. 110—111°) u. *Dodecandicarbonsäure* (F. 125—126°). Die Analyse der Dicarbonsäuren zeigte, daß den Hauptbestandteil des Methyloleatgemisches $\Delta^{9,10}$-Octadecensäure neben etwas $\Delta^{8,9}$- u. wahrscheinlich $\Delta^{10,11}$-Octadecensäure bildete, daß aber eine merkliche Menge der $\Delta^{12,13}$-Octadecensäure u. etwas daraus durch Isomerisierung gebildeter $\Delta^{11,12}$-Säure ebenfalls anwesend war. — Das hydrierte Prod. aus *Linolsäuremethylester* u. *Ölsäuremethylester* (aus Baumwollsaatöl) lieferte bei der Oxydation *Suberinsäure* (F. 139—140°), *Azelainsäure* (F. 102—103°) u. *Dodecandicarbonsäure* (F. 125—126°). Die geringen Mengen der vorhandenen Suberinsäure u. die reichlichen Mengen der Azelainsäure stimmten mit der Beobachtung von Moore (C. **1919**. III. 987) überein, daß bei der Hydrierung eines Gemisches von Linolat u. Oleat das letztere unverändert bleibt. An einbas. Säuren waren im Oxydationsgemisch *Hexansäure-* u. ebenso *Nonansäuremethylester* in großer Menge anwesend, während Ester niedrigerer Säuren nicht beobachtet wurden. — *Linolensäureäthylester* (aus Leinsamenöl) lieferte nach Hydrierung zu den Monoäthylenverbb. u. folgender Oxydation an zweibas. Säuren *Suberinsäure, Azelainsäure, Dodecandicarbonsäure* u. eine Säure vom F. 112—113°, die anscheinend aus Gemischen von Tetra- u. Pentadecandicarbonsäure bestand. Offenbar führte die teilweise Hydrierung von Linolensäure hauptsächlich zur Bldg. von $\Delta^{9,10}$-Ölsäure neben der $\Delta^{12,13}$-Ölsäure, während das dritte Isomere in so geringer Menge erhalten wurde, daß eine nähere Identifizierung nicht gelang. — Wurde Linolensäureäthylester nur bis zu Diäthylenverbb. hydriert, entstanden bei der Oxydation eine Säure vom F. 130—135° im Gemisch mit *Suberinsäure, Azelainsäure* u. *Dodecandicarbonsäure.* Die Säurespaltprodd.

bestanden wieder hauptsächlich aus Azelainsäure u. Dodecandicarbonsäure, während an Monocarbonsäuren neben Hexansäure eine Säure von einem Mol.-Gew. niedriger als 82 anwesend war. Aus diesen Resultaten ergaben sich für die Lage der Doppelbindungen in dem ursprünglichen Ester klar die $\Delta^{9\,10}$- u. $\Delta^{12\,13}$-Stellungen; dagegen konnte aus den Versuchsergebnissen die Doppelbindung in der $\Delta^{15,16}$-Stellung nicht sichergestellt werden. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **122**. 563—70. 4/2. Liverpool, Univ.) POETSCH.

C. Neuberg, *Über die Verwendung von methylalkoholischem Bariumhydroxyd.* Zur Mitt. von ESCHER (C. **1929**. I. 1436) bemerkt Vf., daß schon NEUBERG u. BEHRENS (C. **1926**. I. 3315) auf die Vorteile methylalkoh. $Ba(OH)_2$-Lsgg. aufmerksam gemacht haben. (Helv. chim. Acta **12**. 304. 15/3. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Biochemie.) LINDENBAUM.

H. Kiliani, *Butan-α,β,δ-tricarbonsäure.* Da sich in der Literatur nur wenige Angaben über die *Butan-α,β,δ-tricarbonsäure* u. ihre Salze finden u. außerdem ein Hinweis darauf fehlt, daß die Säure ein asymm. C-Atom enthält u. deshalb in 2 Formen existieren kann, hat Vf. die Säure nochmals nach LEUCHS u. MÖBIS durch Verseifung des α,β-Dicyanbutan-δ-carbonsäureesters dargestellt (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**. [1909]. 1232). Aus W. durch Verdunsten an der Luft Krusten von derben Säulen oder Prismen vom F. 123°. Die Metallsalze zeichnen sich durch kein gutes Krystallisationsvermögen aus. Krystallograph. Beschreibung der Säure von **Steinmetz**. Die Krystalle gehören anscheinend der triklinpinakoidalen Klasse an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 640—41. 6/3.) OHLE.

H. Kiliani, *Darstellung von d-Gluconsäure.* Vf. gibt für die Darst. der *d-Gluconsäure* durch Br-Oxydation (vgl. LIEBIGS Ann. **205**. [1880]. 182) eine verbesserte Arbeitsweise an. Die wesentlichen Neuerungen bestehen: 1. in einer Beschleunigung der Rk. durch andauerndes Schütteln, wodurch eine Verkürzung der Rk.-Zeit auf 2,5—3 Stdn. erzielt wird. 2. Vermeidung von Silbersalzen bei Entfernung des HBr. Die Säure wird jetzt mit $BaCO_3$ neutralisiert u. die Ba-Salze durch fraktionierte Fällung der wss. Lsg. mit A. von geeigneter Konz. getrennt. Ausbeute ca. 65% an Rohprod. Die Trennung gelingt recht gut, trotzdem $BaBr_2$ in A. entgegen den Angaben in ABEGGS Handbuch der organ. Chemie Bd. II 2, 256 sehr wl. ist. Die Trennung gelingt nur wegen der starken Löslichkeitsbeeinflussung der beiden Salze. — Anhang. Bzgl. der Best. des Ba als Oxalat ist zu bemerken, daß neben neutralem Oxalat auch saures Oxalat gebildet wird, das an 50%ig. A. freie Oxalsäure abgibt. Das Ba ist daher nach Glühen als $BaCO_3$ zur Wägung zu bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 588—92. 6/3.) OHLE.

Felix Ehrlich und **Kurt Rehorst**, *Zur Kenntnis der d-Glykuronsäure.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1926**. I. 54.) Bei der Darst. der *d-Glykuronsäure* aus dem NH_4-Salz der Mentholglykuronsäure ist die Isolierung der Mentholglykuronsäure mittels A. zu vermeiden, da auch $(NH_4)_2SO_4$ mit in die saure alkoh. Lsg. hineingeht. Vff. schütteln daher die Säure mit Ä. aus. Beim Neutralisieren der H_2SO_4 nach Verseifung der Mentholglykuronsäure ist eine längere Einw. von überschüssigem $BaCO_3$ zu vermeiden, da sie zur Zers. der Säure führen kann. Die krystallisierte Glykuronsäure zeigt in W. $[\alpha]_D^{19} = +16,58 \rightarrow +35,68°$ ($c = 0,995$). Die Enddrehung scheint von der Konz. abhängig zu sein u. zwar nimmt sie mit steigender Konz. zu. Die Anfangsdrehung schwankt erheblich, jedoch gelingt es in keinem Fall der wahren Anfangsdrehung nahe zu kommen. Diese wurde aus Lsgg. des Na-Salzes gewonnen, in denen die Säure durch die berechnete Menge $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt wurde. $[\alpha]^{20} = +3,61°$ (Anfangsdrehung; für $c = 1,938$). Der von HUDSON (C. **1925**. I. 2550) berechnete Wert von —5° konnte in keinem Falle erreicht werden. Die folgenden Salze werden am besten aus der krystallisierten Glykuronsäure in alkoh. Lsg. dargestellt. *Na-Salz*, mit 1 H_2O, kolloidaler Nd., der nach einiger Zeit in kleine nadelförmige Krystalle übergeht. $[\alpha]_D^{20} = -0,56° > +22,51°$ (W.; $c = 5,243$). 1 g H_2O-freies Na-Salz reduziert nach 2 Min. langem Kochen 173 ccm FEHLING, 1 g freie Säure mithin 193 ccm. — *K-Salz*, mit 1,5 H_2O, krystallin. Pulver, $[\alpha]_D^{21} = +4,53° \rightarrow +20,02°$ (W.; $c = 2,647$). Für das wasserfreie Salz $[\alpha]_D^{21,5} = -2,78° \rightarrow +22,47°$ ($c = 1,246$). — *NH_4-Salz*, feine Nädelchen, $[\alpha]_D^{20} = -4,05 \rightarrow +23,17°$ ($c = 3,453$). — *Ba-Salz*, amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20,5} = +17,45$ (keine Mutarotation; $c = 3,725$). — *Brucinsalz*, mit 1 H_2O aus A. Nadeln vom F. 156 bis 157°, $[\alpha]_D^{20} = -15,08$ (W.; $c = 3,117$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 628—34. 6/3. Breslau, Univ.) OHLE.

Werner Cremer, *Reaktionen des Kohlenoxyds mit Metallverbindungen des Cysteins.* Wird Cystein in alkal. Lsg. in CO-Atmosphäre mit $FeSO_4$ gemischt, so wird CO absorbiert,

u. es entsteht Kohlenoxyd-Ferro-Cystein. Ein Atom Fe bindet 2 Moleküle Cystein u. 2 Moleküle CO. Die Lsg. ist orangefarben, das Spektrum zeigt ein Maximum bei 480 $\mu\mu$. Bei Belichtung wird Kohlenoxyd-Ferro-Cystein in CO u. Ferro-Cystein gespalten, wobei 1 absorbiertes Lichtquantum 2 CO abspaltet. Verss., die Substanz zu krystallisieren, waren ohne Erfolg. Dagegen wurde die swl. Pb-Verb. isoliert. Die Pb-Verb. ist in Lsgg. von Weinsäure u. weinsauren Salzen l. — l-Ferro-Cystein dreht polarisiertes Licht sehr schwach ($[\alpha]_D = +3{,}66^0$), Kohlenoxyd-Ferro-Cystein dagegen ungewöhnlich stark ($[\alpha]_D = +595^0$). — Eine ähnliche CO-Verb. bildet Ferro-Isocystein; die Fe-Verbb. von Thioglykolsäure, Thiomilchsäure reagieren nicht mit CO. Von anderen Schwermetallen, die untersucht wurden (Cu, Ni, Mn, Ru, Pd, Ir, Co) gibt eine Cysteincarbonylverb. nur Co. Kohlenoxyd-Cobalt-Cystein enthält pro Atom Co 2 Cystein u. 1 CO. Die Lsg. ist olivgrün u. nicht lichtempfindlich. (Vgl. auch Krebs, C. **1929**. I. 2200.) (Biochem. Ztschr. **206**. 228—39. 23/2. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) Krebs.

Karl Josephson, *Neue Resultate in der Kohlehydratchemie.* Eine Zusammenfassung. (Svensk Kem. Tidskr. **41**. 24—48. Febr.) W. Wolff.

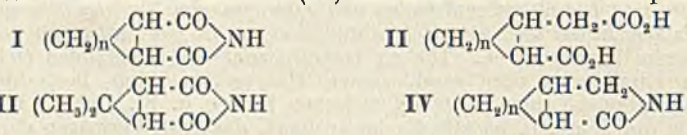
G. Mezzadroli und **E. Vareton**, *Wirkung ultravioletter Strahlen auf die Bildung von Zuckern und komplexen Aldehyden aus Lösungen von Dicarbonaten der Alkalien und alkalischen Erden und aus Kohlensäurelösungen in Gegenwart von reduzierenden und kolloidalen Katalysatoren.* Die zu bestrahlenden Lsgg. befanden sich entweder in offenen Glasschalen oder geschlossenen Quarzgefäßen, zur Bestrahlung diente eine Original-Hanau-Lampe, Abstand zwischen Lampe u. Fl. 15 cm. Während des Vers. wurde die Temp. u. p_H ständig kontrolliert, das Red.-Vermögen der Fl. wurde jodometr. bestimmt. Ganz allgemein wurde festgestellt, daß die Rk. in Quarzgefäßen energischer verläuft als in Glas, da das gebildete O_3 den Verlauf der Photosynthese begünstigt. Als Katalysatoren dienten Zn u. Pb feinst gepulvert, kolloidales Cu-, Al- u. Fe-Hydrat, Norit u. Carboraffin. Bestrahlt wurden Lsgg. von $CaH_2(CO_3)_2$, $KHCO_3$ u. CO_2 in W. Durch die Bestrahlung steigt das Red.-Vermögen, um nach $^1/_2$—1 Stde. ein Maximum zu erreichen, dann tritt Bräunung ein. Ggw. von Katalysatoren beschleunigt die Rk. Die höchsten Werte wurden bei Bestrahlung von $CaH_2(CO_3)_2$ in Ggw. von metall. Mg erhalten. (Zymologica Chim. Colloidi **3**. 165 bis 171. Dez. 1928.) Grimme.

D. Mac Gillavry, *Über das Molekulargewicht der Cellulose.* Aus der Beziehung des Drehungsvermögens zur Konz. von Celluloselsgg. in Schweitzers Reagens hat Hess den Schluß gezogen, daß die einzelnen Glucosebausteine der Cellulose für sich mit den Cu-Amminkomplexen reagieren u. daher die Cellulose ein assoziiertes Anhydrid sei. Vf. zeigt indessen, daß die von Hess aufgestellte Formel auch einer anderen Auslegung fähig ist. Es könnten nämlich in der Lsg. opt.-akt. Zwischenprodd. anwesend sein, die auf n gleichwertige Glucosereste nur r Cu-Komplexe aufgenommen haben, wobei $r < n$ ist. Wenn man nun annimmt, daß das Cellulosemol. sehr groß ist, aber jeder Glucoserest unabhängig von den anderen Glucoseresten desselben Mol. reagiert, u. jeder dieser Einzelkomplexe gleiches Drehungsvermögen besitzt, so wird die von Hess gegebene Formel gleichfalls erfüllt. Man kann also aus dem opt. Verh. der Cellulose in Schweitzers Reagens keine Rückschlüsse auf die Mol.-Größe der Cellulose ziehen. Es läßt sich nur aussagen, daß sämtliches Glucosereste gleichwertig sein müssen. Das gleiche gilt für Abbauprodd. der Cellulose. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**. 18—22. 15/1. Amsterdam, Univ.) Ohle.

Karl Weissenberg, *Das Translationsgitter der Hydratcellulose.* In Fortführung der Verss. von Herzog u. Janke (C. **1929**. I. 1304) hat Vf. gemeinsam mit **A. Burgeni** u. **O. Kratky** eine Fokusierungsmethode ausgebildet, durch welche nahe am Durchstoßpunkt gelegene Interferenzen um ein bis zwei Größenordnungen gegenüber den anderen Punkten verstärkt werden konnten. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß das Präparat in Richtung des einfallenden oder besser austretenden Strahls sehr groß (etwa 15 mm) dimensioniert wird. Auf diese Weise konnte bei *nativer Cellulose, Hydratcellulose* u. *natürlicher Seide* je eine scharfe Interferenz gefunden werden. Wenngleich die bisherigen Ergebnisse noch nicht zu einer völlig gesicherten Gitterbest. geführt haben, ist doch anzunehmen, daß die gekennzeichneten Methoden (vgl. l. c.) zur sicheren Best. des Translationsgitters der hochmolekularen Substanzen führen werden. Zu der nachfolgenden Deutung der bisherigen Befunde wird bemerkt, daß die Diagramme noch einzelne unaufgeklärte Effekte zeigen. Qualitativ ergibt sich, daß das bisher für Hydratcellulose vorgeschlagene Translationsgitter mit den neuen

Befunden nicht zu vereinen ist. Gemeinsam mit **Kratky** schlägt Vf. eine quadrat. Form vor, die für den Elementarkörper die folgenden Werte gibt: $a = 14{,}66 \pm 2\%$, $b = 8{,}89 \pm 2\%$, $c = 10{,}35 \pm 2\%$; $\alpha = 90^0$, $\beta = 90^0$, $\gamma = 85 \pm 5^0$. Dieser Elementarkörper enthält dann 8 Formelgewichte $C_6H_{10}O_5$, wenn die D. mit $s = 1{,}60$ angesetzt wird. Nimmt man in Analogie zur Hydratcellulose auch bei der nativen Cellulose 8 Formelgewichte im Elementarkörper an, so kommt man auf eine quadrat. Form, die die experimentellen Daten gut wiedergibt u. bei der die zu den drei innersten Punkten gehörigen Ebenen nur kleine Winkel von etwa 30° miteinander einschließen. (Naturwiss. **17**. 181. 15/3. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.) Lesz.

Kottiazath Narayana Menon und **John Lionel Simonsen**, *Die elektrolytische Reduktion von Imiden cyclischer Säuren.* (Vorl. Mitt.) Es wurde untersucht, ob die Red. von Imiden der Formel I sich zu einer allgemeinen Methode zur Darst. von Säuren der Formel II eignet. Die Red. von Cyclobutandicarbonsäure-(1,2)-imid u. Cyclopentandicarbonsäure-(1,2)-imid lieferte die Lactame IV. Die Red. von *Caronimid* (III) führte jedoch unter Aufspaltung des Cyclopropanringes zum γ,γ-Dimethyl-α-piperidon, verläuft also ähnlich wie die katalyt. Red. von Caron u. die Red. von Caronsäureanhydrid mit Na u. A. — Die beiden Lactame (IV) ähnelten den isomeren Camphidonen, sie



ließen sich nicht mit $Ba(OH)_2$ verseifen u. gaben mit HNO_2 Nitrosoderivv., die mit verd. Alkali unter N_2-Entw. in die Na-Salze der entsprechenden Oxysäuren übergingen. — Darst. der *Imide* aus den Anhydriden u. trockenem NH_3 bei 180°. Ll. in W. u. organ. Mitteln. *Caronimid*, $C_7H_9O_2N$ (III). Prismat. Nadeln aus W. F. 120°. — *Cyclobutandicarbonsäure-(1,2)-imid*, $C_6H_7O_2N$ (I, $n = 2$). Tafeln aus Chlf.-PAe. F. 121°. — *Cyclopentandicarbonsäure-(1,2)-imid*, $C_7H_9O_2N$ (I, $n = 3$). Tafeln aus PAe. F. 90°. — *γ,γ-Dimethyl-α-piperidon*, $C_7H_{13}ON$. Aus Caronimid durch elektrolyt. Red. in schwefelsaurer Lsg. Dickes, unkrystallisierbares Öl. Gibt mit Phosphorwolframsäure einen weißen, mit Phosphormolybdänsäure einen gelben Nd. *Benzoylverb.* Prismen. F. 114°. — *γ-Lactam der 2-Aminomethylcyclobutancarbonsäure-(1)*, C_6H_9ON (IV, $n = 2$). Aus Cyclobutandicarbonsäureimid. Tafeln aus PAe. F. 127—128°. Wird aus W. durch Phosphormolybdänsäure u. Phosphorwolframsäure gefällt. Das *Nitrosoderiv.* ist fl. — *γ-Lactam der 2-Aminomethylcyclopentancarbonsäure-(1)*, $C_7H_{11}ON$ (IV, $n = 3$). Aus Cyclopentandicarbonsäureimid. Tafeln aus PAe. F. 83°. Wird durch 10%ig. Barytlauge bei 100° nicht verändert. Das fl. *Nitrosoderiv.* gibt mit 10%ig. NaOH N_2 u. das Na-Salz einer *Oxysäure*, deren *Lacton* sich beim Erwärmen der angesäuerten Lsg. abscheidet. *p-Nitrobenzoylderiv. des Lactams*, $C_{14}H_{14}O_4N_2$. Blättchen aus verd. A. F. 123°. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 302—05. Febr. Bangalore, Indian Inst. of Science.) Ostertag.

Alfred Raymond Steele und **Frederic Stanley Kipping**, *Einige Derivate des Tri-p-tolylsilicans.* Bei der Dest. des Rk.-Prod. aus $SiCl_4$ u. p-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ (Pink u. Kipping, C. **1924**. I. 1361) erhält man erhebliche Mengen einer bei 250—300° sd. Fraktion, die bei mehrwöchigem Stehen Krystalle von *Tri-p-tolylsilicylchlorid*, $C_{21}H_{21}ClSi = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3SiCl$, abscheidet. Prismen aus PAe. F. 115—116°. Ll. in den meisten organ. Mitteln. Raucht an der Luft nicht merklich; wird durch k. W. nur langsam zers. Durch Einw. einer Lsg. von NH_3 in wss. Aceton entsteht *Tri-p-tolylsilicol*, $C_{21}H_{21}OSi = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Si \cdot OH$ (Krystalle aus PAe., F. 99—100°, sll. in Chlf., Bzl., Aceton, wl. in k. PAe., A.), das beim Eindampfen einer mit etwas NaOH versetzten alkoh. Lsg. in *Tri-p-tolylsilicyloxyd*, $C_{42}H_{42}OSi_2 = [(CH_3 \cdot C_6H_4)_3Si]_2O$ (Tafeln aus Chlf.-Aceton, F. 223—224°, ll. in Chlf., zll. in Bzl., wl. in PAe., Aceton), übergeht. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 357—58. Febr. Nottingham, Univ. Coll.) Ost.

Y. Takino, *Studien zur Herstellung von verschiedenen Präparaten aus Galläpfeln.* Zur Gewinnung von *Gerbsäure* aus Galläpfeln wird der wss. Extrakt letzterer in einem besonderen Vakuumverdampfkessel eingeengt, die konz. Lsg. mit wenig Ä. zu einer Emulsion verarbeitet u. diese dem Zerstäubungsverf. in einer Trockenkolonne unterworfen. Der Ä. verfliegt explosionsartig u. hinterläßt die Gerbsäure in dünnen Schuppen, welche besonders locker u. voluminös u. völlig in W. l. sind. Diese Gerbsäure ist ohne weiteres für alle Zwecke geeignet. — Zur techn. Darst. der *Gallussäure* dient der Ä.-Rück-

stand der Galläpfel, welcher entweder mit Mineralsäuren zers. oder noch besser dem Gärungsverf. unterworfen wird. Das Säureverf. liefert ca. 63, das Gärungsverf. 75% Ausbeute, berechnet auf die vorhandene Gerbsäure. — Es ist Vf. gelungen, in einer besonderen Schmelz- u. Sublimationsvorr. mit 50% Ausbeute ein *Pyrogallol* herzustellen, welches in seiner wolligen Beschaffenheit mit dem Scheringschen Präparat übereinstimmt. Auch kompaktes Pyrogallol läßt sich durch Kombination von Druck u. Vakuumdest. leicht gewinnen. (Journ. pharmac. Soc. Japan **49**. 1—3. Jan.) Lb.

C. Naegeli, Lydia Grüntuch und **P. Lendorff**, *Ein modifizierter Curtiusscher Abbau.* III. *Der Abbau der gesättigten Fettsäuren und der Benzoesäure.* (II. vgl. C. **1929**. I. 1440.) Wie in der I. Mitt. am Beispiel der Chaulmoograsäure gezeigt, läßt sich der *Curtiussche Abbau* erheblich vereinfachen. Eine weitere Abkürzung des Verf. besteht darin, daß man auch auf die Isolierung von Urethan u. Harnstoff verzichtet u. das durch Verkochen der Azidlsg. in einem indifferenten Medium entstandene Isocyanat direkt in das freie Amin, sein Hydrochlorid oder Acetylderiv. überführt. Dieses Verf. ist in allen Fällen anwendbar, in denen die Säurechloride leicht zugänglich sind u. die Isolierung der Zwischenprodd. nicht interessiert, u. besonders dann, wenn der Hofmannsche Abbau versagt. Die Isolierung des Azids (vgl. Lindemann, C. **1929**. I. 500 u. dort zitierte frühere Arbeiten) kommt für eine Verallgemeinerung aus verschiedenen Gründen nicht in Frage. Ein Vorzug der Unterteilung des Abbaus in die Stufen Isocyanat-Amin ist die Tatsache, daß die Darst. des Amins mit Alkali nur mit dem schon umgelagerten Mol. möglich ist, weil das Azid einfach verseift würde. Auch erlaubt sie die quantitative Verfolgung der Rk. durch getrennte Messung des in der 1. Phase abgespaltenen N u. des in der 2. Phase gebildeten CO_2. — Auch die naheliegende einstufige Überführung der Säurechloride in die acetylierten Amine durch N_3Na in Eg. ist nicht empfehlenswert. — Ist ein Säurechlorid nicht oder schwer zugänglich, so dürfte als nächstbeste Abkürzung des Abbaus die Überführung der Hydrazide in die Urethane durch Verkochen in absol. A. mit Amylnitrit u. HCl in Frage kommen (vgl. dazu Jackson u. Kenner, C. **1928**. II. 772). — In vorliegender Arbeit wird der Abbau einiger Fettsäuren u. der Benzoesäure beschrieben. Die Ausbeuten sind recht gut u. dürften bei größeren Ansätzen noch besser werden. Die Bldg. von sek. u. tert. Aminen wurde nicht beobachtet.

Versuche. Wie schon in der I. Mitt. hervorgehoben, ist die Beschaffenheit des N_3Na wesentlich. Vff. haben 3 Präparate benutzt, ein nach Thiele selbst hergestelltes, welches am aktivsten ist, u. 2 käufliche von Kahlbaum u. Raschig. Als Lösungsm. wurde Bzl. bevorzugt. Zur Gasmessung genügt es, den Rückflußkühler des App. mit Sicherheitsflasche u. wassergefülltem Meßzylinder zu verbinden. Die Weiterverarbeitung der Lsgg. erfolgt immer erst nach völlig beendeter N- bzw. CO_2-Entw. — Abbau der Stearinsäure. *Heptadecylaminhydrochlorid*, $C_{17}H_{38}NCl$. 6 g Säurechlorid u. 1,4 g N_3Na (Thiele) in 15 ccm Bzl. im Paraffinbad erwärmt. N-Abspaltung nach $2^1/_2$ Stdn. beendet (520 ccm). Filtrat (filtrieren jedoch nicht unbedingt nötig) mit 10 ccm konz. HCl versetzt. Sofort CO_2-Entw., durch 10 Min. langes Erwärmen beendet (500 ccm). Bzl. im Vakuum (W.-Bad) abgesaugt, Prod. über KOH getrocknet. Rohausbeute ca. 94%. Blättchen aus wenig absol. A. oder A. + Ä., F. 158°. — *Heptadecylamin.* Zunächst wie vorst. Bzl.-Lsg. in Retorte mit 15 g frischem $Ca(OH)_2$ filtriert, mit weiteren 15 g $Ca(OH)_2$ überschichtet, Bzl. durch Erwärmen übergetrieben, Dest.-Kolben mit Lg. u. KOH-Stangen vorgelegt, diesen durch Eis gekühlt, Retorte erhitzt, bis keine weißen Dämpfe mehr auftraten, Amin durch Erwärmen im Lg. gel., Lg.-Schicht abgetrennt, nochmals mit KOH erwärmt, in N-at über Na dest., sofort eingeschm. Ausbeute 75%. F. 49°. — *Acetylderiv.*, $C_{19}H_{39}ON$. Filtrierte Bzl.-Lsg. mit Eg. bis zur beendeten CO_2-Entw. (ca. 1 Stde.) erwärmt, Bzl. u. Eg. im Vakuum entfernt, Prod. in h. A. gel. Aus der erkalteten Lsg. fielen ca. 19% *Stearinsäureheptadecylamid*, $C_{35}H_{71}ON$, aus, F. 88°. Dessen Bldg. ist nur damit zu erklären, daß das Säurechlorid noch freie Säure enthalten hat, welche schon in der 1. Phase mit dem Isocyanat reagiert hat. Diese Erklärung wurde durch einen besonderen Vers. mit Stearinsäure gestützt. Die alkoh. Mutterlauge lieferte, in Eis gekühlt u. weiter eingeengt, das Acetylderiv., Nadeln u. Spieße aus A., dann Lg., F. 62°. Ausbeute 81%. Bildet ein *Hydrochlorid.* — Abbau der Palmitinsäure. *Pentadecylaminhydrochlorid*, $C_{15}H_{34}NCl$. 3 g Säurechlorid, 0,7 g N_3Na (Raschig), 30 ccm Bzl. Dauer 5 Stdn. Nach Zusatz von 10 ccm konz. HCl 4 Stdn. gekocht, dann wie oben. Ausbeute 95—96%. Aus A. + Ä., Sintern bei 164°, F. 199°. Mit N_3Na (Thiele) Dauer nur 1 Stde. Auch weniger Bzl. kürzt die Dauer ab. —

Pentadecylamin. Genau wie oben. Ausbeute 80%. Perlmutterglänzende Blättchen u. Spieße, F. 33,5°. — *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{35}ON$. Wie oben. Hier ist das aus der alkoh. Lsg. abgeschiedene Rohprod. ein Gemisch des Acetylderiv. mit Palmitinsäure u. wird aus Lg. umkrystallisiert, wobei die Palmitinsäure in der Mutterlauge bleibt. Nochmals aus A., Nadeln u. Spieße, F. 72°. Ausbeute 81,5%. Bildet ein *Hydrochlorid.* Das zur Ergänzung aus Pentadecylisocyanat u. Palmitinsäure dargestellte *Palmitinsäurepentadecylamid* zeigt F. 93°. — Abbau der Laurinsäure. *Undecylaminhydrochlorid*, $C_{11}H_{26}NCl$. 3 g Säurechlorid, 1,2—1,5 g N_3Na (Thiele), 15 ccm Bzl. Nicht filtrierte Bzl.-Lsg. mit HCl verkocht. Daher die HCl-Lsg. völlig verdampft, Prod. mit h. absol. A. extrahiert, alkoh. Lsg. im Vakuum stark eingeengt, mit Ä. verrieben. Ausbeute 77—80%. Krystallin., Sintern bei 180°, F. 190° zu zähem Öl, erst bei 230—235° leichtfl., wl. in k. konz. HCl. *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{26}N)_2PtCl_6$, gelbe Blättchen aus h. A. + W., Schwärzung ab ca. 180°. — *Undecylamin.* Ausbeute 71%. F. 15—16°, Kp.$_{727}$ 231—232°. — *Acetylderiv.*, $C_{13}H_{27}ON$. Nach Entfernung von Bzl. u. Eg. Rückstand mit absol. Ä. extrahiert, äth. Lsg. mit 0,1-n. Soda geschüttelt, gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet usw., im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 76%. Kp.$_{12}$ 192°, Nadeln aus PAe., F. 48°. Gibt mit HCl-Gas in Ä. ein *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{28}ONCl$, krystallin., Sintern bei 52°, F. 65—66°. Bei einzelnen Abbauverss. wurde im Dest.-Rückstand etwas *Diundecylharnstoff*, $C_{23}H_{48}ON_2$, gefunden, Kp.$_{12}$ 200°, aus Lg. u. A., F. 103°.

Abbau der Isovaleriansäure. *Isobutylaminhydrochlorid*, $C_4H_{12}NCl$. 5 g Säurechlorid, 2,7 g N_3Na, 10 ccm Bzl. Hier wurde filtriert, mit 3 ccm konz. HCl verkocht, dann in Schale verdampft. Rohausbeute 71%. Blättchen aus wenig absol. A., dann A. + Ä., F. 164°. *Chloroplatinat*, $(C_4H_{12}N)_2PtCl_6$, orangegelbe Blättchen u. Säulen aus verd. A., Zers. oberhalb 200°. Durch Eindampfen der alkoh. Lsg. mit K-Cyanat: *Isobutylharnstoff*, spießige Krystalle aus Aceton, F. 141,5°. — *Isobutylamin.* Am besten über das Hydrochlorid wegen des tiefen Kp. des Isocyanats. — *Acetylderiv.* Mit möglichst wenig Bzl. arbeiten, daher Isocyanatlsg. nicht filtrieren. Ausbeute 79%. Kp. 227°. Ein Vers. mit Ä. als Lösungsm. ergab 81,5% Ausbeute. Im allgemeinen ist jedoch von Ä. bei niedrigen Fettsäureaziden wegen Explosionsgefahr abzuraten. — Abbau der Essigsäure. *Methylaminhydrochlorid*, CH_6NCl. Kräftig wirkendes Kühlsystem erforderlich. Vorsichtig erwärmen, bei 70—80° Badtemp. zu Ende führen. Bei der 2. Phase genügt Erwärmen auf 30—40°. Schließlich verdampft, bei 110° getrocknet, mit sd. absol. A. extrahiert, event. mit Ä. gefällt. Ausbeute bestenfalls 65, durchschnittlich 60%. F. ca. 226°, bei den mit Ä. gefällten Anteilen wenig über 200° nach Sintern bei 180—185°. Die Präparate enthalten Spuren NH_4Cl. — *Acetylmethylamin*, C_3H_7ON. Da das übliche Verf. hier schwankende Ausbeuten (52—63%) lieferte, wurde ausnahmsweise die direkte, einstufige Verarbeitung des $CH_3 \cdot COCl$ in Eg. versucht u. tatsächlich ein besseres Resultat erhalten. 5 g $CH_3 \cdot COCl$, 5 g N_3Na, 50 ccm Eg. Am besten läßt man die spontan einsetzende Rk. bei ca. 75° Badtemp. so stürm. verlaufen, daß die gesamte Gasmenge in wenigen Min. abgespalten ist. Durch direkte Fraktionierung erhält man kein reines Prod., da die Essigsäure stetig mit übergeht, wahrscheinlich als Acetat chem. gebunden. Daher wird bei at-Druck u. Badtemp. bis 170° die meiste Essigsäure entfernt, der Rest in Ä. gel., mit festem Na_2CO_3 oder KOH entsäuert u. dest. Ausbeute 72%. Kp.$_{726}$ 202—204°, zu langen Nadeln u. Balken erstarrend, F. 27—28°, ll. außer in Lg., an der Luft zerfließend, mit W.-Dampf flüchtig. Das *Hydrochlorid*, C_3H_8ONCl, verliert (wie das des Acetamids) über KOH allmählich $^1/_2$ HCl. — Abbau der Benzoesäure. *Anilinhydrochlorid.* Wie üblich. Dauer der 1. Stufe auch mit N_3Na (Thiele) $1^1/_2$—3 Stdn. Ausbeute 73—76%. — *Anilin.* Ausbeute 75,5%. Außerdem gehen 4—9% Diphenylharnstoff mit in die Vorlage. — *Acetanilid.* Direkte Verkochung von $C_6H_5 \cdot COCl$ mit N_3Na in Eg. geht nicht an. Man erhält nur wenig Acetanilid neben Diphenylharnstoff, Benzoesäure u. einer noch unbekannten Substanz, welche sich erst als gelbes bis rotes Öl ausscheidet, bald erstarrt u. aus verd. A. oder W. Plättchen von F. 103—104° mit einem N-Geh. gleich dem des Diphenylharnstoffs liefert. Auffallend ist bei dem völligen Ausschluß von W. die Bldg. von Diphenylharnstoff. Einen ähnlichen Fall vgl. Lindemann u. Wessel (C. **1925**. II. 1043). Das gewöhnliche Verf., u. zwar mit 5% Acetanhydrid enthaltendem Eg., ergab 86—93% Acetanilid u. daneben 6—8% *Benzanilid.* Ohne Acetanhydrid bilden sich 20—30% Benzanilid. (Helv. chim. Acta **12**. 227—61. 15/3. Zürich, Univ.) Lindenbaum.

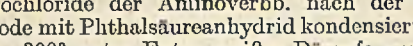
Ernest Edward Ayling, *Die Chlorierung von Phthalsäure in alkalischer Lösung.* Die Literaturangaben über die genannte Rk. enthalten einige Widersprüche. Genauere Unters. zeigte, daß die Rk. am besten bei Ggw. von 3 Moll. überschüssiger KOH verläuft. Das Rk.-Prod. besteht hauptsächlich aus 4-Chlorphthalsäure u. geringen Mengen Phthalsäure u. 4,5-Dichlorphthalsäure in Form der sauren K-Salze, deren Bldg. bei dieser Rk. bisher noch nicht nachgewiesen wurde. Die Aufarbeitung des Rk.-Prod. geschieht am besten durch fraktionierte Dest. der Methylester. Im Gegensatz zu der Annahme von EGERER u. MEYER (Monatsh. Chem. **34** [1913]. 81) findet direkte Einw. von Cl auf das gel. Phthalat statt, der Alkaliüberschuß dient zum Aussalzen des Chlorierungsprod. durch das entstehende KCl. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird dadurch bestätigt, daß bei Anwendung von NaOH bedeutend mehr Dichlorphthalsäure entsteht. Dieses verschiedene Verh. kann nur auf Löslichkeitsunterschieden beruhen. — *4-Chlorphthalsäure.* Man leitet einen raschen Cl_2-Strom in eine Lsg. von 16,6 g Phthalsäure u. 28 g KOH in 200 ccm W., bis die Ausscheidung von saurem K-Salz sich nicht mehr vermehrt. Das Rk.-Prod. wird mit Methanol u. HCl verestert u. fraktioniert. F. 151°. *Dimethylester.* Nadeln aus PAc. F. 38°. Kp.$_{32}$ 186—187°. *Anhydrid.* Aus der Säure u. Acetylchlorid Tafeln aus CCl_4. F. 97°. — Wird das rohe Rk.-Prod. durch Acetylchlorid anhydrisiert u. das Anhydridgemisch aus CCl_4 umkrystallisiert, so erhält man neben unreinem 4-Chlorphthalsäureanhydrid *4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid.* F. 187°. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 253—56. Febr. Swansea, Univ. Coll.) OSTERTAG.

Arthur Fairbourne und **Geoffrey Wilson Cowdrey**, *Die teilweise Veresterung mehrwertiger Alkohole.* VII. *Die Unzuverlässigkeit von Beweisen für die Struktur disubstituierter Glycerine.* (V. vgl. C. **1927**. I. 1443.) Eine Reihe von „α,β"-disubstituierten Glycerinen hat sich als ident. mit den „α,γ"-Isomeren erwiesen. *α,β-Diphthalimido-γ-oxypropan* von PHILIPPI u. SEKA (LIEBIGS Ann. **433** [1923]. 88), dessen Konst. durch eine Beziehung zum opt. spaltbaren α,β-Diamino-γ-oxypropan sichergestellt ist, erwies sich als ident. mit dem „*α,γ-Diphthalimido-β-oxypropan*" von GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22** [1889]. 224). Auch die *Acetate* u. *Benzoate* dieser Diphthalimidooxypropane sind ident. — α,β- u. α,γ-*Dibromhydrin* liefern verschiedene *p-Nitrobenzoate*; auch die *Palmitate* der beiden Dibromhydrine sind verschieden, liefern aber ident. *Di-p-nitrobenzoate.* Weitere Beispiele aus der Literatur s. Original. — Unter Verzicht auf eine Erklärung für alle diese ziemlich ähnlichen Umwandlungen wird die Ansicht ausgesprochen, daß der einzige Beweis für die unsymm. Struktur von Diglyceriden in der opt. Spaltung vorliegt, u. daß dieser Beweis nicht mit Sicherheit sich auf die Derivv. ausdehnen läßt. Wenn kein opt. Material vorliegt, scheint es daher gerechtfertigt, in allen Fällen, in denen ein disubst. Glycerin in 2 Isomeren vorliegt, diesen von ihren Ausgangssubstanzen abgeleitete Strukturen zuzuschreiben, solange nicht das Gegenteil bewiesen ist. In allen anderen Fällen muß die Möglichkeit einer Umlagerung in Betracht gezogen werden.

Versuche. *Diphthalimidooxypropan.* Präparate nach PHILIPPI u. SEKA u. nach GABRIEL schmolzen allein oder gemischt bei 204°. — *Diphthalimidoacetoxypropan*, $C_{21}H_{16}O_6N_2$. Aus Phthalimidkalium u. α,β-Dibrom-γ-acetin oder α,γ-Dichlor-β-acetin bei 140—170° oder aus Diphthalimidooxypropan u. sd. Acetylchlorid, F. 194° (vgl. PHILIPPI u. SEKA). — *α,β-Dibrom-γ-acetin.* Aus α,β-Dibromhydrin u. Acetylchlorid, Kp. 227—228°. — *Diphthaliminobenzoyloxypropan*, $C_{26}H_{18}O_6N_2$. Aus α,β-Dibromhydrinbenzoat u. Phthalimidkalium bei 170° oder aus Diphthalimidooxypropan u. Benzoylchlorid. Prismen aus Eg., F. 194—195°. — *Allylpalmitat*, $C_{15}H_{31}\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Aus Palmitylchlorid u. Allylalkohol, F. 20—25°. — *α,β-Dibromhydrinpalmitat*, $C_{19}H_{36}\cdot O_2Br_2$. Aus Allylpalmitat u. Brom oder aus Palmitylchlorid u. α,β-Dibromhydrin. Nadeln aus A., F. 34°. — *α,γ-Dibromhydrinpalmitat*, $C_{15}H_{31}\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Br)_2$. Aus Palmitylchlorid u. α,γ-Dibromhydrin, F. 35,5°. Mischprobe mit α,β-Dibromhydrinpalmitat 28°. Verss. zur Umsetzung der beiden Isomeren mit Phthalimid waren erfolglos. — *Glycerinpalmitatdi-p-nitrobenzoat*, $C_{33}H_{44}O_{10}N_2$. Aus p-nitrobenzoesaurem Ag u. α,β- oder α,γ-Dibromhydrinpalmitat in Ä. Nadeln aus Chlf.-A., F. 102°. — *α,γ-Dichlorhydrintriphenylmethyläther*, $C_{22}H_{20}OCl_2 = (C_6H_5)_3C\cdot O\cdot CH(CH_2Cl)_2$. Aus Triphenylchlormethan u. α,γ-Dichlorhydrin in Pyridin bei 100°. Krystalle aus A., F. 108—109°. Beständig gegen KOH. Reagiert nicht mit Phthalimidkalium. Zur Konst. vgl. auch HELFERICH u. SIEBER (C. **1928**. I. 194). (Journ. chem. Soc., London **1929**. 129—35. Jan. London, Kings Coll.) OSTERTAG.

Mario Covello, *Über die Di-(phthalimido)-chinone.* Vf. stellt außer dem seit

1886 bekannten *2,6-Di-(phthalimido)-chinon* auch die anderen Isomeren dar. — Die drei isomeren Dinitrohydrochinone werden mit Zinn und Salzsäure reduziert u. die Hydrochloride der Aminoverbb. nach der früher (C. **1929**. I. 1443) angegebenen Methode mit Phthalsäureanhydrid kondensiert. Alle drei Rk.-Prodd. schmelzen zwischen 250 u. 300° unter Entw. weißer Dämpfe von penetrantem Geruch. — *2,3-Di-(phthalimido)-hydrochinon*, $C_{22}H_{12}O_6N_2$. — *2,5-Di-(phthalimido)-hydrochinon*, $C_{22}H_{12}O_6N_2$. — *2,6-Di-(phthalimido)-hydrochinon*, $C_{22}H_{12}O_6N_2$. — Durch Oxydation dieser Verbb. mit Salpetersäure (D. 1,4) entstehen die entsprechenden Chinone. *2,3-Di-(phthalimido)-chinon*, $C_{22}H_{10}O_6N_2$, F. 320°. — *2,5-Di-(phthalimido)-chinon*, $C_{22}H_{10}O_6N_2$ (I), F. 305°. — *2,6-Di-(phthalimido)-chinon*, $C_{22}H_{10}O_6N_2$, F. 277°. Alle drei Chinone sind von schöner gelber Farbe, die 2,6-Verb. etwas heller, die beiden anderen etwas dunkler gelb. Die Chinone sind sehr beständige Verbb. Aus Eg. krystallisieren sie leicht, sll. in w. Eg. Die Verbb. sind starke Oxydationsmittel; durch Red. mit SO_2 werden die Phthalimidohydrochinone zurückgebildet. (Rend. Accad. Scienze fisiche, mat., Napoli Serie 3a. **34**. 149—51. 1928. Neapel, Univ.) FIEDLER.

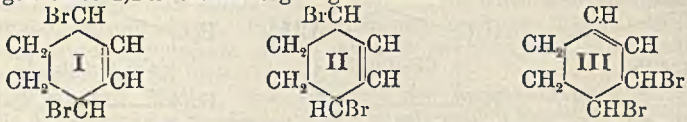
I 

Ramart-Lucas und **Amagat**, *Relative Stabilität von Isomeren nach ihren Absorptionsspektren. Allyl- und Isoallylderivate der Benzolreihe.* (Vgl. C. **1928**. II. 2624 u. früher.) Die früher aufgestellten Regeln bewähren sich auch im Falle der Wanderung einer Doppelbindung. Vff. haben die Absorption der KW-stoffe $Ar \cdot CH : CH \cdot CH_3$ (I) u. $Ar \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (II) gemessen u. festgestellt, daß bei I der aufsteigende Ast der Absorptionskurven dem sichtbaren Teil näher liegt als bei II (Kurven im Original). Folglich müßten sich, wenn die gleiche labile Zwischenphase existiert, II bei höherer Temp. in I umlagern, u. jede Rk., welche zu II führt, müßte unter anderen Bedingungen (z. B. bei höherer Temp.) auch zu I führen. Beides trifft in der Tat zu. 1. *Allylbenzol, Esdragol* u. *Safrol* gehen, über auf 500° erhitzte Infusorienerde geleitet, in *Isoallylbenzol, Anethol* u. *Isosafrol* über. 2. Die Alkohole $Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ werden unter milden Bedingungen zu II, unter stärkeren zu I dehydratisiert. Z. B. liefert *3-Phenylpropanol-(1)* mit $SOCl_2$ viel *Allyl-* u. wenig *Isoallylbenzol*, dagegen, über Infusorienerde bei 4—500° dest., viel *Isoallyl-* u. wenig *Allylbenzol*. — Daß die KW-stoffe I die stabileren sind, stimmt auch damit überein, daß Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen geringere Verbrennungswärmen besitzen als Verbb. ohne solche. — Neu dargestellt: *3-[p-Methoxyphenyl]-propanol-(1)*. Durch Red. von p-Methoxyphenylpropionamid. $Kp._{15}$ 160°, F. 26°. *Phenylurethan*, F. 67°. — *3-[3',4'-Methylendioxyphenyl]-propanol-(1)*. Analog. $Kp._{13}$ 180°. *Phenylurethan*, F. 97°. (Compt. rend. Acad. Sciences **188**. 638—40. 25/2.) LINDENBAUM.

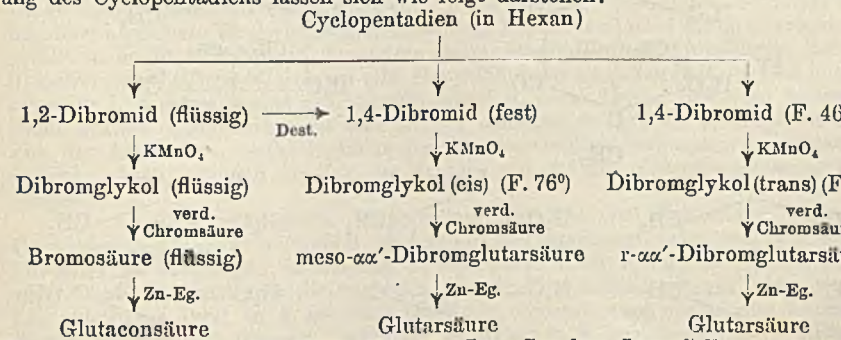
Jeanne Lévy und **Frajda Gombinska**, *Dehydratisierung einiger symmetrisch disubstituierter α-Glykole und Isomerisierung der entsprechenden Äthylenoxyde. Einfluß der relativen Affinitätsgehalte der cyclischen und acyclischen Radikale.* Die Dehydratisierung der *Glykole* $Ar \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot R$ u. die Isomerisierung der entsprechenden *Äthylenoxyde* kann theoret. zu den 3 Prodd. $Ar \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$, $Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ u. $Ar \cdot CHR \cdot CHO$ führen, je nachdem, welches OH abgespalten bzw. an welcher Stelle die O-Brücke der Äthylenoxyde gesprengt wird. Diese Rkk. wiederum werden auf der Seite des Radikals mit dem stärkeren Affinitätsgeh. eintreten. Vff. haben einige Glykole u. Äthylenoxyde mit $Ar = C_6H_5$ oder $C_6H_4 \cdot OCH_3$ (p) u. R = verschiedenen Alkylen untersucht. Alle Glykole liefern, mit verd. H_2SO_4 erhitzt, die Ketone $Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, d. h. das dem Ar benachbarte OH wird abgespalten. Ob dieses mit dem am benachbarten C oder O stehenden H austritt, bleibt eine offene Frage. Die Äthylenoxyde liefern, in Ggw. von Katalysatoren erhitzt, dieselben Ketone, d. h. die O-Brücke wird auf der Seite des Ar gesprengt. Aus diesen Befunden folgt, daß die acycl. Radikale geringere Affinitätsgehh. besitzen als die cycl. — Im folgenden sind statt der Äthylenoxyde die betreffenden KW-stoffe aufgeführt. Alle Ketone wurden mit synthet. Präparaten identifiziert. — *1-Phenylpropen-(1)*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, u. *1-Phenylpropandiol-(1,2)*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, —→ *1-Phenylpropanon-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. — *1-Phenylbuten-(1)*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_2H_5$, u. *1-Phenylbutandiol-(1,2)*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, —→ *1-Phenylbutanon-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. — *1-Phenylpenten-(1)*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_3H_7$, u. *1-Phenylpentandiol-(1,2)*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$, —→ *1-Phenylpentanon-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$. —

1-Phenyl-3-methylbuten-(1), $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)_2$, u. *1-Phenyl-3-methylbutandiol-(1,2)*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$, —> *1-Phenyl-3-methylbutanon-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. — *1,3-Diphenylpropen-(1)*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, u. *1,3-Diphenylpropandiol-(1,2)*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, —> *1,3-Diphenylpropanon-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — *1-[p-Methoxyphenyl]-propen-(1)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, u. *1-[p-Methoxyphenyl]-propandiol-(1,2)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, —> *1-[p-Methoxyphenyl]-propanon-(2)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. — *1-[p-Methoxyphenyl]-buten-(1)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_2H_5$, u. *1-[p-Methoxyphenyl]-butandiol-(1,2)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, —> *1-[p-Methoxyphenyl]-butanon-(2)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. — *1-[p-Methoxyphenyl]-penten-(1)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_3H_7$, u. *1-[p-Methoxyphenyl]-pentandiol-(1,2)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$, —> *1-[p-Methoxyphenyl]-pentanon-(2)*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$. (Compt. rend. Acad. Sciences **188**. 711—13. 4/3.) LINDENBAUM.

Ernest Harold Farmer und **William Dallas Scott**, *Eigenschaften konjugierter Verbindungen.* VI. *Die Dibromierungsprodukte cyclischer Butadiene.* (V. vgl. C. **1928**. II. 1079.) $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien liefert in Hexan oder Chlf. unterhalb —15° bromiert ein Gemisch zweier Isomerer, eines festen u. eines fl. Dibromides. Beide lagern sich bei Zimmertemp., schneller beim Erhitzen, in ein drittes festes Isomeres, aus PAe. F. 108°, um, ident. mit der Verb. von CROSSLEY u. HAAS (Journ. chem. Soc., London **83** [1903]. 498). Nach Ansicht der Vff. entspricht die Verb. Formel I oder II, die ursprünglichen Bromide stereoisomeren Formen von III. Die Unterss. THIELES (LIEBIGS Ann. **314** [1900]. 296) über die Bromierung des Cyclopentadiens konnten im wesentlichen bestätigt werden, bei sehr vorsichtigem Arbeiten konnte jedoch auch das Vorliegen eines 1,2-Dibromides gezeigt werden.



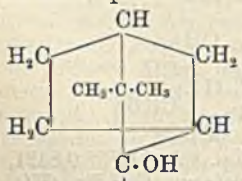
Versuche. Die Bromierung des *$\Delta^{1,3}$-Cyclohexadiens*, Kp. 80°, $D._{4}^{16,0}$ 0,8421, $n_D^{16,0}$ = 1,4760 in Chlf. oder n-Hexan liefert *1,2-Dibrom-Δ^3-cyclohexen*, $C_6H_8Br_2$ (III), F. 68° u. ein *fl. Dibromid.* III gibt mit $KMnO_4$ in Aceton oxydiert *1,2-Dibrom-3,4-dioxycyclohexan*, $C_6H_{10}O_2Br_2$, aus PAe. F. 96—98°. Die Verhältnisse bei der Bromierung des Cyclopentadiens lassen sich wie folgt darstellen:



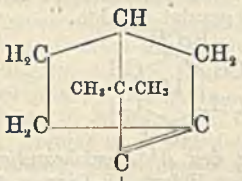
(Journ. chem. Soc., London **1929**. 172—80. Jan. London, Imp. Coll.) TAUBE.

E. Puxeddu, *Über die Konstitution des Isoborneols.* Der strittige Punkt, um den es sich meist bei den Diskussionen über die Konst. des Isoborneols handelt, ist die experimentell schwer zu lösende Frage, ob das Isoborneol ein sekundärer oder tertiärer Alkohol ist. Vf. gibt unter Angabe zahlreicher Literaturstellen eine Übersicht über die verschiedenen Anschauungen. Die Verteidiger des sekundären Alkohols (als Stereoisomeres des Borneols) glauben eine Stütze ihrer Theorie darin zu haben, daß bei der Oxydation von Isoborneol sowohl in saurer, wie in alkal. u. neutraler Lsg. immer Campher entsteht. Umgekehrt entsteht bei der Red. von Campher ein Gemisch von Borneol u. Isoborneol. Andere Tatsachen dagegen stehen in Übereinstimmung mit der Natur des Isoborneols als tertiärer Alkohol: Durch einfache Hydratation des Camphens erhält man Isoborneol, umgekehrt gibt Dehydratation von Isoborneol Camphen. Borneol gibt diese Rk. nicht. Bei der Red. von Isoborneol mit Zinkpulver

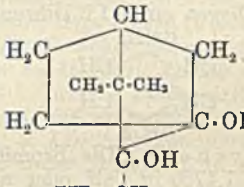
entsteht Camphen u. Dihydrocamphen, während man mit Borneol unter denselben Bedingungen ein negatives Resultat erhält. Die Konstante der Esterifizierungsgeschwindigkeit des Isoborneols steht im Einklang mit der Natur eines tertiären Alkohols. Will man für das Isoborneol, da es sich durch Hydratation von Camphen bildet, die Camphenstruktur annehmen, so kann man zwar leicht den Übergang von Isoborneol in Campher erklären (vgl. Formeln I—IV), doch ergeben sich andere Diskrepanzen. Vom Camphenilon (V) ausgehend erhält man mittels der GRIGNARDschen Rk. einen tertiären Alkohol, das Methylcamphenilol, das mit Isoborneol ident. sein müßte, jedoch in seinen physikal. u. chem. Eigg. beträchtlich von ihm abweicht. Um nun die Camphenstruktur aufrechterhalten zu können, muß man sich vorstellen, daß bei der Hydratation des Camphens im ersten Moment Methylcamphenilol entsteht, das sich dann zu Isoborneol isomerisiert (vgl. Formeln VI—VIII). Damit würde das Isoborneol die Formel eines tertiären Alkohols haben u. verschieden vom Methylcamphenilol u. nicht stereoisomer mit ihm sein. — Wenn man die Chlorderivv. des Borneols, Isoborneols u. Camphens betrachtet, so wird das Problem der Konst. des Isoborneols noch komplizierter. — Um einen Beitrag zur Lösung des Problems zu liefern, unterwirft Vf. die beiden Terpenalkohole der photochem. Oxydation. Wenn beide Alkohole getrennt mit einer äth. Lsg. von sublimiertem Ferrichlorid behandelt u. eine Zeitlang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden, so gibt Borneol Campher, während das Isoborneol ein chloriertes Öl, ein Gemisch verschiedener Prodd., in dem Campher völlig fehlt, ergibt. Vf. ist der Ansicht, daß das chem. Verh. zugunsten eines Borneols mit sekundärer Campherstruktur u. eines Isoborneols mit tertiärer Camphenstruktur spricht.



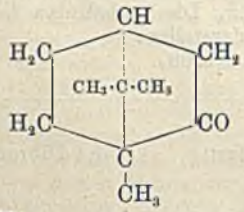
I (—H_2O)



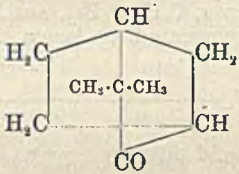
II (+H_2O_2)



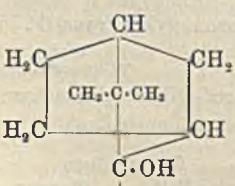
III (—H_2O)



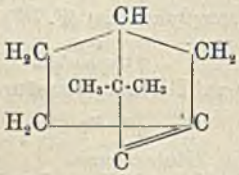
IV



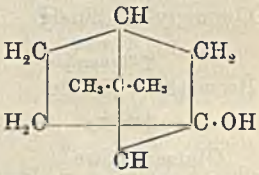
V



VI (—H_2O)



VII (+H_2O)



VIII

Versuche. In einem Literkolben werden 10 g Borneol in 400 ccm wasserfreiem Ä. gel.; dazu werden 10 g sublimiertes Ferrichlorid in 100 ccm Ä. gefügt. Die gelbbraune Lsg. wird dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Am dritten Tage hat sich ein schwarzbrauner Nd. gebildet, der filtriert u. ausgewaschen wird, während das Filtrat weiter der Sonne ausgesetzt wird. Nach weiteren 3 Tagen hat sich ein schmutzig weißer Nd. abgesetzt, der wiederum filtriert u. gereinigt wird. Schließlich fällt weißes, leicht bläuliches Ferrochlorid aus. Die Behandlung mit Ferrichlorid wird mehrfach wiederholt, bis 30 g Ferrichlorid verbraucht sind. Aus der äth. Fl. wird schließlich als Rk.-Prod. Campher erhalten, F. 179°. — Oxim, F. 118°, Semicarbazon, F. 236°. Aus 10 g Borneol hat Vf. 8 g Campher erhalten. Die chem. Natur der schwarzbraunen Substanz konnte noch nicht ermittelt werden. Das eben be-

schriebene Verf. wird auch auf Isoborneol angewandt. Es wird als Rk.-Prod. ein chloriertes Öl erhalten, das sich als Gemisch erwies, in dem Campher völlig fehlte. (Gazz. chim. Ital. **59.** 59—69. Jan. Cagliari, Univ.) Fiedler.

Charles Moureu, Charles Dufraisse und **Léon Enderlin,** *Untersuchungen über Rubren. Einwirkung von Säuren.* (Vgl. C. **1928.** II. 1560 u. früher.) In Fortsetzung früherer Verss. (C. **1928.** I. 507) wurde die Einw. von HJ auf *Rubren* in verschiedenen Lösungsmm. untersucht, u. zwar in Bzl., Chlf., CCl_4, CS_2, C_2HCl_3, C_2Cl_4, C_2HCl_5, Ä., Tetra- u. Dekahydronaphthalin. Schon für ein u. dasselbe Medium wechselt die in Freiheit gesetzte J-Menge stark, noch stärker für die verschiedenen Medien, u. zwar — ausgedrückt in ccm 0,1-n. Hyposulfit — zwischen 0 u. 29 ccm für 0,2 g Rubren. Auch bei längerem Einleiten von HJ in Bzl. allein wird kein J abgeschieden. Die Luft spielt zwar eine gewisse Rolle, aber auch bei Ausschluß derselben, z. B. im CO_2-Strom, wird J abgeschieden. Es muß also eine Hydrierung eintreten. — Sodann wurde jedes erhaltene Prod. aus dem Lösungsm., in dem es dargestellt war, umkrystallisiert. Jedes zeigte auf dem bloc die Erscheinung des doppelten F., den ersten mit Krystallsolvens, den zweiten ohne dieses, u. zwar in Bzl. 210 u. 278°, Chlf. 195 u. 277°, CCl_4 212 u. 276°, CS_2 218 u. 270°, C_2HCl_3 202 u. 276°, C_2Cl_4 230 u. 276°, C_2HCl_5 232 u. 278°, Dekahydronaphthalin 215 u. 278°. — In Ä. verläuft die Rk. in besonderer Weise. Erstens wird viel mehr J abgeschieden als in den anderen Medien, u. zwar entsprechend 15—29 ccm. Zweitens zeigt das Rk.-Prod. nur einen F., nämlich ca. 230°. Möglicherweise liegt hier ein Hydrierungsprod. des Rubrens vor, welches bei der Reinigung der anderen Prodd. vielleicht in den Mutterlaugen verbleibt. — Die Isomerisierung des Rubrens kann auch durch andere Säuren bewirkt werden. Mit HCl- u. HBr-Gas in Bzl. entsteht dasselbe Prod. wie mit HJ, aber die Rk. dauert ca. 5 bzw. 1 Stdn., mit HJ nur einige Min. Konz. H_2SO_4 wirkt sehr energ. (einige Min.); 75%ig. H_2SO_4 ist unwirksam. P_2O_5 entfärbt erst in einigen Tagen. Ameisen-, Essig- u. Oxalsäure sind wirkungslos. HNO_3 entfärbt zwar, oxydiert aber auch. (Compt. rend. Acad. Sciences **188.** 673—75. 4/3.) Lindenbaum.

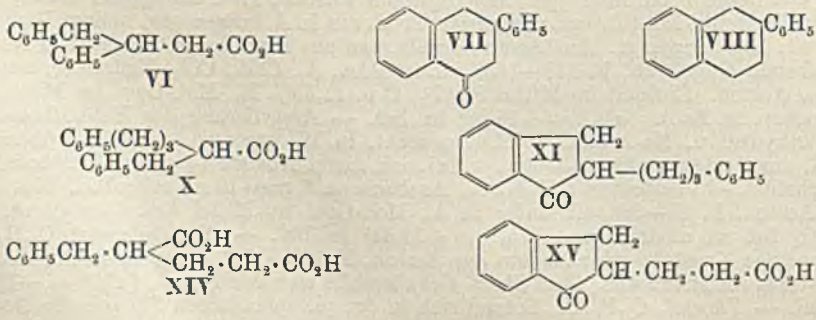
Julius August Müller, *Zur Kenntnis des Euphorbons aus Euphorbiumharz.* Vf. hat die Acylierung des *Euphorbons* aus dem offizinellen Euphorbium (von Euphorbia resinifera) untersucht u. je 2 verschiedene *Acetyl-* u. *p-Brombenzoylderivv.* erhalten. In dem bisher für einheitlich gehaltenen Euphorbon liegt also ein Gemisch von wenigstens 2 Substanzen vor, welche Vf. als *Vitorbol* u. *Novorbol* bezeichnet. Ersteres ist der Hauptbestandteil, bildet in Aceton ll. Acylderivv. u. besitzt vielleicht Formel $C_{27}H_{43}\cdot OH$. Ob es schon einheitlich ist, ist unsicher, da sein F. u. die FF. seiner Acylderivv. stets unscharf ausfielen. Es dreht rechts, ebenso die Acylderivv., wird durch Digitonin nicht gefällt u. ist sehr beständig, besonders gegen Alkalien. Sein Acetylderiv. liefert ein linksdrehendes *Dibromid,* was auf eine Doppelbindung schließen läßt. — Das in Aceton schwerer l. Novorbolacetat schm. recht scharf u. dreht links. Novorbol besitzt vielleicht Formel $C_{26}H_{41}\cdot OH$ u. ist viel weniger widerstandsfähig als Vitorbol, so daß die Zus. der Acylderivv. vielleicht nicht der der ursprünglich vorhandenen Substanz entspricht. Auch läßt sich die Zus. des Acetats mit der des p-Brombenzoats nicht vereinigen.

Versuche. *Euphorbon.* Euphorbium mit PAe. bei Raumtemp. ausgezogen, Rückstand des Auszugs wiederholt aus Aceton umkrystallisiert, kreidiges Prod. mehrfach mit sd. PAe. ausgezogen, in welchem es jetzt nicht mehr völlig l. ist. Auch wird das erste blanke Filtrat durch die folgenden Auszüge zunehmend getrübt. Aus der PAe.-Lsg. erhaltenes Prod. in A. gel., mit Digitonin versetzt, nach eintägigem Stehen vom Sterin-Digitonin-Nd. filtriert, verdampft, Prod. mit k. Ä. ausgezogen, in dem Digitonin unl. ist, Lsg. eingeengt. Aus Aceton erhält man aus mkr. doppeltbrechenden Nadeln bestehende Kügelchen, F. 118—125°, sll. in PAe., Ä., Chlf., CCl_4, Essigester, weniger in A., Aceton. Enthielt im Mittel 84,17% C u. 11,65% H. Mol.-Gew. im Mittel 380 (kryoskop. in Bzl.). $[\alpha]_D^{16} = +16,58°$ in Bzl. — Acetylierung des Euphorbons mit Acetanhydrid u. Na-Acetat, 10 Min. gekocht, in W. gegossen, mit Soda übersätt., Prod. aus Aceton umkrystallisiert, wobei sich zuerst Novorbol-, später Vitorbolacetat ausscheidet. — *Vitorbolacetat,* $C_{29}H_{46}O_2$. Ausbeute ca. 6 g aus 10 g Euphorbon. Blättchen aus Aceton, F. 85—98°, sll. außer in A., Mol.-Gew. im Mittel 426. Acetylbest. mit H_3PO_4 fiel zu niedrig aus. $[\alpha]_D^{16} = +11,34°$ in Bzl. — *Novorbolacetat,* $C_{28}H_{44}O_2$, sechsseitige Krystalle oder Nadeln aus Aceton, F. 123—124°, ll. außer in A., Aceton. Mol.-Gew. im Mittel 429. Acetylbest. fiel ebenfalls zu niedrig aus. $[\alpha]_D^{16} = -12,52°$ in Bzl. — *Vitorbol,* $C_{27}H_{44}O$. Befand sich in der phosphorsauren Fl. von der Acetyl-

best. als flockige M. u. wurde in Ä. aufgenommen. Aus Aceton zu Kügelchen vereinigte mkr. Nadeln, F. 120,5—125°, $[\alpha]_D^{17} = +12,85°$ in Bzl. — Das ebenso gewonnene Verseifungsprod. des Novorbolacetats bildete watteähnliche Krystallfäden, ab 120° unscharf schm., $[\alpha]_D^{17} = +29,61°$ in Bzl., offenbar tiefgreifend verändert. Daher wurde das Acetat mit 10%ig. alkoh. KOH 5—8 Tage stehen gelassen. Das mit W. gefällte Prod. bildete aus Aceton Krystallfäden, F. 123,5—124,5°, opt.-inakt. u. stimmte auf $C_{25}H_{44}O$ oder $C_{26}H_{46}O$. — *Vitorbolacetatdibromid*, $C_{29}H_{46}O_2Br_2$. Darst. in Chlf. unter Kühlung. Durch Verdunsten erhaltenen Sirup aus A., dann mehrfach aus Aceton umkrystallisiert. Rhomb. Blättchen, Sintern bei 156°, F. 163—164° (Zers.), ll. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in A., Aceton. Mol.-Gew. im Mittel 580. $[\alpha]_D^{17} = -5,615°$ in Bzl. — Zur Darst. der p-Brombenzoate wurden auf —8° gekühlte Lsgg. von Euphorbon in Pyridin u. p-Brombenzoylchlorid in PAe. zusammengegossen, nach Stehen über Nacht bei Winterkälte mit Ä. u. Soda durchgeschüttelt, von p-Brombenzoesäureanhydrid getrennt, Rückstand der Ä.-PAe.-Lsg. aus Aceton umkrystallisiert. — *Vitorbol-p-brombenzoat*, $C_{34}H_{47}O_2Br$, Nadeldrusen, F. 132—137°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., weniger in Aceton, swl. in A. Mol.-Gew. im Mittel 557. $[\alpha]_D^{19} = +20,45°$ in Bzl. — *Novorbol-p-brombenzoat*, rhomb. Blättchen u. kurze Nadeln, F. 183,5—184,5°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in A., Aceton. Mol.-Gew. 615. $[\alpha]_D^{19} = +18,88°$ in Bzl. Die Analysenwerte paßten nicht zu obigen Formeln. — Das erste Brombenzoat lieferte mit alkoh. KOH obiges Vitorbol, das zweite sternförmige Nadeln aus Aceton, F. 124°, anscheinend ident. mit dem Verseifungsprod. des Acetats, aber mit abweichenden Analysenwerten. — SALKOWSKI-HESSEsche Rk. aller Präparate: Berührungszone zwischen Chlf. u. H_2SO_4 gelb bis orange, allmählich blutrote Färbung der H_2SO_4 u. olivgrüne Fluorescenz. LIEBERMANNsche Rk. rot bis braun, grün fluorescierend. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 97—112. März. Halle, Univ.) LINDENBAUM.

A. Chaston Chapman, *Über die Individualität des Humulens.* Gegenüber DEUSSEN (C. **1929**. I. 58) hält Vf. daran fest, daß der inakt. KW-stoff des Nelkenöls mit *Humulen* ident. ist, u. weist nach, daß DEUSSEN bei der Interpretierung der Resultate des Vfs. (C. **1928**. I. 2942) einige Mißverständnisse unterlaufen sind. Die Bedenken DEUSSENs bzgl. Nomenklaturschwierigkeiten kann Vf. nicht teilen. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 359—60. Febr. London E. C. 3. 8, Duke Street.) OSTERTAG.

Julius v. Braun und **Gottfried Manz**, *Die relative Bildungsleichtigkeit von fünf-, sechs- und siebengliedrigen Kohlenstoffringen.* (Vgl. C. **1928**. I. 1527. 1767.) Verss. mit den Verbb. **VI**, **X**, **XIV** u. **XIX** ergaben zusammen mit früheren Verss. das Gesamtergebnis, daß die Bildungstendenz des Tetralinringes eine dominierende ist; ihr folgt die Bildungstendenz des Hydrindenringes u. erst in weiterem Abstand die des Benzosuberanringes. — Vom Standpunkt der modernen Spannungstheorie, die im Hydrindenring eine geringe Spannung, im multiplanen Tetralin- u. Benzosuberanring einen spannungslosen Zustand annimmt, erscheint vor allem die bevorzugte Bldg. des Tetralinringes den beiden anderen Ringen gegenüber verständlich; in einem Fall ist es die größere Wahrscheinlichkeit, daß das an einem zum Aryl δ-ständigen C-Atom gebundene Cl sich viel häufiger als das am ε-C-Atom gebundene Cl dem o-ständigen H-Atom des Aryls nähert, im anderen, bei an sich geringerer Wahrscheinlichkeit dieser Annäherung, der Vorzug des spannungslosen Zustandes des Endprod. Wenn die geringe Spannung im Hydrinden gegenüber der Spannungslosigkeit des Benzosuberans bei der Ringbldg. mit in Kauf genommen wird, so weist das darauf hin, daß die Wahrscheinlichkeit der Annäherung des am γ-C gebundenen Cl eine sehr viel größere als



am ε-C sein muß, womit im ganzen auch die Erfahrungen aus dem Gebiete monocycl. Verbb. übereinstimmen.

XVIII

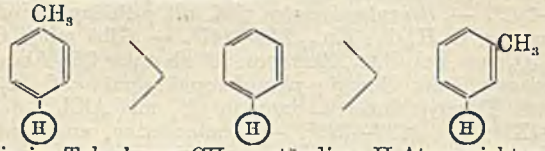
XIX

XX

Versuche. Die *Benzoylverb.* des *β-Benzyl-β-phenyläthylamins* gibt mit PCl_5 Benzonitril u. *β,γ-Diphenylpropylchlorid.* — Das Chlorid spaltet bei der Dest. mit PCl_5 HCl ab u. gibt durch Verschiebung der Doppelbindung *α-Methylstilben,* $C_{15}H_{14} = C_6H_5CH:C(CH_3)C_6H_5$, aus CH_3OH, F. 81°. — *α-Phenylzimtsäureäthylester,* Kp.$_{13}$ 192°; F. 33–34°. Gibt bei der LADENBURG-Red. mit 24 Atomen Na neben α-Phenylhydrozimtsäure *α,β-Diphenylpropan,* $C_{15}H_{16}$ (Kp.$_{13}$ 145—148°; F., aus verd. CH_3OH, 50°), u. *β,γ-Diphenylpropylalkohol,* $C_{15}H_{16}O$ (Kp.$_{13}$ 185—188°). Der Alkohol gibt mit rauchender HBr bei 130° *β,γ-Diphenylpropylbromid,* Kp.$_{13}$ 188—190°. Gibt mit KCN in wss.-alkoh. Lsg. das *Nitril der β,γ-Diphenylbuttersäure,* $C_{16}H_{15}N$, Kp.$_{13}$ 204—206°. Gibt mit konz. HCl bei 120° *β,γ-Diphenylbuttersäure* (VI); aus PAe., F. 93—94°. — *Chlorid,* Bldg. mittels Thionylchlorid; gibt in CS_2 mit 1 Mol. $AlCl_3$ *3-Phenyltetralon-1,* $C_{16}H_{14}O$ (VII); Kp.$_{13}$ 213—215°; schneeweiße Krystalle, aus CH_3OH, F. 65—66°. — *Oxim,* F. 190°. — *Semicarbazon,* aus CH_3OH, sintert bei 204°, F. 208°. — Gibt bei der Red. nach CLEMMENSEN *3-Phenyltetralin,* $C_{16}H_{16}$ (VIII); Kp.$_{13}$ 180—181°; $D.^{18}_4$ 1,0579; $n_D^{18} = 1,5980$; Mol.-Refr. ber. $C_{16}H_{16}$ $\overline{\overline{|}}_6$ 66,69; gef. 67,08. — Gibt bei der Dehydrierung beim Überleiten über rotglühendes Pb-Oxyd *β-Phenylnaphthalin,* $C_{16}H_{12}$; aus verd. CH_3OH, F. 101—102°. — *Benzylmalonester* gibt mit γ-Phenylpropylbromid *Benzyl-γ-phenylpropylmalonester,* $C_{23}H_{28}O_4$; Kp.$_{13}$ 244—247°. — Gibt mit KOH (12 Stdn.) die *Malonsäure* $C_{19}H_{20}O_4$; aus Bzl.-PAe., Zers. von 96° ab unter CO_2-Abgabe. — Gibt durch Erhitzen im Vakuum u. Dest. *Benzyl-γ-phenylpropylessigsäure,* $C_{18}H_{20}O_2$ (X); Kp.$_{13}$ 243 bis 245°. Gibt mit Thionylchlorid u. dann in CS_2 mit $AlCl_3$ *2-β-Phenylpropylhydrindon-1,* $C_{18}H_{18}O$ (XI); Kp.$_{13}$ 227—229°. — *Semicarbazon,* aus verd. A., F. 172°. — *p-Nitrophenylhydrazon,* aus A., F. 161°. — Das Oxim gibt bei der Red. mit Na u. A. *1-Amino-2-γ-phenylpropylhydrinden,* $C_{18}H_{21}N$; Kp.$_{13}$ 217°. — Chlorhydrat, F. 169°. — Pikrat, F. 203°. — Das Keton gibt bei der CLEMMENSEN-Red. *2-γ-Phenylpropylhydrinden,* $C_{18}H_{20}$, Kp.$_{13}$ 197°; $D.^{18}_4$ 1,0128; $n_D^{18} = 1,5667$; Mol.-Refr. ber. $C_{18}H_{20}$ $\overline{\overline{|}}_6$ 75,92; ber. 76,09. — Verb. XI gibt bei 0° in Chlf. mit 1 Mol. Br das Monobromderiv. $C_{18}H_{17}OBr$, aus CH_3OH, F. 82°; das Br ist zweifellos benachbart zum Carbonyl am C-Atom 2 des Hydrindenringes gebunden; es wird mit alkoh. KOH leicht als HBr eliminiert. — Ein äquimolekulares Gemisch von α-Hydrindon u. Zimtaldehyd gibt mit methylalkoh. KOH *Cinnamalhydrindon,* $C_{18}H_{14}O$; gelbe Nadeln, aus CH_3OH, F. 124°; gibt in Aceton in Ggw. von Pd-Tierkohle nach Aufnahme von 4 Atomen H Verb. XI. — Benzylmalonester gibt in A. mit 1 Atom Na + β-Jod- oder -Chlorpropionsäureester auf dem W.-Bade *δ-Phenyl-γ,γ-dicarboxyäthylvaleriansäureäthylester,* $C_{19}H_{26}O_6$; Kp.$_{13}$ 219—221°. — Gibt mit w. wss.-alkoh. KOH zunächst das Estersalz $C_6H_5CH_2 \cdot C(CO_2K)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, das wieder in Lsg. geht; gibt mit HCl u. Eindampfen ein Rk.-Gemisch A aus viel Tricarbonsäure, $C_6H_5CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$: $C_{13}H_{14}O_6$, schneeweiße Krystalle, aus sd. Bzl., F. 166°, u. wenig Dicarbonsäure, $C_6H_5CH_2 \cdot CH(CO_2H)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. — Aus A erhält man durch Erhitzen im Vakuum u. Dest. bei 0,5 mm u. 231—236° *α-Benzylglutarsäure,* $C_{12}H_{14}O_4$ (XIV), Krystalle, F. 76°. — Gibt mit Thionylchlorid das *Anhydrid,* $C_{12}H_{12}O_3$; farblose Nadeln, aus Bzl.-PAe., F. 81°. — Das Anhydrid gibt in der 6-fachen Menge Nitrobzl. mit 1 Mol. $AlCl_3$ bei 0° *2-α-Hydrindonyl-β-propionsäure,* $C_{12}H_{12}O_3$ (XV); Kp.$_{14}$ 238—243°; gelblichweiße Krystallmasse, aus Bzl.-PAe., F. 103—105°. — *Oxim,* F. 145°. — *Semicarbazon,* F. 244 bis 246°, aus CH_3OH. — Die Säure gibt beim Erhitzen mit Natronkalk zur Rotglut u. Dest. *α-Hydrindon,* Kp.$_{14}$ 123°. — Bearbeitet von **R. Murjahn:** *Nitril,* $C_{13}H_9N$ (XVIII), Bldg. aus o-Aminobiphenyl über das Diazoniumsalz mit Na-Cuprocyanid; Kp.$_{14}$ 163°; F. 36°. — Gibt in Ggw. von Ni bei 15—20 at Druck mit H_2 bei 120—130° *o-Phenylbenzylamin,* $C_{13}H_{13}N$; Kp.$_{12}$ 163°. — Chlorhydrat, F. 212°. — Pikrat, F. 188°. — Acetylverb., F. 125°. — Benzoylverb., F. 95°. — Gibt mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lsg. *o-Phenylbenzylalkohol,* $C_{13}H_{12}O$, Kp.$_{13}$ 174°. — Gibt mit konz. HCl bei 100° *o-Phenylbenzylchlorid,* $C_{13}H_{11}Cl$, Kp.$_{12}$ 154°, mit HBr *o-Phenylbenzylbromid,* $C_{13}H_{11}Br$, Kp.$_{12}$ 166°. Beide mit scharfem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. — *o-Phenylbenzyldithiourethan,* $C_6H_5C_6H_4CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$, farblose Krystalle, aus A.-PAe., F. 106°.

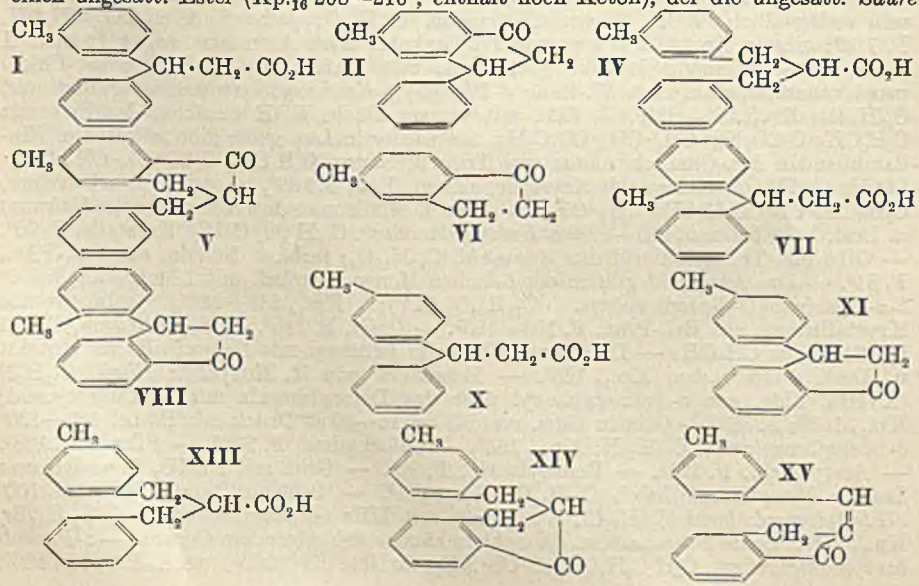
— *o-Phenylbenzylmercaptan*, $C_{13}H_{12}S$, Kp.$_{12}$ 160°; gelbes Öl, lauchartiger Geruch. — *2,2'-Dibiphenyläthan*, $C_{20}H_{22}$, Bldg. aus dem Bromid mit Na in Ggw. von Ä. neben *2-Methyldiphenyl*; ersteres hat Kp.$_{12}$ 260°. — *o-Phenylbenzylcyanid*, $C_{14}H_{11}N$, aus dem Bromid mit alkoh.-wss. KCN; Kp.$_{12}$ 182°. — Gibt mit konz. HCl bei 120° *o-Biphenylessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2$; Nadeln, aus Ä.-PAe., F. 114°. — o-Phenylbenzylbromid gibt mit Na-Malonester *o-Phenylbenzylmalonester*, Kp.$_{12}$ 245—250°. — Gibt mit wss.-alkoh. Alkali u. Krystallisation aus W. *2,-β-Diphenylpropionsäure*, $C_{15}H_{14}O_2$ (XIX), F. 125°. — Das Chlorid gibt in Lg. mit $AlCl_3$ auf dem W.-Bade *4-Phenylhydrindon*, $C_{15}H_{12}O$ (XX); Kp.$_{11}$ 200—205°. — Semicarbazon, F. 192°. — Gibt bei der Oxydation mit 30%ig. HNO_3 im Rohr bei 200° eine Säure, die mit der bei einer aromat. o-Dicarbonsäure zu erwartenden Leichtigkeit mit Chlorzink u. Resorcin intensiv die Fluoresceinrk. ergab. (LIEBIGS Ann. **468**. 258—77. 16/2. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

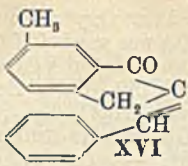
Julius v. Braun, Gottfried Manz und **Ernst Reinsch**, *Substituierbarkeit aromatisch gebundener Wasserstoffatome.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Richtung untersucht, in der bei einem Säurechlorid (Ar-R) (Ar-R')> CH·R''·COCl mittels $AlCl_3$ Ringschluß stattfindet, wenn R u. R' untereinander gleich, die beiden Arylreste Ar dagegen verschieden sind. In erster Linie wurde der Einfluß der CH_3-Gruppe untersucht. — Da das zu CH_3 p-ständige H-Atom in Toluol leichter substituierbar als ein Bzl.-H-Atom ist, bewegt sich in einer Säure I u. IV die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. ausschließlich in Richtung auf II bzw. V. — Dagegen führte VII ausschließlich zu VIII, u. ähnlich X zu XI, XIII zu XIV, XVII zu XVIII. — Durch Kombination der Resultate kommt man zu folgender Reihenfolge, die die abnehmende Umsetzungsfähigkeit aromat. gebundener H-Atome ausdrückt:

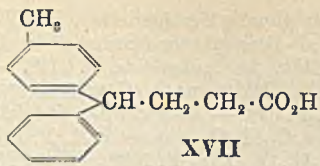


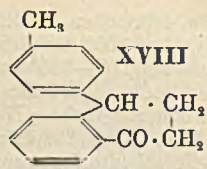
Danach ist ein im Toluol zum CH_3 m-ständiges H-Atom nicht nur reaktionsträger als das im selben Mol. zu CH_3 p-ständige, sondern auch als der H im Bzl. — Weitere Verss. in der Naphthalinreihe (zum großen Teil von **L. Cassel**) ergaben als sicheres Resultat, daß bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. die α-H-Atome des Naphthalins reaktionsfähiger als die Bzl.-H-Atome sind, u. das wahrscheinliche Ergebnis, daß seine β-H-Atome sich ähnlich verhalten.

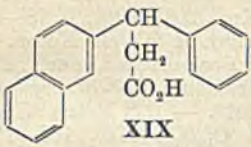
Versuche. *Phenyl-m-tolylketon*, Kp.$_{16}$ 183—185°, gibt mit Zn u. Bromessigester einen ungesätt. Ester (Kp.$_{16}$ 208—210°, enthält noch Keton), der die ungesätt. *Säure*

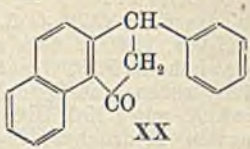


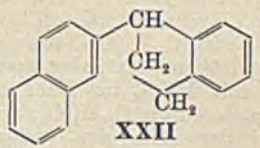

XVI

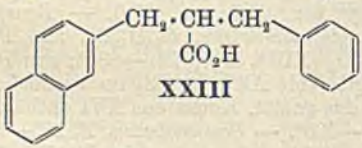

XVII

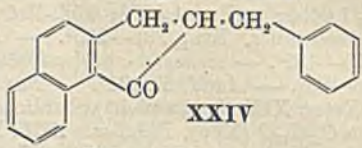

XVIII

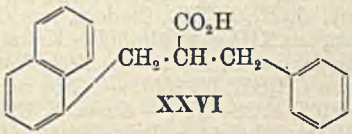

XIX

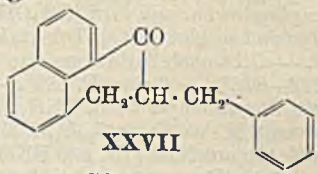

XX

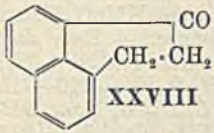

XXII

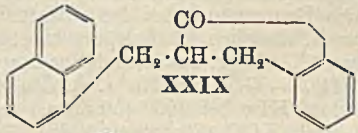

XXIII

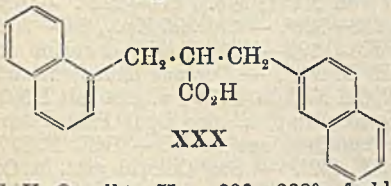

XXIV

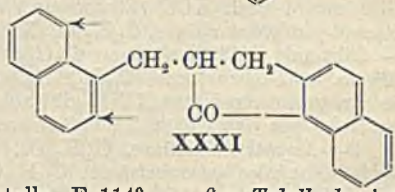

XXVI


XXVII


XXVIII


XXIX


XXX


XXXI

$C_{16}H_{14}O_2$ gibt; Kp.$_{17}$ 229—232°; farblose Krystalle, F. 114°. — *β-m-Tolylhydrozimtsäure*, $C_{16}H_{16}O_2$ (I); Kp.$_{13}$ 206—210°; Krystalle; F. 109°. — Das *Chlorid* der Säure (Kp.$_{16}$ 200°) gibt mit $AlCl_3$ in CS_2 das *Keton* $C_{16}H_{14}O$ (II); Kp.$_{16}$ 210—215°. — *Oxim*, $C_{16}H_{14}ON$, aus CH_3OH, F. 163°. Gibt mit sd. 20%ig. H_2SO_4 (20 Stdn.) das Keton zurück, das jetzt erstarrt: F. 61°. — Gibt in schwach sodaalkal. Lsg. mit $KMnO_4$ (12 Atome O) *2,5-Benzophenondicarbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_5$; aus w. W., F. 285°. — *Benzyl-m-xylylmalonester*, $C_{22}H_{26}O_4$, Kp. 231—233°, gibt die disubstituierte Malonsäure $C_{18}H_{18}O_4$, weiße Nadeln, aus Bzl.-Gasolin, F. 168°. — Gibt beim Schmelzen *Benzyl-m-xylylessigsäure*, $C_{17}H_{18}O_2$ (IV), F. 67—68°. — Der Ringschluß zu V erfolgt in CS_2-Lsg. (12 Stdn. bei Raum-, ½ Stde. bei W.-Badtemp.); *Verb.* $C_{17}H_{16}O$ (V), Kp.$_{17}$ 223—224°; aus CH_3OH, F. 87—89°. — *Oxim*, aus CH_3OH, F. 103°. — *Semicarbazon*, F. 196°. — Der Teil von IV, der nicht nach V zum Ring geschlossen wird, ist ganz geringfügig. — *m-Methylhydrozimtsäurechlorid* gibt mit $AlCl_3$ die Verb. VI; aus PAe., F. 59—60°; *Oxim*, F. 127°. Das Keton wird im Gegensatz zu YOUNG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25** [1892]. 2108) als einheitliches Prod. VI aufgefaßt. Verb. VI gibt mit HNO_3 im Rohr bei 160° reine Trimellitsäure. — *Benzalverb. von* VI, Bldg. in Ggw. von wenig Alkali; aus CH_3OH, F. 134°; gibt in CH_3OH-Lsg. mit H_2 + Pd das Keton V. — Phenyl-o-tolylketon gibt mit Zn u. Bromessigester einen ungesätt. Ester (Kp.$_{14}$ 160—180°). — *β-o-Tolylzimtsäure*, $C_{16}H_{14}O_2$; F. 114°; Kp.$_{14}$ 218—220°. — *β-o-Tolylhydrozimtsäure*, $C_{16}H_{16}O_2$ (VII), F. 129°. — Ihr *Chlorid*, Kp.$_{16}$ 189°, gibt mit $AlCl_3$ das *Ringketon* $C_{16}H_{14}O$ (VIII), Kp.$_{14}$ 195—196°; Krystalle, F. 77—78°. Läßt sich durch CH_3OH in einen Teil (9/10) vom F. 87° u. einen kleinen Rest vom F. 80° zerlegen. Beide geben das gleiche

Oxim, Blättchen, F. 166°, das gleiche *Semicarbazon*, F. 267°, u. bei der Oxydation mit HNO_3 bei 190° die gleiche *2,2'-Benzophenondicarbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_5$; aus verd. CH_3OH, schm. bei 148—150° unter Bldg. des *Anhydrids*, F. 212°. — Das dem Keton VIII entsprechende *Hydrinden* $C_{16}H_{16}$, Bldg. nach Clemmensen; Kp.$_{14}$ 160—162°; riecht schwach, angenehm; Nadeln, F. 57°. — *Ester der β-p-Tolylzimtsäure*, $C_{18}H_{18}O_2$, Kp.$_{14}$ 205 bis 210°. — *β-p-Tolylzimtsäure*, $C_{16}H_{14}O_2$, aus verd. A., F. 140°. — Gibt mit Na-Amalgam *β-p-Tolylhydrozimtsäure*, $C_{16}H_{16}O_2$ (X); F. 140°; Kp.$_{14}$ 230—232°. — Ihr *Chlorid*, Kp.$_{14}$ 194°, gibt mit $AlCl_3$ in CS_2 das *Keton* $C_{16}H_{14}O$ (XI), Kp.$_{14}$ 202—204°; F. 78—80°. — *Oxim*, $C_{16}H_{15}ON$, aus verd. CH_3OH, F. 200°. Gibt mit verd. H_2SO_4 ein Keton, das den früheren Kp., aber einen etwas höheren F. 92° besaß, ein *Semicarbazon* vom F. 219°, u. mit HNO_3 im Rohr bei 190° neben einer Spur Phthalsäure *2,4'-Benzophenondicarbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_5$; aus verd. A. mit 1 Mol. H_2O, F. 241°. — Das Keton XI gibt bei der Red. den entsprechenden Hydrinden-KW-stoff $C_{16}H_{16}$; Kp.$_{14}$ 168—170°; D.$^{20}_4$ 1,0455; n_D^{20} = 1,5878; Mol.-Refr. $C_{16}H_{16}$ ber. 66,7; gef. 67,0. — *Benzyl-p-xylylmalonester*, Kp.$_{14}$ 232—235°. — *Benzyl-p-xylylmalonsäure*, $C_{18}H_{18}O_4$, aus PAe., F. 155—157°. — *Benzyl-p-xylylessigsäure*, $C_{17}H_{18}O_2$ (XIII), Kp.$_{13}$ 235—237°; aus PAe., F. 88—89°. — *Amid*, F. 131°. — Das Chlorid gibt mit $AlCl_3$ in CS_2 im wesentlichen das Keton XIV, das in nicht erheblicher Menge das gesätt. Keton aus XVI enthält. — *Keton* $C_{17}H_{16}O$ (XIV), Bldg. aus XIII: Kp.$_{14}$ 221—223°. — *Semicarbazon*, F. 195—197°. — *Phenylhydrazon*, aus verd. CH_3OH, Zers. 105—113°. — *Oxim*, Nadeln, F. 131—142°. — *α-Hydrindon* gibt mit p-Toluylaldehyd *Verb.* $C_{17}H_{14}O$ (XV), Nadeln, aus CH_3OH, F. 138°. — Gibt nach Aufnahme von 2 H ein dem aus XIII ganz ähnliches Keton (XIV): Kp.$_{15}$ 223—226°. — *Oxim*, F. 132°. — *Phenylhydrazon*, F. 109°. — *6-Methylhydrindon* gibt mit Benzaldehyd *Verb.* $C_{17}H_{14}O$ (XVI), aus CH_3OH, F. 165°. — Gibt nach Aufnahme von 2 H das *Keton* $C_{17}H_{16}O$, Kp.$_{12}$ 206—210°; F. 38—39°. — *Oxim*, F. 130—143°. — Das Keton aus XIII gibt mit HNO_3 bei 180° Terephthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure u. etwas Benzoesäure, bei der sodaalkal. Oxydation mit $KMnO_4$ Terephthalsäure als Hauptprod., daneben Phthalsäure u. etwas Benzoesäure. — *Ester der β-p-Tolylhydrozimtsäure* (X), Bldg. aus dem Ester der p-Tolylzimtsäure mit Ni + H_2; Kp.$_{14}$ 205 bis 207°; F. 41°. — Gibt mit Na u. A. den *Alkohol* $C_{16}H_{18}O$, Kp.$_{20}$ 210—215°. — Gibt mit rauchendem HBr bei 100° (50 Stdn.) das *Bromid* $C_{16}H_{17}Br$, Kp.$_{14}$ 202—203°. — Gibt mit 4 Moll. KCN (Siedetemp.) das *Nitril* von XVII; Kp.$_{14}$ 211—222°. — *γ,γ'-Phenyl-p-tolylbuttersäure*, $C_{17}H_{18}O_2$ (XVII), Kp.$_{14}$ 238—239°. — *Chlorid*, Kp.$_{14}$ 205—208°. — Gibt mit $AlCl_3$ das *Keton* $C_{17}H_{16}O$ (XVIII), Kp.$_{14}$ 198—200°; F. 65°, erweicht von 60° ab. — *Semicarbazon*, $C_{18}H_{19}ON_3$, aus CH_3OH, F. 204°. — Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton XVIII gibt aus verd. CH_3OH Nadeln, F. 75°, u. gibt mit HNO_3, im Rohr wie das Keton XI *2,4'-Benzophenondicarbonsäure*, u. eine Spur Phthalsäure.

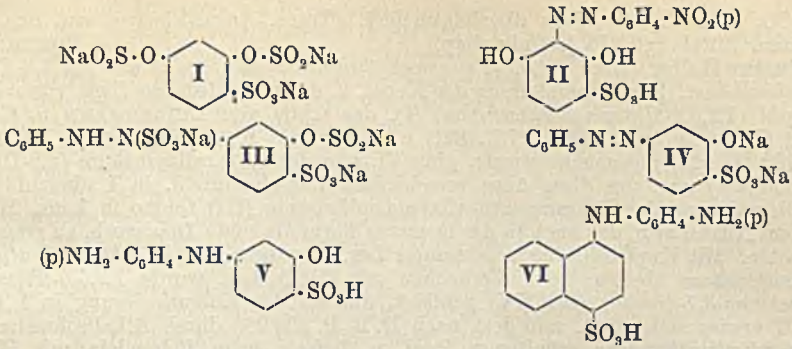
2-β-Naphthylzimtsäure, $C_{19}H_{14}O_2$, weiße Schüppchen, aus h. W. + HCl, F. 217°. — *2-β-Naphthylhydrozimtsäure*, $C_{19}H_{16}O_2$ (XIX), F. 132°. — Das Chlorid gibt in CS_2 mit $AlCl_3$ das *Keton* $C_{19}H_{14}O$ (XX); Kp.$_{13}$ 257—259°; F. 119°. — *Oxim*, F. 190—192°. — *Semicarbazon*, F. 235—238° (Zers.). — *3-Phenyl-6,7-benzohydrinden*, $C_{19}H_{16}$, Kp.$_{13}$ 226 bis 229°; rhomb. Krystalle, aus CH_3OH, F. 79°. — *1-β-Naphthylinden*, $C_{19}H_{14}$, Bldg. aus α-Naphthylbromid mit Mg u. dann mit α-Hydrindon; Kp.$_{14}$ 246—250°; farblose Blättchen, aus CH_3OH, F. 88°. — Gibt in Ggw. von Pd-Tierkohle + 2 Atomen H *1-β-Naphthylhydrinden*, $C_{19}H_{16}$ (XXII); Kp.$_{13}$ 229—230°; Krystalle, aus CH_3OH, F. 47°. — Verb. XX gibt mit $KMnO_4$ (5 Atome O) in verd. alkal. Lsg. *β-Benzoyl-α-naphthoesäure*, $C_{18}H_{12}O_3$; Nadeln, aus CH_3OH, F. 139—140°. — Gibt mit KOH bei 260—280° α-Naphthoesäure u. Benzoesäure. — Benzylmalonester gibt mit β-Naphthomethylbromid den *Ester* $C_{25}H_{26}O_4$, Kp.$_{0,3}$ 225—230°. — Die freie Malonsäure schm. bei 111 bis 113° unter CO_2-Abgabe u. Bldg. von *Benzyl-β-naphthomethylessigsäure*, $C_{20}H_{18}O_2$ (XXIII); Kp. im Hochvakuum 235—240°; F. 103—104°. — Das Chlorid gibt mit $AlCl_3$ in Nitrobzl. auf dem W.-Bade das *Keton* $C_{20}H_{16}O$ (XXIV); Kp.$_{0,5}$ 205—210°; F., aus Lg., 72—74°. — *6,7-Benzoindanon* gibt mit Benzaldehyd das *Benzylidenprod.* $C_{20}H_{14}O$, F., aus Lg., 166°. — Gibt in CH_3OH mit Pd + H_2 XXIV. — *Benzyl-α-naphthomethylmalonester*, $C_{25}H_{26}O_4$, Kp.$_{0,5}$ 225—230°. — Die freie Säure gibt nach der Decarboxylierung *Benzyl-α-naphthomethylessigsäure*, $C_{20}H_{18}O_2$ (XXVI); Kp.$_{0,8}$ 245—250°; F. 101—103°. — Das Säurechlorid gibt beim Ringschluß das Keton XXVII, das nicht ganz einheitlich ist; doch konnte XXIX in der Rk.-M. leicht identifiziert werden, so daß der sich nicht zu XXVII cyclisierende Teil von XXVI anscheinend einen Ringschluß nach der β-Stellung des Naphthalinrestes erleidet. — *Benzyl-peri-naphthindanon*, $C_{20}H_{16}O$ (XXVII); Kp.$_{0,4}$ 205—210°. — *Oxim*, aus verd. CH_3OH, F. 163—164°. — *peri-Naphthindon*,

$C_{13}H_8O$, aus α-Naphthylpropionsäurechlorid in Lg. oder CS_2-Lsg., Kondensation in Nitrobzl. mit $AlCl_3$ u. Dehydrierung des Prod.; Kp.$_{0,5}$ 175—180°; gelbe Blättchen, aus CH_3OH, F. 130—143°. — Nimmt 2 H auf unter Bldg. von *peri-Naphthindanon* (XXVIII). — Gibt mit Benzaldehyd *Verb.* $C_{20}H_{14}O$, gelbe Krystalle, aus CH_3OH, F. 163°. — Nimmt bei katalyt. Hydrierung 2 H auf unter Bldg. von XXVII. — α-Hydrindon gibt mit α-Naphthaldehyd eine Verb. vom F. 128° (aus CH_3OH), die mit 2 Atomen H das *Keton* $C_{20}H_{16}O$ (XXIX); Blättchen, aus CH_3OH, F. 87—88°. — *α-Naphthomethyl-β-naphthomethylmalonester*, $C_{29}H_{28}O_4$, Kp.$_{0,05}$ 255—260°. — *α-Naphthomethyl-β-naphthomethylessigsäure*, $C_{24}H_{20}O_2$ (XXX), Kp.$_{0,8}$ 280—290°. — Ihr Chlorid gibt in Nitrobzl. mit $AlCl_3$ hauptsächlich das *Naphthindanon* $C_{24}H_{18}O$ (XXXI); ob der Rest das Prod. des Ringschlusses nach der peri- oder nach der β-Stellung (vgl. die Pfeile in XXXI) darstellt, war nicht zu ermitteln; Kp.$_{0,1}$ 250—255°; scheidet mit Ä. das feste Keton XXXI, F. 137—138° (aus Lg.), ab. — *6,7-Benzoindanon-1* gibt mit *α-Naphthaldehyd* Verb. $C_{24}H_{16}O$; F. 189—190°. Gibt mit 2 H das Keton XXXI; aus A., F. 139°. (Liebigs Ann. **468**. 277—303. 16/2.) Busch.

Hans Th. Bucherer und **Erich Hoffmann**, *Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.* XIII. *Über Erweiterungen der Sulfitreaktionen auf Resorcin (Synthese von m-Oxyazofarbstoffen), p-Phenylendiamin und ihre Derivate.* (XII. vgl. C. **1926**. I. 1562.) 1. Schon vor längerer Zeit hat Bucherer (Journ. prakt. Chem. [2] **69** [1904]. 71; Ztschr. angew. Chem. **17** [1904]. 1073) festgestellt, daß *Resorcin* mit 3 Moll. Bisulfit reagiert unter Bldg. eines *Diestersulfonats* von der sehr wahrscheinlichen Konst. I. Daß Fuchs u. Elsner (C. **1920**. III. 134) die Verb. anders formulieren, ist für die prakt. Ergebnisse vorliegender Arbeit unwesentlich. Deren Ziel war zunächst, die I entsprechende *Resorcinsulfonsäure* auf ihr Verh. als Azokomponente zu untersuchen u. durch Einw. von NH_3 u. aromat. Aminen auf I Kondensationsprodd. zu erhalten, wie sie bisher nur in der Naphthalinreihe dargestellt worden waren. Die Resorcinsulfonsäure, von der eine Lsg. durch Verseifung von I mit schwachem Alkali hergestellt wurde, besitzt wie Resorcin selbst in Ggw. von $NaHCO_3$ oder Na-Acetat eine gute Kuppelungsfähigkeit u. bildet z. B. mit (p) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$ einen gelben, infolge der Sulfogruppe wasserl. Farbstoff. Dessen alkal. Lsg. ist — im Gegensatz zu der des Resorcinfarbstoffs — rot ohne jeden Blaustich, was besonders bei starker Verd. deutlich wird. Vff. nehmen daher an, daß die Diazokomponente hier nicht in o,p (wie beim Resorcin), sondern in o,o zu den beiden OH eingegriffen hat, entsprechend Formel II. — 2. Mit NH_4OH liefert I unter verschiedenen Bedingungen von Druck u. Temp. eine Verb., welche mit Diazolsg. zu einem orangegelben Farbstoff kuppelt u. diazotierbar ist. Folglich ist nur e i n OH durch NH_2 ersetzt worden unter Bldg. einer *Aminophenolsulfonsäure*, welche sehr wahrscheinlich die Konst. $NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4$ besitzt. — 3. Kocht man Resorcin mit Bisulfit u. Phenylhydrazin, so bleibt die Rk. unter verschiedenen Bedingungen bei der Bldg. der *N-Sulfonsäure einer Monohydrazoverb.* stehen, welcher wohl Formel III zukommen dürfte, wenn man zunächst annimmt, daß das nicht reagierende OH verestert bleibt (vgl. jedoch unten unter 6). Als Zwischenprod. ist zweifellos I anzunehmen. NaOH führt III leicht in IV über, welches der erste bisher bekannte *m-Oxyazofarbstoff* sein dürfte. Er zieht aus schwach essigsaurem Bade gut auf Wolle u. Seide (gelb bis rotgelb), nicht dagegen auf Baumwolle. Im übrigen unterscheidet er sich stark von den o- u. p-Oxyazofarbstoffen. Säure bewirkt Umschlag in ein kräftiges Ultramarinblau, Alkali in moosgrün. Beide Lsgg. verblassen aber schon bei Raumtemp. in einigen Stdn. vollkommen, u. der Farbstoff kann nach Neutralisieren nicht zurückgewonnen werden. Er kann aber durch Kuppeln mit einer Diazolsg. stabilisiert werden. Es bildet sich ein schwerer l. gelbbrauner Farbstoff, der mit Säure nicht, mit Alkali wenig umschlägt u. in beiden Medien beständig ist. — Die Bldg. von III ist von einer 2. Rk. überlagert, welche durch das überschüssige Bisulfit bedingt ist. Dieses bewirkt Spaltung an der N-Brücke in Anilin u. m-Aminophenolsulfonsäure, wodurch die Ausbeute stark beeinträchtigt wird. Zum Vergleich wurde festgestellt, daß auch *Resorcingelb* (diazotierte Sulfanilsäure — Resorcin) diese Spaltung erleidet, obwohl bedeutend langsamer. Die gelbe Lsg. wird beim Kochen mit Bisulfit schnell entfärbt (Bldg. der N-Sulfonsäure der Hydrazoverb.); bei längerem Kochen erfolgt Spaltung in Sulfanilsäure u. Aminoresorcin. — 4. Mit besserer Ausbeute u. schneller erhält man III bzw. IV, wenn man Phenylhydrazin auf fertig gebildetes I wirken läßt. Daraus folgt, daß die schlechte Ausbeute bei der Darst. aus Resorcin auf die geringe Bldg.-Geschwindigkeit von I zurückzuführen ist.

5. Durch Einw. von p-Phenylendiamin, welches bekanntlich mit Bisulfit nicht reagiert, auf das Resorcin-Bisulfitgemisch entsteht das Diphenylaminderiv. V, welches wegen gleichzeitiger Anwesenheit saurer u. bas. Gruppen amphoteren Charakter hat u. sich in Säuren u. Alkalien leicht löst. Im übrigen ist es als p-Diaminderiv. recht oxydabel, nimmt schon an der Luft einen grünlichen Ton an u. wird durch $FeCl_3$ blau, dann grün gefärbt. Durch HNO_2 wird es zwar hauptsächlich diazotiert, teilweise aber auch oxydiert unter Moosgrünfärbung. Die Lsg. liefert mit R-Salz einen gelbroten, mit Säure nach gelb umschlagenden Farbstoff. Gießt man die Diazolsg. in Soda, so bildet sich ein etwas hellerer Farbstoff infolge Eigenkuppelung. Als Azokomponente liefert I mit wenig $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ einen gelbroten, mit mehr einen braunen, gegen Säuren beständigen Disazofarbstoff (?). — 6. Schneller bildet sich V bei Einw. von p-Phenylendiamin auf fertiges I. Da das nicht in Rk. getretene OH nicht mehr an H_2SO_3 gebunden ist, so ist anzunehmen, daß während oder sofort nach der Kondensation der einen Estergruppe die andere verseift wird. — 7. Dieses ist offenbar auch die Ursache, weshalb man bei Anwendung von 2 Moll. p-Phenylendiamin auf 1 Mol. Resorcin ebenfalls nur V erhält. — 8. Mit 1 Mol. p-Phenylendiamin auf 2 Moll. Resorcin entsteht ebenfalls V, d. h. nach Bindung des einen NH_2 ist die Kondensationsfähigkeit des anderen aufgehoben. — 9. Aus demselben Grunde reagiert Monoacetyl-p-phenylendiamin weder mit Resorcin-Bisulfit noch mit fertigem I. — 10. p-Aminophenol reagiert nicht. — 11. p-Aminosalicylsäure reagiert nicht. — 12. Nach früheren Unterss. (l. c.) reagiert m-Phenylendiamin mit Bisulfit unter Bldg. von I. Auch auf *m-Toluylendiamin* wirkt Bisulfit nach vorläufigen Verss. unter reichlicher NH_3-Abspaltung, also Bldg. von Schwefligsäureester, aber eine Sulfonierung des Kerns tritt nicht ein, denn das verseifte Endprod. kuppelt mit (p) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$ zu einem rotbraunen, in W. unl., in Ä. l. Farbstoff. Dieser Befund wird dadurch bestätigt, daß beim Erhitzen von m-Toluylendiamin mit Bisulfit u. p-Phenylendiamin ein gelbes, krystallisiertes Prod. entsteht, dessen Eigg. auf die Abwesenheit von SO_3H schließen lassen. Das CH_3 verhindert demnach die Sulfonierung. — 13. Phenol reagiert mit Bisulfit u. p-Phenylendiamin auch bei mehrtätigem Kochen nicht. — 14. Bei den früheren Unterss. (Journ. prakt. Chem. [2] **71** [1905]. 434 u. IX. Mitt.) hatten die α-Naphtholschwefligsäureester im Gegensatz zu den β-Verbb. bei der Kondensation mit aromat. Aminen regelmäßig versagt. Es zeigte sich aber jetzt, daß mittels p-Phenylendiamins auch die α-Verbb. zur Rk. gebracht werden können. So liefert *1,4-Naphthylaminsulfonsäure* mit Bisulfit u. p-Phenylendiamin recht glatt VI, u. zwar als freie Sulfonsäure, welche sehr oxydabel ist. Sie zieht aus essigsaurem Bade direkt auf Wolle u. kann dann mit Bichromat entwickelt werden. Als p-Phenylendiaminderiv. kuppelt VI nicht mit Diazoniumsalzen, sondern zerstört diese völlig. Dagegen ist VI selbst diazotierbar u. kuppelt mit R-Salz zu einem l. violetten Farbstoff, der mit Säure nach blau, mit Alkali nach gelbbraun umschlägt. — 15. *1,5-Naphthylaminsulfonsäure* liefert die analoge Verb., aber als Na-Salz, offenbar weil diese Säure viel leichter l. u. saurer ist als die 1,4-Säure. Im übrigen besitzt das Prod. dieselben Eigg. wie das vorige. — 16. Das aus *1,6-Naphthylaminsulfonsäure* erhaltene Prod. (freie Säure) kuppelt in Acetatlsg. erst nach Benzoylierung des NH_2 u. liefert dann mit (p)$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$ einen blauvioletten Farbstoff, der mit Alkali nach violett, mit Säure nach blau umschlägt. In schwach saurer Lsg. kuppelt das Prod. auch unverschlossen zu einem blauvioletten Farbstoff, der mit Alkali nach gelbbraun umschlägt. — 17. Das aus *1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure* erhaltene Prod. (freie Säure) ist sehr oxydabel, wahrscheinlich zum entsprechenden Oxazin, zers. Diazolsgg., ist diazotierbar u. kuppelt mit R-Salz zu einem blauroten Farbstoff, der Baumwolle substantiv färbt.

Versuche. Darst. der Lsgg. von I aus 1 Mol. Resorcin u. 6 Moll. 30%ig. $NaHSO_3$ durch mehrwöchiges Erhitzen auf dem W.-Bad (Innentemp. 92°) oder 30-std. Kochen. Nach dem ersten Sauerkochen darf Ä. nur noch Spuren Resorcin aufnehmen. — *1,3,4-Aminophenolsulfonsäure.* Lsg. von I mit überschüssigem 25%ig. NH_4OH 2 Wochen auf dem W.-Bad erhitzen. Im Rohr (145°, 10 Stdn.) bildet sich dasselbe Prod. Darauf sauer-alkal.-sauer aufarbeiten. Toluolsulfochlorid wirkt in überschüssiger Soda nicht ein, liefert aber in Ggw. von $CaCO_3$ das N-Acylderiv., welches durch sd. verd. Lauge nicht verseift wird u. in Bicarbonat mit Diazolsg. einen gelben Farbstoff liefert. — *Na-Salz der m-Oxyazobenzol-p-sulfonsäure,* $C_{12}H_8O_4N_2SNa_2$ (IV). Je 1 Mol. Resorcin u. Phenylhydrazin in 5 Moll. $NaHSO_3$ 16 Stdn. oder besser je 1 Mol. I u. Phenylhydrazin $^3/_4$ Stdn. kochen, von ausgefallener Phenylhydrazin-N-sulfon-

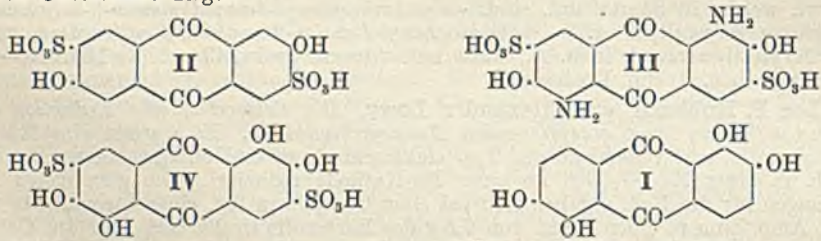


säure filtrieren, Lsg. (III enthaltend) mit NaOH neutralisieren, bei 50—60° NaOH bis zur deutlich alkal. Rk. eintropfen, mit NaCl aussalzen. Dunkelrotes Krystallpulver aus A., ll. in W. (gelbrot), sonst unl. — *p-Amino-m'-oxydiphenylamin-p'-sulfonsäure*, $C_{12}H_{12}O_4N_2S$ (V). Je 1 Mol. Resorcin u. p-Phenylendiamin in 4 Moll. $NaHSO_3$ 18 Stdn. kochen oder besser je 1 Mol. I u. p-Phenylendiamin einige Zeit auf dem W.-Bad erhitzen. Gelbliche Krystalle, welche sich ab 180° dunkel färben u. bei 270° verkohlen. wl. in h. W. u. Soda. Liefert in alkal. Lsg. ein *Benzoylderiv.*, aus A., F. 107°. — *p-Aminophenyl-1-naphthylamin-4-sulfonsäure*, $C_{16}H_{14}O_3N_2S$ (VI). Je 1 Mol. der Komponenten in 4 Moll. $NaHSO_3$ 8 Stdn. kochen. Grünliche Spieße aus W., wobei ein Teil durch Oxydation zers. wird, kein F., ll. in Säuren u. Alkalien, sonst unl. — *Na-Salz der p-Aminophenyl-1-naphthylamin-5-sulfonsäure*, $C_{16}H_{13}O_3N_2SNa$. Mehrere Tage kochen, Krystalle zwischendurch abfiltrieren. Blättchen aus W., ab 150° gelbgrün, oberhalb 200° verkohlend, unl. in A., Ä., Bzl., l. in verd. Säuren. Liefert in alkal. Lsg. N-Acylderivv., welche in Säuren unl. sind. — *p-Aminophenyl-1-naphthylamin-6-sulfonsäure*, blaugrünes Krystallpulver. — *p-Aminophenyl-1-amino-2-naphthol-4-sulfonsäure*, grünliche Krystallwarzen, l. in h. A., sonst unl. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 113—52. März. München, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Leo P. Hubbuch und **Alexander Lowy**, *Die elektrochemische Reduktion von Azofarbstoffen zu ihren entsprechenden Aminoverbindungen.* Es wurden eine Anzahl Azofarbstoffe von verschiedenem Typ elektrochem. zu den entsprechenden Aminoverbb. in einer Na_2CO_3-Lsg. an einer Hg-Kathode reduziert. Die günstigsten Bedingungen für die Red. ergaben sich bei einer Temp. von 95°, einer Stromdichte von 0,885 Amp./qdm u. einer Konz. von 7,5 g des Farbstoffs in 200 ccm Lsg. Im Gegensatz zu den Angaben von STOHR (Dissert., Gießen 1903) u. SCHNEIDER (Dissertat., Gießen 1906), daß sich nur Azoverbb. mit einer Amino- oder Hydroxylgruppe in o- oder p-Stellung zur Azogruppe elektrochem. red. lassen, konnten Vff. *Methylorange* u. ebenso *Metanilgelb* in alkal. Lsg. in guter Ausbeute zu den Aminen reduzieren. — *Methylorange*, $^4(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N = N\cdot C_6H_4\cdot(SO_3Na)^{1'}$, wurde in Na_2CO_3-haltigem W. an einer Hg-Kathode 3 Stdn. lang bei 95° red., nach Erkalten der Lsg. mit konz. HCl angesäuert u. zur Best. der gebildeten Amine mit $^1/_2$-n. $NaNO_2$-Lsg. unter Zusatz von KJ-Stärkepapier als Indicator titriert. Zur Isolierung der Aminoderivv. wurde der Zelleninhalt eingedampft. Beim Abkühlen schied sich *p-Sulfanilsäure* in Nadeln ab. Das Filtrat wurde alkal. gemacht u. mit Ä. extrahiert. Bei Behandeln des Auszuges mit konz. H_2SO_4 grauer Nd. von *p-Aminodimethylanilinsulfat*. Freie Base aus Bzl.-Lg. F. 40,5°. — *Metanilgelb*, $^{3'}(NaO_3S)\cdot C_6H_4\cdot N = N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5{}^4$. Bei analoger Behandlung Bldg. von *Metanilsäure* u. *p-Aminodiphenylaminsulfat*. Freie Base, F. 67°. — *Säurescharlach*, $^{2,4}(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot N = N^{1'}\cdot C_{10}H_4(OH)^{2'}(SO_3Na)^{3',6'}$. Bei der Red. Bldg. von *m-Xylidin* (Benzoylverb., F. 192°) u. *1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfonsäure*, die in h. Alkalilsg. zu 1-Oxy-2-naphthol-3,6-disulfonsäure zers. wurde. — *Crimson*, $C_{10}H_7\cdot N^1 = N^{1'}\cdot C_{10}H_4(OH)^{2'}(SO_3Na)_2^{3',6'}$. Red. zu *α-Naphthylamin* (aus verd. A. F. 49°) u. *1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfonsäure*. — *Kongorot*, $^4(NaO_3S)^2(NH_2)C_{10}H_5\cdot N^1 = N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N = N^{1'}\cdot C_{10}H_5(NH_2)^{2'}(SO_3Na)^{4'}$. Bei der Red. Spaltung in *Benzidin* (aus h. W. F. 126,5°) u. *1,2-Diaminonaphthalin-4-sulfonsäure*, die durch Behandeln mit Phenanthrenchinon u. Na-Bisulfit als *Diphenylennaphthochinoxalinmonosulfonsäure* identifiziert wurde. — *Echtbraun O*, $C_{16}H_7\cdot N^2 = N^{1'}\cdot C_{10}H_6(ONa)^{1'}$. Red. zu *β-Naphthylamin* (F. 110°) u. *1-Amino-4-naphthol*, das sich durch Kochen mit $K_2Cr_2O_7$

u. H_2SO_4 in *α-Naphthochinon* überführen ließ. (Trans. Amer. electrochem. Soc. **55**. 13 Seiten. Pittsburgh [Pa.], Univ. Sep.) POETSCH.

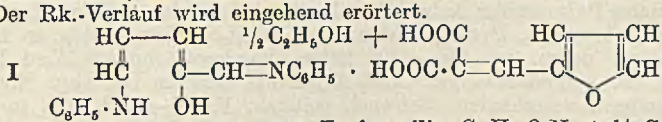
Gustav Heller, *Über 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon (Rufiopin) und 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon.* Zur Sicherstellung der Konst. u. der verschiedenen Eigg. von reinem *Rufiopin (1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon)* (I), das schon von LIEBERMANN u. CHOJNACKI (LIEBIGS Ann. **162** [1872]. 321) u. weiter von KUNZ-KRAUSE u. MANICKE (C. **1920**. I. 525) untersucht wurde, ging Vf. von der Anthraflavinsäure (2,6-Dioxyanthrachinon) aus, um diese über verschiedene Zwischenprodd. in I überzuführen. Die Diazotierung der Diaminoanthraflavindisulfonsäure (III) führte in konz. H_2SO_4 zu einem Nitrosamin, das auch in der isomeren Form als echte Diazoverb. zu reagieren vermochte. Mit Kupferchlorür in salzsaurer Lsg. ging diese in *1,5-Dichloranthraflavin-3,7-disulfonsäure* über u. beim Verkochen mit $CuSO_4$-Lsg. wurde *1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon-3,7-disulfonsäure* (IV) gebildet, die bei der Entsulfurierung in I überging. I erwies sich ident. mit dem nach D. R. P. 103 988 durch Alkalischmelze der Anthrarufindisulfonsäure erhaltenen Prod. u. lieferte beim Behandeln mit H_2SO_4 wiederum IV, in der sich die Sulfogruppen durch Br substituieren ließen. Bei Verss., aus *Isoanthraflavinsäure (2,7-Dioxyanthrachinon)* auf analogem Wege *1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon* herzustellen, ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten. Bei der Acetylierung ließ sich sowohl das n. Tetraacetylderiv. als auch eine Diacetylverb. isolieren. Die Sulfurierung führte glatt zur *1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon-3,6-disulfonsäure* u. die Einw. von Br lieferte ein gut krystallisierendes Dibromderiv. Das von PUNTAMBEKER u. ADAMS (C. **1927**. I. 2200) als 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon bezeichnete Präparat aus Opiansäure u. Bromguajacol, das diese durch Vergleich mit dem von KUNZ-KRAUSE u. MANICKE (l. c.) hergestellten I identifiziert zu haben glaubten, ist in Wirklichkeit als 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon anzusprechen. Es ergab sich dies daraus, daß nicht nur die Verb. selbst mit dem aus Chrysazin (1,8-Dioxyanthrachinon) dargestellten Präparat ident. war, sondern auch die Tetraacetylverb. in den Eigg. keinen Unterschied zeigte.



Versuche. (Bearbeitet von **Konrad Müller** und **Erhard Mertz.**) *Anthraflavinsäure.* Reinigung über das Na-Salz. Zers. von 360° ab unter Braunfärbung. L. in Na_2CO_3 u. h. Na-Acetatlsg., unl. in k. Na-Acetat. — *1,5-Dinitro-3,7-disulfoanthraflavinsäure,* $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2$. Voriges wurde mit 15%ig. Oleum eine halbe Stde. auf 125° erhitzt, darauf mit konz. H_2SO_4 verd. u. mit HNO_3 in H_2SO_4 versetzt. Nach Behandeln der abgeschiedenen Säure mit NaCl-Lsg. schied sich das *Di-Na-Salz* ab, das sich aus W. mit NaCl-Zusatz umkrystallisieren ließ. — *1,5-Dinitroanthraflavinsäure,* $C_{14}H_6O_8N_2$. Aus dem Na-Salz des vorigen durch Erhitzen mit W. u. H_2SO_4 im Rohr auf 170°. Aus A. oder Eg. gelbe Nadeln, die sich gegen 350—375° unter Braunfärbung zersetzten. — *1,5-Diamino-2,6-dioxyanthrachinon,* $C_{14}H_{10}O_4N_2$. Aus vorigem durch Red. mit Na_2S als Na-Salz. Bleibt bis 350° ungeschmolzen, swl. in A., Eg. u. Phenol, sonst fast unl. Das *Na-Salz* färbte Wolle weinrot an, Chrombeize wurde etwas dunkler gefärbt. — *1,5-Diamino-3,7-disulfoanthraflavinsäure, Na-Salz,* $C_{14}H_8O_{10}N_2S_2Na_2$ (III). Durch Red. der Dinitrodisulfonsäure mit Na_2S bei 60°. Aus Essigsäure rote Nadeln. — *1,5-Dinitrosamino-3,7-disulfoanthraflavinsäure, Na-Salz,* $C_{14}H_6O_{12}N_4S_2Na_2$. Durch Diazotieren des vorigen. Aus W. dünne Prismen. Mit alkal. β-Naphthol nur langsam Kuppelung unter Dunkelrotfärbung. — *1,5-Dichlor-3,7-disulfoanthraflavinsäure, Na-Salz,* $C_{14}H_4O_{10}Cl_2S_2Na_2, H_2O$. Aus dem Nitrosamin nach Zugabe von Kupferchlorür in konz. HCl unter N-Entw. Wolle wurde in saurer Flotte rotorange, chromgebeizte Wolle braunorange angefärbt. — *1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon-3,7-disulfonsäure, Na-Salz,* $C_{14}H_6O_{12}S_2Na_2$ (IV). Durch Kochen des Nitrosaminsalzes mit einer $CuSO_4$-Lsg. in W. Aus HCl- u. NaCl-haltigem W. gelbe Nadeln. Färbte Wolle lebhaft orange, chromgebeizte braunrot an. — *1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon (Rufiopin),* $C_{14}H_8O_6$ (I).

Aus vorigem durch Erhitzen mit W. u. H_2SO_4 im Bombenrohr auf 175—185°. Orangerote Nadeln, swl. in A. u. Toluol, leichter l. in Pyridin u. anderen hochsiedenden Agentien. Von 290° ab beginnende Verfärbung, kein Schmelzen bis 340°. Färbte chromgebeizte Wolle rotviolett an, verschiedene gebeizte Baumwollstreifen rotbraun bis schwarzviolett. *Tetraacetylverb.*, $C_{22}H_{16}O_{10}$. Mit Essigsäureanhydrid. Gelbe Nadeln, bei 230° Dunkelfärbung, bei 260—263° Schmelzen unter Zers. Unl. in verd. Alkali. — Bei Verss. zur Synthese von I nach KUNZ-KRAUSE u. MANICKE (l. c.) durch therm. Kondensation von Protocatechusäure wurden Nadeln erhalten, die bis 360° nicht schmolzen. Die Acetylverb. zeigte einen F. von 245° u. erwies sich als ein Gemisch von breiten, gelben u. haarfeinen Nadeln, so daß wahrscheinlich neben 1,2,5,6- auch andere Tetraoxyanthrachinone entstanden. — *Rufiopin-3,7-disulfonsäure, K-Salz*, $C_{14}H_6O_{12}S_2K_2$. Mit 20%ig. Oleum bei 135—140°. — *3,7-Dibromrufiopin*, $C_{14}H_6O_6Br_2$. Aus I mit Br-Eg.-Lsg. oder analog aus vorigem. — *1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon*, $C_{14}H_8O_6$. Die aus Chrysazindisulfonsäure durch Alkalischmelze dargestellte Substanz war in reinem Zustande in Eg., A., Essigester, Aceton u. Pyridin leichter l. als I. Aus Eg. glänzendrote Prismen, F. gegen 315° unter Dunkelfärbung u. Sublimation. *Diacetylderiv.* Aus Eg. breite Nadeln, die bei 235° sinterten u. bei 242° unter Gasentw. schmolzen. *Tetraacetylderiv.* Aus Eg. grünlichgelbe Nädelchen, F. 236—238° unter Gasentw. u. Schwärzung. — *1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon-3,6-disulfonsäure.* Analog wie bei I. — *Dibrom-1,2,7,8-tetraoxyanthrachinon*, $C_{14}H_6O_6Br_2$. Durch Suspendieren der Tetraoxyverb. in A. u. Zusatz von Br. Aus Eg. goldgelbe Nadeln. *Acetylverb.* Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 236 bis 238°. (Ztschr. angew. Chem. **42**. 170—75. 16/2. Leipzig, Univ.) POETSCH.

Theodor Boehm, *Über die Umsetzungen zwischen Furfurol, Anilin und Malonsäure.* Bei der Rk. von Furfurol, Anilin u. Malonsäure in Ggw. von A. (vgl. KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 2596) entsteht eine violette Krystallm., die nicht aus der erwarteten Furfuracrylsäure besteht, sondern die Konst. I eines *furfuralmalonsauren Furfuranilins* hat, wie sich u. a. daraus ergibt, daß diese Verb. bei der Behandlung mit NH_3 neben Furfuralmalonsäure eine Base liefert, die mit HCl das salzsaure Furfuranilin STENHOUSEs (LIEBIGS Ann. **156** [1870]. 200), dessen Konst. feststeht, bildet. — Eine Reihe von analogen Verbb. wird dadurch gewonnen, daß in I das Anilin durch andere aromat. Basen, die Furfuralmalonsäure durch andere organ. Säuren ersetzt wird. — Der Rk.-Verlauf wird eingehend erörtert.



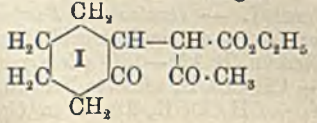
Versuche. *Furfuralmalonsaures Furfuranilin*, $C_{25}H_{22}O_6N_2 + {}^1/_2\,C_2H_5OH$, Versetzen einer Lsg. von je 2 g Furfurol u. Anilin in 20 ccm A. mit einer Lsg. von 1,2 g Malonsäure in A., fast schwarze Nadeln mit violettem Schimmer, F. 106—107° (Zers.). Analog mit Methanol: $C_{25}H_{22}O_6N_2 + {}^1/_2\,CH_3OH$, dunkelviolette Nadeln, F. 109—110° (Zers.); mit Isopropanol: $C_{25}H_{22}O_6N_2 + {}^1/_2\,C_3H_7OH$, fast schwarze Nadeln, F. 99—100° (Zers.). Aus Eg. krystallisiert das Salz mit 1 Mol. Eg.: $C_{27}H_{26}O_8N_2$, violettschwarze Nadeln, F. 117—118° (Zers.). — *Salzsaures Furfuranilin*, $C_{17}H_{17}ON_2Cl + H_2O$, Versetzen von I in A. mit verd. HCl, dunkelrote Krystalle, F. 167—169° (Zers.); wasserfrei violette Krystalle, F. 173—174° (Zers.). — *Furfuranilinbase*, $C_6H_5NH\cdot CH:CH\cdot CH:C(OH)\cdot CH:NC_6H_5$, Eintragen einer Suspension von I in A. in Sodalsg., braune M.; die hinterbleibende Lsg. gibt beim Ansäuern *Furfuralmalonsäure*, F. 204—206° (Zers.). — *Furfuralmalonsaure p-Toluidinbase*, $C_{27}H_{26}O_6N_2 + {}^1/_2\,C_2H_5OH$, grünstichig-violette Nadeln, F. 128—129° (Zers.). — *Furfuralmalonsaure m-Toluidinbase*, $C_{27}H_{26}O_6N_2 + {}^1/_2\,C_2H_5OH$, violette Nadeln, F. 98—100°. — *Furfuralmalonsaure p-Chloranilbase*, $C_{25}H_{20}O_5N_2Cl_2$, fast schwarze Krystalle, F. 120—121°. — *Furfuralmalonsaure p-Bromanilinbase*, $C_{25}H_{20}O_6N_2Br_2$, grünlich schwarze Nadeln, F. 121—122°. — *Furfuralmalonsaure p-Phenetidinbase*, $C_{29}H_{30}O_8N_2$, dunkelblaue Prismen, F. 135—136°. — *Furfuralmalonsaure Pseudocumidinbase*, $C_{31}H_{34}O_6N_2 + {}^1/_2\,C_2H_5OH$, dunkelgrüne Krystalle, F. 97 bis 99°. — *Malonsaures Furfuranilin*, $C_{20}H_{20}O_5N_4 + {}^1/_2\,C_2H_5OH$, Versetzen einer Lsg. von STENHOUSEscher Base in A. mit der berechneten Menge Malonsäure, weinrote Krystalle, F. 107—108° (Zers.); gibt mit Furfurol I. — *Oxalsaures Furfuranilin*, $C_{19}H_{18}O_5N_2 + C_2H_5OH$, 12-std. Stehenlassen einer Lsg. von 1 g Furfurol, 2 g Anilin u. 1,3 g Oxalsäure in ca. 20 ccm A., carminrote Nadeln, F. 135—136° (Zers.); mit Eg. an Stelle von A. erhält man das Salz $C_{19}H_{18}O_5N_2 + CH_3COOH$, violette Nadeln, F. 132 bis 133°. — *Essigsaures Furfuranilin*, $C_{19}H_{20}O_3N_2 + CH_3COOH$, Darst. in Ggw. von

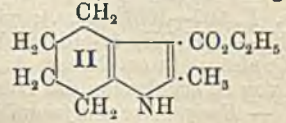
Essigäther, blauviolette Nadeln, F. 63°; zers. sich beim Liegen an der Luft. — *Fumarsaures Furfuranilin*, $C_{21}H_{20}O_5N_2 + {}^1/_2\ C_2H_5OH$, violette Nadeln, F. 137—138°. — *Weinsaures Furfuranilin*, $C_{21}H_{22}O_7N_2 + {}^1/_2\ C_2H_5OH$, rotviolette Nädelchen, F. 159 bis 162° (Zers.). — *Citronensaures Furfuranilin*, $C_{23}H_{24}O_8N_2 + {}^1/_2\ C_2H_5OH$, dunkelviolette Nadeln, F. 130—131°; wenige Grad höher Zers. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **267**. 129—41. Febr. Berlin, Univ.) W. WOLFF.

O. Schmitz-Dumont und **E. Motzkus**, *Über die Nebenvalenzkräfte des Indolstickstoffs*. Die Unterss. von SCHMITZ-DUMONT (C. **1929**. I. 1823) über die Additionsfähigkeit des *Pyrrol*stickstoffs werden durch Verss. mit Indol u. einigen Derivv. ergänzt. Indol gibt mit $SnCl_2$ die n. Verb. $SnCl_4 + 2\ C_8H_7N$, aus der das Indol regeneriert werden kann. Die auffällige blaue Farbe des Additionsprod. ist auf die Bldg. eines Nebenprod. zurückzuführen, das sich durch Behandeln mit Nitrobenzol als unl. Rückstand abtrennen läßt. Mit $TiCl_4$ u. $AlBr_3$ entstehen die n. zusammengesetzten Verbb. $TiCl_4 + 2\ C_8H_7N$ u. $AlBr_3 + C_8H_7N$, in denen Indol e i n e Koordinationsstelle einnimmt. Die tiefviolette Farbe der $TiCl_4$-Verb. muß dem besonderen Valenzzustand des Ti in dieser Verb. zugeschrieben werden; vgl. ROSENHEIM, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **26** [1901]. 245). — *Triindol* hat ein stärkeres Additionsvermögen als Indol; es tritt einzählig auf, nur gegen $SnCl_4$ scheint es zweizählig auftreten zu können. — Substitution des Imid-H durch CH_3 erhöht (übereinstimmend mit den Erfahrungen beim Pyrrol) das Additionsvermögen des N nicht. *N-Methylindol* addiert eher schwächer als Indol, es gibt mit $SnCl_4$ in Chlf. oder Cl_2 grüne bis braungrüne Harze. — *α-Methylindol* reagiert in unerwarteter Weise mit $SnCl_4$ unter Bldg. von *α-Methylindyl-N-zinntrichlorid*, $C_9H_8N \cdot SnCl_3$, u. das α-Methylindolsalz einer *α-Methylindolpentachlorozinnsäure*, C_9H_9N, $SnCl_5H$, NC_9H_9. — *Bis-[α-methyl-β-indyl]-methen* besetzt im $SnCl_4$ 2 Koordinationsstellen. Mit $SnBr_4$ reagiert es nicht. — *β,β*-Bis-[α-methyl-*β*-indyl]-propan (Deriv. des Diindylmethans) gibt mit $SnCl_4$ in Chlf. eine orange Verb. 1 : 1, aus der es sich nicht regenerieren läßt. Regenerationsverss. liefern eine gelbe, zähe M.

V e r s u c h e. *Indolverbb.*, $2\ C_8H_7N$, $SnCl_4$. Bldg. in CS_2, Chlf., CCl_4 oder Toluol. Dunkelblau (s. oben). Erweicht bei 133°, ist bei 153° (Zers.) geschm. Wird an der Luft hellgrün. W. zers. unter Entfärbung. Regeneration des Indols mit NH_3 u. KOH in CCl_4. — $2\ C_8H_7N$, $TiCl_4$. Bldg. in CCl_4. Violettbraun. Wird an der Luft rasch hellgrün. W. entfärbt unter Bldg. weißer Nebel. A. gibt eine bräunliche, hellblau fluoreszierende Lsg. L. in Nitrobenzol u. Pyridin (rubinrot). — C_8H_7N, $AlBr_3$. Bldg. in Bzl. Gelbliche Nädelchen. Schm. bei 130—140° unter Orangerotfärbung. Wird beim Aufbewahren rötlich. — *Triindolverbb.*, $C_{24}H_{21}N_3$, $SnCl_4$. Bldg. in Bzl.-Lsg. Eigg. je nach Darst.-Bedingungen verschieden: Schwach gelblich, F. 166—168°, unl. in k. Nitrobenzol u. in Nitromethan oder Acetonitril; oder hellgelbe Nädelchen, F. unscharf 150° (erweicht bei 130°), l. in Nitrobenzol, ll. in Acetonitril, unl. in Nitromethan. Beide Präparate regenerieren mit NH_3 u. NaOH in Bzl. Triindol. — $2\ C_{24}H_{21}N_3$, $SnBr_4$. Bldg. in Bzl. Gelbes Pulver. F. 120—133° (Zers.). Unl. in CCl_4, Bzl., ll. in Nitrobenzol. Pyridin gibt ein farbloses, amorphes Prod. — $2\ C_{24}H_{21}N_3$, $TiCl_4$. Bldg. in Chlf. Violettschwarz. Wird an feuchter Luft rötlichweiß. Ll. in Nitrobenzol, Pyridin. — $C_{24}H_{21}N_3$, $AlBr_3$. Bldg. in Bzl. Flockig. — *Prodd. aus α-Methylindol*: *$2\ C_9H_9N$, $HSnCl_5$* (Methylindolsalz einer Methylindolpentachlorozinnsäure). F. 207°. Wl. in Nitrobenzol, konz. Ameisensäure. Aceton verwandelt in ein gelbes Prod. Pyridin löst erst vollkommen, dann scheidet sich ein amorpher Nd. von Dipyridinzinntetrachlorid, $2\ C_5H_5N$, $SnCl_4$, aus. *C_9H_8N, $SnCl_3$* (α-Methylindol-N-zinntrichlorid). Nädelchen. F. 149°. Sll. in konz. Ameisensäure, Nitrobenzol, Aceton. Pyridin liefert sofort ein weißes Prod. NH_3 u. NaOH regenerieren aus beiden Verbb. reines α-Methylindol. — *Verb. aus N-Methylindol u. $AlBr_3$*, C_9H_9N, $AlBr_3$. Bldg. in Lg. Rötlichweiß. — *Verb. aus Bis-[α-Methyl-β-indyl]-methen u. $SnCl_4$*, $C_{19}H_{16}N_2$, $SnCl_4$. Bldg. in CS_2. Orangerot. F. 201°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 466—73. 6/2. Bonn, Univ.) OSTERTAG.

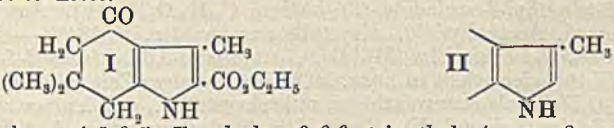
Costin D. Nenitzescu, *Derivate des Bz-Tetrahydroindols*. I. Diese können durch Hydrierung des Indols u. seiner Derivv. erhalten werden. Da sich hierbei aber verschiedene Hydrierungsstufen bilden, wählt Vf. den synthet. Weg. Er hat α-Bromcyclohexanon mit Na-Acetessigester kondensiert, um zum 1,4-Diketon I zu gelangen,





konnte dieses jedoch wegen Bldg. zahlreicher anderer Prodd. u. zu hohen Kp. nicht isolieren. Er konnte aber durch Kondensation des Rohprod. mit NH_4-Acetat sehr geringe Mengen II erhalten, womit die Bldg. von I bewiesen ist. Prakt. Bedeutung besitzt dieses Verf. nicht. — *4,5,6,7-Tetrahydro-2-methyl-3-carbäthoxyindol*, $C_{12}H_{17}O_2N$ (II). Gleiche Moll. α-Bromcyclohexanon u. Na-Acetessigester in absol. A. 1 Stde. kochen, einengen, mit W. verd., Öl mit viel NH_4-Acetat in Eg. $^1/_2$ Stde. kochen, in W. gießen, ausäthern. Das ölige Prod. scheidet bei mehrtägigem Stehen wenig Krystalle ab. Aus A., dann verd. A., F. 132°. Gibt in sd. Lsg. die EHRLICHsche Rk. (Bulet. Soc. Chim. Romania **10**. 131—33. Okt. 1928.) LINDENBAUM.

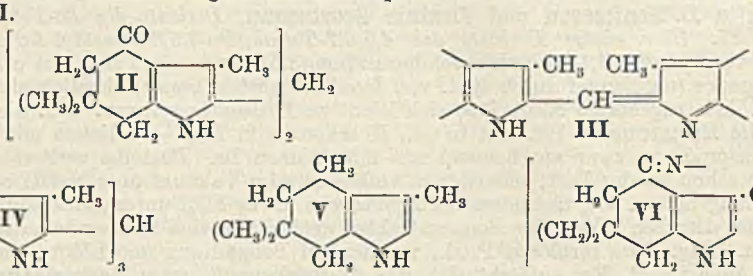
Costin D. Nenitzescu und **Virginie Scortzeanu**, *Derivate des Bz-Tetrahydroindols.* II. *Über einige Derivate des 4,5,6,7-Tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindols.* (I. vgl. vorst. Ref.) 1,1-Dimethylcyclohexandion-(3,5) kondensiert sich mit α-Aminoacetessigester (nascierend durch Red. von Isonitrosoacetessigester) ziemlich glatt zum Ester I. Die zugehörige Säure läßt sich leicht zu II decarboxylieren. I u. die Säure geben die EHRLICHsche Rk. erst in sd., II schon in k. Lsg. — I liefert mit Br ein Additionsprod., u. zwar anscheinend mit 2,5 Atomen Br. Dasselbe verliert das Br langsam schon an der Luft, schneller u. vollständig im Vakuum über NaOH oder bei Behandlung mit w. W., besonders bei Zusatz von etwas SO_2, unter Rückbldg. von I. Unter der direkten Wrkg. der Sonnenstrahlen entfärbt es sich zusehends unter HBr-Entw. u. Bldg. eines farblosen Prod., welches bei Behandlung mit Lösungsmm. verharzt. Auch in sd. Eg. entfärbt sich das Additionsprod. unter starker HBr-Entw. W. fällt jetzt ein weißes Pulver, welches jedoch nicht einheitlich ist u. mehr Br enthält, als einem Monobromsubstitutionsprod. entspricht. Das Br kann sich nicht in Stellung 5 oder 7 befinden, da es äußerst fest sitzt u. auch durch langes Kochen mit $NaOC_2H_5$ nicht eliminiert wird. Wahrscheinlich befindet es sich im Pyrrolkern an Stelle einer eliminierten Seitenkette.



Versuche. *4,5,6,7 - Tetrahydro - 3,6,6 - trimethyl - 4 - oxo - 2 - carbäthoxyindol*, $C_{14}H_{19}O_3N$ (I). In Eg.-Lsg. von Acetessigester unter Eiskühlung u. Rühren konz. $NaNO_2$-Lsg. tropfen, noch 10 Min. rühren, schwach w. Lsg. von 1,1-Dimethylcyclohexandion-(3,5) in Eg. zugeben, allmählich Zinkstaub in dem Maße eintragen, daß die Fl. nicht zu stark sd., schließlich noch 1 Stde. auf sd. W.-Bad erhitzen, ausgefallenes Zn-Acetat mit etwas sd. W. lösen, von Zn absaugen, in W. gießen. Nadeln aus 50%ig. A., F. 171°. Liefert mit HNO_3 (D. 1,4) ein annähernd auf $C_{13}H_{17}O_8N_3$ stimmendes Prod., Krystalle aus A., F. 193° (Gasentw.), ll. in verd. Alkali, keine EHRLICHsche Rk. — *Freie Carbonsäure*, $C_{12}H_{15}O_3N$. Mit sd. wss.-alkoh. KOH. Aus Eg., F. 235°. — *4,5,6,7-Tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindol*, $C_{11}H_{15}ON$ (II). Vorige über direkter Flamme bis zur beendeten CO_2-Entw. erhitzen. Krystalle aus A., F. 162°. — *Additionsprod.* $C_{14}H_{19}O_3NBr_{2,5}$. Aus I mit Br in Eg. Orangerote Blättchen aus ca. 50° w. Eg. oder Chlf., F. 132°. — Das daraus durch Kochen mit Eg. u. Fällen mit W. erhaltene Prod. zeigt, aus A. umkrystallisiert, F. 202° (heftige Zers.). — Mit sd. A. liefert das Additionsprod. ein farbloses Prod. von F. 208° (ohne Zers.). (Bulet. Soc. Chim. Romania **10**. 134—40. Okt. 1928.) LINDENBAUM.

Costin D. Nenitzescu, *Derivate des Bz-Tetrahydroindols.* III. *Über einige mehrkernige Derivate des 4,5,6,7-Tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindols.* (II. vgl. vorst. Ref.) Das im vorst. Ref. beschriebene 4,5,6,7-Tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindol (I) kondensiert sich mit Formaldehyd leicht zu II, wogegen die Kondensation mit Ameisensäure, welche zum Methenfarbstoff III hätte führen müssen, nicht gelang. Das Mißlingen dieser in der Pyrrolreihe sonst so leicht erfolgenden Rk. (vgl. FISCHER u. ZERWECK, C. **1922**. III. 674) konnte entweder daran liegen, daß das H-Atom des Pyrrolkerns hier wenig reaktionsfähig ist, oder daran, daß keine Neigung zum Übergang der Pyrrol- in die Pyrroleninform besteht. Erstere Annahme scheidet aus, weil I nicht nur mit anderen Aldehyden (auch Benzaldehyd), sondern auch mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ unter Bldg. einer Azoverb. leicht reagiert. Letztere Annahme wird dadurch gestützt, daß Cyclohexenderivv. eine geringere Verbrennungswärme besitzen, also stabiler sind als die Isomeren mit semicycl. Doppelbindung. Auch durch Oxydation von II mit $FeCl_3$ oder Br, sowie durch Kondensation von I mit Chlf. u. Alkali wurde III nicht erhalten.

Schließlich kam Vf. dadurch zum Ziel, daß er I mit Orthoameisenester zu IV kondensierte u. aus diesem mittels HCl 1 Mol. I wieder abspaltete (vgl. dazu Fischer u. Heyse, C. **1924**. II. 2254). Die Pyrroleninform ist demnach auch in der Bz-Tetrahydroindolreihe existenzfähig, bildet sich hier aber nicht durch direkte Kondensation. — Letzteres konnte auch durch die CO-Gruppe in Stellung 4 verursacht sein, weil dieselbe mit der Kerndoppelbindung konjugiert ist. Vf. hat daher I mittels Hydrazins nach Kishner-Wolff zu V reduziert, welches so oxydabel ist, daß es nur als Pikrat analysiert werden konnte. Vielleicht ist das auch die Ursache, weshalb seine Kondensation mit $H \cdot CO_2H$ kein positives Resultat ergab. Als Nebenprod. bei der Darst. von V entsteht das Azin **VI**.



Versuche. *Di-[4,5,6,7-tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindolyl-(2)]-methan*, $C_{23}H_{30}O_2N_2$ (II). I in A. mit 40%ig. Formalin u. einigen Tropfen konz. HCl $^1/_4$ Stde. kochen. Nadeln aus A., F. 267°. — *4,5,6,7-Tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindol-(2)-azobenzol*, $C_{17}H_{19}ON_3$. I in verd. A. mit eiskalter $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$-Lsg. versetzen, mit NaOH neutralisieren, mit W. verd. Gelbe Nadeln aus A., F. 224° (Zers.). — *Tri-[4,5,6,7-tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindolyl-(2)]-methan*, $C_{34}H_{43}O_3N_3$ (IV). Aus I mit Orthoameisenester in sd. Acetanhydrid. Krystalle aus Pyridin, F. 284°. — *[4,5,6,7-Tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindolyl-(2)]-[4,5,6,7-tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindolenyl]-methen* (III). IV löst sich leicht in konz. HCl. Nach einiger Zeit fällt das *Hydrochlorid* von III, $C_{23}H_{29}O_2N_2Cl$, als orangefarbiges, mikrokrystallin., swl. Pulver aus. — *4,5,6,7-Tetrahydro-3,6,6-trimethylindol* (V). I mit N_2H_4-Hydrat in wenig A. 8 Stdn. erhitzen, $NaOCH_3$-Lsg. zugeben, zuschmelzen, 12 Stdn. auf 150—160° erhitzen, von wenig VI filtrieren. Auf Zusatz von W. fallen sehr oxydable Krystalle aus, aus A. + W., F. 63°. Zusatz von äth. Pikrinsäure zur ursprünglichen Lsg. liefert das *Pikrat*, $C_{17}H_{20}O_7N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 140° (Zers.). — *Azin des 4,5,6,7-Tetrahydro-3,6,6-trimethyl-4-oxoindols*, $C_{22}H_{30}N_4$ (VI), Blättchen, nicht bis 300° schm., meist unl. (Bulet. Soc. Chim. Romania **10**. 141—48. Okt. 1928. Bucarest, Univ.) Lindenbaum.

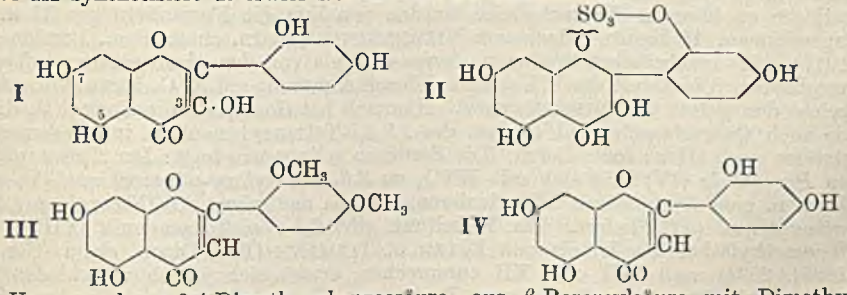
Stefan Minovici, Costin D. Nenitzescu und **Barbu Angelescu**, *Über einige Derivate des 2,5-Diphenyloxazols.* Ingham (C. **1927**. I. 3195) hat für die Synthese der *2,5-Diaryloxazole* aus aromat. Aldehydcyanhydrinen u. Aldehyden ein befriedigendes Rk.-Schema aufgestellt, ohne jedoch zu erklären, weshalb die Synthese nur mit aromat. Komponenten gelingt. Vff. haben die Synthese auf eine größere Anzahl von im aromat. Kern negativ substituierten Komponenten ausgedehnt u. in allen Fällen Oxazole erhalten, mit einer einzigen Ausnahme: Anisaldehydcyanhydrin u. p-Nitrobenzaldehyd liefern nur *p-Nitrobenzyliden-p-methoxymandelsäureamid.* Auch Benzaldehydcyanhydrin reagiert mit demselben Aldehyd nach dieser Richtung, aber es bildet sich auch das Oxazol. Die Basizität der Oxazole wird durch diese Substituenten vermindert, u. zwar um so mehr, je negativer dieselben sind. So werden die Hydrochloride der NO_2- u. Cl-haltigen Oxazole schon durch absol. A. zers., verlieren auch an der Luft oder im Vakuum reichlich HCl. — Einige dieser Oxazole wurden schon von Lister u. Robinson (C. **1912**. II. 1371) auf anderem Wege dargestellt. Die von Minovici (1896) durch Nitrierung des 2,5-Diphenyloxazols erhaltene Verb. wurde durch Oxydation (Bldg. von p-Nitrobenzoesäure) u. Synthese als *2-Phenyl-5-[p-nitrophenyl]-oxazol* erkannt.

Versuche. Darst. der Oxazole durch Sättigen absol. äth. Lsgg. von gleichen Moll. Aldehydcyanhydrin u. Aldehyd unter Eiskühlung mit HCl-Gas u. Zerlegen der ausgefallenen Hydrochloride durch Lösen in A. u. Fällen mit W. oder nur durch Umkrystallisieren aus absol. A. (bei den NO_2- u. Cl-substituierten). — *2-p-Tolyl-5-phenyloxazol*, $C_{16}H_{13}ON$. Aus Benzaldehydcyanhydrin u. p-Toluylaldehyd. Aus Lg., F. 74°. *Hydrochlorid*, aus absol. A., F. 160—161° unter starker HCl-Entw. — *2-Phenyl-5-p-*

tolyloxazol, $C_{16}H_{13}ON$. Aus p-Toluylaldehydcyanhydrin u. Benzaldehyd. Aus Lg., F. 81°. Rohes *Hydrochlorid*, F. 180°. — *2-[p-Methoxyphenyl]-5-p-tolyloxazol*, $C_{17}H_{15}O_2N$. Wie vorst. mit Anisaldehyd. Aus verd. A., F. 88°. Rohes *Hydrochlorid*, F. 100°. — *2-[3',4'-Methylendioxyphenyl]-5-phenyloxazol*, $C_{16}H_{11}O_3N$. Aus Benzaldehydcyanhydrin u. Piperonal. Aus Lg. + Tropfen absol. A., F. 116—117°. *Hydrochlorid*, aus absol. A., F. 193°. — *2-[o-Nitrophenyl]-5-phenyloxazol*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Wie vorst. mit o-Nitrobenzaldehyd. F. 123°. — *2-[m-Nitrophenyl]-5-phenyloxazol*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, F. 154—155°. — *2-[p-Nitrophenyl]-5-phenyloxazol*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Darst. in Chlf. Der in sd. absol. A. wl. Teil bildet gelbe Nadeln aus Chlf., F. 208°. — *p-Nitrobenzylidenmandelsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus dem alkoh. Filtrat des vorigen. Aus absol. A., F. 168°. — *2-[o-Chlorphenyl]-5-phenyloxazol*, $C_{15}H_{10}ONCl$. Mit o-Chlorbenzaldehyd. F. 83°. — *2-[m-Chlorphenyl]-5-phenyloxazol*, $C_{15}H_{10}ONCl$, F. 107°. — *2-p-Tolyl-5-[p-methoxyphenyl]-oxazol*, $C_{17}H_{15}O_2N$. Aus Anisaldehydcyanhydrin u. p-Toluylaldehyd. Aus Lg., F. 90°. *Hydrochlorid*, aus absol. A., F. 179°. — *2-[3',4'-Methylendioxyphenyl]-5-[p-methoxyphenyl]-oxazol*, $C_{17}H_{13}O_4N$. Wie vorst. mit Piperonal. F. 145°. — *2-[o-Nitrophenyl]-5-[p-methoxyphenyl]-oxazol*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Mit o-Nitrobenzaldehyd. F. 116°. — *2-[m-Nitrophenyl]-5-[p-methoxyphenyl]-oxazol*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$, F. 163°. Rohes *Hydrochlorid*, F. 172°. — *p-Nitrobenzyliden-p-methoxymandelsäureamid*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Darst. in Chlf. Stark glänzende Krystalle aus absol. A., F. 168°. — *2-[o-Chlorphenyl]-5-[p-methoxyphenyl]-oxazol*, $C_{16}H_{12}O_2NCl$, grünlichgelbe Krystalle, F. 108°. Rohes *Hydrochlorid*, F. 127°. — *2-[m-Chlorphenyl]-5-[p-methoxyphenyl]-oxazol*, $C_{16}H_{12}O_2NCl$, F. 123°. Rohes *Hydrochlorid*, F. 162°. — *2-Phenyl-5-[p-nitrophenyl]-oxazol*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Je 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd u. trockenen HCN in A. mit Spur Piperidin versetzen, nach erfolgter Lsg. (Bldg. des Cyanhydrins) mit einigen Blasen HCl-Gas neutralisieren, Benzaldehyd zugeben, dann wie üblich. Grünlichgelb, F. 187°. (Bulet. Soc. Chim. Romania **10**. 149—59. Okt. 1928. Bucarest, Univ.) Lindenbaum.

H. Pauly und **E. Ludwig**, *Imidazoldicarbonsäure zur Kennzeichnung und Trennung von organischen Basen. Erwiderung an Y. Tamamushi.* Vff. stellen einige Punkte richtig, in denen Tamamushi (C. **1928**. II. 2559) die Arbeit von Pauly (C. **1922**. III. 1192) mißverstanden hat. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **267**. 143—44. Febr.) W. Wolff.

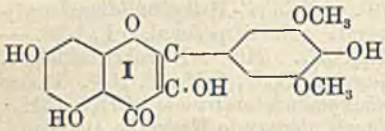
Robert Robinson und **Krishnasami Venkataraman**, *Anthoxanthine.* VIII. *Eine Synthese des Morins und 5,7,2',4'-Tetraoxyflavons.* (VII. vgl. C. **1926**. II. 2910.) ω-Methoxyphloracetophenon liefert mit 2,4-Dimethoxybenzoesäureanhydrid u. Na-2,4-dimethoxybenzoat auf 180—185° erhitzt u. das Rk.-Prod. verseift *Morin-3,2',4'-trimethyläther* u. dieser wie üblich entmethyliert *Morin* (I). Das anormale *Schwefelsäurederiv.* formulieren Vff. nach II. Die von Dunstan u. Henry (Philos. Trans. Roy. Soc. London **194** [1901]. 515) vorgeschlagene Formel für *Lotoflavin* (IV) konnte nicht bestätigt werden. Die Verb. wurde durch Entmethylierung ihres *Dimethyläthers* III synthetisiert u. erwies sich als von IV verschieden.

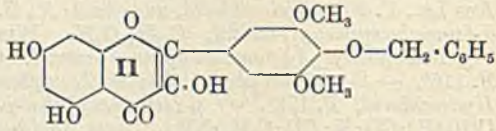


Versuche. 2,4-Dimethoxybenzoesäure, aus β-Resorcylsäure mit Dimethylsulfat hergestellt, liefert mit Thionylchlorid nach dem D. R. P. 201 325 *2,4-Dimethoxybenzoesäureanhydrid*, $C_{18}H_{18}O_7$ aus Bzl.-Ä. F. 82°. Hieraus mit ω-Methoxyphloracetophenon u. Na-2,4-dimethoxybenzoat 4 Stdn. bei 180—185° *Morin-3,2',4'-trimethyläther*, $C_{18}H_{16}O_7$, aus 95% A. glitzernde, strohgelbe Krystalle vom F. 132°, *Pentamethyläther*, $C_{20}H_{20}O_7$, aus 50% A., F. 155—157°. Bei einem Vers. O-Diacetyl-O-trimethylmorin herzustellen entstand *O-2,4-Dimethoxybenzoyl-O-acetylmorin-3,2',4'-trimethyläther*, $C_{29}H_{26}O_{11}$, aus verd. A. F. 170°, Sintern bei 167°. Aus dem O-Trimethylmorin u. HJ

in Acetanhydrid *Morin*, $C_{15}H_{10}O_7$, H_2O, lange, hellgelbe Nadeln vom F. 286—288°, Sintern bei 281°. Phloracetophenon, 2,4-Dimethoxybenzoesäureanhydrid u. Na-2,4-Dimethoxybenzoat liefern bei 180—185° *5,7-Dioxy-2',4'-dimethoxyflavon*, $C_{17}H_{14}O_6$, $^1/_2$ H_2O (III), aus verd. Eg. mit wenig HCl gelbe, verfilzte Nadeln vom F. 258—259°. Hieraus mit HJ in Acetanhydrid *5,7,2',4'-Tetraoxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_6$ (IV), aus Eg. F. 332—335°, Verfärbung bei 300°. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 61—67. Jan.) TAUBE.

Tom Heap und **Robert Robinson**, *Anthoxanthine*. IX. *Syringetin*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Synthese der Verb. gelang durch Erhitzen von ω-Benzoyloxyphloracetophenon mit Natrium-O-benzylsyringat u. O-Benzylsyringasäureanhydrid u. Verseifen des resultierenden *Syringetin-4'-benzyläthers* (II) mit alkoh. HCl zu *Syringetin* (I). Die Verb. konnte durch ein *Tetracetylderiv.* u. Methylieren zum Myricetinhexamethyläther charakterisiert werden.

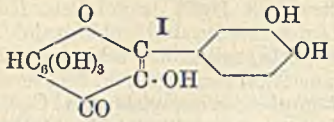


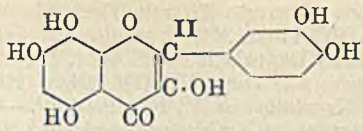


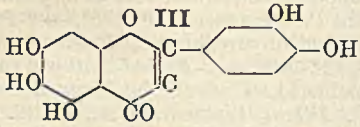
Versuche. ω-Benzoyloxyphloracetophenon, Natrium-O-trimethylgallat u. 3,4,5-Trimethoxybenzoesäureanhydrid liefern auf 180—185° erhitzt *Myricetin-3',4',5'-trimethyläther*, $C_{18}H_{16}O_8$ aus Eg. gelbe Nadeln vom F. 290—293°; *O-Triacetylderiv.*, $C_{24}H_{22}O_{11}$, aus A. F. 195—195,5°. Ein Versuch, vom Trimethyläther mit 20% Oleum zum Syringetin zu gelangen lieferte *Monomethylmyricetinsulfosäure*, $C_{16}H_{12}O_{11}S$, aus Methylalkohol Nadeln ohne definierten F. Aus Benzoylchlorid u. Syringasäure in alkal. Lsg. *O-Benzoylsyringasäure*, $C_{16}H_{14}O_6$, aus Eg. F. 229°—232°, Sintern bei 215°, *Chlorid*, $C_{16}H_{13}O_5Cl$, aus PAe. F. 116,5—118°; *Anhydrid*. Der hohe F. des schlecht definierten Anhydrids verhinderte die Synthese auf diesem Wege. *O-Benzylsyringasäure* liefert mit Thionylchlorid u. Pyridin *O-Benzylsyringasäureanhydrid*, $C_{32}H_{30}O_9$, aus Bzl.-PAe. F. 112—113° u. hieraus mit ω-Benzoyloxyphloracetophenon u. Na-Benzylsyringat u. Verseifung mit alkoh. KOH *Syringetin-4'-benzyläther*, $C_{24}H_{20}O_8$ (II), aus Eg. braune Nadeln vom F. 240—241°, *Triacetylderiv.*, $C_{30}H_{26}O_{11}$, aus Eg. F. 191—194°. Aus dem Benzyläther durch Entbenzylierung mit alkoh. HCl *Syringetin* (*5,7,4'-Trioxy-3',5'-dimethoxyflavanol*), $C_{17}H_{14}O_8$ (I), aus Eg. gelbe Nadeln vom F. 288—289°, Verfärbung bei 270°; *Tetracetylderiv.*, $C_{25}H_{22}O_{12}$, F. 224—226°, durch Methylierung mit Dimethylsulfat *Myricetinhexamethyläther*, $C_{21}H_{22}O_8$ (im Original irrtümlich $C_{12}H_{22}O_8$) aus PAe. F. 159—161°. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 67—73. Jan.) TAUBE.

Wilson Baker, **Ryuzaburo Nodzu** und **Robert Robinson**, *Anthoxanthine*. X. *Eine Synthese des Gossypetins und Quercetagetins*. (IX. vgl. vorst. Ref.) A. G. PERKIN (Journ. chem. Soc., London **103**. 650) hatte für das *Quercetagetin* u. *Gossypetin* die Formel I aufgestellt, ohne die Stellung der Hydroxyle in den Tetraoxybenzolkernen festlegen zu können. Versuchsweise wurden von ihm die Formulierungen II u. III angenommen. II konnte jedoch von NIERENSTEIN (Journ. chem. Soc., London **111** [1917]. 872) synthetisiert werden u. erwies sich als von den oben genannten Verbb. verschieden. Die Arbeit der Vff. steht in Übereinstimmung mit A. G. PERKIN u. widerspricht den Verss. von NIERENSTEIN. Hiernach hat *Gossypetin* die Formel II, dieses wie auch Quercetagetin sind Derivv. des 1,3,4,5-Tetraoxybenzols u. infolgedessen ist letzteres nach III zu formulieren. Die Synthese gelingt wie folgt: Der *Tribenzyläther* des *Pyrogallols* (IV) läßt sich mit HNO_3 zu *2,6-Dibenzyloxy-p-benzochinon* (V) oxydieren u. zum *Hydrochinon* VI reduzieren, welches methyliert *2,6-Dibenzyloxy-1,4-dimethoxybenzol* (VII) liefert. Die Verseifung gibt *2,5-Dimethoxyresorcin* (VIII). Der Monomethyläther des Iretols von LAIRE u. TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26** [1893]. 2034) muß VIII oder XII entsprechen, erwies sich jedoch verschieden von beiden (vgl. CHAPMAN, PERKIN u. ROBINSON, Journ. chem. Soc. London **1927**. 3015). Aus VIII nach HOESCH *Trimethoxyresacetophenon* (IX) u. durch Veratroylierung *Oxypentamethoxyflavon* (X). Hieraus durch Entmethylierung *Gossypetin* (II). Die Synthese des *Quercetagetins* verläuft analog, ausgehend vom *4,5-Dimethoxyresorcin* (XII); wegen Verschiedenheit des resultierenden Hexaoxyflavons vom Gossypetin bleibt als einzige Alternative Formel III. Die nach CHAPMAN, PERKIN u. ROBINSON, l. c. ausgeführte Herst. des Dioxytrimethoxyacetophenons aus 4,5-Dimethoxyresorcin u. Methoxyacetonitril müßte ein Prod. XIII geben, das hieraus entstehende Oxy-

pentamethoxyflavon müßte dann ein 7-Oxyflavon sein. Tatsächlich entsteht jedoch ein, seinen Eigg. nach als 5-Oxyflavon anzusprechendes Deriv., woraus folgt, daß das Methoxyacetylderiv. nach XIV zu formulieren ist.


I


II

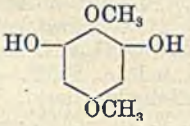

III

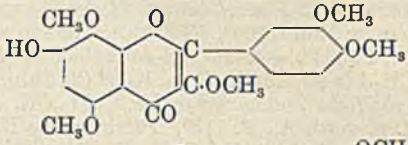
IV $C_6H_3(OCH_2C_6H_5)_3$

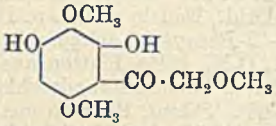
V $C_6H_2(=O)_2(OCH_2C_6H_5)_2$

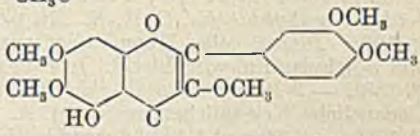
VI $C_6H_2(OH)_2(OCH_2C_6H_5)_2$

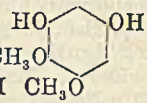
VII $C_6H_2(OCH_3)_2(OCH_2C_6H_5)_2$

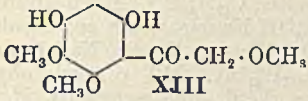
VIII 

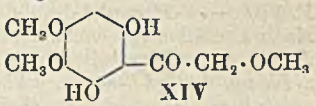
X 

IX 

XI 

XII 

XIII 

XIV 

Versuche. Pyrogallol liefert in Aceton mit K_2CO_3 u. Benzylchlorid unter H_2 *1,2,3-Tribenzyloxybenzol*, $C_{27}H_{24}O_3$ (IV) aus A. F. 70° u. dieses mit HNO_3 oxydiert *2,6-Dibenzyloxy-p-benzochinon*, $C_{20}H_{16}O_4$ (V) aus Aceton F. 201—202°. (Als Nebenprod. *5-Nitro-1,2,3-tribenzyloxybenzol*, $C_{27}H_{23}O_5N$, im Original irrtümlich $C_{29}H_{23}O_5N$, aus Aceton F. 139°). Die Red. des Chinons mit H_2SO_4-Zn führt zu *2,6-Dibenzyloxyhydrochinon*, $C_{20}H_{18}O_4$ (VI) aus A.-H_2SO_4 F. 116—117° u. hieraus durch Methylierung mit Dimethylsulfat *2,6-Dibenzyloxy-1,4-dimethoxybenzol*, $C_{22}H_{22}O_4$ (VII), aus Aceton F. 82—83°. Die Verseifung mit HCl-Eg. liefert *2,5-Dimethoxyresorcin*, $C_8H_{10}O_4$, 2 H_2O (VIII) aus W. F. 61—62°. Das Resorcin gibt mit Methoxyacetonitril u. HCl in Ä. *2,4-Dioxy-ω,3,6-trimethoxyacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_6$ (IX) aus W. F. 150—151° u. hieraus mit K-Veratrat u. Veratrumsäureanhydrid bei 175—180° wie früher *7-Oxy-3,5,8,3',4'-pentamethoxyflavon* (*O-Pentamethylgossypetin*), $C_{20}H_{20}O_5$ (X), aus verd. A. F. 253—254° u. schließlich mit HJ *3,5,7,8,3',4'-Hexaoxyflavon* (*Gossypetin*), $C_{15}H_{10}O_8$ (II), aus verd. A. gelbe Nadeln vom F. 310—314°, *Hexaacetylderiv.*, aus A. F. 229—230°; *3,5,7,8,3',4'-Hexamethoxyflavon* (*O-Hexamethylgossypetin*), $C_{21}H_{22}O_8$, aus A. F. 171—172°. Nach CHAPMAN, PERKIN u. ROBINSON, l. c., *2,6-Dioxy-ω,3,4-trimethoxyacetophenon* (XIV) u. hieraus wie oben *5-Oxy-3,6,7,3',4'-pentamethoxyflavon* (*O-Pentamethylquercetagetin*), $C_{20}H_{20}O_8$ (XI), aus Methylalkohol F. 159—160°. Durch Methylierung *O-Hexamethylquercetagetin*, $C_{21}H_{22}O_8$, α-Form aus Aceton 143—144°, β-Form aus Aceton F. 157° u. schließlich mit HJ *3,5,6,7,3',4'-Hexaoxyflavon* (*Quercetagetin*), $C_{15}H_{10}O_8$, 2 H_2O (III), aus 50%ig. Eg. gelbe Nadeln vom F. 316° (Zers.); *Hexaacetylderiv.*, $C_{27}H_{22}O_{14}$, aus Eg.-A. F. 210°. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 74—84. Jan. Univv. Manchester u. Oxford. London. Univ. Coll.) TAUBE.

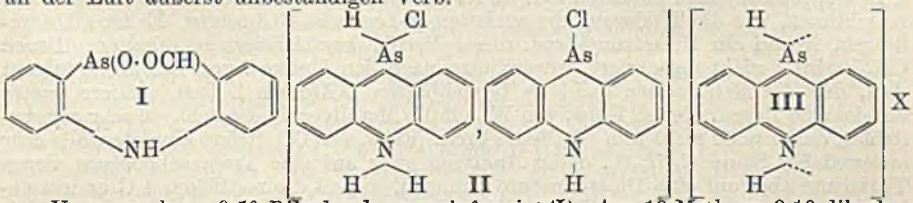
Hanns John, *Chinolinderivate.* XI. *Synthese substituierter 2-Phenyl-4-äthylchinoline.* (X. vgl. C. **1928**. II. 151.) Entsprechend den in der I. u. II. Mitt. (C. **1926**. I. 1653. 1655) beschriebenen Synthesen von Substitutionsprodd. des 2-Phenyl-4-methylchinolins wurden unter Verwendung von Benzaläthylmethylketon (statt Benzalaceton) *2-Phenyl-4-äthylchinolin* u. zahlreiche Substitutionsprodd. desselben dargestellt. Die Ausbeuten hängen von Art u. Stellung der Substituenten im Kern des Anilins ab u. betragen zwischen 2 u. 36%. m-Substituierte Aniline geben die besten Ausbeuten.

Versuche. (Mit **Max E. Schmied**.) *2-Phenyl-4-äthylchinolin*, $C_{17}H_{15}N$.

10 g Anilinhydrochlorid u. 7,5 g Benzaläthylmethylketon durch Erwärmen mischen, nach Erkalten 15 Tropfen konz. HCl u. 3,75 ccm W. zugeben, 16 Stdn. kochen, dicke Fl. + Harz mit verd. HCl (1 : 100) auskochen, bis gesätt. $HgCl_2$-Lsg. keinen Nd. mehr erzeugt. Gesamte Fl. mit Tierkohle erhitzen, Filtrat mit $HgCl_2$-Lsg. fällen, Nd. in 0,1-n. HCl lösen, Filtrat wieder mit wenig $HgCl_2$-Lsg. versetzen, im Kühlschrank ausgefallenes Doppelsalz in sd. verd. HCl mit H_2S behandeln, mit Kohle erhitzen, Filtrat einengen, mit konz. NH_4OH fällen. Rhomboeder aus Ä., PAe. u. A., F. 50°. *Pikrat*, gelbe Krystalle aus A., F. 189—190°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6,8-dimethylchinolin*, $C_{19}H_{19}N$. Mit asymm. m-Xylidinhydrochlorid. $HgCl_2$-Doppelsalz aus verd. HCl umkrystallisiert. Nadeln aus absol. A. u. Bzl., F. 88°. *Pikrat*, gelbe Prismen aus A., F. 158°. — *2-Phenyl-4-äthyl-8-methoxychinolin*, $C_{18}H_{17}ON$. Mit o-Anisidinhydrochlorid. Prismen aus Ä., dann Bzn., F. 76°. *Pikrat*, Nadelrosetten aus A., F. 140°. — *2-Phenyl-4-äthyl-5 (oder 7)-methylchinolin*, $C_{18}H_{17}N$. Mit m-Toluidinhydrochlorid. Undeutliche Kryställchen aus absol. A. (verdunsten), dann Ä. u. A., F. 112°. *Pikrat*, Platten aus A., F. 185°, Zers. bei 188°. — *2-Phenyl-4-äthyl-5 (oder 7)-oxychinolin*, $C_{17}H_{15}ON$. Mit m-Aminophenol, u. zwar im Rohr (100°, 48 Stdn.). Nadeln aus absol. A., F. 219°. *Pikrat*, gelbe Würfel aus A., F. 211°. — *2-Phenyl-4-äthyl-5 (oder 7)-methoxychinolin*, $C_{18}H_{17}ON$. Aus vorigem mit CH_3J in sd. absol. alkoh. KOH (24 Stdn.). Nadeln aus Ä. u. PAe., F. 52°. — *2-Phenyl-4-äthyl-5 (oder 7)-äthoxychinolin*, $C_{19}H_{19}ON$. Mit m-Phenetidinhydrochlorid. Würfel aus absol. u. verd. A., F. 118°. *Pikrat*, gelbe Krystalle aus A., F. 215—216°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-methylchinolin*, $C_{18}H_{17}N$. Mit p-Toluidinhydrochlorid. Nadeln aus A. u. Bzn., F. 109°. *Pikrat*, gelbe Rhomboeder aus A., F. 183°. — *2-Phenyl-4,6-diäthylchinolin*. Mit p-Äthylanilinhydrochlorid. Isoliert als *Pikrat*, $C_{25}H_{22}O_7N_4$, gelbe Platten aus Ä., F. 158°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-chlorchinolin*, $C_{17}H_{14}NCl$. Mit p-Chloranilinhydrochlorid. Undeutliche Kryställchen aus absol. A. u. Bzn., F. 65—66°. *Pikrat*, Prismen aus A., F. 170°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-oxychinolin*, $C_{17}H_{15}ON$. Mit p-Aminophenolhydrochlorid. Nach Umfällen aus verd. HCl + NH_4OH Nadelrosetten aus absol. A. u. Bzl., F. 149°. *Pikrat*, gelbe Krystalle aus A., F. 204° (Zers.). *K-Salz*, Nadeln aus 33%ig. Lauge. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-methoxychinolin*, $C_{18}H_{17}ON$. Mit p-Anisidinhydrochlorid. Nadeln aus absol. u. verd. A. (bei starker Verd. fluorescierend), F. 193°. *Pikrat*, gelbe Rhomboeder aus A., F. 173°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-äthoxychinolin*, $C_{19}H_{19}ON$. Mit p-Phenetidinhydrochlorid. Nadeln aus absol. A. u. Bzn., F. 122—123°. *Pikrat*, gelbe Würfel aus A., F. 189°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-isobutyloxychinolin*, $C_{21}H_{23}ON$. Aus der 6-Oxyverb. mit i-C_4H_9J in sd. absol. alkoh. KOH (14 Stdn.). Platten aus absol. A., F. 102°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-isoamyloxychinolin*, $C_{22}H_{25}ON$. Mit i-$C_5H_{11}Br$. Nadeln aus verd. A., F. 91°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-allyloxychinolin*, $C_{20}H_{19}ON$. Mit C_3H_5Br. Nadeln aus absol. A. u. Bzn., F. 116°. — *2-Phenyl-4-äthyl-6-phenacyloxychinolin*, $C_{25}H_{21}O_2N$. Mit $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Platten aus A. u. Bzl., F. 136°. — Sämtliche Basen bilden gut krystallisierte Hydrochloride, Sulfate u. Nitrate, ferner krystallisierte, teilweise tieffarbige Doppelsalze mit $HgCl_2$, K_2CrO_4, K_4FeCy_6 u. J-KJ. — Andere Substitutionsprodd. des Anilins, ferner β-Naphthylamin u. 7-Aminonaphthol-(2) gaben höchstens Spuren von Chinolinbasen. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 177—92. März. Prag, Dtsch. Hyg. Inst.) Lindenbaum.

G. Rasuwajew, *Merichinoide Derivate des 9,10-Dihydrophenarsazins.* I. Mitt. Die von Wieland u. Rheinheimer (C. **1921**. III. 725) beobachtete Rotfärbung der Lsgg. von Dihydrophenarsazinderivv. in H_2SO_4, die durch Halochromie erklärt wurde, konnten Vff. ebenfalls beim Lösen des Dihydrophenarsazinoxyds in Chlorsäure feststellen. Ebenso trat bei der Schmelze mit Chlor- u. Trichloressigsäure Grünfärbung auf. Bei Einw. von Ameisensäure auf 10-Chlor-(Brom)-9,10-dihydrophenarsazin u. verschiedene andere Derivv. bildeten sich schwach gelbe Lsgg., die beim Erwärmen intensiv rote Färbung annahmen. Diese Erscheinung konnte nicht durch die von Wieland (l. c.) angenommene Dissoziation zu freiem Phenarsazin erklärt werden, da die Färbung auch bei verhältnismäßig niederer Temp. beobachtet wurde u. die Lsg. im Gegensatz zum freien Phenarsazin gegen W. unempfindlich, gegen Luft-O dagegen sehr empfindlich war. — Beim Lösen des Oxyds, des Methyläthers u. des Acetats des Phenarsazins in k. Ameisensäure entstand das entsprechende *Formiat* (I), das beim Erwärmen mit Ameisensäure die intensive Rotfärbung zeigte, die ebenfalls beim Erwärmen einer ameisensauren Lsg. des Sulfats, Chlorids u. Bromids auftrat. Das Jodid zeigte keine Färbung. Bei dieser Rk. wurde eine Zers. der Ameisensäure zu CO_2 u. H_2 beobachtet, wobei der H reduzierend auf das Formiat bzw. Chlorid des Dihydrophenarsazins einwirkte, so daß die gefärbte Verb. als Red.-Prod. anzusehen ist. Die gleiche

Färbung trat bei der Red. mit Zn oder $SnCl_2$ bzw. Pt als Katalysator auf. Da bei der Einw. von Pt auf Ameisensäure keine Zers. eintrat, ist die Färbung wahrscheinlich auf die Bldg. einer unbeständigen Komplexverb. zurückzuführen, die sich beim Erwärmen oder bei Einw. des Pt zersetzte. Die bei der Spaltung abgeschiedene CO_2-Menge entsprach der Bldg. eines Chinhydrons der Formel II, die aber nicht im Einklang mit einer ganzen Reihe von Eigg. der Lsg. der farbigen Verb. stand. Der deutlich zum Ausdruck kommende ungesätt. Charakter der Verb. sowie die beträchtliche Leitfähigkeit ihrer Lsgg. legten das Vorhandensein eines Radikals nahe. Bei Annahme der merichinoiden Struktur eines halbfreien Radikals III entsprachen die Eigg. der zu untersuchenden Substanz. Bei Einw. von Halogenen reagierten diese sofort unter Entfärbung der Lsg. mit dem Halbradikal; das Prod. der direkten Addition konnte dabei nicht isoliert werden. Es entstand stets in theoret. Ausbeute das entsprechende 10-Halogen-9,10-dihydrophenarsazin. Daß der H am As-Atom nur sehr labil gebunden war, wurde weiter durch die Rkk. mit O u. S bestätigt; die bei diesen Rkk. entstehende Ausgangsverb. konnte von neuem durch Ameisensäure beim Erwärmen der Lsg. zum intensiv rotgefärbten Halbradikal red. werden. Die Einw. von NO führte zu einer an der Luft äußerst unbeständigen Verb.



Versuche. *9,10-Dihydrophenarsazinformiat* (I). Aus 10-Methoxy-9,10-dihydrophenarsazin, seinem Oxyd oder Amid durch Lösen in Ameisensäure oder in Acetonlsg. aus dem Oxyd durch allmähliches Zufügen von Ameisensäure. Nadeln, die sich gegen 100° dunkel färben u. bei 150° wieder gelb werden. — Bei der Red. von 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin oder von I durch Lösen in Ameisensäure u. folgendem Erwärmen im N-Strom färbte sich die Lsg. rasch intensiv rot, die Red. war in wenigen Minuten beendet. Die gebildete CO_2 wurde im Kaliapp. bestimmt. — Bei der Addition von O in der red. Lsg. des 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazins wurde der absorbierte O bestimmt. 1 Mol. der Ausgangssubstanz absorbierte $^1/_2$ Atom O, genau die Menge, die zur Abspaltung des addierten H erforderlich war. Aus der entfärbten Lsg. wurde das 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin in intensiv gelben Nadeln vom F. 192—194° zurückgewonnen. Analog verlief die O-Addition in der red. Formiatlsg.; dabei wurde nebenher ein brauner Nd. erhalten, der hauptsächlich aus As bestand. — Bei Einw. von S auf eine red. Lsg. von Dihydrophenarsazinderivv. verschwand die Färbung der Lsg. nur beim Erwärmen unter Entweichen von H_2S. — Die Addition von J in einer red. Lsg. von 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin oder dessen Formiat führte zur Bldg. von *10-Jod-9,10-dihydrophenarsazin*, das sich in langen, intensiv roten Nadeln vom F. 222—224° abschied. Diese Titration war das geeignetste Verf. zu einer quantitativen Best. des Radikals in der Lsg. Die Addition von J in einer red. Chlorid-, Bromid- u. Sulfatlsg. ging beim Sulfat sehr leicht vor sich, beim Chlorid schwerer, während sie sich beim Bromid sehr schwierig gestaltete. — Bei der Titration mit Br in w. Lsg. schied sich aus der entfärbten Lsg. des Radikals das *10-Brom-9,10-dihydrophenarsazin* in langen gelben Nadeln vom F. 210° ab. Die Einw. von Cl auf eine red. Lsg. von Dihydrophenarsazin führte zum *10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin* vom F. 191—193°. — Die Addition von NO verlief in einem Gemisch von 50% A. u. 50% Ameisensäure schnell, wobei noch nach der Entfärbung eine bedeutende Menge NO absorbiert wurde. Es gelang jedoch nicht, das Rk.-Prod. zu isolieren, da die entfärbte Lsg. sich an der Luft unter Nd.-Bldg. sehr rasch zersetzte. — Zur weiteren Orientierung wurde die elektr. Leitfähigkeit einer Lsg. von 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin vor u. nach dem Auftreten der intensiv gefärbten Lsg. bestimmt (Tabelle vgl. Original). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 605—16. 6/3. Leningrad, Chem. Inst. d. Akad. d. Wiss.) Poetsch.

—, *Synthetisches Morphium.* Allgemeine Betrachtung über die Morphinsynthese von J. Mc Lang u. Vergleich der Eigg. des synthet. Prod., das von der Forschungsabt. der „A. G. für Herstellung chem. Produkte" in Kolin hergestellt worden ist, mit denen des Morphiums aus Opium. Die Unterss. (Farbrk. mit Fröhdeschem Reagens Löslichkeit in konz. H_2SO_4, Verh. gegen die Reagenzien nach Marquise u. Wasicky,

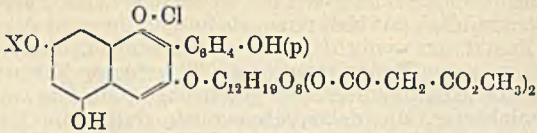
FF.) beweisen die Identität des synthet. mit dem natürlichen Prod. Chlorhydrat des synthet. Prod. entspricht dem D. A.-B. 6, ebenso das daraus hergestellte Codein u. Diacetylmorphin. — Die pharmakolog. u. physiolog. Unters. wird gegenwärtig ausgeführt. Die Herst. geschieht nur im Laboratorium. (Chemické Listy **23**. 79 bis 81. 25/2.) Mautner.

P. Karrer und **W. E. Bachmann**, *Über Pflanzenfarbstoffe.* XI. *Zur Kenntnis des Lycopins.* (X. vgl. C. **1929**. I. 541.) Nach Schlenk können sich Alkalimetalle an ungesätt. Verbb. anlagern. Vff. haben geprüft, ob auch die natürlichen Carotinoidfarbstoffe, welche zahlreiche konjugierte Doppelbindungen enthalten, zu dieser Rk. befähigt sind. Verss. mit Carotin, Xanthophyll, γ-Crocetin u. Bixinmethylester waren negativ. Dagegen reagiert *Lycopin* (I) leicht mit Alkalimetallen. Als Lösungsm. eignet sich Bzl.-Ä. Die Rk. beginnt erst nach längerem Schütteln, bisweilen erst nach 1 bis 2 Tagen, kann aber durch Erwärmen beschleunigt werden. Dabei treten charakterist. Farbänderungen auf: mit Na dunkel olivgrün, grünblau, blau, violettblau, dann braunschwarzer, schlammiger Nd. des Additionsprod.; mit Li rotbraun, blaugrün, blau, dann Nd., aber nicht vollständig; mit K braun, violettblau, violett, kein Nd. Obwohl I 13 Doppelbindungen enthält (VII. u. X. Mitt.), scheint es doch nur 2 Metallatome zu addieren, wie die Titrierung der violetten K-Lsg. mit HCl zeigte. Es ist nicht gelungen, irgend ein Umsetzungsprod. dieser Verbb. krystallisiert zu erhalten. Durch CH_3J wird I nicht regeneriert, woraus man nach den Unterss. von Schlenk folgern darf, daß die Metallatome nicht an benachbarten C-Atomen haften, sondern weiter auseinander liegen. Durch Einw. von W. auf die Metallverbb. entsteht ein sehr autoxydables, daher noch nicht rein erhaltenes Prod. Einw. von CO_2 liefert eine ebenfalls sehr autoxydable Säure $C_{44}H_{60}O_8$, deren Analysen zwar auf eine Tetracarbonsäure, deren Titrierung aber auf eine Dicarbonsäure stimmen, so daß die restlichen 4 O anders gebunden sein müssen. Diese Säure bildet einen Übergang von den Lipochrom-KW-stoffen (Carotin, Lycopin) zu den Lipochrom-Carbonsäuren (Crocetin, Bixin). — Der Ozonabbau von I ergab keine höheren Fettsäuren, sondern große Mengen von Acetaldehyd u. Essigsäure, außerdem Aceton. Durch die Bldg. des letzteren ist das eine Ende des Mol. in der Form $(CH_3)_2C=$ festgelegt. Nimmt man an, daß das Mol. aus 8 Isoprenresten aufgebaut ist, so können nicht alle Doppelbindungen konjugiert sein. Vff. stellen sich die Konst. etwa wie folgt vor: $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot [C(CH_3) : CH \cdot CH : CH]_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$. Die 4 CH_2-Gruppen können auch eine andere Lage haben. Daß CH_3 tragende C-Atome gesätt. vorliegen, ist unwahrscheinlich, weil sie dann Asymmetriezentren wären.

Versuche. Darst. der Metallverbb. von I nach der Vorschrift von Schlenk (vgl. Houben-Weyl, Methoden d. org. Ch., 2. Aufl., Bd. IV, 959ff.). Dauer mindestens 14 Tage. — In die vom überschüssigen Na getrennte Aufschlämmung der Na-Verb. CO_2 geleitet, nach völliger Aufhellung in W. gegossen, Bzl.-Ä.-Schicht mit verd. NH_4OH extrahiert, mit wss. Schicht vereinigt, mit HCl gefällt, in Ä. aufgenommen. Die *Säure* $C_{44}H_{60}O_8$ ist amorph, ll. in A., Ä., Bzl., fast unl. in PAe. — Lsg. der Li-Verb. unter Luftabschluß in ausgekochtes W. dekantiert, hellgelbe Bzl.-Ä.-Schicht getrocknet, im Vakuum verdampft, Prod. in PAe. aufgenommen, Filtrat im Vakuum verdampft. Orangegelb, amorph, vielleicht ein Gemisch von Dihydrolycopinen. — Lsg. der K-Verb. in N-at mit CH_3J umgesetzt. Sofort Umschlag nach orange u. Nd. von KJ. Filtrat lieferte, im Vakuum verdampft, ein orangefarbiges, amorphes, ll. Prod. — Die K-Verb. lieferte mit O teilweise I zurück. (Helv. chim. Acta **12**. 285—91. 15/3.) Lindenbaum.

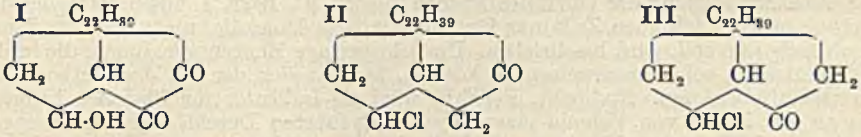
P. Karrer und **Rose Widmer**, *Über Pflanzenfarbstoffe.* XII. *Zur Konstitution des Monardaeins und Salvianins.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Die Zus. des *Monardaeins* (I) (II. u. VIII. Mitt.) war bisher noch nicht völlig erkannt, da dasselbe einen OCH_3-Geh. von ca. 6% besitzt, welcher dem Monardin fehlt. Bei den Verss. zur Klärung dieser Frage fanden Vff., daß I außer Monardin u. p-Oxyzimtsäure als 3. Komponente *Malonsäure* führt, welche bei der alkal. Verseifung von I zusammen mit p-Oxyzimtsäure, dagegen bei vorsichtiger saurer Verseifung allein abgespalten wird. — Ein Anthocyan, an dessen Aufbau Malonsäure teilnimmt, ist das von Willstätter u. Bolton (C. **1916**. II. 1153) aus einigen Salviaarten isolierte *Salvianin* (II), welches aus Salvinin, einem Pelargonidindiglykosid, u. ca. 25% Malonsäure bestehen soll. Vff. haben den Farbstoff dargestellt u. gefunden, daß er auch den p-Oxyzimtsäurerest u. ca. 6% OCH_3 enthält u. mit I ident. ist. Das von genannten Autoren beschriebene Salvininchlorid war nicht rein. — Was die Konst. von I (II) betrifft, so befindet sich der Diglykosidrest wahrscheinlich in Stellung 3 des Pelargonidinmol. (vgl. dazu

IV. Mitt.). Der p-Oxyzimtsäurerest muß das OH in 5 oder 7 verestern (VIII. Mitt.). Als Haftstellen der beiden Malonsäurereste bleiben nur OH-Gruppen des Zuckerrestes übrig, wie aus der Methylierung u. nachfolgenden Verseifung von I (VIII. Mitt.) hervorgeht. Nimmt man an, daß jeder Malonsäurerest mit einem CO_2H in den Zuckerrest eingreift u. das andere CO_2H methyliert ist, so ergibt sich für I (II) nebenst. vorläufige Formel (X = p-Oxycinnamoyl). X kann auch in 5 stehen.



Versuche. *Salvininchlorid.* Salvianinchlorid (II) mit 10%ig. NaOH 1 Stde. stehen gelassen, mit HCl angesäuert, ausgeäthert. Aus der äth. Lsg. ist p-Oxyzimtsäure (F. 206°) isolierbar. Die wss. Lsg. scheidet im Eisschrank den Farbstoff ab, rote Nädelchen aus wenig W. + konz. HCl (bis zu 5%ig. Lsg.), F. 184°, $[\alpha]_D$ = —236,2° in 0,1%ig. HCl, ident. mit Monardinchlorid, dessen früherer F. 180° (in der II. Mitt. ist 280° angegeben) auf 184° gebracht werden konnte. — Wird I mit 20%ig. HCl 3 Min. gekocht u. das Filtrat im Vakuum bei 45° eingeengt, so läßt sich Malonsäure isolieren. (Helv. chim. Acta **12**. 292—95. 15/3. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

St. Minovici und **M. Vanghelovici**, *Beiträge zur Oxydation des Cholesterins. Mechanismus der Oxydation mit Chromsäure.* Durch starke Oxydation des *Cholesterins* mit CrO_3 in Eg. erhielten Vff. eine Verb. $C_{27}H_{44}O_3$, welche wahrscheinlich MAUTHNER u. SUIDA (Monatsh. Chem. **17** [1896]. 584) schon in Händen gehabt haben. Sie nehmen folgenden Rk.-Verlauf an: Acetylierung des OH, Addition von 2 OH an die Doppelbindung, Oxydation der CH(OH)-Gruppen zu CO, Acetolyse bei der Aufarbeitung. Der Verb. würde also Formel I zukommen. — Durch energ. Oxydation des *Cholesterylchlorids* erhielten Vff. eine neutrale Verb. $C_{27}H_{45}OCl$ mit Ketoneigg., welche verschieden ist von den beiden bekannten stereoisomeren Verbb. II u. daher zweifellos Formel III besitzt.



Versuche. *Verb.* $C_{27}H_{44}O_3$ (I). Cholesterin mit gleicher Menge CrO_3 in Eg. 2 Stdn. auf 60°, 4 Stdn. auf 100° erhitzen, mit W. verd., ausäthern, event. nach Zusatz von NaCl, Prod. mit Ä. verreiben, bis es körnig wird. Nadeln aus Eg., F. 216—127°. SALKOWSKIsche Rk. hellgelb, grün fluorescierend. — *Verb.* $C_{27}H_{45}OCl$ (III). Darst. fast ebenso (ca. 8 Stdn.). Krystalle aus A., F. 137°. *p-Nitrophenylhydrazon*, Nädelchen aus Eg., F. 200°. (Bulet. Soc. Chim. Romania **10**. 91—96. Okt. 1928. Bukarest, Univ.) LINDENBAUM.

G. Ettisch, W. Ewig und **H. Sachsse**, *Über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Proteinen.* Natives Rinder*serum* wurde mit dem halben Vol. gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. versetzt, 24 Stdn. stehen lassen, zentrifugiert, $^2/_3$ des Fl.-Vol. abpipettiert u. ihr Eiweißgeh. refraktometr. bestimmt. Die abpipettierte Menge wurde durch Waschlsg. ($^1/_3$ gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. mit u. ohne Zusatz von *Eieralbumin, Pankreatin* oder *Serumalbumin*) ersetzt, zentrifugiert u. wieder $^2/_3$ des Fl.-Vol. abpipettiert usw., bis sich die Waschlsg. in bezug auf ihren Brechungsindex nicht mehr änderte. Es zeigt sich dabei, daß ein Teil des durch $^1/_3$-Sättigung des Serums mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällten Eiweißes beim Auswaschen mit $^1/_3$-gesätt. $(NH_4)_2SO_4$ wieder gel. wird. Die Erscheinung beruht nur teilweise auf einer Konz.-Erhöhung des $(NH_4)_2SO_4$ beim Fällungsprozeß, sondern hauptsächlich auf einem Einfluß der in Lsg. verbliebenen Eiweißstoffe auf die Ausfällung. Das Inlösunggehen beim Waschen mit $^1/_3$ gesätt. $(NH_4)_2SO_4$ kann durch Zusatz von Eiweißstoffen verhindert werden, wobei Serumalbumin besonders wirksam ist. Der Einfluß der gel. Eiweißstoffe nimmt mit ihrer Konz. zu. Der bei $^1/_3$-Sättigung des Serums mit $(NH_4)_2SO_4$ erhaltene Nd. ist nicht einheitlich; nur ein Teil geht in reiner $^1/_3$-gesätt. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. wieder in Lsg. Art u. Menge des Proteinnd. sind verschieden, je nachdem verd. oder unverd. Serum angewandt wird. Die durch Salzfällung u. durch Elektrodialyse gewonnenen Fraktionen

sind nicht ident. (Biochem. Ztschr. **203**. 147—58. Dez. 1928. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KRÜGER.

M. Soum und **F. Podbreznik**, *Über die Löslichkeit der Huminsäuren in Phenol.* Es wird gezeigt, daß die Huminsäuren, die man bisher nur als in Pyridin u. in Alkali l. kannte, auch in Phenol, unter Zusatz von wenig HCl gel. werden können. Dadurch werden sie den Ligninen genähert, was eine Bestätigung für die Theorie von FISCHER u. SCHRADER abgibt. Nicht nur die Huminsäuren sind in Phenol l., sondern auch gewisse, mehr kondensierte Huminkörper, die dabei, ebenso wie durch die Kalischmelze, depolymerisiert werden dürften. Man kann die Löslichkeit in Phenol auch zur Best. gewisser Huminkörper in fossilen Brennstoffen benutzen. (Bull. Inst. Pin **1929**. 61—64. 15/2.) BÖRNSTEIN.

Hakon Lund, Vejledning i organisk Syntese. Kobenhavn: Det private Ingeniorfonds Forlag (Polyteknisk Laereanstalt). 1929. (124 S.) 4.— no.

E. Biochemie.

H. Runge und **H. Schmidt**, *Membranstudien an menschlichem Amnion.* Mit *Methylenblau*-Tyrodelsg. gefüllte Säckchen des Amnions wurden in körperwarme Tyrodelsg. getaucht, derart, daß einmal das Epithel, das andere Mal das Bindegewebe mit der Außenfl. in Berührung stand. Im allgemeinen war mit u. ohne O_2-Zufuhr die Farbstoffdiffusion im 1. Falle größer, desgleichen auch bei *Patentblau* mit u. ohne Zusatz von KCN oder $HgCl_2$. Auch Verss. mit weiteren Farbstoffen (*Kongorot, Cyanol*) bei 37 u. 2° ergaben meist den gleichen deutlichen Unterschied in der Richtung der Diffusion. Vff. schließen, daß tatsächlich eine durch besondere Eigg. der Membran bedingte irreziproke, gerichtete Permeabilität vorliegt; es handelt sich dabei nicht um eine vitale zelluläre Funktion, sondern das Phänomen rührt von einer besonderen strukturellen Schichtung der Membran her. (Biochem. Ztschr. **203**. 394—99. Dez. 1928. Kiel, Univ.-Frauenklinik.) KRÜGER.

Karl Lark-Horovitz, *Eine Durchlässigkeitsprüfung mit radioaktiven Indikatoren.* Ein Vers. zur Prüfung der OSTERHOUTschen Theorie (C. **1928**. I. 1049), nach der das Protoplasma der lebenden Zelle nur für undissoziierte Moleküle, nicht aber für Ionen durchlässig sein soll, wird beschrieben. Um sehr geringe Mengen von Ionen, die in die Zelle eintreten, schon nachweisen zu können, bedient sich der Vf. der Methode der radioakt. Indicatoren. Radioakt. Pb(ThB) wird als Indicator für Pb-Ionen benutzt. Die an den Zellen von Valonia macrophysa ausgeführten Durchlässigkeitsmessungen ergeben, daß Pb-Ionen nicht in den Saft der lebenden Zelle eintreten, sogar wenn die Zellen während mehrerer Monate sich in einer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. befinden. Dagegen treten die Pb-Ionen in den Saft der toten Zelle ein. (Nature **123**. 277. 23/2.) G. SCHMIDT.

J. Hernandez Guerra y S. Ochoa de Albornoz, Elementos de Bioquimica. Madrid: Blass 1928. (255 S.) 8°. Ptas. 18.—.

E_1. Enzymchemie.

Obdulio Fernández, *Die katalytischen Eigenschaften der medizinischen Mineralwässer.* Vf. führt die Eig. zahlreicher Mineralwässer, H_2O_2 zu zerlegen, auf einen Geh. an Katalase zurück, der von Bakterien herrührt, die sich in dem W. ansiedeln. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **27**. 45—48. Jan. Madrid, Pharmazeut. Fak.) WILLST.

P. Rothschild, *Über spezifische Hemmungen der Lipase, insbesondere durch Fluorid.* Die Lipase wurde nach WILLSTÄTTER u. MEMMEN aus Schweinsleber dargestellt. Als Substrat dienten vorwiegend Buttersäureester. Die Geschwindigkeit der Spaltung wurde nach RONA u. LASNITZKI manometr. gemessen. Die Angaben von PEIRCE (vgl. C. **1914**. I. 43) über Fluoridwrkg. werden bestätigt. Hemmend wirkte ferner Arsenit (10^{-3} mol. hemmt 80%) u. Hg^{II}, Ag, Cu^{II}, Au. Ohne Wrkg. noch in $^1/_{100}$-n. waren: Blausäure, H_2S, Pyrophosphat, Weinsäure, ferner NO von 1 Atm. Druck. (Biochem. Ztschr. **206**. 186—93. 23/2. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) KREBS.

G. Pennetti, *Einwirkung einiger Arzneimittel auf die tributyrinspaltende Serumlipase.* Atropinsulfat u. Antipyrin waren unwirksam, Pilocarpinchlorhydrat schwach, Kaffeincitrat stark, Morphinchlorhydrat sehr stark, Apomorphin weniger, Dionin desgl., Heroin merklich, Na-Salicylat u. Aspirin wenig wirksam. (Riv. di Patologia sperimentale 2. 93—100. März-April 1927. Neapel. Sep.) GRIMME.

E_2. Pflanzenchemie.

Pierre Dangeard, *Begünstigende Wirkung von Jodkalium auf die Jodverflüchtigung.* Vf. konnte nachweisen, daß zahlreiche Algen aus jodhaltigem Meereswasser in Ggw. von Spuren KJ schon nach kurzer Zeit Jod frei machen. (Compt. rend. Acad. Sciences **187**. 1156—58. 10/12. 1928.) GRIMME.

A. Fourton, *Existiert die Antirrhinsäure in der Digitalis?* Die 1845 von MORIN (Journ. Pharmac. Chim. [3] **7**. 294) aus *Digitalis*blättern erhaltene *Antirrhinsäure* (acide antirrhinique) existiert nicht, sondern besteht aus einem Gemisch von Isovalerian-, n-Butter-, Propion-, Essig- u. Ameisensäure. (Bull. Sciences pharmacol. **35**. 689—91. Dez. 1928. Paris, Univ.) HARMS.

L. v. Noël, *Über Kaffeeöl.* Vf. untersuchte 6 Sorten von *Kaffeeöl.* *a* stammte aus Extraktionsrückständen der Kaffee-Hag-Ges.: zähfl., hellbräunlich-gelb mit Stich ins Rötliche. Unverseifbares: rötlichbräunliche, gelbe, butterartige, z. T. krystallin. M. Drehung 159° in Chlf. [α] des durch Trocknen bei 100° weitgehend Zers. sterinfreien Unverseiften 59,2°. α der Fettsäuren 3,97°, wahrscheinlich durch Reste des sehr schwer zu entfernenden Unverseifbaren bedingt. Ölprobe *b* wurde durch Lösen in der 15-fachen Menge PAe. (Kp. 25—40°) u. 3 wöchentliches Stehen im Eisschrank von Coffein u. harzartigen Prodd. (aus 470 g selbstextrahiertem Kaffeeöl 2,1 g) befreit, doch zeigten auch die daraus erhaltenen Fettsäuren geringe Drehung. Aus lufttrockenem Rohkaffee (10,96% W.) wurden durch PAe.-Extraktion 11,09%, durch Ä. 12,88%; durch CCl_4 13,42% u. durch Trichloräthylen 11,96% Rohfett erhalten. Bei der Extraktion des Unverseifbaren aus der Seifenlsg. wurden besondere Vorsichtsmaßregeln beobachtet (Zusatz kleiner Mengen A. zum Extraktions-Ä., 15-maliges Ausschütteln, Eiszusatz beim Ausschütteln mit gekühltem PAe.). Die derart isolierten Fettsäuren zeigten keine Drehung mehr. Trennung nach GRÜN (C. **1921**. IV. 1239). Annähernde Zus. des Kaffeeöls: 29 Teile Palmitinsäure, 3 Teile Daturinsäure, 14 Teile Carnaubasäure, 2 Teile Ölsäure, 50 Teile Linolsäure. Caprinsäure konnte nicht gefunden werden. Beim Brennen des Kaffees wurden die Fettsäuren wenig angegriffen. (Pharmaz. Zentralhalle **70**. 69—77. 31/1. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) HARMS.

Marc Bridel, *Über das Vorkommen von l-Asparagin in den Blüten von Ulex europaeus L.* (Journ. Pharmac. Chim. [8] **9**. 112—13. 1/2. — C. **1929**. I. 1360.) HARMS.

J. Dekker, *Die neueren chemischen Untersuchungen über die Anthocyane.* II. *Die Züricher Untersuchungen.* Fortsetzung der C. **1928**. I. 1883 begonnenen Zusammenfassung der Unterss. über *Anthocyane.* (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 789—92. 13/12. 1928. Haag.) HARMS.

L. Linsbauer, *Über Fluorescenzerscheinungen an Wurzeln.* Vorl. Mitt. Im feuchten Raume frei kultivierte Pflänzchen von Phaseolus vulgaris zeigten in Hg-Licht an der Wurzelspitze keine, an der anschließenden, noch wurzelhaarfreien Partie bläuliche, an wurzelhaarbesetzten Teilen violette Fluorescenz. In Substrat kultivierte Wurzeln haben mattblaue Eigenfluorescenz, während das die Wurzel umgebende Filtrierpapier hellviolett erstrahlte. Vf. bezeichnet diesen fluoreszierenden Streifen als „Wurzelspur". Letztere bleibt auch nach Entfernen der Wurzel vom Substrat erhalten. Das Hypokotyl nimmt bei weiterer Entw. eine mitisgrüne Färbung an, die Primärblätter fluoreszieren infolge Chlorophyllgeh. rötlich. Die Samenschale der weißen Varietäten fluoresciert bläulichweiß. Die Fluorescenz der Wurzelspur ist gegen Solventien wie Amyl- u. Methylalkohol, Olivenöl, PAe. u. Xylol beständig, HCl ist ohne Einw., NH_3 läßt in Gelb umschlagen. Neutralisation bringt die ursprüngliche Farbe zurück. Tempp. bis 220° sind ebenfalls ohne Einw. (Botan. Arch. **23**. 441—44. Sep.) GRIMME.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Tsung-Lê Loo, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Wachstum von Keimpflanzen einiger Kulturpflanzen.* (Vorl. Mitt.) Bericht über Verss. mit Keimpflanzen von Reis, Weizen u. gelben Lupinen. Als Kulturmedium diente KNOPsche Lsg., in der $Ca(NO_3)_2$ durch $NaNO_3$ oder NH_4-Salze anorgan. Säuren ersetzt war, stets eingestellt auf gleichen N-Gehalt. Zur Verhinderung von Ndd. infolge Veränderung von p_H wurde ein kleiner Zusatz von $CaCl_2$ u. Spuren Fe-Salz gemacht. Zur Best. von p_H diente die colorimetr. Methode von CLARK u. LUBS. Messungen jeden Tag. Generell stieg p_H bei den physiolog. alkal. bzw. neutralen N-Verbb. ($NaNO_3$ u. NH_4HCO_3), während sie bei den physiolog. sauren Verbb. (anorgan. NH_4-

Salze) stellenweise beträchtlich fiel. Mit Fallen von p_H geht das Wachstum zurück. NH_4-N war als Nährstoff dem N_2O_5-N unterlegen, doch ließ sich dies ausgleichen, wenn dafür gesorgt wurde, daß p_H nicht schädigend wirken konnte. Man erreicht dies durch Verwendung stark gepufferter Nährlsgg. oder durch Zusatz von Calciumionen. (Botanical Magazine, Tokyo **41**. 33—41. 1927. Sapporo. Sep.) Grimme.

Tsung-Lê Loo, *Über die Wechselwirkung zwischen Pflanzenwachstum und Reaktionsänderung der Nährlösung enthaltend Ammoniumsalze als Stickstoffquelle.* Ausdehnung früherer Verss. auf Mais, Buchweizen, Weizen, Erbse, Ackerbohne u. Reis bestätigte die früheren Befunde (vgl. vorst. Ref.). (Japan. Journ. Botany **3**. 163—203. 1927. Chiekiang [China]. Sep.) Grimme.

Tsung-Lê Loo, *Einfluß der Erneuerung der Nährlösung auf das Wachstum von Kulturpflanzen und ihre Beziehung zur Durchlüftung.* (Vgl. vorst. Reff.) Tägliche Erneuerung der Kulturlsg. verhindert die Verschiebung von p_H u. dadurch ungünstige Wachstumsbeeinflussungen. Infolgedessen machte sich auch die Unterlegenheit von NH_4-Salzen gegenüber Nitraten nicht so bemerkbar. Bei Anwendung von NH_4HCO_3 als N-Quelle wirkte die Erneuerung schädlich. Durchleiten von Luft war ohne Einfluß auf das Wachstum der Keimpflanzen, so daß die Wrkg. des Lsg.-Wechsels nicht auf den höheren O_2-Geh. der frischen Lsg. zurückzuführen ist. (Japan. Journ. Botany **4**. 71—98. 1928. Chiekiang [China]. Sep.) Grimme.

C. Pieri, *Untersuchungen über die Unabhängigkeit des Auftretens von fettlöslichem Vitamin in Pflanzen von der Wirkung des Lichtes und von Bakterientätigkeit.* Unter Lichtabschluß u. unter sterilen Bedingungen gekeimter Roggen bildet merkliche Menge Vitamin A neben reichlichen Mengen B u. C. (Atti della Soc. Toscana di Scienze naturali **38**. 15 Seiten. Juni 1927. Sep.) Grimme.

Silvestr Prát, *Die Resorption von Blei durch Pflanzen.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß Vicia Faba aus Lsgg. $PbCl_2$ aufnehmen kann. Zur quantitativen Best. eignet sich am besten die polarograph. Methode. Mehrere Tabellen im Original. (Preslia **6**. 72—78. 1928. Prag. Sep.) Grimme.

K. Bernhauer, *Über die Charakterisierung der Stämme von Aspergillus niger.* II. Mitt. *Die Bedeutung saurer Substrate für die Charakterisierung und Züchtung der Pilzstämme.* (Nach Verss. mit **H. Härdtl.**) (I. vgl. C. **1928**. II. 1341.) Es gelingt, durch Säurezusätze die Pilzstämme mit größerem Säurebildungsvermögen auszuwählen. Die Kulturverss. wurden mit NH_4NO_3 oder KNO_3 u. HCl oder H_3PO_4 angesetzt. Die Resistenz der einzelnen Stämme war recht verschieden. Durch systemat. Fortzüchtung können Stämme mit erhöhtem Säurebildungsvermögen gewonnen werden. (Biochem. Ztschr. **205**. 240—44. 24/1. Prag, Biochem. Abt. d. chem. Labor. d. dtsch. Univ.) Opp.

A. Heiduschka und **Ch. Reymann**, *Über Buttersäuregärung.* Aufgabe der Vff. war es, die *Buttersäuregärung* in systemat. Verss. bei Variation des Zuckergehalts im Gärgut u. der Gärtempp. mit jeweils nachfolgender Analyse der Gärprodd. zu untersuchen, u. die günstigsten Verhältnisse für die Buttersäureproduktion eines typ. Buttersäurebildners der Amylobaktergruppe zu bestimmen. Die optimale Traubenzuckerkonz. wurde zu 5%, die optimale Gärtemp. zu 37° bestimmt. Unter diesen Bedingungen wurden 56,3% der sog. theoret. Buttersäureausbeuten u. 60,5% der Gesamtsäure als Maximum erhalten. Techn. Einzelheiten s. Original. (Pharmaz. Zentralhalle **70**. 87—92. 7/2. Dresden, Sächs. Techn. Hochsch.) Harms.

Kotaro Shimo und **Taro Harada**, *Gärung des Sojabohnenmehls.* Da gegorenes *Sojabohnenmehl* für gewisse Pflanzen ein vorteilhafteres Düngemittel ist als ungegorenes, haben Vff. die Zus. des Mehls vor u. nach der Gärung untersucht. Das Mehl wurde mit W. bis zu ca. 30% an letzterem vermischt u. mehrere Tage im Brutschrank stehen gelassen. Dabei wird es allmählich sauer bis zu einem Maximum, dann wieder weniger sauer u. schließlich alkal. Die Gärung wird als beendet angesehen, wenn das Mehl neutral wird. Folgendes hat sich ergeben: Durch die Gärung werden Fette u. Kohlenhydrate zum großen Teil zerstört, während der %-Geh. an Gesamt-N, Proteinen, Rohfaser u. Asche zunimmt. Der Amid-N nimmt stark zu, der Monoamino-N stark u. der Humin- u. Diamino-N mehr oder weniger stark ab. Diese Befunde erklären, weshalb ungegorenes Mehl ein langsam, gegorenes Mehl ein schnell wirkendes Düngemittel ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 40 B—42 B. Febr. Oji bei Tokio.) Lindenbaum.

F. Lipmann, *Weitere Versuche über den Mechanismus der Fluoridhemmung und die Dissoziationskurve des Fluor-Methämoglobins.* Die Hemmung der *Hefegärung* durch NaF (vgl. C. **1928**. II. 1008) verschwindet, wenn die Hefe mit W. gewaschen wird. Die

hemmende Wrkg. des Fluorids ist bei $p_H = 6,2$ etwa doppelt so groß wie bei $p_H = 8$. — Die Dissoziation des *Fluor-Methämoglobins* (spektrophotometr. gemessen) folgt der Gleichung Methb. + F ⇌ MethbF. Die Dissoziationskonstante war bei $p_H = 6,9$ etwa 0,015 [Mole/Liter]. — Fluorid hemmt ferner einige Metallkatalysen: die Oxydation von Oxalsäure durch Permanganat, die H_2O_2-Zers. durch Fe^{III}, die Oxydation von Dioxymaleinsäure in Ggw. von Fe. (Biochem. Ztschr. **206**. 171—85. 23/2. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biolog.) KREBS.

Oswald Richter, Natrium, ein notwendiges Nährelement für eine marine mikroärophile Leuchtbakterie. Wien: Hölder-Pichler-Tempsky, A. G. Abt.: Akad. d. Wiss. in Komm. 1928. (S. 261—292) 4°. [Umschlagt.] Aus: Denkschriften d. Akad. d. Wiss. in Wien. Math.-naturw. Kl. Bd. 101. M. 5.20.

E_4. Tierchemie.

M. Kollmann, F. van Gaver und **J. Timon-David**, *Die Entwicklung der Leber und ihr Ölertrag bei Scyllium canicula L. und ihre Beziehungen zum Geschlechtszustand.* Es wird Lebergewicht zu Gesamtgewicht, Gewicht des Leberöls zum Lebergewicht einerseits, zum Gesamtgewicht des Fisches andererseits, in Beziehung gesetzt u. dabei werden gleichverlaufende Kurven erhalten. Diese zeigt bei weiblichen Fischen einen steilen Abfall mit zunehmender Entw. von Eiern, dem bei Übertritt der Eier in den Oviduct ein Anstieg folgt. Bei den Männchen sinkt die Kruve mit zunehmender Hodenentw. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 355—58. 8/2. Marseille, Lab. Marion.) SCHNITZER.

Walter C. Alvarez, Charles Sheard und **George M. Higgins**, *Die Natur des Pigments im Darm des Seewurms (Chaetopterus).* Der im Meer vorkommende, im allgemeinen weiß aussehende Wurm *Chaetopterus* enthält grünen Mageninhalt. Durch A.-Extraktion u. spektrophotometr. Messung wurde vollkommene Gleichheit mit entsprechenden Lsgg. von *Chlorophyll* festgestellt. Es scheint, daß niedere Pflanzen symbiot. mit dem Wurm zusammenleben u. sich daher in den Geweben finden. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine **25**. 302. 1928. Rochester, MAYO Foundation. Sep.) F. MÜ.

James Tutin Irving, *Über den Milchsäure- und Glykogengehalt der Nierenrinde.* Nierenschnitte bilden unter anaeroben Bedingungen ca. 40—50 mg Milchsäure pro Stde. Der Glykogengeh. u. der Zuckergeh. nehmen nur in einer Menge ab, die ca. 20 bis 40% der gebildeten Milchsäure entspricht. Die Muttersubstanz, aus der der größte Teil der Milchsäure entsteht, ist vorläufig unbekannt. (Biochemical Journ. **22**. 1508 bis 1512. 1928. Oxford, Biochem. Lab.) MEIER.

C. Colella und **M. Napoli**, *Über die chemische Zusammensetzung des Büffelfleisches (bos bubalus).* Italien. Büffelfleisch hat folgende Zus.: W. 75,96%, Trockenrückstand 24,04%, Asche 1,15%, Gesamtstickstoff 3,49% (= 21,85% Eiweiß), Fettsäuren 1,11%, Gesamtphosphor 0,186%. (Arch. Scienze biologiche **13**. 235—40. 1928. Sep.) TAUBMANN.

E_5. Tierphysiologie.

Manfred Oesterlin, *Über die Chemie der Hormone.* Eine Übersicht über die Chemie u. Biochemie verschiedener Hormone, speziell des Adrenalins, Thyroxins u. Insulins. (Metallbörse **19**. 565—67. 13/3.) W. WOLFF.

Hubert Machon, *Die Bedeutung der Hormone.* (Apoth.-Ztg. **44**. 276. 279—80. 23/2. Chemnitz.) HARMS.

R. Rigler, *Fortgesetzte Untersuchungen über das Herzhormon. Der wirksame Bestandteil des Haberlandtschen Froschherzhormons.* (Vgl. hierzu C. **1928**. II. 1345.) Der HABERLANDT-Effekt, d. h. die Verbesserung der Hubhöhe u. der Schlagfolge des isolierten Froschherzens durch Sinusringer, ist nicht durch ein Herzhormon bedingt, sondern durch 2 verschiedene Substanzen, von denen die eine die Hubhöhe, die andere die Schlagfolge beeinflußt. Der veraschte Sinusringer hat nach dem Wiederauflösen in physiol. NaCl-Lsg. dieselbe Wrkg. auf die Schlagfolge des Herzens wie die ursprüngliche Sinusringerlsg.; das wirksame Agens ist K. Die zweite Wirksubstanz des Sinusringer, die die Hubhöhe regelt, ist ein ätherlöslicher, von CLARK nachgewiesener Stoff. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **221**. 509—25. 20/2. Wien, Inst. f. allgem. u. experim. Pathol.) WADEHN.

L. Haberlandt, *Über ein Hormon der Herzbewegung.* XI. Mitt. *Weitere Froschherzversuche mit dem Herzhormonpräparat.* (X. Mitt. vgl. C. **1928**. II. 1345.) Die für das Herzhormon typ. pulsauslösenden, pulsbeschleunigenden u. pulsverstärkenden

Wrkgg. konnten noch in Verdünnungen bis 1 : 10 Millionen nachgewiesen werden. Durch eben wirksame Präparatdosen kann die Empfindlichkeit der Froschherzkammer gesteigert werden, so daß noch weitere Verdünnungen deutliche herzfördernde Wrkgg. gewinnen. Starke Konzz. des Herzhormons (1 : 100) geben mitunter eine hemmende Wrkg. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **221.** 576—90. 20/2. Innsbruck, Univ.) WADEHN.

Hamish Allan, Frank Dickens, Edward Charles Dodds und **Frederick Oliver Howitt**, *Eine Untersuchung über das Oestrushormon: Seine Präparation und seine Standardisierung in einer wasserlöslichen Form.* Nach zahlreichen Verss., durch Alkali- oder Säure-Aufschließung eine gute Ausbeute an Oestrushormon aus Placenta zu gewinnen, wird eine Methode ausgearbeitet, die durch Aufschließen der organ. Substanz mit $Ba(OH)_2$, Extraktion mit Butylalkohol, Ä. (genaue Angaben im Original) eine meist farblose wss. Lsg. oft von blauer Fluorescenz ergibt, die eine Oestrus hervorrufende Ratteneinheit auf 0,01 mg Trockensubstanz enthält. Das wirksame Prinzip ist l. in A. u. Ä., in A. unter Wirksamkeitsverlust, es ist dialysabel, durch BERKEFELD-Kerze filtrierbar, die Lsg. kann 15 Min. auf 120° autoklaviert werden ohne Aktivitätsverlust, ebenso wird durch Trikresolzusatz die Aktivität nicht beeinflußt. Frauen vertragen große Dosen ohne Nebenwrkgg. (Biochemical Journ. **22.** 1526—43. 1928. London, Middlesex Hosp. Courtauld Inst. of Biochem.) MEIER.

Giorgina Giacomini, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß einiger Drüsen mit innerer Sekretion auf die Zunahme der Körpergröße.* Bei jungen Meerschweinchen bewirkt die Zufütterung von Nebennierenmark- oder -rinde eine Zunahme des Wachstums gegenüber den Kontrollen. Schilddrüse hemmt das Wachstum u. führt zu Verringerung der Knochen- u. Muskelmasse. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale **2.** 135—40. 1927. Sep.) TAUBMANN.

Ercole Giacomini, *Erste Resultate der experimentellen Verfütterung von Schilddrüse an Hühner.* Durch Verfütterung von Schilddrüse wird zunächst eine intensive Mauserung hervorgerufen, die evtl. zu vorübergehender vollkommener Federlosigkeit führt. Die neue Befiederung hat bei vorher bunten Tieren eine weiße, bei schwarz gewesenen eine blaugraue Farbe. Bei Hähnen u. Kapaunen tritt ein weiblicher Habitus des Gefieders auf. (Rendiconto Sessioni R. Accad. Scienze Istituto Bologna **1925.** 23 Seiten Sep.) TAUBMANN.

Ercole Giacomini, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Schilddrüsenfütterung auf Entwicklung, Mauserung, Farbe und Aussehen des Gefieders bei Vögeln.* Die Intensität der Wrkg. der Schilddrüse ist proportional der Menge verfütterter Drüse. Um die volle Wrkg. zu erzielen, sind 2—5 g frischer Ochsenschilddrüse nötig. Die Wrkg. ist spezif. u. kann durch Fleischnahrung u. Fütterung anderer Drüsen nicht erzielt werden. (Rendiconto Sessioni R. Accad. Scienze Istituto Bologna **1925.** 26 Seiten Sep.) TAUBMANN.

E. Giacomini, *Über die Anwesenheit, Verteilung und den Ausscheidungsweg des Thyreoideainkrets beim experimentellen Hyperthyreoidismus, sowie entsprechende Beobachtungen über das Adrenalin und andere Hormone. (Vergleichende chemische und biologische Untersuchungen an Vögeln, Säugetieren, Kaulquappen und Axolotln.)* Bei schilddrüsenüberfütterten Tieren läßt sich die Ggw. von Thyroxin, bzw. einer gleichartig wirkenden Substanz in fast allen Organen mit Hilfe des Kaulquappenversuchs nachweisen. Besonders reich daran sind Leber u. Galle, die deshalb als Ausscheidungsorgan angenommen werden. Auch der Harn enthält die wirksame Substanz. Ebenso kann nach Nebennierenfütterung das Adrenalin in Harn u. Galle mit Hilfe der chem. ($FeCl_3$ usw.) u. biolog. Methoden (Froschpupille) nachgewiesen werden. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale **2.** 955—1001. 1927. Sep.) TAUBMANN.

Ercole Giacomini und **Alula Taibell**, *Die Wirkungen der Schilddrüse auf Mauserung und Legefähigkeit des Huhnes.* Durch kleinere Dosen Schilddrüse wird die Zahl der abgelegten Eier vergrößert, die Pause zwischen den Legeperioden verkleinert. Große Dosen bringen die Legetätigkeit zum Stillstand. (Rendiconto Sessioni R. Accad. Scienze Istituto Bologna **1927.** 10 Seiten Sep.) TAUBMANN.

E. Giacomini, *Beeinflussung der Axolotlmetamorphose durch jodierte Milz und Leber vom Lamm und durch Organe von Hühnern, die mit diesen Substanzen behandelt wurden. Beitrag zur Funktion des Jods im Organismus.* Durch Jodieren von Milz- u. Lebergewebe werden Jodeiweißverbb. erhalten, die eine dem Thyroxin gleichartige Wrkg. auf die Axolotlmetamorphose haben. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale **3.** 92—97. 1928. Sep.) TAUBM.

E. Giacomini, *Wirkungen der Verfütterung jodierter Substanzen im Vergleich mit Schilddrüsenfütterung auf das Gefieder des Huhnes.* Mit jodiertem Eigelb lassen

sich die gleichen Federveränderungen erzielen wie mit Schilddrüse. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale 3. 326—31. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Eiichi Sakurai, *Experimentelle Beiträge zur Sekretion der Galle.* II. Mitt. *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Fiebers auf die Gallensekretion.* (I. vgl. C. **1927**. I. 2438.) Bei Hunden mit permanenter Choledochusfistel bewirkte künstliche Erhöhung der Körpertemp. durch Impfung von Vaccinen oder Injektion von körperfremdem Eiweiß oder durch Erhöhung der Außentemp. eine Verminderung der Gallensekretion u. der durch die Galle abgeschiedenen NaCl-Menge. Das spezif. Gewicht u. die Bilirubinkonz. waren erhöht. (Japan. Journ. med. Sciences. VIII. Internal Medicine **1**. 163—72. 1927. Sep.) WADEHN.

G. Pennetti, *Die Verhinderung photodynamischer Phänomene.* Es ist bekannt, daß Eosin u. Erythrosin Adrenalinlsgg. inaktivieren. Verschiedene Vorschläge zur Aufhebung dieser Wrkg. werden vom Vf. nachgeprüft. Dabei erwiesen sich Kaninchenserum u. -plasma, Gelatine u. Eiweiß, Glucose, Saccharose, Pepton, Glykokoll unwirksam, Pyrogallol, Hydrochinon u. Resorcin als wirksam zur Aufhebung der photodynam. Wrkg. des Eosins auf Adrenalin. (Arch. di Scienze biologiche **9**. 398—404. 1927. Neapel. Sep.) GRIMME.

D. den Hoed, S. E. de Jongh und **A. E. J. Peek**, *Über das Verhalten von Insulin gegenüber Röntgen-, Radium- und ultravioletten Strahlen.* (Vgl. C. **1928**. II. 1454.) Noch mehr als Radiumstrahlen führen ultraviolette Strahlen zur Insulinzerstörung (durch H_2O_2-Bldg. oder O_2 in den wss. Lsgg.). (Biochem. Ztschr. **205**. 144—53. 24/1. Amsterdam, pharmako-therap. Labor. d. Univ.) OPPENHEIMER.

A. Levi, *Calcium in Harn und Blut während der Eingabe von Citronensaft.* Nach Zuführung von Citronensaft steigt der Ca-Geh. des Harnes erheblich, der Blutkalkspiegel sinkt etwas. Dies wird auf Mobilisierung von Kalkdepots im Organismus bezogen u. so eine günstige Wrkg. des Citronensaftes auf arteriosklerot. Erscheinungen angenommen. (Boll. Soc. Biologia sperimentale **3**. 67—70. 1928. Sep.) TAUBMANN.

G. Popoviciu, *Wirkung von Kochsalzbädern auf Blutkalk und Blutphosphor.* Die Bäder von Sovata führen zu einer Vermehrung von Ca u. P im Serum, wobei das Verhältnis Ca : P sinkt. Die Wrkg. ähnelt dem Effekt der Ultraviolettbestrahlung bei Rachitis, worauf auch die Heilwrkgg. der Badekuren wohl zurückzuführen sind. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 377—79. 8/2. Cluj, Inst. de pharmacol.) SCHNITZER.

Francesco Bellelli, *Wirkungen des Novocains auf das Blut.* Durch Novocain, 0,03—0,04 g/kg intravenös, kann allgemeine Anästhesie erzielt werden. Bei höheren Dosen tritt der Tod durch Atemlähmung ein. Durch Gefäßerweiterung u. Stase in der Peripherie kommt es zu scheinbarer Zunahme der roten Blutkörperchen. Das Blutbild zeigt eine Zunahme der polynucleären Formen u. der alten Lymphocyten sowie der Eosinophilen. (Folia Medica **1928**. 14 Seiten Sep.) TAUBMANN.

G. Viale und **J. M. Soncini**, *Das Schicksal des Acetylcholin im Blute.* Eine Esterase, die Acetylcholin in der von GALEHR u. PLATTNER (C. **1928**. I. 1056) angegebenen Weise verseift, ist im Blute nicht vorhanden. Es ist nicht bewiesen, daß der Vagusstoff mit Acetylcholin ident. ist (C. **1929**. I. 770). (PFLÜGERS Arch. Physiol. **221**. 594—98. 20/2. Rosario, Argentinien, Med. Fakult.) WADEHN.

L. Krasnjanski, *Die Tagesschwankungen des Blutzuckergehaltes beim Menschen.* (Biochem. Ztschr. **205**. 180—85. 24/1. Rostow, Don, biochem. Inst. d. Nordkaukas. Staatsuniv.) OPPENHEIMER.

Otto Jul Nielsen, *Über Schwankungen des Blutzuckerwertes in kurzen Perioden und die Blutzuckerkurve nach gleichmäßiger Zufuhr von Traubenzucker.* Die Blutzuckerkurve wird beim hungernden N. u. Diabetiker in Intervallen von wenigen Min. bestimmt. Es ergeben sich keine wesentlichen Schwankungen, die Werte liegen beim N. auf einer horizontalen, beim Diabetiker auf einer absteigenden, beim Insulin behandelten Diabetiker auf einer aufsteigenden Geraden. Bei gleicher Kost wurde bei Zufuhr derselben Menge Glucose an verschiedenen Tagen nur selten vollkommen gleicher Verlauf der Blutzuckerkurve beobachtet. (Biochemical Journ. **22**. 1490—98. 1928. Kopenhagen, Med. Klinik A.) MEIER.

M. Chikano, *Über den Einfluß von Aminosäuren und ihren Abkömmlingen auf die Adrenalinhyperglykämie.* Verss. mit *Tyrosin, Tryptophan, Dioxyphenylalanin, Leucin, Histidin, Phenylbrenztraubensäure, Oxymethoxyphenylbrenztraubensäure, Brenzcatechin* zeigen einen Einfluß auf den Blutzucker, sei es, daß die Verb. selbst Hyperglykämie erzeugen, sei es, daß sie die Adrenalinhyperglykämie fördern. *Phenylalanin, Glutaminsäure, Glykokoll, Phenylmilchsäure, Protocatechusäure, Anthranilsäure* besitzen keine

Blutzuckerwrkg. (Biochem. Ztschr. **205**. 154—65. 24/1. Osaka, med.-chem. Inst. d. med. Akad.) OPPENHEIMER.

Mariano Messini, *Die hämolytische Wirkung des Ferrosulfats in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.* Eine dem Blut isoton. Lsg. von Ferrosulfat wirkt unter besonderen Kautelen (Stickstoffatmosphäre) bei 22° u. darüber hämolysierend. Diese Tatsache ist evtl. bei der Giftwrkg. des Ferrosulfats im Tierkörper in Betracht zu ziehen. (Arch. Internat. Pharmacodynamie et Thérapie **34**. 278—89. 1928. Sep.) TAUBM.

Frank Campbell Smith, *Das Ultraviolettabsorptionsspektrum der Harnsäure und des Serumultrafiltrats.* (Vgl. C. **1929**. I. 1928.) Harnsäure zeigt im Ultraviolett zwei Absorptionsmaxima, bei 3029 u. 3024 Å bei Lsg. in W. oder neutralem Phosphatpuffer, nur eine bei 3029 Å bei Lsg. in Carbonat. Im Serumultrafiltrat findet sich beim n. Serum eine ähnliche Absorption wie in Harnsäurelsgg., ein pathol. *Serum* zeigte in dem gleichen Bereich eine allgemeine Absorption. (Biochemical Journ. **22**. 1499—1503. 1928. London, Hospital Med. Coll. Physiol. Dep.) MEIER.

L. Farmer Loeb, *Untersuchungen über die chemische Natur der Allergene.* Meerschweinchen können gegen einen wss. Extrakt aus Gänsefedern spezif. sensibilisiert werden. Die Extrakte enthielten durchschnittlich 0,4 mg N pro ccm, davon ca. die Hälfte kolloiddispers, ferner mit der Methode von HAGEDORN-JENSEN nachweisbare reduzierende Substanzen, Sulfosalicylsäurerk., Ninhydrinrk., Rk. von MOLISCH positiv Mit der aus dem Gänsefederextrakt durch konz. A. erhaltenen Fällung gelingt ebenfalls eine spezif. Sensibilisierung. Die A.-Fällungen enthielten nur kolloiddispersen N, reduzierende Substanzen in Spuren; Sulfosalicylsäurerk. positiv, Ninhydrinrk. negativ, Rk. von MOLISCH fraglich. Eine Sensibilisierung gegen das Filtrat der A.-Fällung tritt nicht ein; in den Filtraten fand sich nur molekulardisperser N u. eine deutliche Menge reduzierender Substanzen; Ninhydrinrk. u. Rk. von MOLISCH positiv. Es gelingt ferner, Meerschweinchen gegen wss. Extrakte aus Pollen von Pinus silvestris u. gegen die A.-Fällung aus diesen Extrakten zu sensibilisieren. Die Extrakte enthielten kolloid- u. molekulardispers gel. N u. reduzierende Substanzen etwa im gleichen Verhältnis wie die Gänsefederextrakte, die A.-Fällungen nur kolloiddispersen N, keine reduzierende Substanzen. (Biochem. Ztschr. **203**. 226—36. Dez. 1928. Berlin, Charité.) KRÜGER.

Giuseppe Russo, *Stoffwechsel der Hexonbasen und die Entstehung des Purinkerns bei der Entwicklung des Hühnereies.* Vf. untersuchte in verschiedenen Stadien während der embryonalen Entw. des Huhnes den Geh. an verschiedenen N-haltigen Fraktionen. Er fand eine deutliche Abnahme des Arginins u. Histidins. Nur ein Bruchteil hiervon dient der Bldg. von Guanidin u. Kreatin, das übrige faßt Vf. als Muttersubstanz des Pyrimidins u. Purins auf, die beide während der Embryonalentw. eine deutliche Zunahme erfahren. (Arch. Scienze biologiche **10**. 128—37. 1927. Sep.) TAUBMANN.

Otto Meyerhof und **Walter Schulz**, *Über die Atmung des marklosen Nerven.* Der Sauerstoffverbrauch u. die Milchsäurebldg. der marklosen Nerven von Maja u. Oktopus wurde manometr. nach WARBURG gemessen. Die Ruheatmung der Majanerven war etwa 10-mal so groß wie die Ruheatmung des Froschischiadicus unter gleichen Bedingungen (vgl. C. **1927**. II. 2206). Durch elektr. Reizung des Nerven wird ein Extrasauerstoffverbrauch hervorgerufen, der die Reizzeit beträchtlich überdauert. (Biochem. Ztschr. **206**. 158—70. 23/2. Berlin-Dahlem, Zool. Stat. Neapel u. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biolog.) KREBS.

Hans Adolf Krebs, *Über die Wirkung von Kohlenoxyd und Blausäure auf Hämatinkatalysen.* (Vgl. C. **1929**. I. 1951.) Es wird gezeigt, daß charakterist. Eigg. des Atmungsferments auch Eigg. von Häminverbb. sind. Unter verschiedenen Bedingungen wird zunächst die Hämatinkatalyse der Cysteinoxydation zu Cystin untersucht. In verschiedenen Medien wird pro Milligramm Cystein gleichviel Sauerstoff, etwa 36,3 cmm aufgenommen, doch unterscheidet sich der zeitliche Verlauf in Boratpuffer von p_H = 10,3 u. in Phosphatpuffer von p_H = 6,8 dadurch, daß im ersteren Falle die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme mit der Zeit ansteigt, in Phosphatpuffer bis zur Hälfte des Umsatzes konstant bleibt u. dann langsam absinkt. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist sowohl in Phosphat wie Borat vom Sauerstoffdruck abhängig, der Cysteinkonz. ist sie proportional. — Häminderivv. sind in ungleichem Maße befähigt, molekularen Sauerstoff auf Cystein zu übertragen. So ist z. B. Hämoglobin oxydationskatalyt. fast unwirksam. Für die Geschwindigkeit der Katalyse ist dabei ausschlaggebend die Anwesenheit von Ferrocystein u. es ist wichtig, bei definierter Ferrocysteinkonz. zu arbeiten. Wie schon WARBURG u. NEGELEIN fanden, erhält man bei Zusatz von

Spuren Ferrosulfat zu Pyridin-Hämatin nicht eine Addition der katalyt. Wrkgg. von Ferrosulfat u. Pyridin-Hämatin, sondern einen weit höheren Wert. Der Katalysator reagiert offenbar sehr viel schneller mit dem Eisen des Ferrocysteins als mit der SH-Gruppe des Cysteins, etwa nach dem Schema:

$$(Fe^{+++})_{Hämatin} + (Fe^{++})_{Cystein} = (Fe^{++})_{Hämatin} + (Fe^{+++})_{Cystein}.$$

Das ist der Fall bei Pyridin-Hämatin u. Nicotin-Hämatin, nicht aber bei Hämatin, wo man lediglich eine Additionswrkg. findet. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist bei den Derivv. bis zur Hälfte des Umsatzes konstant u. sinkt dann allmählich ab. Der Einfluß des Sauerstoffdrucks ist größer als beim Hämatin, dagegen besteht im Gegensatz zur Wrkg. des Hämatins in weiten Grenzen Unabhängigkeit von der Cysteinkonz. An die Stelle der Cysteinkonz. tritt offenbar die Ferrocysteinkonz. Unter gleichen Bedingungen ist Pyridin-Hämatin 11-mal, Nicotin-Hämatin 28-mal wirksamer als Hämatin. —Durch Kohlenoxyd wird die Katalyse reversibel gehemmt. Bei Hämatin entsprechend dem Verhältnis CO/O_2, bei der Pyridin-Hämatinkatalyse unabhängig davon. Durch Belichtung wird die Katalyse wieder erzeugt. Im Dunkeln verbindet sich Kohlenoxyd mit dem zweiwertigen Fe des Hämochromogens u. verhindert so die Rk. mit Sauerstoff. Im Licht findet Dissoziation in Kohlenoxyd u. freies Hämochromogen statt. Kohlenoxyd-Nicotin-Hämochromogen u. Kohlenoxyd-Pyridin-Hämochromogen sind etwa ebenso lichtempfindlich wie die Kohlenoxydverb. des Atmungsferments. — Blausäure hemmt ebenfalls die Katalyse (durch dieselbe Konz. wie die Atmung lebender Zellen) reversibel; doch ist der Mechanismus der Hemmung von der Kohlenoxydhemmung insofern verschieden, als sie mit höherwertigem Fe, wahrscheinlich dreiwertigem Eisen des Pyridin-Hämatins, reagiert. Auch hierin besteht Analogie zu dem Verh. des Atmungsferments. — Verss., Hämatinkatalysen durch Schwefelwasserstoff in ähnlicher Weise zu hemmen, wie die Atmung lebender Zellen, gelangen nicht. Von den unters. Hämatinverbb. verhält sich gegen Blausäure u. Kohlenoxyd dem Atmungsferment am ähnlichsten das Pyridin-Hämatin. (Biochem. Ztschr. **204**. 322—42. 14/1. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie.) NOETHLING.

Hans Adolf Krebs, *Über die Wirkung der Schwermetalle auf die Autoxydation der Alkalisulfide und des Schwefelwasserstoffs.* Werden wss. Lsgg. von H_2S nach Möglichkeit vor Verunreinigung geschützt, so sind sie nicht meßbar autoxydabel. Spuren von Schwermetallsalzen steigern jedoch die Autoxydation von Alkalisulfid u. Schwefelwasserstoff enorm. Eine wahre Autoxydation scheint daher ebensowenig vorzuliegen, wie bei der Autoxydation der SH-Gruppe des Cysteins. (Biochem. Ztschr. **204**. 343 bis 346. 14/1. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biologie.) NOETHLING.

Maurizio Pincherle, *Orientierende Versuche und erste Resultate über die Ernährung von Amphibienlarven mit verschiedenen Milcharten.* Die Verss. ergaben, daß Frauen- u. Eselsmilch zur Ernährung von Krötenlarven geeignet sind, Kuh- u. Ziegenmilch dagegen nicht. (Atti d. R. Accad. dei Fisiocritici **1925**. 4 Seiten. Siena. Sep.) GRIMME.

M. Pincherle, *Ernährung von Amphibienlarven mit einigen Milchbestandteilen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über Verss. mit Milchzucker, Milchfett u. Casein an Krötenlarven. Erstere hatten keinen Einfluß auf die Entw. u. Metamorphose der Larven, während sich diese in Ggw. von Casein n. entwickelten. (Atti d. R. Accad. dei Fisiocritici **2**. 247—49. 1927. Siena. Sep.) GRIMME.

Riohei Takata, *Ernährungsstudien über „Miso"-Präparate.* IV. *Zusatz der Hydrolyseprodukte menschlicher Haare zum Zwecke der Verbesserung der ernährenden Eigenschaften von Miso.* (III. vgl. C. **1929**. I. 553.) Der auf Cystinmangel beruhende geringe Nährwert des Miso läßt sich durch Zusatz von Hydrolysat aus Menschenhaar verbessern. Dieses muß nach dem Reifeprozeß zugesetzt werden, da sonst während der Reifung eine bakteriolyt. Inaktivierung des Cystins erfolgt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 233. B. Japanese Gov. Inst. for Nutrition.) GUGGENH.

Riohei Takata, *Ernährungsstudien über „Miso"-Präparate.* V. *Die wachstumsfördernden B-Vitamine in verschiedenen Varietäten der Handelspräparate von Miso.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Verss. an Ratten mit verschiedenen Sorten Miso ergaben einen in folgender Reihe abnehmenden Geh. an wachstumsförderndem Vitamin B: Shiromiso, Sendaimiso, Inaka-miso, Ölkuchen-miso. Der Vitamingeh. nimmt mit der Dauer der Reifeperiode ab. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**. 234. B. Japanese Gov. Inst. for Nutrition.) GUGGENHEIM.

John E. Rutzler jr., *Vitamine und lebenswichtige Elemente. Vorschlag zu einer möglichen chemischen Basis der Vitaminaktivität.* Vf. nennt die Vitamine A bis E Ernährungsfaktoren 1 bis 5 u. erblickt als Träger für Faktor 1 Fe, für 2 Mn, für 3 Zn,

für 4 Ca u. P u. für 5 J. Durch die organ. Bestandteile, welche diese anorgan. Grundstoffe begleiten, werden letztere dem lebenden Organismus zugänglich gemacht. Über die zur Stütze dieser Auffassung herbeigezogenen Tatsachen u. Überlegungen vgl. das Original. (Oil Fat Ind. **5**. 295—301. Okt. 1928.) GUGGENHEIM.

Jaroslav Křiženecký, *Die Vitamine und das Licht. I. Die Beziehungen zwischen Rachitis, ultravioletten Strahlen und dem Russel-Effekt (sogenannte Photoaktivität) bei verschiedenen Substanzen insbesondere Lipoiden.* Vf. untersucht zahlreiche künstliche, tier. u. pflanzliche Fette u. andere Substanzen in bezug auf ihre ursprüngliche Photoaktivität, sowie die Möglichkeit sie mit Hilfe ultravioletter Strahlen zu aktivieren. — Die bei allen Substanzen angewandte Methode zur Best. der Photoaktivität wird ausführlich beschrieben. Bei vielen Stoffen konnte keine Aktivität nachgewiesen werden, weder vor noch nach der Bestrahlung. Die tier. u. pflanzlichen Fette zeigen ausnahmslos den RUSSEL-Effekt nach der Bestrahlung, zahlreiche sind jedoch auch in natürlichem Zustande photoakt. Vf. hebt hervor, daß die Photoaktivität keinesfalls ein Merkmal der tier. u. pflanzlichen Fette sein kann, denn sie wurde bei einer Reihe anders gearteter Substanzen festgestellt (Terpentin, Teer, Äther, Petroleum u. a. m.). Der RUSSEL-Effekt scheint vielmehr an eine bestimmte chem. Struktur gebunden zu sein. — Weiterhin wurde die Dauer der Photoaktivität untersucht u. festgestellt. daß bei allen angewandten Substanzen die Intensität mit der Zeit nicht abnimmt, u. daß sie unabhängig ist von der Substanzmenge. (Ein abweichendes Verh. zeigt nur Petroleum). Wirksam ist ausschließlich die Oberfläche, die zur Photoplatte gerichtet ist. — Die minimale Bestrahlungsdauer, welche den RUSSEL-Effekt hervorruft bzw. ihn verstärkt, hat für jeden Stoff einen anderen Wert. Es zeigt sich allgemein, daß die zur Auslösung der ersten Rk. erforderliche Bestrahlungszeit sowie die Intensität dieser Rk. in direkter Beziehung zur Bestrahlungsdauer stehen, bei der die optimale Aktivität erreicht wird. In bezug auf die minimal notwendige Einwirkungszeit auf die Photoplatte zeigten die oben verwandten Stoffe dasselbe Verh. wie bei der Aktivierung. — Es wird festgestellt, daß eine Substanz aktiviert werden kann sowohl durch ultraviolette als auch durch sichtbare Strahlen, welche durch einfaches Glas hindurchgegangen sind. Einfaches Glas sowie Flintglas sind für photoakt. Strahlen undurchlässig; diese durchdringen nur Luft; daraus wird gefolgert, daß die Photoaktivität in Aussendung leicht flüchtiger akt. Teilchen besteht. — Durch fraktionierte Dest. einer akt. Substanz in eine inakt. kann die Aktivität in die letztere übertragen werden. — Beim Erhitzen auf sehr hohe Tempp. werden die Stoffe disaktiviert, was durch Annahme leicht flüchtiger akt. materieller Teilchen erklärt wird. — Weitere Experimente zeigten, daß die akt. Prodd. in dest. W. durchweg l. sind, in Alkohol dagegen vollkommen unl. — Die Photoaktivität kann außer durch Bestrahlung auch durch einfache Oxydation mittels H_2O_2, Chromsäure oder $KMnO_4$ in der Wärme hervorgerufen werden. Vf. schließt daraus, daß die Aktivierung auf einem Oxydationsprozeß beruht, u. daß die akt. Teilchen Oxydationsprodd. sind. (Sborník Československé Akad. Zemědělské **3**. 587—682. 1928. Brünn, Abt. f. Züchtungsbiol. am Mähr. zootechn. Landesforsch. Inst.) GURIAN.

Ivo Menniti, *Abbau des Eiweißmoleküls gemessen am p_H.* Bei pept. Verdauung tritt eine Verschiebung des p_H nach der alkal. Seite, bei hämo- u. cytolyt. Prozessen nach der sauren Seite ein. (Arch. di Biologia appl. alla Patologia, alla Clinica en all' Igiene **5**. 31—32. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Pierre Thomas, Maria Malevanaia und **Roza Imas**, *Wirkung schwacher Phlorrhizindosen auf die Stickstoffausscheidung.* Außer der Zuckerausscheidung findet man eine Vermehrung des Gesamt-N nach Phlorrhizingabe, die 16—38% betragen kann. Sie betrifft hauptsächlich den Harnstoff-N u. zwar abhängig von der Phlorrhizindosis, indem nach 5 mg 18%, nach 10 mg 41% ausgeschieden werden. Auch Kreatinin wird vermehrt ausgeschieden. Bei der Phlorrhizinvergiftung steht nicht die Glucosurie, sondern die Eiweißzerstörung, besonders wohl der Abbau des Arginins, im Vordergrund. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 375—77. 8/2. Cluj, Inst. de chim. biol.) SCHNI.

C. Ciaccio und **G. Trimarchi**, *Weitere Untersuchungen über den Fettstoffwechsel unter krankhaften Bedingungen. II. Bedingungen, unter denen kolloidales Silber die Phosphorverfettung verhindert.* Durch Vorbehandlung mit kolloidalem Ag kann bei Mäusen die degenerative Verfettung durch Phosphor verhindert werden. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale **3**. 106—08. 1928. Sep.) TAUBMANN.

W. Raab, *Pituitrin-Fettstoffwechselwirkung und vegetatives Nervensystem.* Bei Hunden nimmt nach *Pituitrin*injektion die PAe.-Fraktion im Blut ab. Abnahme des

Neutralfetts im Blut ist die Ursache. *Ergotamin* oder *Atropin* beeinflussen allein den Blutfettgeh. nicht, dagegen hebt Ergotamin den Einfluß von Pituitrin auf oder schwächt ihn ab. Das Pituitrin wirkt auf den Fettstoffwechsel auf dem Wege über das Zentrum im Tuber cinereum, durch das Halsmark, den Sympathicus u. schließlich an der Leber. (Ztschr. ges. exp. Medizin **62**. 366—72. 1928. Wien, I. Med. Klinik.) F. MÜLLER.

B. Sjollema, *Über die Bedeutung der Elektrolytkonstellation für den Organismus. Die Biochemie der Gebärparese von Kühen.* Bei der „Gebärparese", dem Milchfieber, des Rindviehs ist der Mineralstoffwechsel stark gestört. Der Geh. an Ca u. anorgan. P im Blutserum ist erniedrigt. Injektion von $CaCl_2$ hebt die Krankheitssymptome auf. Es scheint ein Versagen der Epithelkörperchen vorzuliegen. Die besten Milchkühe verlieren oft mehr als $^1/_4$ ihres Kalks während der ersten Hälfte der Lactation. Wenn also sonst noch Ansprüche an den Stoffwechsel gestellt werden, so mag Kalkdefizit bis zu bedrohlicher Stärke eintreten. Die Insufflation ins Euter, die therapeut. angewandt wird, hebt den Ca-Geh. des Blutserums deutlich, auch der P-Geh. steigt. (Biochem. Ztschr. **200**. 300—08. 30/9. 1928. Utrecht, Lab. f. med. Vet. Chem.) F. MÜ.

Otto Meyerhof, *Über die Verbreitung der Argininphosphorsäure in der Muskulatur der Wirbellosen.* Die von MEYERHOF u. LOHMANN (C. **1928**. II. 1102) im Crustaceenmuskel nachgewiesene Argininphosphorsäure findet sich im Muskel von Echinodermen, Mollusken u. Würmern, Pecten Jacobaeus, Pecten opercularis, Holothuria tubulosa; bei Echinodermen u. Würmern findet sie sich auch in einzelnen glatten Muskeln. Die Argininphosphorsäure wird bei der Tätigkeit des Muskels gespalten. Amphioxus enthält nur Kreatinphosphorsäure. Keine Argininphosphorsäure enthalten die Muskeln des Cephalopodenmantels, des Schneckenfußes, die glatten Adduktoren der Ringmuskulatur der Holothurien. Pyrophosphat ist im Muskel von Pecten in gleicher Menge wie im Wirbeltiermuskel. (Arch. di Scienze biologiche **12**. 536—48. 1928. Neapel, Zoolog. Station. Sep.) MEIER.

S. Visco und **S. Castagna**, *Quantitative Veränderungen des Glutathions in isolierten Organen.* I. In der isolierten Leber nimmt der Glutathiongeh. während der ersten 12 Stdn. ab, um dann eine erhebliche Zunahme über den Anfangswert hinaus zu erfahren. Nach diesem Punkt, der in 24 Stdn. erreicht ist, endgültige Abnahme. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale **3**. 282—83. 1928. Sep.) TAUBMANN.

L. Grimbert und **P. Fleury**, *Über die chemische Zusammensetzung von „Histaminmagensaft".* (Vgl. C. **1929**. I. 1836.) Nach Histamindarreichung findet sich ein eiweißreicher Magensaft mit einem durchschnittlichen N-Geh. von 14,4%. Die Zus. des Magensaftes ähnelt sehr den von ROSEMANN bei Hunden u. CARLSON beim Menschen gefundenen Werten, unterscheidet sich aber durch den erhöhten Aschengeh. mit relativ geringem Cl-Geh. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 312—14. 8/2. Paris, Fac. de pharm.) SCHNITZER.

Gabriele Sacerdote, *Über den Wert der Methode von Rabl für das Studium des Verkalkungsprozesses.* Nachprüfung der Methode RABL (C. **1923**. III. 1103) an Knochenpräparaten ergab, daß sich Calciumoxalat auch in neutralem Medium aus NH_4-Oxalat bilden kann, wenn genügend $CaCO_3$ oder $Ca_3(PO_4)_2$ vorhanden ist. Wenn man also einen Knochen nach RABL in eine Lsg. NH_4-Oxalat einlegt, so besteht die Möglichkeit, daß sich Krystalle von Ca-Oxalat bilden nicht nur mit dem CaO der Knochen, sondern auch mit gel. CaO aus anderen Gewebeteilen. (Arch. per le Scienze mediche **51**. 6 Seiten. 1927. Padua. Sep.) GRIMME.

V. Dogiel und **M. Issakowa-Keo**, *Physiologische Studien an Infusorien.* Unters. über die Beeinflussung der Tusche- oder Nahrungsaufnahme durch Anwesenheit von *Mg-* oder *Ba-Salzen* oder *$FeSO_4$*. (Biolog. Zentralbl. **47**. 577—86. 1927. Sep. Leningrad, zootom. Labor.) OPPENHEIMER.

P.-L. Violle und **A. Giberton**, *Die Bedeutung der Krystalloide bei den anagotoxischen Fähigkeiten der Mineralwässer.* (Vgl. VIOLLE, C. **1929**. I. 772.) Die anagotox. Kräfte des W. von „VITTEL" gegenüber Cu hängen offenbar vom Kation Ca ab. Der Mechanismus der anagotox. Wrkg. ist aber damit noch nicht geklärt. Es ist wahrscheinlich, daß auch dem p_H eine sehr große Bedeutung zukommt. (Compt. rend. Soc. Biologie **99**. 1938—40. 4/1. Paris, hydrobiol. Inst. Prof. DESGREZ.) OPPENHEIMER.

Martin Jacoby, *Über die parenterale Resorption von Kolloiden.* I. (Vgl. FALK, Biochem. Ztschr. **59** [1914]. 316.) Die Einführung von KCN in die Jackbohnen-*Urease*-methodik macht die verstärkende Wrkg. des *Serums* entbehrlich. Allerdings verstärkt auch bei an sich guten Vers.-Bedingungen Serum noch mit Sicherheit. Aber die hervorragenden bei Verss. ohne KCN beobachteten Wrkgg. werden bei KCN-Zusatz nicht

erzielt. Vf. erhält im Serum der Versuchstiere so große Ausschläge, daß sie leicht mit den Wrkgg. bestimmter Ureasepräparate mit entsprechendem Serumzusatz verglichen u. Angaben über die Größe der im Serum nachweisbaren Ureasewrkg. gemacht werden können. So konnte das Abklingen des Enzymgeh. im Blut nach intravenöser Injektion der Urease, das allmähliche Ansteigen nach intraperitonealer Injektion verfolgt u. der Einfluß des Milieus auf die Resorption untersucht werden. Sogar die geringen vom subkutanen Gewebe aus in das Blut gelangenden Enzymmengen ließen sich feststellen. (Biochem. Ztschr. **203**. 278—79. Dez. 1928. Berlin, Krankenhaus Moabit.) KRÜ.

Angelo Rabbeno, *Pharmakologische Wirkung der Seifen.* Zusammenfassende Übersicht über das genannte Thema. Von neuen Ergebnissen ist bemerkenswert, daß Vf. nicht die Fettseifen als Träger der pharmakolog. Wrkg. ansieht, sondern die freien Fettsäuren. Die Esterbindung wird nach seiner Anschauung im Organismus sofort gespalten. (Biochimica e Terapia sperimentale **15**. 34 Seiten. 1928. Sep.) TAUBM.

Erich Schneider und **Ernst Widmann**, *Untersuchungen über den Kohlehydratumsatz und den Abbau des Traubenzuckermoleküls.* I. Mitt. Vff. beschäftigen sich mit der Rolle des *Dioxyacetons* u. *Methylglyoxals* als Zwischenprodd. beim physiolog. Kohlehydratabbau u. suchen insbesondere eine Erklärung für die verschiedenartige Wirksamkeit der beiden Stoffe. Sie gelangen bei ihren, an Kaninchen ausgeführten Unterss. zu folgenden Ergebnissen: 1. Nach intravenöser Injektion von *Traubenzucker* steigt der Blutzuckerspiegel nur auf ca. das Doppelte der n. Höhe, obgleich eine Steigerung auf den 12-fachen Wert zu erwarten gewesen wäre. Allerdings bleibt dieser verdoppelte Wert längere Zeit erhalten. Der Milchsäurespiegel bleibt dabei konstant. Vff. schließen daraus, daß die eingeführte Glucose sofort dem Kreislauf entzogen wird u. nur allmählich wieder in das Blut abgegeben wird. — 2. Durch Injektion von *Dioxyaceton* wird weder der Blutzucker noch der Milchsäurespiegel verändert. Vff. nehmen daher an, daß das Dioxyaceton sofort zu Kohlensäure u. W. abgebaut wird. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß der Respirationsquotient nach intraperitonealer Injektion erheblich ansteigt. — *Milchsäure* wird zunächst in ihre Alkalisalze verwandelt u. dann zu Glykogen aufgebaut, das in der Leber gespeichert wird. Dieser Rk.-Gang dokumentiert sich in einer anfänglichen Abnahme der Alkalireserve u. einem allmählichen Wiederanstieg derselben, ohne daß der Blutzuckerspiegel beeinflußt wird. Wiederholt man aber die Injektion von kleinen Dosen Milchsäure in kurzen Abständen, mehrere Male, so steigt allmählich der Blutzucker erheblich an. Dies wird von den Vff. darauf zurückgeführt, daß das Fassungsvermögen der Leber für Glykogen infolge der ständigen Milchsäurezufuhr überschritten wird u. dieses Organ daher den Überschuß des Kohlehydrats als Glucose mobilisiert u. ausschwemmt. — 4. Die intravenöse Injektion einer kleinen Dosis *Methylglyoxal* bewirkt keine Veränderung des Blutzuckers u. des Milchsäurespiegels. Dagegen zeigt sich auch hier bei wiederholter Gabe kleiner Dosen Methylglyoxal allmählich ein erhebliches Ansteigen der Blutzuckerwerte, aber auch ein Ansteigen der Milchsäure u. ein Abfallen der Alkalireserve. Vff. schließen daraus, daß das Methylglyoxal über Milchsäure in Glykogen umgewandelt wird. — Die Vergiftungserscheinungen, die nach Injektion großer Dosen Methylglyoxal auftreten, führen Vff. auf die Energie der sehr schnell ablaufenden Rk. $CH_3 \cdot CO \cdot CHO + H_2O = CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ zurück, u. sie zeigen an Verss. an gekreuzten Kaninchen, daß der Exitus nicht die Folge einer zentral wirkenden Schädigung, sondern die Folge des während der chem. Umsetzung eintretenden Gefäßkollapses ist. (Klin. Wchsch. **8**. 536—41. 19/3. Freiburg, Univ.) OHLE.

Mario d'Alise, *Über die Muskelfunktion nach Lähmung mittels Durchschneidung der motorischen Nerven.* XVII. Mitteilung. *Wirkung des Guanidins auf die wasserstoffentziehenden Vorgänge.* Mit Hilfe der Red. von Metadinitrobenzol zu Metanitrophenylhydroxylamin wird gezeigt, daß der Froschmuskel nach Durchschneidung des motor. Nerven unter der Einw. von Guanidin eine erhebliche Steigerung der Gewebsatmung zeigt. Nach den beigegebenen Tabellen ist diese Steigerung geringer am isolierten Muskel, der der Guanidinwrkg. ausgesetzt wird, als wenn vorher das gesamte Tier mit einer subcutanen Guanidininjektion behandelt war. (Riv. Patologia sperimentale **3**. 28—35. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Kyoji Kase, *Zur physiologischen Wirkung der Salicylsäurederivate.* I. *Salicylsäuremethylester, Salicylsäureamid und p-Oxybenzoesäuremethylester* sind giftiger als die *Salicylsäure* bzw. deren Salz; sie sind ausgesprochene Nierengifte, verursachen Krämpfe, u. werden als Schwefel- oder Glykuronsäurepaarlinge ausgeschieden. Salicylsäurederivv., deren Carboxylgruppe nicht frei ist, haben eine phenolartige Wrkg. erhalten.

(Vergleichsverss. mit *Phenol.*) (Biochem. Ztschr. **205**. 21—26. 24/1. Tokio, Labor. d. med. Klin. d. Kais. Univ.) OPPENHEIMER.

Kyoji Kase und **Kakjiro Seki**, *Zur physiologischen Wirkung der Salicylsäurederivate.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Quantitatives Studium der ausgeschiedenen Paarlinge nach Zufuhr der in vorst. Ref. genannten Verbb. Salicylsäure u. die p-Oxybenzoesäure vermehren die gepaarten Säuren im Harn nicht oder kaum, während die Ester u. das Amid genau wie Phenol die Paarlinge vermehren. (Biochem. Ztschr. **205**. 27—30. 24/1. Tokio, Labor. d. med. Klin. d. Kais. Univ.) OPPENHEIMER.

John Brooks und **Maurice Jowett**, *Die vermutete Wirkung von Tumorextrakten auf die Glykolyse.* Extrakte u. NaCl-Lsg. aus Rattencarcinom, Rattensarkom, menschlichem Carcinom haben keine Steigerung der Glykolyse bei Nierenschnitten u. Gewebebrei aus Niere zur Folge. (Biochemical Journ. **22**. 1413—16. 1928. Liverpool, Dep. of physiol. Chem. Univ.) MEIER.

Artur Strauß, *Zur Kupferbehandlung der äußeren Tuberkulose.* Nachprüfungen bestätigen die guten Erfolge der vom Vf. angeregten Cu-Behandlung der äußeren Tuberkulose mit *Kupferdermasan* (Herst. Dr. RUDOLF REISS, Berlin), im wesentlichen ein salicylsaurer Kupferseifenester. Am besten bewährt sich eine mit Lichtstrahlung kombinierte Behandlung. (Dtsch. med. Wchschr. **55**. 273—75. 15/2. Barmen.) FK.

Otto Walkhoff, Die Vitamine in ihrer Bedeutung für die Entwicklung, Struktur und Widerstandsfähigkeit der Zähne gegen Erkrankungen. Berlin: H. Meusser 1929. (III, 100 S.) gr. 8°. Lw. M. 13.50.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Curt Luckow, *Aluminiumtuben.* Aluminiumtuben, die im Innern mit einer zweckentsprechenden Schutzschicht versehen waren, zeigten nach zweimonatlicher Füllung mit Essig in der Stärke von 10,6% Säure u. 0,25% A. bzw. mit Senf mit einem Geh. von 3,4 g in 100 g noch keinerlei Geschmacksbeeinflussung der aufbewahrten Materialien. (Seifensieder-Ztg. **56**. Parfumeur **3**. 22—23. 28/2.) SCHWARZKOPF.

K. Boshart, *Der Einfluß von Kulturmaßnahmen auf den Gehalt der angebauten Arzneipflanzen an medizinisch wirksamen Stoffen.* Vortrag auf der II. Internationalen Tagung europäischer Arzneipflanzeninteressenten in Budapest, 1928, über Einfluß von Düngung, Jahres- u. Tageszeiten, Krankheiten, Sortenwahl, Klima, Größe der Einzelteile, Trocknung u. Lagerung auf den Gehalt der angebauten *Arzneipflanzen* an medizin. wirksamen Stoffen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **66**. 649—52. 661—64. 22. u. 29/12. 1928. Nach Pharm. Post. München.) HARMS.

H. Stanley Redgrove, *Einige Bemerkungen über Kamille.* Kurze botan. Bemerkungen über die Gattung Anthemis u. Matricaria. Die Zusammenfassung der in der Literatur angegebenen Bestandteile von A. nobis u. M. Chamomilla, Zus. der äther. Öle dieser Pflanzen. (Pharmac. Journ. **122**. 50—51. 19/1.) A. MÜLLER.

P. Casparis und **M. Baumann**, *Beiträge zur Pharmakochemie der Asa foetida.* Vf. untersuchten ausgesuchte Stücke von Asa foetida (nur mit geringer oberflächlicher Bräunung u. weißem Bruch) u. erhielten durch Ausschütteln der äth. Lsg. der Droge mit 3%ig. Natronlauge u. Ansäuern mit 25%ig. H_2SO_4 beim Ausäthern der sauren Lsg. Ferulasäure (1,3%). Das Resinol wurde mit 1%ig. Natronlauge dem äth. Harzauszug entzogen u. in einer H_2-Atmosphäre mit Essigsäure in Ggw. von Ä. in Freiheit gesetzt. Körnige, sehr helle M., die nicht zum Krystallisieren zu bringen war, ebensowenig die Acetyl-, Benzoylester, Reduktionsprod., Br-Anlagerungsprod. Bei Oxydation des Asaresinols entsteht Vanillin nur in Spuren, vermutlich aus der noch im Resinol eingeschlossenen Ferulasäure. Letztere ist in der Droge auch in Form eines sehr labilen, schon durch Na_2CO_3 in der Kälte, nicht aber durch NH_4-Carbonat verseifbaren Resinolesters enthalten, der aber nicht isoliert werden konnte. Die von Ferulasäure u. Resinol befreite äth. Lsg. lieferte beim Eindampfen eine braungelbe, durchdringend nach Asa riechende M. (Resen), die bei Hochvakuumdest. Umbelliferon lieferte. Acetylieren, NOCl-Addition, HBr-Anlagerung, Zn-Eg.-Red. eines mit PAc. von äth. Ölen gereinigten Resens ergab keine faßbaren Rk.-Prodd. Bei Verseifung entstand keine Ferulasäure. Stellt man eine äth. Lsg. des Resens mehrere Wochen in verschlossenem Gefäß hin, so scheiden sich Krystalle in bis zu 5 mm langen, zu Büscheln vereinigten Spießen aus (wenige % des Gesamtresens). Dieselben Krystalle wurden aus der äth. Lsg. des beim Fällen einer äth. Resenlsg. mit Lg. abgeschiedenen hellen Harzes

durch mehrstd. Stehen erhalten. Vff. nennen die Verb. *Asaresen A*, $C_{24}H_{32}O_4$, feine prismat. Nädelchen, aus 2 Teilen A. + allmählich 1 Teil W. F. 172°. Linksdrehend: $[\alpha]^{20} = 48^0$. L. in k. Ä., Methanol, A., Chlf., Aceton u. Essigäther; beim Erwärmen ll. in Bzl., Toluol, Amylalkohol, Äthylnitrit, CS_2 u. CCl_4. Unl. in Lg. u. W. In h. alkoh. KOH mit gelber Farbe l. Die Fl. zeigt blaugrüne Fluorescenz, die wie die Gelbfärbung beim Abkühlen verschwindet. Nicht acetylierbar. Nicht verseifbar. Nach Hydrierung (Ni-Katalysator; Anfangsdruck 104 at, 30 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. schütteln) wurde einmal eine als *Hydroasaresen B* bezeichnete Verb., $C_{20}H_{30}O_5$, F. 155°, aus A. + W. (wie oben) erhalten. Schöne prismat. Büschel. L. in Methanol, A., Ä., wl. in Bzl. u. Toluol, unl. in CCl_4. Gesätt. (gegen $KMnO_4$ u. Br-Eg.). Aldehyde inklusiv *Vanillin* konnten, im Gegensatz zu früheren Autoren, nicht gefunden werden. Vermutlich entsteht Vanillin erst in älterer Droge. Die Bezeichnung *Asaresinotannol* (POLAŠEK) müßte aus der Literatur entfernt werden, da es sich dabei um ein undefinierbares Gemisch der Resenbestandteile mit dem Resinol handelt. (Pharmac. Acta Helv. **3**. 148—50. 163—82. 24/11. u. 29/12. 1928. Basel, Univ.) HARMS.

Hermann Emde, *Einfaches Mittel zum Aufweichen von Gipsverbänden.* Gipsverbände lassen sich leicht u. schnell durch $BaCl_2$-Lsg. (20%) von 40—60° erweichen, mit der eine auf die Schnittstelle gelegte Mullbindenlage (4 cm) getränkt wird. Nach 10 Min. wird ein provisor. Längsschnitt gemacht, so tief, wie der Verband bereits erweicht ist, der wieder reichlich mit der Lsg. durchtränkt wird. In weiteren 10 Min. lassen sich n. Gipsverbände leicht aufschneiden. (Pharmac. Acta Helv. **3**. 146—48. 4/11. 1928. Basel, Univ.) HARMS.

Curt Schelenz, *Über die arzneiliche Verwendung der Salvia officinalis.* Empfehlung der *Salbei* (Salvia officinalis) bzw. des Salvalysatum-Bürger gegen Nachtschweiße. (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 806—07. 20/12. 1928. Trebschen.) HARMS.

S. Rabow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1928 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel. Bromstrontiuran* (Dr. R. u. Dr. O. WEIL, Frankfurt a. M.): Br-Kombination des Strontiuran zur Bekämpfung des Juckreizes bei Hautkrankheiten, gegen Migräne u. Epilepsie. — *Camphaquin* (Sanabo-Chinoin, Fabr. chem.-pharm. Prodd., Wien I): wss. klare Lsg. (2 u. 10%) des Japancamphers zur intramuskulären Injektion. — *Discregon* (Vereinigte Gummiwerke Pausa, Pausa i. V.): kleine, vielfach perforierte Gummihülle mit aufsaugender Einlage zum Aufsetzen auf die Glans bei Gonorrhoe. — *Dormiral* (Dr. ROBERT HEISLER, Chem. Fabr., Chrast bei Chrudim): angeblich reine Acid. diäthylbarbitur. (Pulver u. Tabletten). Zur Injektion 0,22 Dormiral pulv.-solub. mit 2 ccm Aq. redest. — *Galigen*: hier irrtümlich für *Galegin* (vgl. C. **1928**. I. 86). — *Gastronida* (Labor. Roumella): Kombination von MgO_2, MgO, Bismut. subsalicyl. u. Plv. Liquiritiae comp. Bei Magen- u. Darmleiden. — *Interrenin*, blutdrucksenkendes Hormon aus der Rinde der Nebenniere wurde von GOLDZIEHER u. GREENWALD (Amer. Journ. of dis. children 1928) mit Erfolg bei Hämatom der rechten (Orig. rectalen) Nebenniere angewandt. — *Koemis Koetjing*: stark diuret. „Nierentee" aus der Labiate Orthosiphon stramineus. — *Monochin* (Apoth. MERKEL, Leipzig): Mischung von Chinin 0,05, Codein 0,02, nebst Aspirin u. Pyramidon zur Anwendung bei Dysmenorrhoe, Amenorrhoe usw. — *Neo-Trivalin* (Dr. MEYER u. Co., G. m. b. H., Berlin N 24) enthält neben 0,01935 Morphin u. 0,0087 Coffein (beide als Valerianate) noch ein Atropinderiv. an Stelle des im alten Trivalin enthaltenen Cocain. — *Neurithrit* (Dr. RUDOLF REISZ, Rheumasan- u. Lenicet-Fabrik, Berlin NW. 87): Kombiniertes Antineuralgicum aus Acetylsalicylsäure, Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon usw. — *Sistonin* (Dr. ROBERT HEISZLER, Chrast b. Chrudim): blutstillendes gelblichweißes Pulver aus Blut. Peroral oder in gebrauchsfertigen Ampullen. — *Somnoferrin* (Dr. OEHLMANN Nachf., Magdeburg): Schlafmittel aus Fol. Aurantii, Meliss., Trifol., Flor. Lupuli, Herb. Veron., Valerian. aa. Tee oder Pillen. — *Soneryl* (Poulenc Frères, Paris; für Deutschland: TRAULSEN (Orig. PAULSEN), Hamburg 36: Butylmethylbarbitursäure in Ampullen u. Tabletten. — *Thyangol-Pastillen* (Dr. THILO u. Co., Chem. Fabr., Mainz) enthalten Anästhesin 0,02; Phenacetin 0,08; Thymol, Menthol, Eucalyptol 0,0001. Gegen Angina, Mund- u. Kehlkopfleiden. (Chem.-Ztg. **53**. Nr. 11. Fortschrittsber. 33—37. 6/2.) HARMS.

F. Zernik, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten im dritten Vierteljahr 1928. Carbozon* (C. **1928**. II. 469) kommt auch als *Carbozon-Nasen-* u. *Rachentabletten, Carbozon-Bronchetten, Carbozon-Vaginalspültabletten* in den Handel. Zus. nicht angegeben. — *Alumiform* (BRÜCKNER, LAMPE u. Co., A.-G., Berlin): neuer Name

für Al-Formiat. — *Proktoephedrin-Zapfchen* = Aphlogol-Zäpfchen. — *Idragin* (J. D. RIEDEL-DE HAEN-A.-G., Berlin-Britz): Acetylsalicylsäure + 10% Coffein. (Nach Süddtsch. Apoth.-Ztg. **68**. 703 ist *Idragin* Acetylsalicylsäure „Riedel". Die Mischung von 0,5 Idragin mit 0,05 Coffein wird hier *Indracafin* genannt. (Vgl. *Idracafin*, C. **1929**. I. 926 D. Ref.) (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **68**. 801—02. 808—09. 7/12. 1928.) HARMS.

F. Zernik, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten im vierten Vierteljahr 1928. Bory-Kompressen* (G. BOREMSKY, G. m. b. H., Düsseldorf) sind mit Diallyldisulfid u. Caseinnatrium präpariert. Zur Behandlung der Mastitis. Analog *Bory-Vaginaltampons*. — *Philoninsalbe* (vgl. nachst. Ref.): der Geh. an bestrahltem Ergosterin ist 0,25%. — *Uromed* (Dr. TELL u. Co., G. m. b. H., Berlin SW 29): Harndesinficienz aus je 0,075 g Camphersäure, Salol u. Hexamethylentetramin u. 0,01 g Anästhesin pro Dragee. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **69**. 129—32. 1/3.) HARMS.

P. S., *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Auroprotasin* (Tropon-werke DINKLAGE u. Co., Köln-Mülheim): fl. kolloides Au-Präparat (Au-Geh. 0,06%) in Ampullen. Gegen Lungen- u. Hauttuberkulose, Lepra. — *Dysphagin* (GOEDECKE u. Co. A. G., Berlin-Charlottenburg) enthält jetzt je Tablette: Tutocain u. Anästhesin ana 0,01 g; Menthol 0,005 g. — *Numal* „Roche" (F. HOFFMANN LA ROCHE u. Co. A. G., Basel): i-Propylallylbarbitursäure. F. 138°, ll. in A. u. Ä., weniger in W. Tabletten mit je 0,06 g Numal. Auch in gleicher Dosierung zur intravenösen Injektion. *Philonin* (Promonta G. m. b. H., Hamburg): Wund- u. Heilsalbe mit Geh. an bestrahltem Cholesterin (vgl. C. **1926**. I. 1235, wo Borsäure, Perubalsam, Ag_2SO_4, Trypaflavin u. Cu-jodorthochinolinsulfur. angegeben sind. Ref.). — *Umbrathor* (Chem. Fabr. von Heyden A. G., Radebeul b. Dresden): beständiges Thoriumdioxyd-Sol mit 25% ThO_2. Als Kontrastmittel bei röntgenolog. Unterss., besonders des Dickdarms. (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 812—13. 20/12. 1928.) HARMS.

P. S., *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Jodomenin* (JOHANN A. WÜLFING, Chem. Fabr. Berlin SW. 48): im Dünndarm aufspaltbares J-Bi-Eiweißpräparat. Bei sekundärer u. tertiärer Lues, Arteriosclerose usw. — *Perfibrin* (HEYL u. Co., Chem.-pharm. Fabr. A.-G., Berlin SW. 87) wird neuerdings aus Blut u. künstlich erzeugten entzündlichen Exsudaten von Säugetieren gewonnen (vgl. C. **1927**. I. 2106). (Pharmaz. Zentralhalle **70**. 78. 31/1.) HARMS.

—, *Neue Heilmittel. Vigantol für Tiere* (I. G. Pharma, Leverkusen u. E. MERCK, Darmstadt): ölige, grüngefärbte Lsg. von Vigantol. Die Konz. entspricht den Knochenwachstumsverhältnissen der Tiere. Bei rachit. Erkrankungen der Tiere, Lecksucht der Rinder, Wollfressen der Schafe, Knochenbrüchen, Osteomalacie usw. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **68**. 703—04. 23. Okt. 1928.) HARMS.

—, *Neue Heilmittel. Lyssiasalbe* (Wiesbadener Werke, Chem.-pharm. Prodd., Wiesbaden): Grundlage ein mit Liq. Alum. subacet. gesätt. Fett, ferner ZnO, Amyl. ana 150; Vaselin. flav. 350, Naftalan 160, Bals. peruv. 60, Chinosol 5; Ichthyol 10, Extr. Hamam. fl. 30, Ol. Cacao 30, Bismut. oxyjodogall. 10; Adeps Lan. ad 1000 g. — *Neodorm „Knoll"*: α-Isopropyl-α-brombutyramid. F. 50—51°. Bei Schlaflosigkeit, leichteren Erregungszuständen u. Unruhen. — *Siazucker* (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Leverkusen) = d-Sorbit. Kohlenhydratersatz für Diabetiker. — *Somnervin* (Dr. OEHLMANN Nachf., Magdeburg): Teegemisch aus Fol. et Flor. Aurantii, Fol. Meliss., Trifol., Flor. Lupul., Herba Veron., Fruct. Cynosb., Rad. Valer. Pillen oder Tee. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **69**. 146—48. 8/3.) HARMS.

F. Kaiser, *Hautpflegemittel alter Zeit.* (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 793—94. 13/12. 1928. Dahlem.) HARMS.

Walter Peters, *Schwefelhaltige Kosmetika.* Referat über Anwendung u. Theorie der Wrkg. von ionisiertem S in der Kosmetik; der für Kopfwässer, Schwefelsalben, -seifen u. -bäder handelsübliche S in präzipitierter, kolloider oder Sulfoform bildet in Berührung mit der Haut Alkalisulfide u. entwickelt in W. H_2S. Vf. weist auf den Sulfur. präc. VIII. u. V. von L. ZAKARIAS in Prag hin, der diese Eigg. nicht zeigt u. gibt Gebrauchsanweisungen für die Verwendung dieser Prodd. für kosmet. Präparate. (Dtsch. Parfümerieztg. **15**. 78—80. 25/2.) ELLMER.

Otto Stickl, *Untersuchungen über die bakterizide und entwicklungshemmende Wirkung des Pyridiums gegen pathogene Mikroorganismen.* „Pyridium" stellt ein halb kolloidales Gemisch der salzsauren Salze von β- u. γ-Phenylazo-α.α-diaminopyridin dar. Nach Angaben der Herstellerfirma Chem. Fabrik C. F. BOEHRINGER u. Söhne, G. m. b. H., Mannheim-Waldhof besitzt es eine bemerkenswerte anregende

Wrkg. auf die Proliferation der Epithelzellen, eine kräftige, entwicklungshemmende u. bakterizide Wrkg. gegen Kokken, wird schnell mit dem Harn ausgeschieden u. besitzt die Fähigkeit, in Gewebe einzudringen. Verss. mit Staphylokokken, sporenfreiem Milzbrand, Typhusbazillen u. Pyocyaneus erwiesen die starke bakterizide Wirksamkeit. (Ztschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen 21. 33—37. Febr. Greifswald.) GRIMME.

Reinhold Grüter, Berlin-Charlottenburg, *Darstellung von neutralen oder schwach alkalischen, leicht löslichen Verbindungen des Dialkylaminodimethylphenylpyrazolons*, darin bestehend, daß man auf dieses aromat. Säuren u. ausgesprochene Basen oder beide miteinander verbunden als Salze, unter Ausschluß der sauer reagierenden Coffeinsalze in der Wärme oder in Lsg. einwirken läßt. — Man erwärmt z. B. 1 Mol. *Dimethylaminodimethylphenylpyrazolon* (I) u. 1 Mol. *Li-Salicylat* mit wenig W. vermischt, gelinde, — oder schm. unter innigem Verreiben 1 Mol. I, 1 Mol. *Salicylsäure* u. 1 Mol. oder überschüssiges *Hexamethylentetramin*, — bzw. bringt wie oben 1 Mol. I mit 1 Mol. *coffeinosalicylsaurem Na* u. 1 Mol. *2-phenylchinolin-4-carbonsaures Na* zusammen. Die Prodd. liefern leicht mit W. 70%ig., für *Injektionszwecke* geeignete Lsgg. Sie lassen sich auch in *Salbenform* anwenden. Infolge der hohen Löslichkeit der Prodd. in W. ist man in der Lage, die genügende Menge wirksamer Substanz in die Salbe zu bringen. (**D. R. P. 462 148** Kl. 12 p vom 1/10. 1924, ausg. 6/7. 1928.) SCHOTTL.

Chemische Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von Lecithinen und Sterinen* aus diese enthaltenden Fetten oder Fettauszügen, 1. dad. gek., daß man die erwähnten Ausgangsstoffe in dünnem Strahl in h., mit rohem CH_3OH denaturierten A. einlaufen läßt, das von Sterinen u. Phosphatiden befreite Fett entfernt, dieses gegebenenfalls nachträglich zwecks Anreicherung nochmals durch den h. A. laufen läßt, die alkoh. Lsg. abdampft u. die im Rückstand befindlichen Lecithine u. Sterine durch Behandeln mit Aceton trennt. — 2. dad. gek., daß man zur Gewinnung der Sterine die Acetonmutterlauge nach Entfernung des Lösungsm. auskrystallisieren läßt oder den Rückstand der Verseifung unterwirft. — Z. B. wird *Dotterabfallöl*, enthaltend 8,19% Lecithin u. 3,22% Gesamtcholesterin innerhalb 1 Stde. durch sd., mit rohem CH_3OH denaturierten A. hindurchgelassen. Letzterer enthält 2,5% rohen CH_3OH mit einem Geh. von ca. 30% Aceton. Die alkoh. Lsg. wird abdest. u. das zurückgebliebene zähfl. Öl (Lecithinöl) im Vakuum völlig ausgetrocknet. Es bildet dann ein rotbraunes u., je nach dem Lecithingehalt, zähfl. Öl oder eine salbenartige M. mit 40—50% Lecithin, 8—15% Rohcholesterin u. 40—50% fettem Öl, ll. in Ä., Bzl., Bzn., absol. A., Chlf., aus der alkoh. Lsg. fällt Aceton das Lecithin in sich schließlich zu einer halbfesten, wachsartigen M. verdichtenden Flocken aus. Zur Trennung der einzelnen Bestandteile wird dieses „Lecithinöl" im Dampfbad wieder verflüssigt u. in dünnem Strahl in eiskaltes Aceton eingetragen, mehrere Stdn. darin belassen, die Acetonmutterlauge abgegossen, das zurückgebliebene *Lecithin* dreimal mit k. Aceton durchgeknetet u. schließlich auf Tonplatten im Vakuum getrocknet, Prozentgeh. je nach Zus. des Rohöls zwischen 95 u. 99%. Die vereinigten Acetonlaugen hinterlassen nach dem Abdest. beim Abkühlen zu einem Brei von *Cholesterin* erstarrendes Öl. Die Krystalle können durch Anreiben mit k. Aceton für sich getrennt u. von dem übrigen Öl geschieden werden, oder man verarbeitet zweckmäßiger das ganze Öl auf Seife, vermischt diese mit Sand, Häcksel oder einem anderen Füllmittel u. extrahiert das Cholesterin mit Bzn. — Ein weiteres Beispiel betrifft die Gewinnung von *Cholesterin* aus lecithinfreiem *rohem Lebertran* mit 0,545% Gesamtcholesteringehalt. (**D. R. P. 463 531** Kl. 12 q vom 18/12. 1925, ausg. 30/7. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Rudolf Reiss, Berlin, *Darstellung eines Heilmittels gegen Rheumatismus u. dgl.*, darin bestehend, daß man Salicylsäure u. Glycerin mit kleinen Mineralsäuren oder deren sauren Salzen oder organ. Sulfonsäuren mehrere Stdn. auf Tempp. von 100—130° erhitzt, das Reaktionsprod. gegebenenfalls vom unverbrauchten Glycerin u. etwa hineingelangtem W. befreit u. sodann in Ricinusöl auflöst oder mit Seife unter Zusatz von Vaseline bzw. fl. KW-stoffen u. gegebenenfalls fetten Ölen vermischt. — Z. B. wird *Salicylsäure* mit 90%ig. *Glycerin* u. etwas konz. H_2SO_4 5 Stdn. im Ölbade auf 120° erhitzt. Das ölige hellgelbe Reaktionsgemisch enthaltend 70% umgewandelte u. 30% unveränderte Salicylsäure wird 2-mal mit w. W. durchgeschüttelt, von W. getrennt, bei 60° im Vakuum getrocknet u. w. mit wasserfreier, durch Vaseline weichgemachter *Seife* innig vermischt bzw. in *Ricinusöl* gel. Das Gemisch enthält gewisse Mengen der sehr leicht resorbierbaren u. nicht hautreizenden *Di-* u. *Trisalicylsäureglycerinester*.

Die ausgesprochene Tiefenwrkg. des Präparats kann noch durch Zusatz von *Teer* oder *Chrysarobin* beeinflußt werden. (**D. R. P. 463 659** Kl. 30 h vom 14/11. 1925, ausg. 1/8. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

Carleton Ellis, Montclair, N. J., *Verfahren zum Entfetten und Waschen der Kopfhaut und Haare* unter Verwendung einer fast wasserfreien Mischung von *Isopropylalkohol* u. 2—10% *tertiärem Butylalkohol*, wie sie z. B. durch Sulfierung u. Hydrolyse der *Olefine* von *gecracktem Petroleum* nach dem Rektifizieren u. Konzentrieren erhalten wird. Der W.-Gehalt der Mischung soll so niedrig sein (1—3%), daß die öl- u. fettlösende Kraft derselben nicht verringert wird. Das Mittel leistet gute Dienste bei der Bekämpfung der *Seborrhoe*. Man kann den Mischungen auch geringe Mengen *mineral.* oder *vegetabil. Öle*, Glycerin usw., sowie Medikamente, z. B. *β-Naphthol*, *Chinin*, *Resorcin* u. a. zusetzen. (**A. P. 1 700 035** vom 19/1. 1928, ausg. 22/1. 1929.) RADDE.

Carleton Ellis, Montclair, N. J., *Entfettungsmittel*. Eine nach dem A. P. 1 700 035 (vgl. vorst. Ref.) zusammengesetzte Mischung von *Isopropylalkohol* u. *tertiärem Butylalkohol* wird z. B. zum Extrahieren von *Ölsamen*, zum Entfetten u. Entölen von *Häuten*, *Fellen*, *Leder*, *Haaren*, *Textilien* usw., verwendet. Man kann den Mischungen geringe Mengen von geruchverbessernden Stoffen, wie *Campher*, *Bayöl*, *Benzoeharz*, *Menthol*, *Lavendel*, *Wintergrünöl* u. a., sowie event. medizin. Stoffe (*kolloidalen S*) u. Farbstoffe zusetzen. (**A. P. 1 700 036** vom 7/12. 1926, ausg. 22/1. 1929.) RADDE.

Giulio Conci, Note pratiche di tecnica farmaceutica. Rovereto: Ordine dei farmacisti di Trento 1928. (57 S.) 8°. L. 5.50.

P. Lebeau et G. Courtois, Traité de pharmacie chimique. 2. vol. Paris: Masson et Cie. 1929. (2224 S.) Br.: 260 fr.

Hugo Schulz, Vorlesungen über Wirkung und Anwendung der deutschen Arzneipflanzen. Für Ärzte und Studierende. 2. Aufl. Leipzig: G. Thieme 1929. (310 S.) 4°. M. 14.—: Lw. M. 16.—

G. Analyse. Laboratorium.

H. Bechhold und **K. Silbereisen**, *Herstellung weitporiger Ultrafilter*. (Vgl. BECHHOLD u. GUTLOHN, C. **1924**. II. 1115.) Vff. gelingt es, grobporige *Ultrafilter* mit einer in weiten Grenzen abstufbaren Porosität zu gewinnen, indem sie die auf den BECHHOLD-KÖNIGschen Ultrafiltergeräten erzeugte Schicht aus *Eg.-Kollodium* statt in W. in 82%ig. oder verdünnterer Essigsäure koagulieren. 82%ig. Essigsäure koaguliert gerade noch u. liefert sehr poröse Filter; mit zunehmendem W.-Geh. werden die Filter immer dichter. Durch Veränderung der Konz. des Eg.-Kollodium einerseits u. des W.-Geh. der Koagulationsessigsäure andererseits lassen sich Ultrafilter von beliebiger Porosität erzeugen. Verss., durch stufenweise Koagulation in Säuren mit verschiedenem W.-Geh. oder durch Vorkoagulation in reinem W. weitere Modifikationen der Porosität zu erzielen, waren erfolglos. Bei Koagulation in W. ließen sich grobporige, abstufbare Ultrafilter nicht durch Beimischung von Pulvern (CaO, ZnO etc.), die durch Essigsäure herausgel. werden, oder gasbildenden Stoffen (K_2CO_3 u. a.) oder wasserl. Stoffen (Zucker, Gelatine u. a.) zum Eg.-Kollodium erhalten. Verwendung von Mischungen von Eg.-Kollodium mit Ä., Tetralin u. a. u. Herauslösen des Ä., Tetralins etc. aus der koagulierten Membran gab zuweilen brauchbare, aber nicht reproduzierbare Ergebnisse. Auch der Zusatz von Celluloseestern, hauptsächlich Acetylcellulosen, die in W. mehr faserig koagulieren, hatte wenig Erfolg. Eine geringe Lockerung der Membran wurde durch Denitrierung erzielt. Quellungsmittel (z. B. NaOH) hatten keinen Erfolg. Durch Weichmachungsmittel konnte eine wesentliche Lockerung der Membran nicht erzielt werden. (Biochem. Ztschr. **199**. 1—7. 22/8. 1928. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschung.) KRÜGER.

R. Maeder-Löffler, *Welche Anforderungen muß der praktische Apotheker an ein Polarimeter stellen, und wie prüft man ein solches*. Kurze prakt. Winke über die beim Einkauf von *Polarimetern* zu beachtenden Gesichtspunkte. (Pharmaz. Ztg. **73**. 1621 bis 1622. 22/12. 1928.) HARMS.

W. Stauf, *Birefraktometrie plastischer Massen*. Vf. zeigt, daß die Birefraktometrie wertvolle Aufschlüsse über Eigg. plast. Massen gibt. — Es werden vergleichende Dehnungs/Belastungskurven von *Celluloid*, *Kunsthorn*, *Kunstharz*, sowie von Celluloid mit verschiedenen Gelatiniermitteln gezeigt. — Es wird die Änderung der akzidentellen (durch Dehnung hervorgerufenen) Doppelbrechung von Celluloid bei variierenden Campherkonzz. sowie bei Ersatz des Camphers durch andere Gelatinier-

mittel gegeben. — Die Doppelbrechungswerte werden mit der Bruchdehnung (als Maß der Plastizität) verglichen. Im allgemeinen ist die Plastizität um so höher, je geringer die Doppelbrechung. — Eine weitere Tabelle gibt den Einfluß von Temp.-Erniedrigung auf die Spannungsdoppelbrechung an. Es ergibt sich, daß bei tieferen Tempp. die Doppelbrechungswerte gleicher Dehnungsgrade weit höher sind als bei höheren Tempp. Damit konform geht eine Abnahme von Elastizität u. Plastizität mit der Temp. — Die Spannungs/Doppelbrechungskurve läuft bei den meisten Massen der Spannungs-Dehnungskurve parallel. Auch sind Doppelbrechung u. Dehnung bis zur Elastizitätskurve völlig reversibel. — Durch Betrachtung der stat. Doppelbrechung kann man Materialien wie Kunsthorn u. Kunstharz leicht während der Fabrikation auf Spannungen u. damit auf Fehler prüfen. (Kolloid-Ztschr. **46**. 345 bis 350. Dez. 1928. Troisdorf, Rhein.-Westfal. Sprengstoff A.-G.) COHN.

Heinrich Wiesenthal, *Analysenquarzlampe und chemisch hergestellte Kunststoffe.* Anwendung der Analysen-Quarzlampe-Hanau zur Unterscheidung von Schildpatt, Elfenbein, Perlmutter, Bernstein, Horn u. Knochen von Zellhorn u. Galalith; zur Prüfung von Klebstoffen, von Cellulosederivv., von Rohmaterialien der Lackindustrie, zur Unters. von Edelsteinen u. Perlen. (Kunststoffe **19**. 56—57. März. Leipzig.) KÖNIG.

J. J. Beaver, *Ein modifiziertes Colorimeter zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Genaue Beschreibung eines modifizierten Colorimeters zur colorimetr. Best. der p_H mit den üblichen Normalindicatoren. Die Genauigkeit des App. u. der Methode wurde durch elektrometr. Kontrollverss. für eine Reihe von Pufferlsgg. zu 0,014 bis 0,023 bestimmt. Bei dieser Genauigkeit ist die Methode schnell u. auch für trübe oder schwachgefärbte Lsgg. geeignet. (Journ. opt. Soc. America **18**. 41—49. Jan. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) HANDEL.

Alfred Neumann, *Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Salzlösungen.* Experimentelle Unterss. über die [H·] in Salzlsgg., im einzelnen nicht zu referieren. (Pharmaz. Ztg. **74**. 278—80. 27/2. Eppendorf-Hamburg, Allg. Krankenhaus.) HARMS.

Giuseppe Antonio Bravo, *Elektrode mit Glasmembran zur Messung von p_H.* Nach einer Aufzählung der meist gebrauchten Elektroden beschreibt Vf. eingehend die von P. TOOKEY KERRIDGE mitgeteilte Modifikation der HABERschen Elektrode, welche sich durch ihre prakt. Glasmembran auszeichnet. Mehrere Figg. im Original. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **6**. 329—36. Nov. 1928. Turin.) GRIMME.

V. Čupr, *Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit Chinhydronelektroden.* Theoret. Einführung, prakt. Herst. u. Verwendung von Chinhydronelektroden, sowie die Berechnung der Versuchsergebnisse. Literaturübersicht. (Chemické Listy **23**. 81—86. 25/2. Prag, MASARYK-Univ. Inst. f. anorg. Chem.) MAUTNER.

G. A. Bravo, *Über eine Methode zur Titration stark gefärbter Flüssigkeiten.* Die Methode basiert auf der Verwendung fluorescierender Farbstoffe als Indicator. Gearbeitet wird unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Als Indicatoren haben sich bewährt *Eosin* (grüne Fluorescenz bei p_H = 0,0—3,0) u. *Dichlorfluorescein* (grüne Fluorescenz bei p_H = 4,0—6,6). Von ersterem nimmt man 4—5 ccm einer 1%ig. wss. Lsg., von letzterem 2 ccm der 1%ig. alkoh. Lsg. auf 100 ccm Fl., welche sich in flacher Porzellan- oder Glasschale befindet. (Ind. Chimica **4**. 8—9. Jan. Turin.) GRI.

Jules Zamaron, *Über ein neues Indicatorpapier und eine besonders empfindliche Indicatorlösung.* Vf. hat einen neuen Indicator gefunden, den er *Azurane* nennt, u. der die bisher üblichen an Empfindlichkeit übertrifft. Er eignet sich besonders zur Titration von gefärbten Zuckersäften, Sirupen u. Melassen. (Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. **45**. 577—79. Paris 809. 20. Sept. 1928.) WINKELMANN.

Elemente und anorganische Verbindungen

O. Røer, *Über die Abscheidung des Calcium und Magnesium nach der Oxalatmethode.* Es werden die Bedingungen festgestellt, die zur Erzielung einer vollständigen Fällung des Ca u. Mg nach der Oxalatmethode erfüllt sein müssen, u. folgende Arbeitsweisen empfohlen: CaO-Mengen bis ca. 0,3 g. Die schwach ammoniakal., NH_4Cl-haltige Lsg. (Vol. ca. 200 ccm; bei Ggw. von über 0,25 g MgO entsprechend mehr) wird zum Sieden erhitzt u. tropfenweise mit $^1/_2$-n. NH_4-Oxalatlsg. versetzt, solange sich ein Nd. bildet. Darauf kühlt man auf ca. 70° ab u. gibt weitere 4 ccm Oxalatlsg. pro 100 ccm Fällungsvol. zu. — CaO-Mengen bis ca. 0,7 g. Die Lsg. (Vol. 200—250 ccm) wird mit HCl neutralisiert, mit ca. 2 ccm konz. HCl versetzt, zum Sieden erhitzt u. eine gerade ausreichende Menge n-Oxalsäure (gel. in ca. n-HCl) zugegeben. Man fällt langsam mit

stark verd. NH_3, bis ein reichlicher Nd. vorhanden ist; darauf gibt man konzentrierteres NH_3 bis zur alkal. Rk. (Methylorange) zu. Jetzt fällt man wie oben bei 70° mit NH_4-Oxalat. — Zur *Best. von Mg in sehr Mg-armem Kalkstein* werden 10 g Kalkstein in wenig überschüssiger HCl gel., filtriert u. das Filtrat (Vol. 100—150 ccm) mit NaOH (Phenolphthalein) neutralisiert. Darauf versetzt man mit CaO (dargestellt aus 0,4 g reinem $CaCO_3$ durch Glühen), kocht einige Minuten u. filtriert den Nd. ab. Diesen löst man nach 1—2-maligem Auswaschen in HCl, fällt vorhandenes Fe, Al u. Ca aus u. bestimmt das Mg in der üblichen Weise. (Tidskr. Kemi Bergvaesen **9**. 27—28. 28/2.) W. WOLFF.

José González-Rothvos y Gil, *Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Eisenhüttenprodukten.* Die Verff. nach FLEMING, STRÖHLEIN u. CAIN-MAXWELL werden beschrieben u. krit. erörtert. Das Verf. nach FLEMING ist nach Vf. das genaueste, das Verf. nach STRÖHLEIN ist für Schnellbestst. sehr geeignet. Das Verf. nach CAIN-MAXWELL liefert nach Vf. zu ungenaue Werte. (Quimica e Industria **6**. 24—30. Febr.) WILLSTAEDT.

K. Braddock-Rogers, *Die Einwirkung von Luft-Tetrachlorkohlenstoffdampfgemisch auf einige natürliche und künstliche Sulfide, Selenide und ein Tellurid.* Vf. leitet über die zu untersuchenden Proben bei Tempp. von etwa 400—550° einen Gasstrom, der durch Durchleiten von Luft durch 60—65° w. S-freien CCl_4 dargestellt ist; die Chlorierungsprodd. werden in drei Waschflaschen absorbiert, deren erste Bromwasser + HCl enthält, während die weiteren mit ammoniakal. H_2O_2-Lsg. (1 Vol. 0,3%ig. H_2O_2 + 1 Vol. NH_4OH D. 0,94) beschickt sind. In den Absorptionslsgg. wird SO_4'', SeO_4'' (→ SeO_2 → Se) bzw. TeO_4'' (→ TeO_2 → Te) bestimmt. Es werden Analysen gegeben von Zinkblende (Erhitzungstemp. 400°, dann 500—550°), Pyrit (450—500°), Kupferglanz (unerhitzt, dann 150—170°, dann 420—430°), Zinnober (250—300°, dann 400—450°), Wismutglanz (200—250°, dann 450—500°), sowie von künstlichen Sulfiden: Cu-Stein (unerhitzt, dann 150—170°, dann 420—430°), Ni-Stein (300—350°, dann 480—510°), Pd-Sulfid (550°, dann 575—600°), ferner von den Seleniden Berzelianit in Calcit (unerhitzt, dann 250—300°, dann 375—425°) u. Zorgit (200°, dann 400—450°) u. von Altait (PbTe) in Calcit (250—275°). Die Methode gibt im allgemeinen ziemlich konstante Werte. (Chem. News **138**. 147—52. 8/3. JOHN HARRISON-Lab., Univ. of Pennsylvania.) R. K. MÜLLER.

Organische Substanzen.

Takayuki Somiya, *Analyse von Acetanhydrid durch thermometrische Titration in Gegenwart starker Säuren.* (Vgl. C. **1928**. II. 171.) Zur thermometr. Titration von *Acetanhydrid*lsgg. mit *Anilin* wurden Standardlsgg. von 2,870-n-Acetanhydrid u. 2,743-n-Anilin hergestellt. Die Acetanhydridlsg. wurde thermometr. gegen reines Anilin standardisiert u. ebenfalls die relative Stärke der Anilin- u. Acetanhydridlsgg. thermometr. bestimmt. Wurde Acetanhydrid in einer nicht zu konz. Probe mit der Standardanilinlsg. titriert, stieg die Temp. der titrierten Lsg. sogar noch nach beendeter Acetylierung. Wenn dagegen Acetanhydrid zu einem Überschuß eines gemessenen Vol. der Standardanilinlsg. zugegeben u. dann der Anilinüberschuß mittels der standardisierten Acetanhydridlsg. bestimmt wurde, trat kein Temp.-Anstieg ein, so daß der Endpunkt mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnte. In Ggw. von starken Säuren, die die Acetylierungsgeschwindigkeit des Anilins erheblich verzögerten, wurde die Rk. durch Zusatz von *Pyridin* so beschleunigt, daß sich sogar *Anilinhydrochlorid* u. *-sulfat* mit großer Genauigkeit des Titrationsendpunktes acetylieren ließen. Dabei durfte die Menge des zugesetzten Pyridins die des zu titrierenden Acetanhydrids nicht übersteigen. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **5**. 34—37. Jan. Tokyo, Univ., Inst. d. techn.-analyt. Chemie.) POETSCH.

Lad. Ekkert, *Einfacher und schneller Nachweis der Fructose neben anderen Kohlenhydraten.* (Pharmaz. Zentralhalle **69**. 805—06. 20/12. 1928. — C. **1929**. I. 1590.) HARMS.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

John D. Guthrie, *Ein haltbarer colorimetrischer Standard für Chlorophyllbestimmungen.* Zur Best. des Chlorophyllgeh. äther. Pflanzenextrakte empfiehlt Vf. ein Gemisch aus 28,5 ccm einer 1%ig. Lsg. von $CuSO_4$ + 5 H_2O, 50 ccm einer 2%ig. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ u. 10 ccm einer 2-n. NH_4-OH-Lsg., das auf 100 ccm verd. wird. Diese Lsg. erwies sich colorimetr. äquivalent einer Lsg., welche nach WILLSTÄTTER u. STOLL durch Verseifen von 85 mg reinem Chlorophyll u. Verdünnen auf 1 l erhalten

wird. (Amer. Journ. of Botany **15**. 86—87. 1928. Ohio State Univ., Dep. of Agricultural Chem. Sep.) GUGGENHEIM.

E. Scheiner, *Die Fehlerquellen der Tyrosin-, Phenol- und Harnsäurebestimmung mit Phosphorwolframsäure.* Das Prinzip der FOLIN-DENISschen Farbrkk. beruht auf der Bldg. einer labilen komplexen *Polyphosphorwolframsäure*, die O_2 an red. Verb. abgibt mit Bldg. von blauen W_2O_5. Die Rk. ist absol. unspezif. u. alle auf ihr aufgebauten colorimetr. Beststs. irreführend. Alle anorgan. Reduktionsmittel, einschließlich H_2O_2 — HNO_2 ausgenommen — geben Blaufärbung. Ebenso alle zweiwertigen Fe-Verbb. Von den aliphat. Substanzen geben Blaufärbung die ungesätt. Aldehyde u. Fettsäuren, von den aromat. außer den Phenolen, z. B. die aromat. Amine u. — besonders stark — Diamine, ferner die Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe, Hämoglobin, Chlorophyll u. der Harnfarbstoff. (Biochem. Ztschr. **205**. 245—55. 24/1. Florenz, chem. Lab. d. psychatr. Univ.-Klin.) OPPENHEIMER.

Hilmar Jensen, *Quantitative Zuckerbestimmung im Harn.* Vf. empfiehlt die Methode von PAVY zur quantitativen Best. des *Harnzuckers*, beschreibt sie genau u. bildet den App. ab. (Apoth.-Ztg. **44**. 240. 23/2. Mannheim, Humboldt-Apoth.) HARMS.

A. Beck, *Eine Methode zur Bestimmung der CO_2-Spannung in kleinen (5—10 ccm) Flüssigkeitsmengen.* Beschreibung einer für den klin. Gebrauch geeigneten Methode, die es gestattet, Fll. ohne CO_2-Verluste zu entnehmen u. ihre CO_2-Spannung mit genügender Genauigkeit zu messen. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. **199**. 21—28. 22/8. 1928. Kiel, Univ.-Klinik.) KRÜ.

H. Alpers, *Einiges über das mexikanische Arzneibuch, 5. Ausgabe 1925.* (Pharmaz. Ztg. **74**. 333—35. 350. 13/3. Wietze.) HARMS.

G. Blümming und **K. Ferrein**, *Zur Gehaltsbestimmung des Bismutum oxyjodatum des Ergänzungsbuches, 4. Ausgabe, zum Deutschen Arzneibuche.* Bei der Best. des Bi als Bi_2O_3 in BiOJ nach der Vorschrift des Ergänzungsbuches (4. Ausgabe) des Deutschen Apothekervereins zum Deutschen Arzneibuch werden häufig zu hohe Werte für Bi_2O_3 gefunden, was darauf beruht, daß letzteres J zurückhält. Zur Vermeidung dieses Fehlers schlagen Vff. vor, das BiOJ solange mit HNO_3 zu kochen, bis keine violetten Dämpfe mehr entweichen. Ferner wäre im Ergänzungsbuche nachzutragen, daß BiOJ auch bräunlichrote Farbtöne zeigen kann. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **267**. 142—43. Febr. J. D. RIEDEL, Berlin-Britz.) W. WOLFF.

K. Krafft und **G. Zeitler**, *Einiges über die Gehaltsbestimmung des Liquor cresoli saponatus nach dem D. A. B. 6.* Nach den Unterss. der Vff. über die Gehaltsbest. von *Kresolseifen*lsg. nach dem Verf. des D. A. B. VI liefert dieses Ergebnisse, die als brauchbar u. zufriedenstellend anzusehen sind. Wichtig ist, daß bei Parallelbeststs. zum Trocknen des mit PAe. aus dem Destillat ausgeschüttelten Kresols stets der gleiche Trockenschrank u. möglichst auch der gleiche Rundkolben benutzt wird. Um klare PAe.-Kresollsgg. zu erhalten, lassen Vff. über Nacht absitzen, gießen dann die Hauptmenge ab u. geben zum Rest ca. 2 g Na_2SO_4 sicc. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **68**. 613—15. 1928. Württemberg, Chem. Landesuntersuchungsamt.) HARMS.

H. Wales und **C. M. Brewer**, *Wirkung der Speicherung auf die chemischen und antiseptischen Eigenschaften von Silbereiweißlösungen.* Die Stärke von Silbereiweißlsgg. (*Argyrol* u. *Protargol*) wurde geprüft mit Hilfe der Keimtötung, der Hemmung des Wachstums von Hefe u. durch potentiometr. Titration des Ag-Ions. Die Hemmung des Hefewachstums durch Silbereiweißkörper kann nicht als Maßstab für die Wirkungsstärke verwandt werden. Es erwies sich als äußerst zweifelhaft, ob die potentiometr. Titrationsmethode oder elektr. Messungen der Ag-Konz. eine richtige Feststellung des Ag.-Ionengeh. gestatten. — Das Ag wurde mittels 0,02-n. KJ-Lsg. titriert, indem nach Zusatz zur Lsg. des Silbereiweißkörpers elektr. gemessen wurde. Nach 15 bis 20 Min. erst war das Gleichgewicht erzielt. Bei Protargol wurde zuvor Essigsäure zugesetzt. — Die desinfizierende Kraft wurde an Typhusbazillen u. Staphylococcus aureus bestimmt. — Nach allen Methoden zeigte sich, daß die Lsg. von Protargol innerhalb von 6 Monaten an Geh. verliert; aber weder die Hefehemmung noch die potentiometr. Titration war mit der desinfizierenden Kraft vergleichbar. Diese kann daher nicht allein von dem Geh. an Silberionen abhängen. *Argyrol-* u. *Silvol*lsgg. nahmen beim Stehen nicht an Stärke ab, zu Beginn hatten beide Typen von Silbereiweiß ungefähr die gleiche Stärke. (Journ. Lab. clin. Med. **14**. 306—13. Jan. Washington, Drug Control Lab. and Insecticide Control Lab.) F. MÜLLER.

Emil Huber, Rüschlikon b. Zürich, *Herstellung einer gegen Feuchtigkeit empfindlichen Masse*, 1. dad. gek., daß einer bekannten Mischung von $CoCl_2$, Gelatine u. dest. W. Glycerin in geeignetem Mengenverhältnis beigegeben wird. — Die Mischung besteht zweckmäßig aus 2 Liter dest. W., 2 kg Gelatine, 600 g $CoCl_2$ u. etwa 120 ccm Glycerin. Sie dient zum Sichtbarmachen des jeweiligen Feuchtigkeitsgeh. der Luft. (**D. R. P. 472 366** Kl. 42 i vom 3/8. 1927, ausg. 26/2. 1929. A. Prior. 23/5. 1927.) KÜH.

Untersuchung von Nahrungs-, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen. Tl. (1.) 3. — 4., vollst. umgearb. Aufl. Berlin: J. Springer 1929. gr. 8°. = Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel. Bd. 3, Tl. 1. 3. —(1.). Allgemeine Untersuchungsverfahren. Bearb. von **Josef König**. 3. unveränd. Neudr. Manuldr. (1910). (XIV, 772 S.) Lw. M. 56.—. — 3. Die Genußmittel, Wasser, Luft, Gebrauchsgegenstände. Geheimmittel u. ähnl. Mittel. Hrsg. von **J. König**. Manuldr. (1918.) (XX, 1120 S.) Lw. M. 78.—.

Ernst Hermann Riesenfeld, Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse u. anorgan. Präparate. 8. Aufl., neu bearb. vom Verf. unter Mitw. von **Robert Klement**. Leipzig: S. Hirzel 1929. (XVI, 371 S.) 8°. Lw. M. 8.—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Behandeln von Emulsionen.* Asphalt-, Pech-, Teer-, Wachs-, Öl-, Kautschuk- u. dgl. -emulsionen werden mit Schutzkolloiden oder „gewissen" Sulfosäuren u. die so stabilisierten Emulsionen mit Elektrolyten u. fein verteilten Stoffen vermischt. Zweckmäßig sind die fein verteilten Stoffe kolloider Natur u. werden aus den verwendeten Elektrolyten durch Bestandteile der Emulsionen gefällt. Z. B. wird eine kaseinhaltige alkal. Asphaltemulsion unter Rühren in eine Lsg. von $AlCl_3$ eingebracht, wobei $Al(OH)_3$ ausfällt. (**E. P. 301 805** vom 3/12. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 5/12. 1927.) KÜHL.

R. Fölsche, Halle a. S., *Einrichtung zum Filtrieren von dünnflüssigen Schlämmen mittels hintereinandergeschalteter Vakuumzellenfilter*, 1. dad. gek., daß der im ersten Filter in bekannter Weise durch Abdrücken gewonnene Schlamm unmittelbar auf den Trogboden fällt u. von dort durch eine mit Ventil versehene Leitung in den Trog des zweiten Filters eingeführt wird, um dort in bekannter Weise zunächst weiter entwässert, dann ausgewaschen und abgenommen zu werden. — 2. Einrichtung bei der die Filter auf einer gemeinsamen Welle in einem gemeinsamen Gehäuse angeordnet sind, dad. gek., daß die gemeinsame Wand der beiden Filter am Boden eine verschließbare Öffnung aufweist, durch die der Schlamm in geeigneter Weise, z. B. durch eine Schnecke oder allein durch den in der ersten Filterabteilung herrschenden Überdruck, in den zweiten Trog hindurchgeführt wird. (**D. R. P. 465 615** Kl. 12 d vom 22/10. 1924, ausg. 20/9. 1928.) KAUSCH.

Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, *Vorrichtung zum Absetzen und Klassieren fester Stoffe aus Trüben*, dad. gek., daß der gesamte aus dem trichterförmigen Unterteil des Absetzbehälters aufsteigende Flüssigkeitsstrom durch parallel zu ihm u. den Wandungen des Behälters angebrachte Zwischenwände in voneinander getrennte parallele Teilströme von gleichem Querschnitt unterteilt u. hierdurch bei gleichzeitiger Regelung des Zu- u. Ablaufes eine bestimmte, in allen Teilen eines wagerechten Strömungsquerschnittes gleiche Geschwindigkeit erzielt, mithin eine bestimmte Korngröße aus der Trübe abgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß die Abflußöffnung des Absetzbehälters mit einer Einrichtung zur Regelung der Dichtigkeit der Mischung versehen ist. — Ein weiterer Anspruch betrifft eine auch zum Klassieren bestimmte Vorr. (**D. R. P. 472 948** Kl. 12d vom 29/5. 1925, ausg. 7/3. 1929.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hanns Carstens**, Leverkusen), *Abscheidung organischer Gase bzw. Dämpfe.* Ausführungsform des durch die D. R. PP. 310 092, 386 678 (C. **1924**. I. 580), 393 865 (C. **1924**. I. 2808), 435 013 (C. **1926**. II. 2743) u. 455 175 (C. **1928**. I. 2435) geschützten Verf. zur Abscheidung von organ. Gasen bzw. von vergasten organ. Körpern aus ihren Gemischen mit Luft oder anderen schwer bzw. nicht absorbierbaren Gasen, wie H_2, darin bestehend, daß man hier eine mit W. beladene Kohle benutzt. — Es wird hierdurch die Gefahr eine Entzündung vermieden. (**D. R. P. 472 804** Kl. 12c vom 1/3. 1921, ausg. 6/3. 1929. **Zus. zu D. R. P. 310 092; C. 1921. II. 216.**) KAUSCH.

Zschocke-Werke Kaiserslautern Akt.-Ges., Kaiserslautern, *Rotierender Gaswascher mit beweglichen Füllkörpern als Einlage*, dad. gek., daß in die Hohlräume der beweglichen Füllkörper ein oder mehrere volle oder ausgehöhlte Füllkörper frei beweglich eingelagert sind. (**D. R. R. 466 754** Kl. 12e vom 8/6. 1926, ausg. 11/10. 1928.) KAUSCH.

L'Air Liquide Soc. Anon. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, *Kolonnenelement zum Zusammenbringen von Flüssigkeiten und Gasen*, in dem eine Platte mit einer großen Anzahl von kleinen, gleichmäßig verteilten Kanälen von genügend kleinen Abmessungen vorgesehen ist, um mit Hilfe des durch die Kanäle strömenden Gases die Fl. in Schaum zu verwandeln, 1. gek. durch die Anordnung einer senkrechten Leitung, die einen genügend weiten Querschnitt u. genügende Höhe hat, um den gesamten von der Platte abfließenden Schaum aufzufangen u. zu ermöglichen, daß dieser Schaum sich beim Herunterströmen in der genannten Leitung vollständig in Fl. verwandelt u. in ihrem unteren Teil mit einem Fl.-Verschluß versehen ist, dessen Fl. sich auf die Platte des unmittelbar darunterliegenden Kolonnenelementes ergießt. — 2. dad. gek., daß die zum Hinunterführen der Fl. vorgesehene Leitung in der Mitte des Kolonnenelementes angeordnet ist, so daß die Platte um diese Leitung ringförmig angeordnet ist, u. daß die Leitung in einen unteren Teil von geringerer Weite endet, der mit seinem Fl.-Verschluß in den oberen Teil des Leitung des unmittelbar darunterliegenden Kolonnenelementes hineinragt. — Weitere 3 Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Kolonnenelements. (**D. R. P. 472 749** Kl. 12e vom 28/1. 1926, ausg. 5/3. 1929. E. Prior. 28/1. 1925.) KAUSCH.

Rudolf Karl Eduard Mewes, Dortmund, *Einstufiges Verfahren, Zerlegen schwer kondensierbarer Gasgemische, wie Luft od. dgl., mittels Rektifikation*, dad. gek., daß die zur Deckung der Kälteverluste dienende Fl. vor ihrer Entspannung in die Säule mit dem Schwersiedenden derselben in direkten oder indirekten Wärmeaustausch zwecks Unterkühlung gebracht wird. (**D. R. P. 472 951** Kl. 17g vom 15/7. 1924, ausg. 8/3. 1929.) KAUSCH.

Kuno Christian, Deutschland, *Trocknen von bedruckten oder lackierten Metallbändern*. In Ergänzung zum Ref. nach D. R. P. 440 872 (C. **1927**. I. 1994) ist noch folgendes nachzutragen: Eine Berührung der lackierten oder bedruckten Blechbänder durch die Arbeiter kann auch dadurch verhindert werden, daß gleichzeitig mit dem verzierten Band ein zweites größeres Band mit eingerollt wird, das als Träger für das erste dient, wobei die einzelnen Windungen des Trägers durch geeignete Vorr. in einem gewissen Abstand voneinander gehalten werden, so daß das verzierte Band frei zwischen den einzelnen Windungen des Trägerbandes ruht. (**F. P. 642 274** vom 1/4. 1927, ausg. 25/8. 1928. D. Priorr. 1/4. u. 11/10. 1926.) RADDE.

Platen-Munters Refrigerating System Aktiebolag (Erfinder: **Alvar Lenning**), Stockholm, *Absorptionskälteapparat*. Um eine Verstopfung der Leitungen durch Gasblasen zu vermeiden, wird durch Anordnung von Einlagen an diesen entlang die Fl. weitergeführt. (**D. R. P. 472 751** Kl. 17a vom 28/5. 1927, ausg. 5/3. 1929. A. Prior. 22/1. 1927.) KAUSCH.

Walther Ottmann, Deutschland, *Imprägnierung von Faserstoffen und Geweben zwecks Herstellung von Bremsbändern*. Die zur Herst. von Bremsbändern usw. geeigneten *Faserstoffe* (Asbest u. a.) werden zwecks Erhöhung ihrer Festigkeit mit Suspensionen oder Emulsionen solcher Stoffe behandelt, aus denen durch die Wrkg. der Luft oder eines anderen Gases oder durch Behandlung mit chem. Mitteln swl. oder unl. Stoffe in feinverteilter Form auf der Faser abgeschieden werden. Als ebenso geeignet wie die SiO_2 nach dem Verf. des E. P. 279 496 (C. **1928**. I. 830) erwiesen sich Verbb. der Elemente der 2. u. 3. Gruppe des period. Systems (Ca, Ba, Mg, Al usw.). Z. B. schlägt man auf der Faser die unl. *Silicate* der Erdalkalien, des Mg, Al usw. nieder, event. zusammen mit unl. Hydroxyden u. Fluoriden, wie sie bei der Behandlung von *Silicofluoriden* mit Erdalkalihydroxyden entstehen. So bildet sich beispielsweise bei der Behandlung der Fasern mit einer Aluminiumsilicofluoridlsg. unter der Einw. einer $Ca(OH)_2$-Lsg. eine Mischung von CaF_2, $Al(OH)_3$ oder Ca-Aluminat u. Ca-Silicat. Ebenso können die Sulfate, Carbonate, Borate, Phosphate der Erdalkalien auf der Faser niedergeschlagen werden. Verwendung finden auch unl. *Ti-* u. *Wo-Verbb.* Die z. B. durch Graphitieren leitend gemachten Gewebe werden auf elektrolyt. oder chem. Wege mit Metallen imprägniert, wodurch im Gegensatz zu den Ganzmetallfäden die Weichheit u. Geschmeidigkeit des Gewebes erhalten bleibt. Man kann den Imprägnierungslsgg.

auch andere Stoffe zusetzen, indem man z. B., um das Gewebe wasserunempfindlich zu machen, *Paraffin, Ceresin* usw. in den Fällsgg. emulgiert. Auch auf mechan. Wege kann man den Bremsbädern geeignete Stoffe einverleiben, indem man sie mit feingepulverten Stoffen, wie *Flußspat*, Al_2O_3, Sand usw., bestreut oder diese Stoffe einkalandert, oder indem man die Bänder mit einem Sandstrahlgebläse behandelt. Als Imprägnierungsstoffe können auch organ. Verbb., wie *Kunstharze*, Verwendung finden. (**F. P. 643 134** vom 21/10. 1927, ausg. 10/9. 1928. D. Priorr. 21/10., 26/11. 1926, 26/5., 30/6. u. 19/7. 1927.) RADDE.

Gottfried Trümpler, Küsnacht, Zürich, *Elektrische Erhitzung von Körpern zwecks Durchführung elektrothermischer Reaktionen.* Die als Heizelement für den Zentrifugalofen dienende Widerstandsschicht wird bei der Rotation des Ofens radial innerhalb der Reaktionsschicht ausgebreitet. Beispielsweise stellt man *Al-Nitrid* her, indem zunächst das Ofenfutter ganz oder teilweise aus einem wärmeisolierenden Material, vorzugsweise aus feingekörntem Reaktionsprod., durch Rotation gebildet wird. Anschließend an die Wärmeschutzschicht nach innen folgt die Rk.-Schicht aus einem innigen grobkörnigen Gemisch von *Bauxit* u. Kohle, wobei für ausreichende Porosität dieser Schicht Sorge getragen wird. Die grobkörnige Form. der Rk.-Schicht bewirkt eine schnelle u. gute Wärmeübertragung. Schließlich folgt im Anschluß an die Rk.-Schicht das durch Rotation gebildete Heizelement aus kleinstückiger Kohle, z. B. Koks. Diese Widerstandsschicht wird von kleinerer Dichte gewählt als die Rk.-M., wodurch geringerer Stromverbrauch u. bessere Wärmeübertragung erreicht wird. (**Schwz. P. 124 086** vom 1/11. 1925, ausg. 2/1. 1928. Zus. zu Schw. P. 117 228; C. 1927. II. 2332). RADDE.

Gottfried Trümpler, Küsnacht, Zürich, *Durchführung chemischer Reaktionen bei erhöhter Temperatur.* Ein Rk.-Gemisch wird durch Zentrifugalkraft auf der Innenwand eines rasch rotierenden Gefäßes ausgebreitet, wobei erhitzte Gase u. im Rk.-Gefäß befindliche elektr. Heizelemente als Wärmequelle dienen. Der *Zentrifugalofen* besteht aus einem drehbaren metallenen Hohlzylinder, dessen Stirnseiten durch metallene, mit Öffnungen für die Beschickung u. die Zu- u. Abfuhr der Gase versehene Platten verschlossen u. in welchem Zwischenwände aus elektr. leitendem Material angebracht sind, die zur Steuerung der hindurchströmenden Gase u. als Elektroden dienen. Die Gefäßauskleidung aus widerstandsfähigem losen Material wird ebenfalls durch Zentrifugalwrkg. geformt. Die Öfen eignen sich besonders zur Durchführung elektrotherm. Prozesse, wie des *Aluminiumnitrid-* u. des *Cyanidprozesses.* Vgl. auch Schwz.PP. 117 228 (C. **1927**. II. 2332) u. 124 086 (vorst. Ref.). (**Schwz. P. 126 493** vom 1/5. 1927, ausg. 16/6. 1928.) RADDE.

M. Polanyi, Berlin-Zehlendorf, und **S. von Bogdandy**, Berlin-Dahlem, *Chemische Prozesse* wie Rkk. zwischen Fll. u. Gasen. Stoffe, die nur als Gas oder Dampf in Rk. treten u. Stoffe, die nicht ersetzt werden können, werden in fl. Form (Lsg. in einem inerten Lösungsm.) bei hoher Geschwindigkeit u. unter ständiger Erneuerung der Oberfläche der Fll. dad. in Rk. miteinander gebracht, daß man die Gase oder Dämpfe der bei hoher Temp. erst flüchtigen Stoffe (Cu, Ag, Ce, Metalloxyde) mit den Fll., die in Form einer sich drehenden dünnen Schicht gehalten werden, in Berührung bringt. (**E. P. 303 900** vom 11/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. Prior. 12/1. 1928.) KAUSCH.

Chemical engineering catalog, 1928. 13th annual ed. New York: Chemical Catalog Co. 1928. (1107 S.) 4°. fab. $ 10.—.

Gran Enciclopedia de Química Industrial. «Química de Muspratt». Tomo XI. Barcelona: Francisco Seix 1929. (976 S.) 4°. Rustica Ptas. 71,25; encuad. Ptas. 80,25.

III. Elektrotechnik.

F. Niethammer, *Selbsttätige Lichtbogen-Schweißmaschinen.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **73**. 209—19. 16/2. Prag.) BÖRNSTEIN.

Hobart M. Kraner, *Keramische Entwicklung in der elektrischen Industrie im Jahre 1928.* (Ceramic Ind. **12**. 214—15. Febr. WESTINGHOUSE Electr. & Mfg. Co.) SAL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Massen aus organischen Chlorsubstitutionsprodukten.* Man vermischt die Chlorsubstitutionsprodd. mit Stoffen von ähnlichen physikal. Eigg. oder alkal. reagierenden Verbb. Die so erhaltenen

Mischungen rufen auf der Haut keine Ekzeme mehr hervor. Man vermischt z. B. 100 Tle. Tetrachlornaphthalin mit 10 Tln. Ceresin u. 4—5 Tln. MgO oder 100 Tle. Chlornaphthalin mit 1—2 Tln. Hexahydrochinaldin, 3 Tln. Kautschuk u. 9 Tln. Pech oder 100 Tle. Tetrachlortoluol mit 2 Tln. Harnstoff u. 8 Tln. Pech oder 100 Tle. Tetrachlornaphthalin mit 13 Tln. Pech u. 2 Tln. Harz. Die Massen dienen zur Herst. elektr. *Isoliermittel*, zum *Imprägnieren* von Papier. (**F. P. 647 656** vom 24/1. 1928, ausg. 27/11. 1928.) FRZ.

Rudolf Schnabel, Berlin, *Herstellung keramischer elektrischer Widerstände* aus Gemischen von stromleitenden Oxyden mit anderen glühbeständigen Stoffen, dad. gek., daß eine glühbeständige gekörnte M. u. eine stromleitende M., aus denen der Widerstand bestehen soll, vermischt u. gebrannt werden. — Die Erzeugnisse können auch für elektr. Anlasser u. Pyrometer Verwendung finden. (**D. R. P. 471 978** Kl. 21c vom 1/6. 1919, ausg. 20/2. 1928.) KÜHLING.

British Thompson-Houston Co., Ltd., London, **Henry William Hugh Warren**, Earlsdon, Coventry, und **A. T. Ward**, Derby, *Überziehen von Körpern*, insbesondere Drähten o. dgl. mit einer Isolierschicht. Man verwendet Glycerin-Phthalsäureharz u. versieht den damit überzogenen Körper mit einem Ölfirnis. (**E. P. 303 936** vom 22/10. 1927, ausg. 7/2. 1929.) KAUSCH.

Gustav Schuchardt, Eiserfeld, Sieg, *Glüh- und Brennofenanlage für die Herstellung von Kohlenelektroden*, 1. dad. gek., daß die zum Ausglühen der Rohstoffe bestimmten Retorten als Vertikalretorten von oben her beheizbar u. zweckmäßig etwas schräg nach unten verlaufend angeordnet sind u. unter ihnen die zum Fertigbrennen (Verkoken) bestimmten Retorten als Horizontalretorten von der Seite her beschickbar eingebaut sind, wobei die Abgase u. Teerdämpfe der horizontalen Fertigretorten zur Beheizung der vertikalen Rohmaterialienretorten dienen. — 2. dad. gek., daß die Retorten zweireihig symm. angeordnet sind u. zwischen den Vertikalretorten Dampfkessel liegen, durch deren Feuerungen die Abgase aus den Vertikalretorten hindurchtreten. (**D. R. P. 465 766** Kl. 12 i vom 28/1. 1927, ausg. 25/9. 1928.) KAUSCH.

Berthold Redlich, Feldkirchen, *Herstellung von selbstbrennenden Kohleelektroden* aus vorgeformten Stücken, dad. gek., daß die Elektrode aus einem mittleren, aus Schüssen bestehenden Kern u. um diese angeordnete, gegeneinander versetzte Segmente aus Kohlemassen zusammengesetzt wird. — Die Elektroden sind durch lückenlosen Aufbau ausgezeichnet; gefährliche Schwächungen des Gesamtquerschnittes treten nicht ein. (**D. R. P. 473 143** Kl. 21 h vom 7/4. 1925, ausg. 9/3. 1929.) KÜHLING.

Siemens Bros. & Co., Ltd., und **G. F. Dutton**, London, *Elektrode für Mikrophone*. Breiförmige Gemische von fein verteilter Kohle u. einem kohlenstoffhaltigem Bindemittel werden geformt, mit körniger Kohle oder Anthrazit bedeckt u. gebacken. (**E. P. 301 656** vom 22/12. 1927, ausg. 27/12. 1928.) KÜHLING.

Adolfo Pouchain, Turin, *Negative Elektrode für elektrische Sammler*, 1. dad. gek., daß der während des Ladens des Sammlers den Zinknd. erhaltende Träger aus einer Metallplatte mit horizontalen parallelen Schlitzen besteht. — 2. dad. gek., daß die Seitenwände der Metallplatte in einen Metallrahmen eingreifen, der die Verb. mit dem äußeren Stromkreis gewährleistet. — Es findet stets genaue Verteilung des Stromes über sämtliche parallel geschaltete Elemente statt. (**D. R. P. 471 813** Kl. 21 b vom 21/12. 1926, ausg. 18/2. 1929.) KÜHLING.

Soc. an. Le Carbone, Levallois-Perret, Frankreich, *Herstellung von für die Luftdepolarisation galvanischer Elemente oder Akkumulatoren geeigneten porösen Körpern*. (**D. R. P. 472 966** Kl. 21 b vom 9/1. 1924, ausg. 8/3. 1929. — C. **1929**. IV. 573.) KÜH.

Westinghouse Lamp Co., Bloomfield, V. St. A., *Herstellung von Antikathoden*. (**D. R. P. 472 661** Kl. 21 g vom 18/12. 1921, ausg. 4/3. 1929. A. Prior. 21/12. 1920. — C. **1929**. I. 1849.) KÜHLING.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin, *Lichtelektrische Kathode*, 1. bestehend aus einem Gemisch eines lichtelektr. akt. Stoffes, vorzugsweise eines Elementes der Alkaligruppe, mit einem Stoff, der dem Gemisch einen höheren F. gibt, als der lichtelektr. Stoff hat. — 2. dad. gek., daß der lichtelektr. Stoff mit einem Element der Erdalkaligruppe, z. B. Ba, gemischt ist. — 3. dad. gek., daß das Gemisch aus K u. Ba besteht. — Sehr zweckmäßig ist eine Mischung von 90—95% K u. 5—10% Ba mit einem F. von etwa 100°. Die Lichtempfindlichkeit des K wird durch den geringen Zusatz von Ba nicht merkbar verschlechtert. (**D. R. P. 472 485** Kl. 21 g vom 29/1. 1927, ausg. 28/2. 1929. A. Prior. 20/5. 1926.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, **Stanley Robert Mullard**, London, übert. von: **S. K. Mullard**, *Entladungsröhren*. Zwecks Absorption

von Gasresten oder Verunreinigungen der als Füllgase verwendeten Edelgase in den Röhren, wird abseits von der Kathode ein Stück Zr so angeordnet, daß es während des Gebrauches durch innerhalb der Röhre erzeugte Wärme erhitzt wird. (**E. P. 300 403** vom 5/12. 1927, ausg. 6/12. 1928.) KÜHLING.

H. Plauson, Hamburg, *Entladungsröhren.* Das Fenster einer Kathodenstrahlenröhre wird aus Be oder einer berylliumreichen Legierung hergestellt, z. B. aus einer Legierung, welche 95—98% Be, 2—5% Al u. gegebenenfalls eine kleine Menge Mg enthält. Zweckmäßig überzieht man das Fenster mit einer dünnen Schicht von Au, Pt, Ni oder Co. (**E. P. 301 719** vom 29/2. 1928, ausg. 27/12. 1928.) KÜHLING.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken (Erfinder: **Gustav Ludwig Hertz**), Eindhoven, Holland, *Elektrische Entladungsröhre, insbesondere für Beleuchtungszwecke.* (**D. R. P. 473 141** Kl. 21f vom 8/2. 1925, ausg. 11/3. 1929. Holl. Prior. 1/4. 1924. — C. **1927.** II. 1602 [Can. P. 266 112].) KÜHLING.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin, *Kupferoxydulgleichrichter.* Die Kupferplatten werden auf eine oberhalb der Dissoziationstemp. des CuO liegenden Temp., z. B. bei gewöhnlichem Druck auf etwa 1025° erhitzt. (**E. P. 301 728** vom 9/11. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 3/12. 1927.) KÜHLING.

Felten & Guillaume Carlswerk Akt.-Ges., Köln-Mülheim, *Herstellung von Magnetkernen*, dad. gek., daß feine Teilchen aus einer Legierung von Fe mit 5—15% Ni mit einer isolierenden Schicht von Acetylcellulose überzogen u. dann in einer auf etwa 100° erhitzten Form unter Anwendung eines die Elastizitätsgrenze des Eisennickels nicht überschreitenden Druckes von vorzugsweise nicht mehr als 2000 kg/qcm zu Kernen gepreßt werden. — Die Erzeugnisse zeigen hohe Permeabilität, geringe Hysterese u. Wirbelstromverluste, sowie weitgehende Konstanz der Permeabilität. (**D. R. P. 472 623** Kl. 21 g vom 22/8. 1926, ausg. 4/3. 1929.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

Willem Rudolf, *Beziehungen zwischen chemischen und biologischen Einflüssen in einem verunreinigten Strom.* Über ein ganzes Jahr ausgedehnte Unterss. des W. aus dem *Raritanfluß* lassen einen mit der Jahreszeit wechselnden, direkten Zusammenhang zwischen den Gehh. des W. an NH_3 u. biochem. O_2-Bedarf einerseits sowie biochem. O_2-Bedarf, Bakterien u. Plankton andererseits erkennen. (Ind. engin. Chem. **21.** 256—58. März. New Brunswick, N. J., New Jersey-Landwirtschaftl. Versuchsstation.) SPLITTGERBER.

—, *Über Reinigung von Fabrikations- und Kesselspeisewässern, sowie über Betriebskontrolle der aufbereiteten Wässer.* Zusammenfassung der gebräuchlichen Betriebsmaßnahmen. (Kunstseide **11.** 121—24. März.) SPLITTGERBER.

Willi Hilland, *Abwasser- und Trinkwasserreinigung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* Vortrag über die in Amerika gebräuchlichen Einrichtungen zur Abwasserreinigung u. Trinkwasseraufbereitung. (Gesundheitsing. **52.** 182—87. 23/3. Bitterfeld.) SPLITTGERBER.

G. Batta und **C. Rorive**, *Laboratoriumsuntersuchung über die Reinigung der Wasser der Maas und der Verteilungswasser der Stadt Lüttich hinsichtlich ihrer Verwendung in Dampferzeugern.* Sowohl das W. der Maas als auch das Leitungswasser der Stadt Lüttich werden vielfach in Dampferzeugungsanlagen verwendet, so daß es angebracht erschien, Unterss. über ihre Reinigung durchzuführen. Die Zus. u. die Beschaffenheit des W. der Maas wurde bereits von W. SPRING u. E. PROST geprüft; es enthält starke Anteile von $CaCO_3$ u. $CaSO_4$. Das Leitungswasser der Stadt Lüttich enthält Bicarbonate. Für die Reinigung beider Wasserarten erscheint das Reinigungsverf. mit Kalk u. Natriumcarbonat ausgezeichnet, wenn es sorgfältig angewendet wird u. besonders wenn man den Faktor Zeit mitwirken läßt. Für die Reinigung benötigt man 0,4 g Kalk u. 0,5 g Natriumcarbonat, mit deren Hilfe man ein W. erhält, das sich für die Dampferzeugung gut eignet u. das den Kessel u. die Zubehörteile sehr wenig angreift. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] **1.** 125 bis 131. 164—71. 15/3.) KALPERS.

H. Bethge, *Untersuchungen über die Methangärung des Schlammes.* II. Mitt. In Fortsetzung früherer Angaben (C. **1927.** II. 1744) kann die Schlammerwärmung zwecks ausgiebiger Vergasung besonders empfohlen werden. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-

versorg. Abwässerbeseitig. **5.** 42—47. Jan./April. Berlin-Dahlem. Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., biol. Abtlg.) SPLITTGERBER.

H. W. Clark und **George O. Adams**, *Schlammzehrung und p_H-Kontrolle.* Die Verschiebung des p_H von 5 auf mehr als 6 durch Zugabe von $CaCO_3$ zum Abwasserschlamm erhöht die Ausbeute an CH_4 beträchtlich. (Ind. engin. Chem. **21.** 258—60. März. Boston, Mass. Staatl. Gesundheitsamt.) SPLITTGERBER.

Melville C. Whipple, Gordon M. Fair und **Louis Klein**, *Einfluß von Druck auf die Schlammzehrung.* Druckverminderung beschleunigt die biolog. Schlammzers., Druckerhöhung verlangsamt sie. (Ind. engin. Chem. **21.** 254—56. März, Cambridge, Mass., Harvard-Ingenieurschule.) SPLITTGERBER.

Foster Dee Snell, *Chemische Behandlung von industriellem Abwasserschlamm. V. Schlamm aus Wollwäschereien.* (Vgl. C. **1928.** II. 176.) Behandlung mit Säure u. Tonerdesulfat gibt die besten Resultate. (Ind. engin. Chem. **21.** 210—13. März. Brooklyn, N. Y.) SPLITTGERBER.

—, *Die Entwässerung von Kohlenbergwerken kann manchmal die Reinigung der Ströme unterstützen.* Entgegen der allgemein üblichen Ansicht sind die Wässer einer beträchtlichen Anzahl Kohlenbergwerke in dem Thick Freeport Bed in der Nähe von Pittsburgh stark alkal. u. anstatt zur Verunreinigung der Ströme, in die das W. fließt, beizutragen, hilft es vorhandene Säuren zu neutralisieren. (Journ. Franklin Inst. **207.** 276—77. Febr. Pittsburgh, U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

John R. Baylis, *Wasserstoffionenkontrolle bei der Wasseraufbereitung.* $Mg(OH)_2$ fällt bei $p_H = 10,3$ aus; bei gleichzeitiger Ggw. von Ca- u. Mg-Carbonaten wird die weitgehendste Ausscheidung mittels CaO bei $p_H = 10,8$ erzielt. (Ind. engin. Chem. **20.** 1191—94. Nov. 1928. Chicago, Ill., Ingenieurbüro der öffentl. Werke.) SPLITTG.

M. Horn, *Über die Bestimmung der Phenole im Abwasser.* Zusammenstellung der gebräuchlichsten Methoden. (Kl. Mitt. Ver. Wasserversorg. Abwässerbeseitig. **5.** 52—58. Jan./April. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg., Chem. Abtlg.) SPLITTGERBER.

A. Rosenheim, Berlin, *Reinigung und Weichmachen von Wasser* durch Zusatz eines Säuregels oder einer amphoteren Substanz, wie Kiesel-, Zinn-oder Titansäure, Al_2O_3, Cr_2O_3, FeO, Fe_2O_3 etc., u. einer bas. Substanz, wie Alkalihydroxyde oder -carbonate, Kalk, Ba- oder -Sr-Hydrat, oder alkal. reagierende Salze, wie Borate, Phosphate, Cyanide, Silicate, Aluminate, Stannate, Titanate etc. Event. werden die bas. Substanzen vor der Ausscheidung des Gels u. event. werden Aluminium oder $FeCl_3$ zu dem Sol zugesetzt. (**E. P. 286 307** vom 2/3. 1928, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 4/3. 1927.) M. F. MÜLLER.

Wasser- und Abwasser-Reinigung G. m. b. H., Neustadt (Haardt), *Reinigung von Abwasser in einem Belüftungsbecken mit aktiviertem Klärschlamm* aus einem dem Belüftungsbecken nachgeschaltetem Klärbecken. Die in bekannter Weise in hintereinanderliegenden Schlammsammelräumen des Klärbeckens sich sammelnden Schlämme von verschiedenem Gewicht bzw. verschiedener Beschaffenheit werden in regelbarer Menge sowohl einzeln, als auch miteinander vermischt, dem Belüftungsraum period. oder ununterbrochen zugeführt. An Hand von Zeichnungen wird eine apparative Ausführungsform des Verf. näher beschrieben. (**D. R. P. 472 744** Kl. 85c vom 26/10 1924, ausg. 5/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

Fritz Seidenschnur, Freiberg i. Sa., *Unschädlichmachen von Abwässern aus Urteergewinnungsanlagen* Weitere Ausbildung des Verf. des D. R. P. 401 467 (C. **1924.** II. 2692); als Entfärbungsmittel für die Abwässer finden die SiO_2- u. Fe-haltigen Generatoraschen oder Aschen aus anderen Öfen Verwendung. Event. fällt dabei die Entlüftung des Ausgangsmateriales ganz fort, oder wird zum mindesten eingeschränkt (**D. R. P. 472 519** Kl. 85c vom 27/5. 1925, ausg. 1/3. 1929. — **Zus. zu D.R.P. 401 467; C. 1924. II. 2692.**) M. F. MÜLLER.

Edmond Vérignon dit Vérignon-Baurepaire, Frankreich, Nord, *Verfahren zur Behandlung von Weindestillationsrückständen (Abwasserreinigung).* Die Rückstände werden mit Kalkmilch vermischt, dekantiert, noch einmal mit Kalkmilch vermischt, durch Filterpressen filtriert. Der Pressenablauf wird mit W. verd. durch ein Filter aus Holzbündeln, Schlacke oder Koks in die Flüsse abgeleitet. (**F. P. 643 202** vom 28/10. 1927, ausg. 12/9. 1928.) RADDE.

W. E. Adeney, The principles and practice of the dilution method of sewage disposal. New York: Macmillan 1928. (173 S.) 8°. Lw. $ 5.—.

V. Anorganische Industrie.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh., und **Fritz Giller**, Heidelberg), *Herstellung von kolloidalem Schwefel.* Ausführungsform des Verf. des D. R. P. 358 700 zur Herst. von hochdispersem oder kolloidalem S, 1. dad. gek., daß man die mit einem Schutzkolloid versetzte Ammoniumpolysulfidlsg. über die Innenwandung eines schräg oder senkrecht angeordneten Rohres fließen u. gleichzeitig einen Wasserdampfstrom auf sie einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß man das Rohr sich um seine Längsachse drehen läßt. (**D. R. P. 472 913** Kl. 12i vom 29/11. 1927, ausg. 8/3. 1929. **Zus. zu D. R. P. 358 700; C. 1922. IV. 1054** [Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik].) Kausch.

Robert Tern, Deutschland, *Hervorbringen von Oxydationen insbesondere Herstellung von Schwefelsäureanhydrid* aus Gasgemischen, die SO_2 u. Luft enthalten, durch Hochspannungsströme unter Erzeugung von Stickoxyden, die als Katalysatoren wirken. (**F. P. 650 684** vom 9/3. 1928, ausg. 11/1. 1929. D. Prior. 11/3. 1927.) Kau.

Ernst Babrowski, Grünberg, Schl., *Rundofen zur Gaserzeugung*, insbesondere für die SO_2-Erzeugung, dad. gek., daß der Brennstoff u. die Verbrennungsluft konzentr. u. gleichgerichtet dem Ofeninnern zugeführt werden u. die Gasabführung konzentr. u. im Gegenstrom erfolgt. (**D. R. P. 467 727** Kl. 12i vom 14/6. 1927, ausg. 2/11. 1928.) Kausch.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwefelsäure* nach D. R. P. 378 610, 1. dad. gek., daß die die Gloverwrkg. ausübenden mechan. Mischvorr. beliebiger Bauart neben oder in Verb. mit einer Gloverturmanlage verwendet werden. — 2. dad. gek., daß bei einem Kammer- oder Turmsystem mit u. ohne Gloverturmanlage zwischen die Kammern oder Türme mechan. Mischvorr. eingeschaltet werden. (**D. R. P. 472 420** Kl. 12i vom 8/12. 1925, ausg. 28/2. 1929. **Zus. zu D. R. P. 378 610; C. 1923. IV. 528.**) Kausch.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Ausführung chemischer Reaktionen*, bei denen die Reaktionsgase zirkulieren. Die Trennung inerter Gase von sie enthaltenden Gasgemischen wird durch Waschen mit *Paraffinöl* bzw. *Kerosin* vom Kp. 170—300° bei gewöhnlicher oder tiefer Temp. unter hohem Druck (200 at) durchgeführt. Das Verf. findet Anwendung bei der Entfernung des CH_4 aus H u. des *Ar* aus Luft-N bei der NH_3-*Synthese* u. zur Reinigung der bei der *Kohlehydrierung* (Bergiusverf.) erhaltenen Gase. Durch Erniedrigung des Druckes nach der Reinigung kann man die absorbierten Gase aus dem Paraffinöl entfernen. (**Aust. P. 12 652/1928** vom 4/4. 1928, ausg. 27/11. 1928. E. Prior. 6/4. 1927.) Radde.

John Pressly Scott, Toronto, Kanada, *Zur elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff bestimmter Elektrolysierapparat* mit durchlässigen, durch ein Diaphragma getrennten Elektroden, gek. durch an dem Diaphragma unmittelbar anliegende, z. B. aus Drahtgewebe oder aus siebartig gelochten Metallplatten bestehende Elektroden, die auf den Rückseiten frei sind. (**D. R. P. 472 398** Kl. 12i vom 26/2. 1922, ausg. 27/2. 1929.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Alkalijodate.* Das Verf. des Hauptpatents wird unter Zusatz eines Oxyds oder Hydroxyds eines anderen Metalles, z. B. eines Erd- oder Schwermetalloxyds, durchgeführt. Das Verf. dient gleichzeitig auch zur Herst. von *O*, der durch Zers. des Jodats in Jodid u. O entsteht, ein Prozeß, der beliebig wiederholbar ist. Beispielsweise wird eine Schmelze von KOH u. KJ unter Zusatz von 1% Bi_2O_3 mit Luft bei 525° ins Jodat übergeführt, aus dem bei 600° O entsteht. Mit 4% Al_2O_3 entsteht das Jodat bereits bei 450° u. zers. sich bei 575°. (**E. P. 299 445** vom 16/8. 1928, Auszug veröff. 19/12. 1928. Prior. 28/10. 1927. **Zus. zu E. P. 290 749; C. 1928. II. 3062.**) Radde.

Minoru Kuroda, Hyogo, *Herstellung von Aluminiumsulfat* aus Fe-haltigen Rohstoffen. Das gepulverte Ausgangsmaterial (*Alunite*) wird mit einer 10—30%ig. NaCl-Lsg. unter Zusatz von fl. organ. Stoffen, z. B. pflanzliche oder tier. Öle, Harze oder ähnliche Stoffe, Teer, Pech, Kohlepulver, Zucker, Sirup u. a., gemischt u. bei ca. 700° geröstet. Das Fe wird dabei als Chlorid verdampft, während sich aus dem Röstrückstand reines $Al_2(SO_4)_3$ gewinnen läßt. (**Japan. P. 79 192** vom 21/1. 1928, ausg. 26/12. 1928.) Radde.

Oskar Burghardt, Schönebeck, Elbe, *Automatische Neutralisationsmaschine für Bleicherde*, 1. bestehend aus zwei rotierenden, in einem Gehäuse befindlichen, mit Aussparungen versehenen Aufgabetrommeln, die die Bleicherde u. den Neutralisationskalk der Mahlmaschine selbsttätig im erforderlichen Mengenverhältnis zuführen. — 2. dad. gek., daß die Aussparung der Aufgabetrommel für den Neutralisationskalk verstellbar ist. (**D. R. P. 472 958** Kl. 12i vom 3/3. 1928, ausg. 8/3. 1929.) Kausch.

Alfred Scholz, Rendsburg, *Verfahren zur absoluten Auslaugung saurer Filterpreßkuchen*, dad. gek., daß durch CO_2-Entw. innerhalb der Kuchen ein gleichmäßiges Netz capillarer Poren gebildet wird, während gleichzeitig ein Teil der freien Säure abgestumpft, die saure Rk. des Kuchens aber aufrechterhalten wird, u. daß die so vorbehandelten Kuchen in bekannter Weise bis zur neutralen Rk. ausgelaugt werden. — Es wird so z. B. akt. *Bleicherde* (aus gewissen Rohtonen durch aufschließende Behandlung mit Mineralsäuren) unter erheblicher Ersparnis an Zeit u. Waschwasser ohne Schädigung der Bleichkraft (durch Alkali) ausgewaschen. (**D. R. P. 472 901** Kl. 12d vom 25/11. 1926, ausg. 8/3. 1929.) Kausch.

A. Aita, H. Molinari, Le grandi industrie chimiche. Gli acidi inorganici: solforico, nitrico, cloridrico. Fabbricazione, macchinari e impianti. Milano: U. Hoepli (U. Allegretti di S.) 1928. (XIV, 472 S.) 8°. L. 48.—.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Josef Wolf, *Rauchglasuren, Schimmerverzierungen, Schillerfarben.* Rauchglasuren werden im reduzierenden Feuer eingebrannt. Vf. gibt die Geschichte derselben wieder, sodann viele Rezepte u. Gebrauchsanweisungen für viele schöne Farben. Leuchtgas als Räuchermittel ist günstig. Rote Schimmerglasuren werden in Erdöldampf eingebrannt. Die Schimmerung wird durch Auftragen eines Teiges aus Schwermetallsulfiden, mit Ocker oder Kaolin verwendet, die nach dem Brande entfernt werden. Schillerfarben werden durch Auftragen dickflüssiger Metallharzseifen erzeugt, für die mehrere Rezepte angegeben werden. (Sprechsaal **61**. 883—86. 905—07. 8/11. 1928. Teplitz-Schönau, Fachschule f. Keramik.) Salmang.

H. H. Holscher, *Einige bleifreie Borosilicatglasuren mit Nickeloxyd.* Ni hat wenig günstige Eigg. in Glasuren. Am besten lassen sich ziemlich opake Glasuren mit bräunlicher Farbe herstellen. Der Einfluß der einzelnen Oxyde auf die Färbung wird angegeben. Hoher Zn- u. CaO-Geh. zusammen können in solchen Glasuren Entglasungseffekte hervorrufen. Ohne ZnO, aber mit mäßigem BaO- u. MgO-Geh. lassen sich brauchbare Glasuren erschmelzen. (Journ. Amer. ceram. Soc. **12**. 111—17. Febr. Univ. of Illinois.) Salmang.

E. Leonhardt und **E. Zschimmer**, *Die Schmelzhärte der Steingut-Glasurfritten des Systems SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO-PbO.* Nach eingehender Feststellung der Heizgeschwindigkeiten in Steingut-Glattbrandöfen wurde Zus. u. Verh. der Industrie-Segerkegel 022—010a untersucht, besonders mit Rücksicht auf den Einfluß der Heizgeschwindigkeit auf die Deformationstemp. unter den Bedingungen des techn. Brandes. Wegen der umfassenden Vers.-Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. Vff. beanstanden die bisher gelieferten Segerkegel wegen Unzulänglichkeit im Steingutofen. (Sprechsaal **61**. 763—67. 785—88. 805—07. 823—27. 843—47. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) Salmang.

F. A. Whitaker, *Ein neues Verfahren des direkten Brandes glasierter keramischer Massen.* Die Beheizung von viereckigen Öfen erfolgte durch Ölbrenner, die Flamme u. die Abgase befanden sich in Karborundkanälen, die wegen ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit die Wärme schnell an das Material abgeben. Es ist so möglich, die schädliche Wrkg. der Flamme zu beseitigen. Die verbrannten Gase können dann durch das Brenngut hindurch abgeleitet werden. (Journ. Amer. ceram. Soc. **12**. 87—95. Febr. Keasbey, N. J., General Ceramics Co.) Salmang.

Walter Schulz, *Emaillierung von Stahlblech. Vorbehandlung.* (Ceramic Ind. **12**. 218—21. Febr.) Salmang.

S. R. Hind, *Ofen und Ofenbeheizung.* (Trans. ceramic. Soc. **28**. 26—52. Jan.) Salm.

John T. Jans, *Ein vollständig automatisch arbeitender Tunnelofen für Dekorationsbrand.* Die Temp.-Kontrolle, die Bewegung der Wagen u. selbst die Öffnung u. Schließung der Türen findet selbsttätig statt. (Journ. Amer. ceram. Soc. **12**. 107—10. Febr.) Salmang.

Alfred Becker und **Hermann Salmang**, *Die Gase im Glas.* II. *Der Gehalt der Gläser an Gasen und an Wasser.* Im 1. Teil (C. **1928.** I. 1995) wurde nachgewiesen, daß die bei der Läuterung des Glases u. beim Wiedereinschmelzen von Glas entweichenden Gase nicht physikal. gel. waren, sondern zersetzten chem. Verbb. im Glase entstammten. Ferner können Gase durch Red. von Sulfaten u. durch Eintritt von Porenluft in die Schmelze entstehen. Bei der Entgasung von Sulfidgläsern entweicht H_2S unter gleichzeitiger Entfärbung des Glases. Techn. Eisen reagiert mit Glas unter Gasentw., Reinsteisen aber nicht. Die Gasentw. ist auf eine chem. Rk. von Legierungsbestandteilen des Eisens (Carbiden, Oxyden usw.) mit Glas zurückzuführen. Gemenge mit verschieden hohem Geh. an W. u. gebundenem W. gaben im Laboratoriumsmaßstab eingeschmolzen keine W.-haltigen Gläser. Einführung von W. gelang auch nicht durch Polen mit Kartoffelstückchen, u. nur unvollkommen durch Polen u. gleichzeitiges Aufträufeln von W. Das W. ließ sich aber durch Durchleiten von W.-Dampf durch die Schmelze einführen. W.-Dampf geht aus der Ofenatmosphäre in das Glas über. Im techn. Glasofen bleibt ein Teil der Feuchtigkeit des Gemenges im Glas zurück, weil die letzten W.-Reste aus dem Inneren die bereits geschmolzene Außenhülle durchdringen müssen, wobei Rk. eintritt. W. ist bei hohen Tempp. eine stärkere Säure als SiO_2. Es wirkt auf Glas chem. ein. (Glastechn. Ber. **6.** 625—35. Febr.) Salmang.

Friedrich Späte, *Bericht über die Arbeiten der Unterkommission für chemische Angreifbarkeit des Glases im Fachausschuß I für Chemie und Physik des Glases.* Gesichtspunkte bei der Auswahl der Methoden. Anweisungen über die Prüfung auf das Verh. gegen W. bei 100°, für die Autoklavenprobe, auf das Verh. gegen Säuren u. Laugen u. die Fleckenempfindlichkeit. (Glastechn. Ber. **6.** 635—45. Febr.) Salmang.

Fritz Friedrichs, *Über das Verhalten des Glases gegen einige wäßrige Alkalilösungen normaler Konzentration bei höheren Temperaturen.* 5 Gläser wurden im Autoklaven bei 100—300° mit Alkalilsgg. behandelt, der Gewichtsverlust bestimmt u. die Lsg. mit Methylorange u. HCl titriert. Bei vielen Gläsern wurde Rückläufigkeit der Angriffskurven bis zur Aufnahme ganz beträchtlicher Mengen Alkali aus den Lsgg. beobachtet. Es wurde eine einer Entglasung ähnliche Krystallisation eines tonerdereichen Glases unter der Einw. von Alkalihydroxyden u. W. als Mineralisatoren betrachtet. Sehr tonerdereiche Gläser zeigten Ikositetraeder, die vermutlich aus Leucit bestanden. Vf. bestätigt die Angaben Försters, daß Tonerde die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Alkalihydroxyd begünstigt, u. daß Alkalicarbonate ein tonerdereiches Glas stärker angreifen als die Hydroxyde. Bei einem stark borsäurehaltigen Glase wurde W.-Aufnahme bis zu 48% beobachtet. (Sprechsaal **61.** 713—15. 730—31. 751—54. Stützerbach, Glaswerk Greiner & Friedrichs.) Salmang.

Fritz Friedrichs, *Über das Verhalten des Glases gegen Natronlauge bei höheren Temperaturen.* (Vgl. C. **1928.** II. 98.) Gewichtsverlust u. Alkaliabgabe u. Zunahme von 14 Gläsern verschiedenster Zus. in Ggw. von 1-n. NaOH wurden bei 100—300° studiert. Der Einfluß der Dauer der Einw. auf 3 Gläser wurde untersucht. Der Einfluß der Konz. von 5-facher Normalität bis zu unendlicher Verdünnung wurde an 3 Gläsern bestimmt. Bei stark sauren Gläsern wird der Gewichtsverlust nach einer bestimmten Zeit, sowie bei einer bestimmten Konz. der NaOH konstant. Die Temp.-Abhängigkeit dieser Konstanten zeigt einen parabelähnlichen Verlauf. Die Zus. der Gläser wurde nicht angegeben. (Sprechsaal **61.** 967—69. 980—86. 6/12. 1928. Stützerbach, Thür. Fa. Greiner & Friedrichs.) Salmang.

W. Möller und **E. Zschimmer**, *Die heiße Lösungsalkalität feuerpolierter Natron-Kalk-Silicatgläser als Funktion der chemischen Zusammensetzung.* 15 Schmelzen des Systems Na_2O-CaO-SiO_2, die das Feld der techn. Gläser deckten, wurden in Pt-Tiegeln erschmolzen u. analysiert. Sie waren chem. rein bis auf geringe Mengen von Al_2O_3, Fe_2O_3, 0,12—0,18% TiO_2 u. etwa 0,1% Kali. Nach der Schmelze u. Abkühlung auf die geeignete Zähigkeit wurden aus der M. zylindr. Fäden gezogen von 1 mm Durchmesser u. mehreren Metern Länge. Sie wurden in 12 cm lange Stücke aufgeteilt u. an den Enden rund verschmolzen. Die so hergestellte feuerpolierte Oberfläche konnte bis auf ±0,6% genau ausgemessen werden. Je ein Bündel solcher Fäden wurde nach Reinigung in einem Ag-Gestell der Einw. 98° h. W. ausgesetzt. Die Temp. wurde bis auf 0,1° während 3 Stdn. Reaktionsdauer konstant gehalten. In dem ersten u. 2 darauffolgenden Aufgüssen wurden die in Lsg. gegangenen Mengen Na_2O in $^1/_{1000}$ mg Na_2O je 100 qcm Oberfläche mit Methylrot titriert. Die Meßgenauigkeit betrug ±3% des Wertes. Die Messungen wurden für 3 Na-Permutanten bei 5, 10 u. 15% CaO auf Logarithmenpapier dargestellt. Die Kurven zeigen einen glatten Verlauf u. bilden die

Grundlage für ein Diagramm, in dem die Linien gleicher Alkalität (von den Vff. Isokalen genannt) innerhalb des 3-Stoffsystems konstruiert wurden. Hieraus ergibt sich eine Zahlentabelle, aus der die Lösungsalkalität feuerpolierter Oberflächen für beliebige Na_2O- u. CaO-Gehalte berechnet werden kann. Die hydrolyt. Klassen wurden eingetragen. Der Einfluß von 1% Al wurde für einige reine Gläser ermittelt. Die Oberflächen waren bei dem 3. Aufguß wesentlich verbessert worden. Die chem. Zus. u. die Verbesserung des Glases stehen in unmittelbarem Zusammenhang. (Sprechsaal **62**. 38—39. 57—60. 79—82. 94—95. 115—16. 133—34. 150—54. 17/1. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) SALMANG.

Alfred Ruß, *Die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung.* Eine Anzahl von Gläsern wurde in wechselnder Zus. nach dem Beispiele von GEHLHOFF u. THOMAS auf Wärmeleitfähigkeit u. Temp.-Koeffizient zwischen 0 u. 100° untersucht. Die Unters. wurde nach dem Plattenverf. an 6 Glasplatten vorgenommen. Die EUCKENschen Messungen bzgl. des positiven Temp.-Koeffizienten wurden bestätigt. Die Wärmeleitfähigkeit der glasbildenden Oxyde ordnet sich folgendermaßen: SiO_2, B_2O_3, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, CaO, Na_2O, PbO, BaO, K_2O. Die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern ließ sich aus den Komponenten errechnen, die für jede Komponente gültige Konstante wird mitgeteilt. Der durchschnittliche Fehler zwischen den gemessenen u. berechneten Werten betrug nur ±1,66%. Die Wärmeleitfähigkeit des Glases ist wie die Wärmeausdehnung u. die spezif. Wärme des Glases eine additive Eig. Die Meßergebnisse früherer Beobachter ließen sich nach dieser Berechnungsmethode mit guter Genauigkeit errechnen. Die Apparatur unterscheidet sich von älteren Apparaturen der Plattenmethode durch Anwendung von 6 Platten, einen einfachen Hg-Verschluß u. bessere Verteilung der Thermoelemente. Außerdem wird durch elast. Seitenmembranen größere Genauigkeit u. Schonung der Gläser erzielt. (Sprechsaal **61**. 887—91. 907—12. 8/11. 1928. Breslau, Techn. Hochschule.) SALMANG.

Josef Robitschek, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf verformbare Tonmassen. Interessante Ergebnisse bei betriebsmäßig durchgeführten Untersuchungen.* (Keram. Rdsch. **36**. 839—41. 859—60. 8/11. 1928. — C. **1929**. I. 1389.) SALMANG.

Bureau of Standards, *Physikalische Eigenschaften schwerer Tone.* Der Druck, der zum Auspressen von 24 Tonen verschiedener Art aus einem Mundstück nötig ist, wurde in Abhängigkeit vom W.-Geh. gemessen. Der Einfluß von Änderungen im W.-Geh. war sehr groß. (Journ. Franklin Inst. **206**. 379—81. Sept. 1928.) SALMANG.

Bureau of Standards, *Physikalische Eigenschaften von Massen aus keramischen Flint und Ton.* D., Porosität, Schwindung, Plastizitäts-W., Anmachzeit u. Bruchfestigkeit wurden an Ton u. rohen u. gebrannten Massen bei verschiedenen Brennbedingungen bestimmt. (Journ. Franklin Inst. **206**. 381—83. Sept. 1928.) SALMANG.

J. Konarzewski und **B. Krynski**, *Die Wirkung von Wasserdampf und Schwefeldioxyd beim Brennen der Tone.* Diese Stoffe verursachen bei weiß- u. gelbbrennenden Tonen rötliche Verfärbung. Deshalb wurde ein Kaolin im Dampfstrom u. SO_2-Strom entwässert. W.-Dampf verzögert die W.-Abgabe bei 550° merklich, bei höheren Tempp. aber nicht mehr. SO_2 übt auf die Vorgänge beim Brennen keinen merklichen Einfluß aus. Etwas S wird in Form von Sulfaten von Ca, Mg, Al u. Fe aufgenommen, aber beim Brennen in oxydierender Atmosphäre wieder abgegeben. (Trans. ceramic. Soc. **28**. 18—25. Jan.) SALMANG.

G. R. Shelton, *Pyrophyllit, ein neues keramisches Rohmaterial.* Er kommt in Nordcarolina angeblich in hoher Reinheit vor als $Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot aq.$ mit 1,2% oxyd. Verunreinigungen. Er läßt sich an Stelle von gebranntem Kaolin u. Quarz in feinkeram. Massen einführen. (Journ. Amer. ceram. Soc. **12**. 79—82. Febr. Raleigh, N. C., North Carolina State College.) SALMANG.

Harry Stehmann, *Die Zweckmäßigkeit und Wirtschaftlichkeit eines Zementbrennofens.* Vf. gibt Zahlen über Wärmeverbrauch seines Verf. u. anderer Verff. an. (Zement **18**. 256—59. 28/2.) SALMANG.

Ernst Jänecke, *Über die „beste" Zusammensetzung des Portlandzementklinkers.* Vf. trägt die 4 Oxyde des Zements in ein perspektiv. dargestelltes Tetraeder ein. Ebenen, die gleiche Abschnitte auf den 3 räumlichen Achsen haben, stellen die Moduln dar. Das Portlandzementfeld läßt sich durch einen ellipt. Körper graph. darstellen. Vf. ordnet die von ihm als Klinkerbausteine angesprochenen Verbb. ein. Einen höheren Fe-Geh. hält Vf. nicht für wirksamer für die hydraul. Eigg., sondern höchstens für leichtere Sinterung u. schnellere Herbeiführung von Gleichgewichten. CaO dürfte zu

einem geringen Teile frei im Klinker vorliegen. Die Bestandteile eines Klinkers dürften sich durch die Formel: $\%\ Al_2O_3/31 + \%\ SiO_2/35 + \%\ Fe_2O_3/59 = 0{,}9$ darstellen lassen. Ein solcher, möglichst guter Klinker hat 63,7% CO, 21,3% SiO_2, 8,0% Al_2O_3, 2,0% Fe_2O_3 u. 5,0% Sonstiges. Er enthält also mehr Al_2O_3 u. weniger Fe_2O_3 als der gebräuchliche Klinker. (Zement 18. 288—92. 7/3.) Salmang

Shoichiro Nagai, *Festigkeitsformeln für Zementmörtel.* I. In der Unwinschen Formel $y = a + b\,(x - 1)^n$ bedeutet a die Festigkeit nach 1 Woche, y die Festigkeit nach x Wochen, b eine Zementkonstante u. $n = 1$, $^1/_2$, $^1/_3$ usw. Für die Konstante b werden für Zug u. Druck Werte für die verschiedenen Zemente angegeben. Für frühhochfeste Zemente gilt die Formel allerdings nicht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31.** 276 B. Nov. 1928.) Salmang.

Shoichiro Nagai, *Untersuchungen über den Zerreißmodul bei Zementmörteln.* II. (Vgl. C. **1928.** I. 1995.) Die Zugfestigkeit wurde an 4 japan. u. 4 anderen Zementen bestimmt. Der neue japan. Normensand ist den anderen Normensanden gleichwertig. Eine neue Form der Prüfkörper wird beschrieben. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31.** 274 B—75 B. Nov. 1928.) Salmang.

W. de Shärengrad, *Humus und Alkalität.* Es wurden Betonproben aus 10 Zementsorten mit 3 Gewichtsteilen mit Humus verunreinigten Sandes auf Druckfestigkeit u. Alkalität untersucht. Letztere wurde durch Titration von wss. Auszügen bestimmt. Die Alkalitäten für 100 ccm filtrierter Lsg. betrugen für 300 g Zement 60—160 ccm $^1/_{10}$-n. HCl. Aus den Unterss. ging hervor, daß in Abwesenheit von Humus alkaliarmer Zement, bei Humus aber Ggw. von Alkali nötig ist, da es den Humus abbindet. Humus ist als Gift für Zement zu betrachten. (Zement **18.** 298—99. 7/3.) Salmang.

F. Killig, *Gips oder Anhydrit als Abbindeverzögerer.* Im Gegensatz zu Platzmann (C. **1929.** I. 1493) fand Vf. im Laboratorium u. Betrieb, daß langsame Abbindung nur bei unerlaubt großen Mengen von Anhydrit erreicht werden konnte. Gipsstein ist geeigneter, er brennt sich beim Mahlen selbst zu Stuckgips, der bei der Abbindung wirkt. (Zement **18.** 259—60. 28/2.) Salmang.

Otto Graf, *Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Schwinden und Quellen, Abnutzwiderstand, Wasserdurchlässigkeit und Widerstand gegen chemischen Angriff von Zementmörtel und Beton, namentlich bei verschiedener Kornzusammensetzung und bei verschiedenem Wasserzusatz der Mörtel.* Von 10 Mörteln, deren Kornzus. angegeben wird, gab ein Mörtel mit ziemlich feinem Korn die höchsten Druck- u. Biegefestigkeiten. Auf beide Festigkeiten übt die Kornzus. denselben Einfluß aus. Sande sollten nach der Siebprobe beurteilt u. nicht nach Volumen gemessen werden. Das Verhältnis von W. zu Mörtel hat auf die Biegefestigkeit etwa denselben Einfluß wie auf die Druckfestigkeit. Für die Festigkeiten des Betons ist die Mörtelfestigkeit ausschlaggebend, die Kornstufung der Zuschläge ist von geringerer Bedeutung. Beim Austrocknen des Betons nimmt die Biegefestigkeit vorübergehend ab, die Druckfestigkeit steigt. Beim Durchfeuchten vorher trockenen Betons tritt Erhöhung der Biegefestigkeit u. Abnahme der Druckfestigkeit ein. Die Druckfestigkeit ist bei Mörteln 3—12-, bei Beton 5—12-mal so groß wie die Biegefestigkeit. Schwinden u. Quellen blieb bei den gröberen Mörteln klein. Die Verkürzungen beim ersten Austrocknen sind bei gleichem Zementgeh. abhängig vom Gewicht des W. zu dem des Zements. Bei gleichem Verhältnis betrugen die Verkürzungen der Mörtel 1 : 3 etwa das Doppelte der Verkürzungen der Mörtel 1 : 6. $CaCl_2$ vergrößert Schwinden u. Quellen. Die Abnutzung der Mörtel wächst mit dem Anteil des Feinsandes. Der Einfluß des W.-Zusatzes auf die Größe der Abnutzung ist bei mageren Mörteln größer als bei fetten. Die Kornzus. hat großen Einfluß auf die W.-Durchlässigkeit. Der anfangs bezeichnete Mörtel ergab nicht nur die besten Festigkeiten, sondern auch die geringste Durchlässigkeit. Quetschsande liefern durchlässigere Mörtel als Moränensande u. Flußsande. Beton ist quer zur Stampfrichtung durchlässiger als parallel zu dieser. Die Kornzus. macht sich auf die chem. Angreifbarkeit anders geltend als auf die Festigkeit. Traß verzögert den Angriff der Mörtel durch $MgSO_4$ u. $MgCl_2$. Besonders wichtig ist die Behandlung der Mörtel vor dem Eintauchen in die Salzlsg. (Zement **17.** 1464—71. 1500—04. 1530—35. 1632—36. 1661—64. 1692 bis 1697. 1928.) Salmang.

Louis Navias, *Ritzhärteversuche keramischer Stoffe.* An 3 besonders hergestellten Reihen von Mineralien der Mohsschen Skala, von Stahlmustern u. von W-Carbidproben wurden vergleichsweise die Härten keram. Werkstoffe bestimmt. Die Ergebnisse sind in einer Tafel wiedergegeben, die im Original eingesehen werden muß. (Journ. Amer. ceram. Soc. **12.** 69—74. Febr. Shenektady, General Electr. Co.) Salmang.

Hans Kühl, *Die Kleinuntersuchung von Zement und Zementrohstoffen.* Es werden wiederholbare Methoden für die Zementunters. an kleinen Mengen ausgearbeitet, die sich auf die Rohmehlmischung u. Mahlung, das Brennen in einem Silitstaböfchen, die Herst. der Kleinprüfkörper u. deren Verwendung bei der Prüfung auf chem. Angriff, Zug- u. Druckfestigkeit usw. beziehen. (Tonind.-Ztg. **53**. 374—77. 7/3.) Salmang.

Förderreuther und **Haegermann**, *Der Abrieb von Zement und Zementrohmehl bei Prüfsiebungen und die demnach zu wählende Siebzeit.* Gute Siebung ändert nicht die Kornzus. während des Vers., Stoffe, die zum Abreiben neigen, müssen schnell gesiebt werden. Bei den Verss. wurde eine Siebmaschine benutzt, die gute Ergebnisse gab. Es werden Angaben über Normen für die Siebung gemacht. (Zement **17**. 1596—1600. 1627—32. 1/11. 1928.) Salmang.

Richard Grün und **Günther Kunze**, *Graphische Rohmehlberechnung.* Vff. entwickeln ein einfaches graph. System, das auf den Katheten eines rechtwinklig-gleichseitigen Dreiecks die SiO_2- u. CaO-Gehalte dargestellt enthält. Alle übrigen Beimischungen u. Verhältnisse werden auf der Hypothenuse oder im Dreiecksinneren eingetragen. Alle wichtigen Berechnungen lassen sich daran durchführen. (Zement **17**. 1166—69. 1201—04. Düsseldorf, Forschungsinst. d. Hüttenzementindustrie.) Salm.

F. W. Meier, *Graphische Ermittlung aller praktisch möglichen Mischzahlen von mehr als zwei Rohstoffen zur Herstellung hydraulischer Bindemittel.* Vf. stellt die von Gille (C. **1928**. I. 108) gebrachten Formeln graph. dar, so daß z. B. bei gleichbleibendem hydraul. Modul die Mischungszahlen unmittelbar entnommen werden können. (Tonind.-Ztg. **53**. 211—13. 7/2. Marktredwitz, Martahütte.) Salmang.

E. Diepschlag und **A. Matting**, *Die Bestimmung des freien Kalkes in Schlacken und Zementen.* Vff. geben eine eingehende krit. Würdigung der Anschauungen u. der Vorarbeiten über diese Methoden. Umfassende Literaturzusammenstellung. (Zement **17**. 1306—08. 1337—40. 1373—76. 1928.) Salmang.

W. Melzer, *Maßanalytische Bestimmung von Kalk in Zementen. Entgegnung auf den Aufsatz von Rissel.* (Vgl. C. **1929**. I. 1494.) Die Fehlerquellen der Schnellanalyse stecken vor allem im Rohmaterial, das auf allen Werken anders zusammengesetzt ist. (Tonind.-Ztg. **53**. 358. 4/3.) Salmang.

„Sfinx" spojené smaltovny a továrny na kovové zboží, akciová společnost, Prag, *Hervorbringung dekorativer Wirkungen auf keramischen und Metallemailwaren.* (**D. R. P. 472 583** Kl. 80 b vom 2/10. 1926, ausg. 2/3. 1929. Tschechoslow. Prior. 8/6. 1926. — C. **1928**. I. 2645.) Kühling.

Sendlinger Optische Glaswerke G. m. b. H., Berlin, *Herstellung von an bildsamen Glase nicht haftenden Überzügen auf Geräten zur Behandlung von Glas in bildsamen Zustande*, 1. dad. gek., daß man zur Herst. des Überzuges WO_3, SnO_2 oder deren Verbb. verwendet. — 2. gek. durch die Verwendung von $CaWO_4$. — Der das Anhaften verhindernde Stoff kann auch dem zu schützenden Gerät einverleibt werden. (**D. R. P. 472 141** Kl. 32 a vom 10/7. 1925, ausg. 23/2. 1929.) Kühling.

Fritz Eckert, Berlin, *Herstellung von Hohlkörpern aus Quarzglas* durch Aufschmelzen von Quarzkörnern oder -pulver auf einen Hohlkörper aus Quarzglas, 1. dad. gek., daß während des Aufschmelzens durch das Innere des Quarzglashohlkörpers ein Kühlstrom geleitet wird, welcher den Hohlkörper ausreichend versteift, ohne das Aufschmelzen zu verhindern. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß der Halter mit einer von der Kühlvorr. für den Quarzglaskörper unabhängigen regelbaren Kühleinrichtung versehen ist. — Es können größere Mengen geschmolzenen Quarzglases als bisher auf dem Kübel angesammelt werden. (**D. R. P. 472 143** Kl. 32 a vom 22/4. 1927, ausg. 28/2. 1929.) Kühling.

Harry Zimmer, Waldershof, *Herstellung von gegossenen Porzellangegenständen*, dad. gek., daß in die Formen schichtweise MM. von verschiedener Korngröße gegossen werden. — Die gegebenenfalls glasierten Erzeugnisse vertragen starke Temperaturbeanspruchungen. (**D. R. P. 472 743** Kl. 80b vom 24/4. 1927, ausg. 5/3. 1929.) Kühling.

Röhm & Haas Akt.-Ges., Darmstadt, *Nicht splitterndes Glas und ähnliche Schichten.* Polymerisierte oder zu festen Prodd. polymerisierbare ungesätt. organ. Verbb. werden, event. in Form ihrer Lsgg. u. unter Zusatz von Farbstoffen, wie Azofarbstoffe, Metallpulver, mit Glas, Emaille, Metall, Porzellan usw., zwecks Bldg. nicht splitternder Schichten oder Spiegel unter Erwärmen u. Druck vereinigt. Z. B. wird eine Schicht von *Zimtsäuremethylester* zwischen zwei Glasplatten gebracht u. durch

Bestrahlung polymerisiert. Oder es wird eine 4 mm dicke Platte von polymerisiertem *Crotonsäureäthylester* mit zwei Glasplatten durch Pressen bei 90° vereinigt. (**E. P. 297 413** vom 11/7. 1928, Auszug veröff. 14/11. 1928. Prior. 21/9. 1927.) RADDE.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., (Erfinder: **Walter Kirchner**), Berlin, *Behandlung von Betonoberflächen* durch Bestreichen des Inneren der Form oder Verschalung, dad. gek., daß man zum Bestreichen eine Lsg. von Abbauprodd. der Albumine oder Albuminoide, z. B. der Alkalisalze von Protalbin- oder Lysalbinsäure verwendet. (**D. R. P. 473 022** Kl. 80 b vom 6/11. 1927, ausg. 8/3. 1929.) KÜHLING.

Emilio Damour, Cours de verrerie. 1re partie. Chimie du verre. Paris: Ch. Béranger 1929. (194 S.) Br.: 40 fr.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

N. Parravano, *Die Industrie des Leucits von chemisch-physikalischem Gesichtspunkte.* Sammelbericht über die Verarbeitung von Leucit auf Kalidüngesalze, Al-Verbb. u. Si mit besonderer Berücksichtigung der Verff. von BLANC u. BAYER. (Giorn. Chim. ind. appl. **10.** 501—11. Okt. 1928. Rom.) GRIMME.

Lothar Beckmann, *Die wirtschaftliche Bedeutung des Phosphors.* Sammelbericht über die Entstehung der Phosphate in der Natur, die Funktion des P in den Organismen, seine Verwendung als Heilmittel, bei der Erzaufbereitung u. als Düngemittel, Verbrauch in Deutschland u. die wichtigsten Produktionsstätten für Rohphosphate. (Kunstdünger u. Leim-Ind. **26.** 15—17. 30—31. 39—41. 64—65. 77—78. 89—90.) GRIMME.

Curt Mückenberger, *Thomasphosphatmehl.* Der wirksame Bestandteil des Thomasmehles, das sogenannte *Tetracalciumphosphat*, $Ca_4P_2O_9$, ist nur bei hoher Temp. stabil u. neigt bei langsamem Abkühlen der Konverterschlacke zum Zerfall in $Ca_3(PO_4)_2$ u. CaO. Wird durch geeignete Verff. die Abkühlung beschleunigt, so kann der Zerfall weitgehend verhindert werden. (Metallbörse **19.** 456—57. 27/2. Stettin.) GRIMME.

F. A. Wyatt und **A. S. Ward**, *Dünger für Waldböden.* Die jungfräulichen Waldböden von Alberta zeigen ein ausgesprochenes Nitrifikationsvermögen, Zusatz von $CaCO_3$ erhöht letzteres, P_2O_5 setzt es herab. Düngung mit CaO + P_2O_5 setzt N-Verluste herab. (Scient. Agriculture **9.** 423—33. März. Edmonton.) GRIMME.

H. von Rathlef, *Düngungsversuche mit Zuckerrüben in Finnland.* Bei geeigneten Düngungsmaßnahmen gelingt der Zuckerrübenbau auch in Finnland trotz der weniger günstigen klimat. Bedingungen. Der Zuckergehalt ist niedriger als in Deutschland, im Mittel 16,4%, auf ungedüngtem Land. Künstliche Düngung hat den Zuckergehalt stets etwas gedrückt. (Fortschr. d. Landwirtsch. **4.** 169—70. 15/3. Halle a. S.) GRI.

H. D. Haskins, *Stickstoffausnutzung.* Bericht über Wachstumsverss. zur Feststellung der N-Ausnutzung von organ. N-Düngern, wie aktivierter Schlamm, Blutmehl, Fischmehl, Ledermehl u. dgl. Es ergab sich, daß der Feldeffekt in keinem Zusammenhange steht mit den Ergebnissen der analyt. Best. der N-Ausnutzbarkeit nach der Methode STREET. (Amer. Fertilizer **70.** Nr. 5. 23—27. 59—62. 2/3. Amherst [Mass.].) GRIMME.

Heinrich Sibbe, *Untersuchungen über die Wirkung von Nitrophoska I. G. I. im Vergleich zu einigen Düngermischungen mit verschiedener physiologischer Reaktion.* Düngung mit Nitrophoska I. G. I. bewirkte eine deutliche Steigerung von p_H, doch kann man den Dünger prakt. als physiolog. neutral bezeichnen. Den stärksten Einfluß auf Aciditätssteigerung zeigte $(NH_4)_2SO_4$, dann folgt in weitem Abstande Kalisalz, während Superphosphat kaum versauernd wirkt. Eine Kombination $NaNO_3$, K_2CO_3 u. $CaHPO_4$ ließ ein schwaches Ansteigen von p_H erkennen, eine Kombination $Ca(NO_3)_2$, K_2CO_3 u. Thomasmehl wirkte erheblich alkalisierend. Die Stärke der p_H-Verschiebung ist bei gleichem Bodenmaterial abhängig von der Höhe der Düngergabe u. dem Ernteertrag. Auch der Pflanzenwuchs allein bewirkt eine merkliche Steigerung der Bodenacidität. Dies ist vor allem bei Hafer der Fall. Verschieden starke Beeinflussung von Sand- u. Lehmboden beruht auf dem Unterschiede im Pufferungsvermögen. Sämtliche Düngergaben brachten beträchtliche Ertragssteigerungen gegenüber ungedüngt. Hafer reagiert am besten auf physiolog. saure Düngung, auf Lehmboden war Nitrophoska etwas überlegen. Weizen verhält sich gerade entgegengesetzt. — Zur Best. von p_H hat sich die Chinhydronelektrode bestens bewährt. (Landwirtschl. Jahrbch. **68.** 755—73. Gießen.) GRIMME.

L. Meyer, *Ergebnis eines vierjährigen Feldversuches mit sechs verschiedenen Stickstoffdüngemitteln.* Bericht über vergleichende Düngungsverss. mit $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, Kalkstickstoff u. Harnstoff zu Hackfrüchten u. Hafer. $(NH_4)_2SO_4$ zeigte in allen Fällen gleichmäßige u. starke Wrkg., NH_4Cl wirkte bei Hafer besser als $(NH_4)_2SO_4$ u. $Ca(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ u. $NaNO_3$ sind in der Wrkg. prakt. gleich, Kalkstickstoff hat sich bei Kohl bewährt, die Anwendung von Harnstoff bedingt eine sehr sorgfältige Verteilung wegen seiner starken Konz., da sonst sehr leicht Geilstellen eintreten. (Fortschr. d. Landwirtsch. **4**. 167—69. 15/3. Hohenheim.) GRIMME.

Gustav Köck, Paul Reckendorfer und **Ferdinand Beran**, *Der Schwefeldioxydgehalt der Luft und sein Einfluß auf die Pflanze. Ein Beitrag zur Rauchschadenexpertise.* Verss. mit künstlicher Beräucherung von Kleepflanzen mit SO_2 konnten die Annahme nicht bestätigen, daß eine Verschiebung im Verhältnis vom verdaulichen zum unverdaulichen Eiweiß zugunsten des letzteren eintritt. Der SO_3-Gehalt der Pflanze steigt nach der Begasung merklich, kehrt aber bald zum n. zurück. (Fortschr. d. Landwirtsch. **4**. 170—72. 15/3. Wien.) GRIMME.

Chr. Barthel und **N. Bengtsson**, *Sind ultravisible Organismen im Ackerboden wirksam?* Sterilisierte Ackererde wird in Ggw. verschiedener Zusätze, wie $(NH_4)_2SO_4$, $CO(NH_2)_2$ u. Cellulose, mit einem durch ein Pukallfilter filtrierten Bodenextrakt versetzt. Eine Nitrifizierung, Harnstoff- oder Celluloseaufspaltung kann nicht beobachtet werden, während Kontrollverss. mit der gleichen sterilisierten Erde bei Impfung mit 0,5% unsterilisiertem Boden einen deutlichen Abbau von Harnstoff u. Cellulose ergeben. die Nitrifizierung wird offenbar durch während der Sterilisation im Boden gebildete organ. Verbb. behindert. Vff. kommen zu dem Schluß, daß ultravisible Organismen im Ackerboden nicht frei (saprophyt.), sondern höchstens in direkter Verb. mit lebenden Zellen (parasit.) vorkommen u. für die biochem. Umwandlungen, die für die Ernährung der Pflanze Bedeutung haben, nicht in Frage kommen. (Medd. Centralanstalten Försöksväsendet Jordbruksområdet **1928**. Nr. **47**. 3—14.) W. WOLFF.

Franz Hueber, *Untersuchungen über die Saugkraft verschiedener Roggen- und Weizensorten.* Die Plasmolyse bei Grenzkonzz. der Weizensorten schwankt zwischen 0,75 u. 1 Molarlsg. bzw. die Saugkraftmaxima differieren um ca. 11 Atm. (23,45—34,5), bei Roggensorten waren die entsprechenden Werte 0,85—1 Molarlsg. u. 7 Atmosphären (27,52—34,5). Roggen zeigt in der Regel höhere Saugkraft als Weizen, letzterer unterliegt außerdem größeren Schwankungen. Zuchtsorten sind saugkräftiger als Landsorten, bei ersteren verläuft die Keimmaximalkurve stetig aufsteigend, bei letzteren zickzackförmig. Sorten, welche für schwere Böden geeignet sind, haben höhere Saugkraftmaxima als solche für leichte, solche aus trockenem Klima höhere als aus feuchtem. (Fortschr. d. Landwirtsch. **4**. 97—100. 15/2. Wien.) GRIMME.

W. Buchmann, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung von Pyrethrumpulvern auf die Muscidenbrut.* Besprechung früherer Verss. (C. **1929**. I. 1043) an Hand von Kurvenbildern. (Ztschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen **21**. 37—39. Febr. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

Alfred Kästner, *Untersuchungen zur Lebensweise und Bekämpfung der Zwiebelfliege* (*Hylemyia antiqua Meigen*). 1. Teil. *Die Bekämpfung der Imago im Frühling.* Bericht über eingehende Verss. zur Bekämpfung der Zwiebelfliege. Als Köder erwiesen sich am praktischsten Zwiebelhälften, welche mit Melasse oder Honig bestrichen sind. Letztere dienen als Träger für den Giftstoff. Bestens bewährt haben sich NaF, Kieselfluornatrium, Na-Arsenat u. -Arsenit. Einzelheiten im Original. (Ztschr. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz **39**. 49—97. 122—39. Halle a. S.) GRIMME.

Bünger, Lamprecht, Meetz und **Heinrichs**, *Zwei Fütterungsversuche mit Leinsamenextraktionsschrot an Kälbern und Milchkühen.* Die Verss. ergaben, daß extrahierter Leinsamenschrot von Kälbern gern gefressen wird, u. daß ungünstige Wrkgg. gegenüber Leinkuchen nicht eintreten. Die Lebendgewichtszunahme war die gleiche wie bei Leinkuchen, die Gewichtszunahme stellt sich sogar billiger. Milchkühe nehmen den Schrot ebenfalls gerne auf, der Milchertrag wird etwas weniger günstig beeinflußt als durch Leinkuchen, der Fettgehalt wird jedoch nicht beeinflußt, eine Gewichtszunahme trat im Gegensatz zu Kuchen nicht ein, die Futterkosten stellen sich etwas höher. (Landwirtschl. Jahrbch. **68**. 731—53. Kiel.) GRIMME.

František Svoboda, *Ergebnisse eines exakten Fütterungsversuches mit Trockenhefe als Beifutter an Sauglämmer.* Die Beifütterung von hochverdaulichem Eiweiß in Form von Trockenhefe an Sauglämmer ist für deren Entw. von großer Bedeutung. (Věstník Československé Akad. Zemědělské **5**. 196—99. März.) MAUTNER.

Jan Hampl, *Wie kann man die Herkunft des Guggenheim-Salpeters bestimmen?* GUGGENHEIM-Salpeter wird durch gestörte Krystallisation erzeugt u. als kleine, nicht hygroskop. Kugeln in den Handel gebracht. Die Jod-Best. kann wegen des wechselnden Jodgeh. verschiedener Salpetersorten täuschen. Der GUGGENHEIM-Salpeter enthält mehr Na_2SO_4 als synthet. Salpeter; ferner ist die Summe aus Refraktionszahl u. Salpetermenge (aus N_2 berechnet) kleiner als 100, wogegen sie beim synthet. Salpeter 100 übersteigt. (Chemický Obzor **4**. 33—34. Febr.) MAUTNER.

A. Stein, *Kalibestimmung in Mischdüngern.* Da die üblichen analyt. Methoden zur Best. des K bei Mischdüngern keine übereinstimmenden Resultate ergeben, schlägt Vf. folgende abgeänderte Perchloratmethode vor: 20 g der Probe werden schwach salzsauer in 1 l W. gel. u. 100 ccm mit NaOH durch Kochen in 30 Min. vom NH_4 befreit. Nach dem Ausfällen der H_2SO_4 wird auf 250 ccm aufgefüllt u. das K direkt als Perchlorat bestimmt, ohne die H_3PO_4 vorher auszufällen. Die Ggw. der H_3PO_4 stört nicht, wenn beim Eindampfen des Perchlorats für überschüssige Perchlorsäure gesorgt wird. (Mitt. Kali-Forschungs-Anst. **1928**. 53—56.) TRENEL.

Ladislav Smolik, *Beitrag zur Bestimmung der p_H in Böden.* Da nur wenige Böden das Hydrochinon oxydieren oder das Chinon reduzieren, wird die Chinhydronelektrode zur schnellen p_H-Best. empfohlen. Für exakte Laboratoriumsverss. ist die Kalomel-, für Verss. im Freien die HCl-KCl-Elektrode geeignet. Platin wird dem Gold vorgezogen. Der am Boden des Meßgefäßes sitzende Teil der Probe ist saurer als der suspendierte Anteil. Die Unterschiede können nach 30 Min. Absitzen $p_H = 0{,}2$ betragen. Deswegen soll die Probe 1 Min. gerührt werden. Durch Trocknen ändern leichte Böden ihre p_H stärker als schwere Böden. (Věstnik Československé Akad. Zemědělské **5**. 192—95. März.) MAUTNER.

Noboru Sukagami, Osaka, *Stickstoffdünger.* Man vermischt z. B. 100 Teile *Kalkstickstoffpulver* mit 70 Teilen $(NH_4)_2SO_4$ in einer Kugelmühle u. behandelt die Mischung gleichzeitig unter Erhitzen mit W.-Dampf. Das dabei durch Zers. des Kalkstickstoffs neben *Harnstoff* gebildete NH_3 wird in H_2SO_4 aufgefangen. Der Rückstand wird mit H_2SO_4 neutralisiert. Neben Harnstoff entstehen kleine Mengen Dicyandiamid. (**Japan. P. 79 150** vom 28/12. 1927, ausg. 19/12. 1928.) RADDE.

Cargills, Ltd., London, übert. von: **Charles Stuart Cochrane**, Colombo, Ceylon, *Pflanzenschutzmittel*, insbesondere für Kautschuk-, Tee- u. a. Bäume. Ein zum Schutz der Bäume geeignetes Mittel besteht aus einem *Mineralfett* (Kokereirückstand), dessen Viscosität durch Zusatz eines geeigneten *Öles* (Rangoonöl) herabgesetzt ist, u. einem *Fungicid* (Cargilineum, das ein zwischen 220—400° sd. Kohlenteerdestillat von der D. 1,08—1,09 darstellt, Kresolen, *Kresolseifen*, sulfonierten *Kresolen*, *Phenol* u. seinen Derivv., *Kreosot*, oxydierten KW-stoffen, *Holzteer*, *Anthracenfraktionen* u. a.). Z. B. werden zu 65—55 Teilen Kokereirückstand bei ca. 75° 30 Teile Rangoonöl u. 5—15 Teile Cargilineum zugesetzt u. die Mischung gerührt, bis die Temp. bis auf 42° gesunken ist. Die so hergestellten Pasten haben den Vorteil, daß sie durch Regen nicht abgewaschen werden. (**Aust. P. 9507/1927** vom 21/9. 1927, ausg. 16/10. 1928.) RADDE.

Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Pflanzenschutzmittel* aus swl. Verbb., die aus ihren Komponenten in Form großer Flocken erhalten worden sind. Im Gegensatz zu feinflockigen Ndd. lassen sich diese Prodd. leicht zu pulverförmigen MM. trocknen, die sich gut in W. suspendieren lassen u. daher eine einwandfreie Dosierung des Mittels ermöglichen. — Z. B. wird feinkörniges *bas. Bleicarbonat* zu wss. Arsensäure zugefügt. Der erhaltene *Bleiarseniat-Nd.* hat die gleiche Struktur wie das Ausgangsmaterial u. läßt sich gut zu einem Pulver trocknen. *Bas. Cu-Carbonat*, hergestellt aus körnigem Cu-Hydroxyd durch Behandlung mit CO_2, gibt nach dem Vermischen mit *Zellstoffablauge* u. Verpressen ein leicht zu Pulver zerfallendes Trockenprodukt. *Schweinfurtergrün* aus Cu-Acetat, Arsensäure u. Eg. gibt beim Mischen mit 10% Dextrin u. Verpressen zu Tabletten nach dem Trocknen ein in W. gut aufschwemmbares Prod. In ähnlicher Weise lassen sich *Bleisulfat*, *bas. Bleicarbonat* u. *Quecksilberchlorür* gewinnen. (**F. P. 646 507** vom 29/12. 1927, ausg. 13/11. 1928. D. Prior. 24/1. 1927.) RADDE.

Pierre Auzy, Frankreich, Bouches-du-Rhone, *Pflanzenschutzmittel.* Zusatz von *Cyanverbb.* zu einer Cu-Brühe. Z. B. werden 50 Teile $CuSO_4$, 50 Teile $Cu_2(CN)_2$ u. 50 Teile Soda vermischt u. die Mischung zu 1,5 kg auf 100 Liter W. gelöst. (**F. P. 647 146** vom 31/5. 1927, ausg. 20/11. 1928.) RADDE.

Combustion Utilities Corp., New York, übert. von: **Roland P. Soule**, New York, *Insekticid.* Ein billiges u. wirksames Insektenvertilgungsmittel besteht aus organ. heterocycl. N-Verbb., wie sie bei der *Tieftemperaturverkokung* gewonnen werden, u. evtl. ihren Salzen. Es handelt sich im allgemeinen um *hydrierte* u. alkylierte Derivv. von *Pyridin, Chinolin, Acridin* u. Homologen, die nach Vermischen mit *Kolophonium* u. NaOH-Lsg. in Form von Emulsionen verwendet werden. (**A. P. 1 655 573** vom 23/6. 1924, ausg. 10/1. 1928.) RADDE.

Standard Oil Co., Whiting, Indiana, übert. von: **Francis M. Rogers** und **Claude P. Mc Neil**, *Insekticid* und *Fungicid.* Das aus einem *Mineralöl*, einem Salz einer *Mineralölsulfosäure* u. einer öldispergierbaren *Cu-Verb.* bestehende Mittel bildet leicht eine stabile wss. Emulsion. Z. B. wird eine Mischung von 18,5% Mahagoniseife, 61,5% Paraffinöl, 13,5% *Cu-Naphthenat*, 3,5% W. u. 3 Teilen A. verwendet. (**A. P. 1 679 919** vom 3/5. 1926, ausg. 7/8. 1928.) RADDE.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler, Frankfurt a.M., *Blausäure enthaltendes Schädlingsbekämpfungsmittel.* Durch Einleiten von Cl unter Kühlung in HCN unter Zusatz geringer Mengen W. (als Katalysator) u. einer nicht alkal. reagierenden Substanz zwecks Bindung der bei der Rk. entstehenden HCl wird eine Mischung von HCN u. *Chlorcyan* erhalten. Z. B. leitet man 180 g Cl in 3 kg 97%ig. HCN ein u. setzt dazu 200 g $CaCO_3$. Die Fl. enthält etwa 5% Chlorcyan. (**E. P. 271 514** vom 23/5. 1927, Auszug veröff. 20/7. 1927. D. Prior. 22/5. 1926. **F. P. 634 519** vom 17/5. 1927, ausg. 20/2. 1928. D. Prior. 26/5. 1926. **Aust. P. 8765/1927** vom 10/8. 1927, ausg. 24/1. 1928.) RADDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verdampfung von Formamid.* Um bei der Verdampfung von Formamid Zerss. zu vermeiden, wird es am besten unter vermindertem Druck derart mit über seinen Kp. erhitzten Oberflächen in Berührung gebracht, daß es, ohne vorher in den fl. Zustand überzugehen, unmittelbar verdampft, wobei dafür Sorge getragen wird, daß die Zersetzungstempp. nicht erreicht werden. Man kann das Formamid z. B. durch Zerstäuben mittels eines Injektors in das kupferne oder gußeiserne Gefäß einführen. Verwendet man Fe als Gefäßmaterial für den Verdampfer, so werden gewisse Mengen *HCN* gebildet, was für manche Zwecke von Vorteil ist. Zur *Schädlingsbekämpfung* leitet man z. B. Formamid bei 500—900° über Kupferspäne u. darauf über geeignete Katalysatoren, wie Al_2O_3 oder andere dehydratisierende Stoffe, an denen sich die Dämpfe zu HCN u. W. zersetzen. (**E. P. 301 974** vom 17/9. 1927, ausg. 3/1. 1929. **F. P. 646 815** vom 7/1. 1928, ausg. 16/11. 1928. D. Priorr. 27/1. und 28/1. 1927.) RADDE.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

F. J. Pirlot, *Mechanische Aufbereitung der Erze.* Eine span. Gesellschaft hat eine Aufbereitungsanlage für die Behandlung von Zn- u. Pb-Erzen nach dem Flotationsverf. aufgestellt, die 1927 in Betrieb genommen wurde. Diese neue Anlage war das Ergebnis langjähriger Unterss. Durch das neue Verf. erhält man 2 Handelserzeugnisse, nämlich Pb- u. Zn-Erze. Die neue Anlage kann 500 t in 24 Stdn. behandeln. Die Flotationsmaschine ist nach Art der von der Minerals Separation für Pb-Erze gebrauchten. In der Mahl- u. Zerkleinerungsanlage, die für eine Arbeitsdauer von 8 Stdn. vorgesehen ist, werden 2 Mann, in der eigentlichen Flotationsanlage 5 Mann beschäftigt. An installierter Kraft sind 750 PS vorhanden, während der W.-Verbrauch 2000 cbm je Tag beträgt. Die Anschaffungskosten dieser Erzwäsche betrug 2 Millionen Pesetas zuzüglich 500 000 Pesetas für elektr. Leitung, Wasserleitung, Erzlager usw. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] **1**. 137—40. 1/3.) KALPERS.

Celestino Ficai, *Untersuchung über die Verwendbarkeit von Pyritaschen als Eisenmineral.* Auf Grund eingehender Verss. (Näheres im Original) fordert Vf. für die Verarbeitung von brikettierten Pyritaschen eine Temp. von ca. 1200°. Silicate bilden sich weder in festem, noch in geschmolzenem Zustande, wogegen eine merkliche Sinterung der Eisenoxyde (Halbschmelzung) mit nachfolgender Rekrystallisation eintritt. (Giorn. Chim. ind. appl. **10**. 450—59. 511—21. 1928. Padua.) GRIMME.

Sten Dahlström und **Arthur Åhrén**, *Eine Untersuchung über das Verhalten des Schwefels beim basischen Martinofenbetrieb.* Es wird unter Verwendung verschiedener Brennstoffe das Vork. von S in Generator- u. Rauchgasen untersucht u. eine Best. der Schwankungen des S-Geh. im Fe- u. Schlackenbade vorgenommen. Dabei zeigt sich, daß der im Generatorgas enthaltene H_2S bei der Vorwärmung des Gases zum

großen Teil dissoziiert, u. daß im Mittel 35% vom S-Geh. des Gases in den Kammern zurückbleibt. Sieser S wird nach der Umstellung des Gasstroms mit den oxydierenden Rauchgasen zum Schornstein geführt. Das Bad nimmt bedeutende Mengen S aus den Gasen auf u. zwar besonders bei der Niederschmelzungsperiode, während es im letzten Teile der Schmelzung wieder S abgibt. Der theoret. Verlauf der S-Aufnahme u. -Abgabe wird behandelt u. in Zusammenhang damit die verschiedenen Möglichkeiten einer Herabsetzung des S-Geh. der herzustellenden Prodd. erörtert. (Jernkontorets Annaler **1929**. 59—74. Schweden, Bergshochsch.) W. WOLFF.

Renato Rimini, *Gegen Säuren beständige Metalle und Legierungen.* Besprechung der neuerdings vielfach angepriesenen säurebeständigen Legierungen mit besonderer Berücksichtigung des *Austenits*, eines Nickel-Chromstahles mit 18% Cr, 7% Ni u. 0,12% C. Im Original instruktive Tabellen. (Ind. Chimica **4**. 20—22. Jan.) GRIMME.

F. Körber, *Über die Streckgrenze von Stahl bei höheren Temperaturen.* Die Steigerung der Tempp., bei denen die metall. Baustoffe in Maschinen, Apparaten usw. mechan. Beanspruchungen ausgesetzt sind, verlangen das Studium der Werkstoffeigg. bei erhöhter Temp., dies gilt insbesondere für die Streck- bzw. Dehngrenze. Die Zusammenstellung zahlreicher Untersuchungsergebnisse an Kesselblech u. an Stahlguß läßt erkennen, daß bei gleichartiger Best. der Streckgrenze deren Lage zur Zugfestigkeit bei Raumtemp. auch für höhere Wärmegrade für bestimmte Werkstoffklassen nahezu die gleiche ist. Hieraus ergeben sich vielleicht Möglichkeiten einer vereinfachten Abnahmeprüfung. Bei höheren Tempp. — oberhalb 300° — wird aber die Dauerstandfestigkeit geprüft werden müssen. (Stahl u. Eisen **49**. 273—77. 28/2. Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.) SCHULZ.

Fr. Vogel, *Kieselfluorwasserstoffsäure oder Dithionsäure als Elektrolytbildner für die Bleiraffination durch Elektrolyse.* Die Brauchbarkeit verschiedener Säuren, die als Elektrolytbildner in Frage kommen, wurde u. a. von G. A. BRETTS verfolgt, dem die leichte Darst. der Dithionsäure aus der auf Hüttenwerken reichlichst anfallenden H_2SO_4 als besonders wertvoll erschien. Einwandfrei geklärt ist die Frage des kathod. Nd. bzgl. seiner Festigkeit, D. u. Haftstärke, so daß das Kathoden-Pb aus dithionsaurer Lsg. nach den neueren Unterss. dem aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lsg. vollauf gleichwertig ist. Ein schwieriges Problem ist noch immer die Herst. der Elektrolyten, d. h. die Auflösung des Pb in der Dithionsäure. Die Hauptreaktionsgleichungen benutzen als Zwischenverb. das MnO_2. Da während der Elektrolyse keine Veränderungen im Elektrolyten stattfinden dürfen u. Nebenrkk., die schlammbildend wirken, unterbunden werden müssen, so ist der Kieselfluorwasserstoffsäure der Vorzug als Elektrolytbildner zu geben, solange bei der Dithionsäure die Frage noch nicht geklärt ist, bei welcher Temp. die Zers. in H_2SO_4 u. H_2SO_3 beginnt, von deren Auftreten das Ausbringen an Kathodenmetall stark in Mitleidenschaft gezogen wird. (Metallbörse **19**. 369—70. 16/2.) KALPERS.

Celestino Ficai, *Über die Extraktion von Kupfer aus den Schlämmen der Herstellung von Kupfersulfat.* Die bei der Herst. von $CuSO_4$ anfallenden Schlämme enthalten in der Trockensubstanz ca. 55—71% Cu neben ca. ½% Ag u. Spuren Au. Zu ihrer Aufarbeitung werden sie entweder in Ggw. von Luft u. Wasserdampf mit verd. H_2SO_4 (16° Bé) behandelt, oder mit Hg amalgamiert, oder im Kanalofen auf Schwarzkupfer verschmolzen. Dieses wird mit H_2SO_4 weiter verarbeitet oder elektrolysiert. Das letztere Verf. bietet die größten prakt. Vorteile, weil sich nach ihm die Edelmetalle am besten abtrennen lassen. Neuerdings arbeitet man auch vielfach nach dem Verf. von TAFEL (Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Leipzig, Hirzel [1927]), welches näher beschrieben wird. (Ann. R. Scuola d'Ingegneria di Padova **4**. 4 Seiten. 1928. Sep.) GRI.

—, *Die Aluminiumlegierungen und deren Bedeutung für die Industrie.* Für die erfolgreiche Durchführung des Schmelzprozesses gelten ein rasches Schmelzen bei Vermeidung einer zu großen Überhitzung u. eine gute Desoxydation bis zur vollständigen Reinheit der Metalle. Die genügende Desoxydation ist an der spiegelblanken Oberfläche der geschmolzenen Legierung zu erkennen. Das Gießen hat schnell u. in einem ununterbrochenen Strahl vor sich zu gehen, damit keine Metallabstufungen in der Form auftreten können. Die Gießtemp. wirkt sehr stark auf die Al-Legierungen u. ihre Festigkeit ein. Mit dem Steigen des Cu-Geh. in Al-Legierungen steigt auch die Festigkeit, u. zwar bis zu einer Höchstgrenze von 13 kg/qmm bei 14% Cu. Der Zusatz von Zn hat zunächst eine Verminderung der Festigkeit zur Folge, die aber allmählich wieder steigt. Die höchste Zerreißfestigkeit erreicht man bei 68% Al, 2% Cu u. 30% Zn. Den besten Al-Guß liefern die eisernen Formen, die aus gutem Gußeisen herzustellen

sind. Eine gute Kokillenzus. ist 3% C, 1,2% Si, 0,3 bis 0,4% Mn, 0,3% P u. nicht über 0,8% S. Die Kokillen werden vor der Inbetriebnahme auf 850—900° geglüht. Ungeglühte Kokillen verziehen sich im Betriebe u. ergeben ungenaue Abgüsse. (Metall **1929**. 37—38. 10/3.) KALPERS.

P. Dejean, *Über das Abdrehmessing.* Das Abdrehmessing wird auch Messing 60/40 bezeichnet u. hat seinen Namen davon erhalten, daß es in Serien gefertigt u. mit dem Automaten abgedreht wird. Neben Cu u. Zn sind noch vorhanden 1,5% Pb, 0,4% Fe u. 0,15% Sn. Man strebt mit allen Mitteln die Verminderung der Selbstkosten bei der Herst. dieser Messingsorte an u. wählt als Rohstoffe nicht Rein-Cu, -Zn u. -Pb, sondern die in den Betrieben anfallenden Abfallstoffe. Die endgültige Zus. wird dann nur durch geringe Anteile an Reinmetallen eingestellt. Man läuft allerdings dabei Gefahr, daß die Abfälle zuviel Fe, Sn u. Al enthalten; namentlich etwa vorhandene Eisen- u. Stahlteile wirken nachteilig, da sie mit dem Einsatz im Schmelztiegel nicht schmelzen, sondern im Gußblock sich wieder finden. Die Schmelzung erfolgt im Flammofen, elektr. Ofen oder Tiegelofen. Das Warmwalzen von Messing mit über 61,5 bis 62% Cu stellt eine empfindliche Arbeit dar u. verursacht viel Ausschuß, während das Kaltziehen von Messing mit unter 57,5 bis 58% Cu infolge der beim Ziehen auftretenden Risse mit vielen Unannehmlichkeiten verbunden ist. Am besten ist es, wenn ein Geh. von 58,5 bis 61% Cu eingehalten wird. Die Abnahmevorschriften, die höhere Cu-Gehh. vorsehen, machen die Herst. dieser Messingart schwierig. Das Glühen von Abdrehmessing wird erst durch eine Temp. von 600° vollkommen. Die Ggw. von Pb ist unentbehrlich. (Rev. Métallurgie **26**. 45—67. 2/2.) KALPERS.

A. Portevin, *Bemerkungen und einfache Erfahrungen bezüglich der latenten Beanspruchungen der Metalle.* Die latenten oder inneren Beanspruchungen entstehen, wenn in der metall. M. sich eine ungleiche Veränderung des Vol. oder der Form vollzieht, wobei diese Veränderungen eine mechan., eine therm., eine physikal.-chem. u. eine chem. Ursache haben können. HOWE u. GROOSBECK sowie GUILLERY haben Unterss. über Härtespannungen angestellt. Bei den Beanspruchungen infolge Kaltstreckens sind zu unterscheiden die Dreh-, Biege-, die inneren Beanspruchungen u. die Korrosion. Die Arbeiten des Verf. zeigen, daß es möglich ist, auch ohne genaue Meßgeräte die Hauptkennzeichen bzgl. der inneren Spannungen in Metallen zu erkennen. (Rev. Métallurgie **26**. 68—75. 2/2.) KALPERS.

J. Laissus, *Die Anwendung der Spektrographie durch die Röntgenstrahlen in der Metallkunde.* Es wird zunächst eine Einleitung allgemeinen Inhalts über die Röntgenstrahlen gegeben, der der Vf. Ausführungen über die Beugungserscheinungen bei Röntgenstrahlen folgen läßt. Dabei werden die Arbeiten von RÖNTGEN, BARKLA, HOYA, WIND, die Entdeckung von LAUE, das Krystallgittersystem, die Unterss. von FRIEDRICH-KNIPPING, W. H. BRAGG u. W. L. BRAGG u. schließlich die Arbeiten von DEBYE-SCHERRER u. HULL, die sich auf die Unters. von krystallin. Pulvern bezogen, erörtert. Erst die Erfolge der letztgenannten Forscher haben es ermöglicht, daß die Röntgenstrahlen mit Erfolg auch auf die Prüfung von Metallen ausgedehnt werden konnten. (Technique mod. **21**. 161—65. 15/3.) KALPERS.

W. Sack, *Über Versilberung.* Vor dem Versilbern muß Eisen vermessingt oder verkupfert werden. Beim Versilbern von Pb u. Britannia ist darauf zu achten, daß das Lötzinn nicht zuviel Pb enthält. Das Ag-Bad muß einen Überschuß von freiem KCN haben von bis zu 100 g je Liter Badfl.; dafür sollte der Ag-Geh. je Liter 15 g nicht übersteigen. Ein gut arbeitendes Ag-Bad besteht aus 5 kg 30%ig Silbertrysol u. 5 kg KCN auf 50 l Regenwasser. Das Bad ist gebrauchsfertig, wenn Anoden u. Gleichstrom von 8 V. u. 20 Amp. für ein Bad vorhanden sind. Die Nd.-Arbeit eines neu angesetzten Bades wird durch Ammoniak oder Ameisensäure (50 g auf 50 l) beschleunigt. Das Bad ist von Zeit zu Zeit zu untersuchen u. aufzufrischen. Messing- u. alle anderen Cu-Legierungen müssen, bevor sie ins Ag-Bad kommen, verquickt werden, indem die Stücke in ein Bad eingetaucht werden, das auf 50 l W. 1 kg Cyanquecksilberkalium u. 1,250 kg KCN enthält. Hotelwaren, die schwer versilbert werden sollen, hängen bis zu 3 Stdn. im Bad, gewöhnliche Zierstücke dagegen nur 15 Minuten. Die aus dem Bad kommenden Stücke werden mit feinen Drahtbürsten glanzgekratzt. (Metall **1929**. 38—39. 10/3.) KALPERS.

J. Cournot, *Über ein neues Verfahren für die Prüfung der Dichtigkeit der Schutzüberzüge gegen die Korrosion.* Einer der möglichen Fehler von Schutzüberzügen gegen die Korrosion ist die Porosität. Es sind eine größere Reihe von Verff. entwickelt worden, die sich mit der Entdeckung poröser Stellen befassen. Das beschriebene neue

Verf. besteht darin, daß eine Art Filterpapier mit Kaliumeisencyanid u. Chlorkalium imprägniert u. schnell nach Tränkung mit W. auf die Oberfläche des zu prüfenden Stückes aufgelegt wird. Das Auflegen dauert bei den Stücken, deren Grundmetall Eisen ist 1 bis 3 Min., bei Cu oder Legierungen als Grundmetall doppelt so lange. Falls die Überzüge fehlerhaft sind, wird dies durch Flecken auf dem aufgelegten Papier angezeigt. (Rev. Métallurgie **26**. 76—77. 2/2.) KALPERS.

Am. Matagrin, *Ist das Problem der Korrosion gelöst?* (Vgl. C. **1929**. I. 1860.) In England hat sich besonders die katalyt. Theorie entwickelt, die man aber besser als Theorie einer indirekten Oxydation bezeichnen könnte. Eine größere Beachtung haben die physikal.-chem. Theorien gefunden, die die Korrosion als einen Vorgang erklären, bei dem die physikal. Kräfte die chem. Rkk. verursachen u. lenken. Die elektrolyt. oder elektrochem. Theorie ist von NERNST aufgestellt worden. Für die Erklärung der Korrosion durch Elektrolyse muß man im Metall örtliche Polarisationen annehmen, die erklärlich sind entweder durch die Ggw. von Verunreinigungen, von Fehlern in der Gleichmäßigkeit der Zus. oder des Gefüges infolge der physikal. Behandlungen oder durch die chem. Umgebung an den verschiedenen Angriffs- oder Nd.-Punkten. Die Arbeiten von ARRHENIUS, VAN'T HOFF, OSTWALD u. NERNST führten zur Entw. der Ionentheorie. (Ind. chimique **16**. 73—75. Febr.) KALPERS.

Albert Daub, Wissen, *Sintern mulmiger Erze und Hüttenerzeugnisse* durch Verblasen unter gesonderter Lagerung des Brennstoffes, wobei die Verblasluft zuerst eine glühende Brennstoffschicht durchstreicht, 1. dad. gek., daß der Brennstoff auf der in Richtung des durchziehenden Luftstroms von einem mittleren, aus grobkörnigen Stücken bestehenden Kern durchzogenen Röst- oder Sintergutsäule geschichtet ist, u. daß die Luftableitung mit Einsetzen der Verbrennung bis auf den unbedingt notwendigen Kaminabzug gedrosselt wird, so daß die unter Überdruck in die Kernsäule getriebenen h. Verbrennungsgase das Röst- oder Sintergut gleichmäßig u. strahlenförmig durchziehen. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, bestehend aus dem armierten Sockel mit Luftableitung, dem darauf ruhenden Ofenmantel u. der den Luftstrom einführenden abnehmbaren Abschlußsäule, dad. gek., daß der Ofenmantel lose auf dem Sockel aufsitzt u. hochgezogen werden kann. (**D. R. P. 472 916** Kl. 18 a vom 25/1. 1927, ausg. 7/3. 1929.) KÜHLING.

Minerals Separation Ltd., London, übert. von: **C. H. Keller**, San Francisco, *Erzanreicherung* mittels Schaumschwimmverf. Als Schwimmittel dienen Stoffe, welche bei der Rk. zwischen einem KW-stoff u. Schwefel in Ggw. eines Metalles u. von Cl_2, z. B. aus Bzl. u. SCl_2 in Ggw. von Zn entstehen. (**E. P. 301 832** vom 5/12. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 6/12. 1927.) KÜHLING.

Anton Apold, Wien, und **Hans Fleißner**, Leoben, Österreich, *Abrösten von Spateisenstein und anderen Kohlensäure abgebenden Erzen* durch Hindurchpressen von h. Gasen unter gleichzeitiger Herabsetzung des Partialdruckes des entstehenden Gases, dad. gek., daß man die Heizgase in einer höher gelegenen Zone, etwa in der Mitte des Schachtofens, u. die zur Regelung der Temp. u. zur Herabsetzung des Partialdruckes nötigen Gase vornehmlich am unteren Ende des Schachtofens einführt. — Die Beförderung h. Gases wird vermieden. (**D. R. P. 472 194** Kl. 18 a vom 25/6. 1926, ausg. 23/2. 1929. Oe. Prior. 26/6. 1925.) KÜHLING.

Soc. Anon. Trefileries et Laminoris du Havre, Anciens Etablissements L. Weller, Cooperative de Rugles et la Canalisation Electrique Réunis, Paris, *Elektrolyse* zwecks Erzeugung von Cu, Zn, Cd, Sn, Pb o. dgl. Man setzt eine verkohlte Substanz (mit H_2SO_4 behandelte Glucose, fein verteilte Zuckerkohle) zu dem Elektrolyten ($CuSO_4$ gel. in H_2SO_4) hinzu. (**E. P. 303 984** vom 3/12. 1927, ausg. 7/2. 1929.) KAUSCH.

Crowell & Murray Co., Cleveland, V. St. A., *Behandlung von oxydischen, Aluminium, Chrom und Nickel enthaltenden Eisenerzen.* (**D. R. P. 472 631** Kl. 40 a vom 22/4. 1926, ausg. 2/3. 1929. A. Prior. 5/5. 1925. — C. **1926**. II. 1184.) KÜHLING.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Bochum, *Entzundern von metallischen Gegenständen, insbesondere aus nicht rostendem Eisen oder Stahl*, dad. gek., daß die Oberfläche der Gegenstände der Einw. von geschmolzenem Alkali- oder Erdalkalisuperoxyd ausgesetzt wird. — Die beim Weichglühen nicht rostender Stähle entstehende Zunderschicht, welche außerordentlich fest haftet, wird vollständig entfernt. (**D. R. P. 472 859** Kl. 48 d vom 24/4. 1926, ausg. 6/3. 1929.) KÜHLING.

Hampus Gusfaf Emrik Cornelius, Stockholm, *Unmittelbare Erzeugung von Eisen und anderen Metallen sowie deren Legierungen mit bestimmten Kohlenstoffgehalt.* (**D. R. P. 472 918** Kl. 18 a vom 13/11. 1925, ausg. 8/3. 1929. Schwed. Prior. 19/11. 1924. — C. **1926**. I. 3572 [E. P. 243 353].) KÜHLING.

Heinrich Tholen, Frankfurt a. M., *Veredeln, Legieren und Schmelzen von Metallen, insbesondere von Eisen, in mehreren voneinander getrennten Stufen*, 1. dad. gek., daß die einzelnen Stufen derart miteinander verbunden sind, daß ein Abstich der untersten Stufe einen Übertritt des Schmelzgutes von einer oberen zu einer nächst niedrigeren Stufe bewirkt, während nach Beendigung des Abstiches das Schmelzgut bis zum nächsten Abstiche in der betreffenden niedrigeren Stufe verbleibt. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Abstichstufe ein größeres Fassungsvermögen u. eine größere Tiefe besitzt als die vorhergehende Stufe. — 3. Ofen nach Anspruch 1 oder 2, dad. gek., daß die verschiedenen Stufen in einem einzigen Ofenraum angeordnet sind, der vorzugsweise ringförmig ausgebildet ist. — Der Ofen kann kreisförmig aber auch ellipt. gebaut sein. (**D. R. P. 472 919** Kl. 18 b vom 5/8. 1926, ausg. 8/3. 1929.) KÜHLING.

Zinnwerke Wilhelmsburg G. m. b. H. (Erfinder: **Andreas Mertens**), Wilhelmsburg, Elbe, *Reinigung von antimonhaltigen Zinnerzen durch Laugung mit Säure.* (**D. R. P. 472 515** Kl. 40 a vom 30/3. 1926, ausg. 2/3. 1929. — C. **1927**. II. 165.) KÜH.

H. L. Sulman und **H. F. K. Picard**, London, *Behandeln von zinnhaltigen Stoffen*: Zinnerze, Weißblechabfälle o. dgl. werden, gegebenenfalls in Ggw. von Kohle, H_2 oder anderen Reduktionsmitteln, unter Bedingungen erhitzt, unter denen das vorhandene Sn, As, Fe, Cu usw. in Sulfide verwandelt werden. Die Tempp., z. B. von 750—850°, sollen so hoch sein, daß vorhandenes As, als Sulfid, abdest. Aus dem Rückstand wird Sn mittels HCl oder Alkali- oder Erdalkalisulfidlsgg. ausgelaugt u. in üblicher Weise gewonnen. (**E. P. 301 553** vom 13/6. 1927, ausg. 27/12. 1928.) KÜHL.

Società Italiana di Elettrochimica, Rom, *Herstellung von Aluminium.* (**D.R.PP. 472 006** Kl. 40 c vom 21/5. 1927, ausg. 21/2. 1929. It. Prior. 8/7. 1926. — C. **1927**. II. 2226 u. **472 085** Kl. 40 c vom 21/5. 1927, ausg. 21/2. 1929. — C. **1928**. I. 2869.) KÜ.

Carl Schantz, Berlin, *Raffinieren von Legierungen beliebiger Zusammensetzung durch Elektrolyse*, 1. dad. gek., daß als Anode einer von einer äußeren Stromquelle unterhaltenen Zelle eine von unedlen Metallen in weitgehendem Maße befreite Elektrode dient, die vorher als Polanode mit erheblich höherem Geh. an unedlen Metallen eines galvan. Elements verwendet war, dessen Polkathode in den Elektrolyten der von der äußeren Stromquelle unterhaltenen Zelle taucht, u. von dem Polanodenraum durch ein Diaphragma getrennt ist. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß in einem Behälter, der positive u. negative Stromzuführungen von einer äußeren Stromquelle hat, soviel Zwischenwände aus porösem, nicht leitendem Stoff eingesetzt sind, als galvan. Elemente gebildet werden sollen. — Das Verf. dient zur Metallgewinnung aus beliebigen Legierungen. (**D. R. P. 472 850** Kl. 40 c vom 7/2. 1926, ausg. 7/3. 1929.) KÜHLING.

American Chain Co. Inc., Strafford, V. St. A., *Untersuchung und Feststellung gewisser physikalischer Eigenschaften von Metallen* mittels Wechselwrkg. zwischen Metall u. einem Elektromagnetfeld, 1. dad. gek., daß die Einw. des unbeweglich gelagerten Prüfstückes auf die Reaktanz eines elektr. Stromkreises für mehrere Reaktanzwerte bei wechselnden oder unterbrochenen Strömen oder auch unter Änderung der Magnetisierungsbedingungen untersucht u. festgestellt werden. — 2. dad. gek., daß in den Versuchsstromkreis veränderbare Induktanzen oder Kapazitätswiderstände oder beide eingeschaltet sind. — 3. Einrichtung zur Durchführung des Verf. nach Anspruch 1 u. 2, gek. durch die Verb. eines Magnetstromkreises mit einem Versuchsstromkreis u. einer Vorr., die die Stromphase im Versuchsstromkreis zu ändern gestattet. (**D.R.P. 471 614** Kl. 42 k vom 1/3. 1924, ausg. 21/2. 1929. A. Prior. 24/7. 1923.) KÜHL.

E. Egholdt, Bonn, *Lötstab.* Ein aus dem Lötmetall bestehendes Rohr ist mit der Mischung eines Flußmittels, eines Reduktionsmittels u. eines Stoffes, wie Traganthgummi gefüllt, welcher annähernd restlos verbrennt u. der Füllmasse viscose Beschaffenheit verleiht. (**E. P. 301 717** vom 12/7. 1928, ausg. 27/12. 1928. Prior. 29/5. 1928.) KÜHLING.

Harry Schmidt, Köln, *Herstellung von Chromniederschlägen durch Schmelzflußelektrolyse*, dad. gek., daß das Chrommetall in der Schmelze als Chromit enthalten ist. — Es werden kompakte, festhaftende Chrombeläge erhalten. (**D. R. P. 472 663** Kl. 40c vom 10/11. 1926, ausg. 4/3. 1929.) KÜHLING.

Shunsei Inouye, Tokio, *Chromierungsverfahren.* Als Elektrolyt dient eine wss. Lsg. von *Erdalkalibichromaten* oder ihren Gemischen mit CrO_3 unter Zusatz kleiner Mengen anorgan. Säuren oder deren Salzen, z. B. aus 250 g Mg-Chromat, 50 g CrO_3, 3 g H_2SO_4 u. 1 Liter W. bei 30°. Eine Red. des 6-wertigen Cr vor der Elektrolyse zu 2- u. 3-wertigem ist nicht notwendig; vielmehr wird der Metall-Nd. direkt aus den 6-wertigen Verbb. erhalten. Als positive Elektrode dient Fe oder Pb, als negative Fe, Cu, Ni oder Messing; die Spannung beträgt 3 Volt, die Stromdichte 4,0—15 Amp. pro qdm. (**Japan. P. 79 180** vom 7/6. 1928, ausg. 26/12. 1928.) RADDE.

Harry Schmidt, Bückeburg, *Herstellung eines metallischen Schutzüberzuges* durch Elektrolyse einer Borverbb. enthaltenden, feuerfl. Schmelze, dad. gek., daß in der Boratschmelze zunächst ein chromhaltiger Stoff aufgel. u. darauf mit einer so hohen Stromdichte elektrolysiert wird, daß sich Borchrom abscheidet. — Die erhaltenen Überzüge sind durch sehr gute mechan. Eigg. ausgezeichnet. (**D. R. P. 472 157** Kl. 48 a vom 2/4. 1926, ausg. 23/2. 1929.) KÜHLING.

American Machine and Foundry Co., New York, *Überziehen von Metall mit zinnhaltigem Blei.* (**D. R. P. 472 888** Kl. 48b vom 7/12. 1926, ausg. 6/3. 1929. — C. **1927.** II. 2712.) KÜHLING.

Ewald Bertram, Minetteerz-Stückung und ihr Einfluß auf die Verhüttungsvorgänge. Düsseldorf: Verlag Stahleisen 1929. (12 S.) 4°. [Kopft.] = Bericht d. Hochofenausschusses d. Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Nr. 98. Gruppe A, Nr. 43. M. 1.80.

IX. Organische Präparate.

—, *Die Adipinsäure und ihre Derivate.* Physikal., chem. u. physiolog. Eigg. der Adipinsäure. Verschiedene Anwendungen der Adipin- u. Methyladipinsäure, sowie deren Ester. (Weichmachungs- u. Lösungsmm. Synthet. Wachse, Harze, Fette, Emulsionsbildner. Parfumfixative. Mineral. Backpulver. Chem. Analyse.) (Rev. Produits chim. **32.** 73—75. 15/2.) KÖNIG.

Alfons M. Burger, *Eine technische Darstellung der Zimtsäure.* Die Darst. nach D. R. P. 21 162 wird modifiziert. Zur Herst. von *Benzalaceton* ist als Kondensationsmittel statt NaOH besser 5%ig. alkoh. Na-Äthylatlsg. zu verwenden, um eine Verharzung des Benzaldehyds zu vermeiden. — Das ungereinigte Benzalaceton wird nicht mit Chlorkalk, sondern mit frisch bereiteter Na-Hypochloritlsg. (3%ig) in einem verbleiten geschlossenen Rührwerkskessel mit Übersteigrohr u. gut wirkendem Kühler zuerst bei ca. 15°, dann bei ca. 70° oxydiert. — Zur Reinigung der Zimtsäure verrührt man das Oxydationsgemisch kalt mit Lg. oder Bzl., fällt die alkal. Lsg. von zimtsaurem Na mit Säure u. wäscht mit W. (Riechstoffind. **4.** 25. Febr.) W. WOLFF.

L. Desalbres, *Die Industrie des Terpins und des Terpineols.* Eine Beschreibung der Darst. von reinem *Terpin* sowie der Herst. u. Verwendung von *Terpineol* u. deren Nebenprodd., speziell *Terpinolen.* (Bull. Inst. Pin **1929.** Sondernummer. 10 bis 14. 15/1.) W. WOLFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Reinhold Fick**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Formylverbindungen aromatischer Amine*, dad. gek., daß man auf die Amine HCO_2NH_4 bei erhöhter Temp. einwirken läßt. — Man erspart mit der Verwendung des aus CO u. NH_3 in Ggw. von W. leicht erhältlichen HCO_2NH_4 die Herst. von freier HCO_2H oder von $HCO \cdot NH_2$ u. kann das freiwerdende NH_3 wieder zur Herst. von HCO_2NH_4 benutzen. Z. B. wird ein Gemisch von *Anilin* u. krystallin. HCO_2NH_4 durch Erwärmen verflüssigt u. unter gutem Durchrühren erhitzt. Von 130° ab wird die Rk. sehr lebhaft, man steigert die Temp. allmählich bis auf ca. 150° u. leitet bei dieser Temp. einen schwachen N_2-Strom durch, bis kein NH_3 u. W. mehr entweicht. Als Rückstand hinterbleibt nahezu reines *Formanilid* in fast theoret. Ausbeute. Verwendet man das NH_4O_2CH als wss. Lsg., so wird das mit den Wasserdämpfen übergehende Anilin in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet. (**D. R. P. 462 303** Kl. 12 o vom 5/6. 1925, ausg. 8/7. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Nicodemus**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Nitrilen*, dad. gek., daß man die Dämpfe von Alkoholen u. HCN bei erhöhter Temp. über hochporöse Kontaktstoffe leitet. — Als solche eignen sich besonders akt. Kohle, Silicagel, Al_2O_3 oder Th-Oxyd für sich oder in Gemischen. Da sich hierbei sowohl einwertige als auch mehrwertige prim., sek. oder

tert. Alkohole in kontinuierlicher u. techn. gut durchführbarer Weise mit guten Ausbeuten in Nitrile überführen lassen, ist damit ein weiterer Weg zum Aufbau höherer Kohlenstoffketten u. wertvoller Vorprodd. gegeben. Z. B. wird über akt. Kohle, die auf 320° geheizt ist, ein Gemisch von überschüssiger *HCN* u. CH_3OH in Dampfform geleitet. Das den Kontakt verlassende, durch Kühlung kondensierte Reaktionsprod. wird fraktioniert, etwa unveränderter CH_3OH in den Arbeitsgang zurückgegeben u. die Fraktion Kp. 75—85° nochmals durch Dest. gereinigt. Man erhält so reines *Acetonitril*, Kp. 82°. — Beim Leiten von *Diäthylcarbinol*dämpfen mit *HCN* gemischt über 10% Al_2O_3 enthaltendes Silicagel läßt sich *Diäthylessigsäurenitril*, Kp. 144°, gewinnen. (**D. R. P. 463 123** Kl. 12 o vom 2/4. 1926, ausg. 23/7. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Guy H. Buchanan**, Westfield (New Jersey), und **George Barsky**, New York, *Gewinnung von reinem Ca-Oxalat und reiner Oxalsäure* aus unreinem Ca-Oxalat, das z. B. bei der Behandlung von Ca-Cyanamid u. Ca-Cyanid mit W.-Dampf unter Druck anfällt, wobei NH_3 u. Ca-Formiat u. Ca-Oxalat sich bildet. Das Ca-Oxalat wird zunächst mit Na_2CO_3-Lsg. im Überschuß (ca. 20%) bei 100° gekocht, vom $CaCO_3$ abfiltriert u. aus dem Filtrat mit Kalkmilch das Ca-Salz ausgefällt, abfiltriert u. das Ca-Oxalat mit H_2SO_4 zers., während die im Filtrat enthaltene Natronlauge durch Carbonisieren in Na_2CO_3 umgesetzt wird, worauf die Lsg. wieder im ersten Teil des Verf. verwendet wird. An Hand einer schemat. Zeichnung wird der Gang des Verf. näher erläutert. (**A. P. 1 687 480** vom 4/9. 1924, ausg. 9/10. 1928.) M. F. MÜLLER.

Alexander Douglas Macallum, Perth Amboy, New Jersey, V. St. A., *Darstellung jodhaltiger aromatischer Arsenverbindungen.* Wird *3-Nitro-4-oxy-5-jodbenzol-1-arsinsäure* in methylalkoh. Lsg. bei 55—60° mit H_3PO_2 behandelt, so entsteht in ca. 78%ig. Ausbeute *3,3'-Dinitro-4,4'-dioxy-5,5'-dijodarsenobenzol*, orangegelbes Pulver, bei 200° sich dunkelfärbend, ll. in Phenol, Benzaldehyd u. Pyridin, sowie Alkalicarbonaten oder Alkalihydroxyden. Die Verb. geht durch Einw. von Jod in äth. Lsg. u. nachfolgende Hydrolyse mit Alkalidicarbonatlsg. in *3-Nitro-4-oxy-5-jodbenzol-1-arsinoxyd* über, F. ca. 170—210°, wl. in W., ll. in A., Aceton, Ä., Benzaldehyd u. Pyridin. (Hierzu vgl. E. P. 300 286; C. **1929**. I. 1398.) (**E. P. 300 538** vom 4/5. 1927, ausg. 13/12. 1928.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Phenolen.* Man leitet *aromat. Halogenverbb.* mit *W.-Dampf* über erhitztes akt. *Silicagel*, gegebenenfalls in Ggw. von Metallen, wie Cu, Ni oder Co. (**Belg. P. 350 287** vom 5/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928. D. Prior. 6/4. 1927 u. 19/3. 1928.) NOUVEL.

Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel: (Erfinder **Siegfried Skraup** und **Konrad Steinruck**, Würzburg), *Darstellung von Aminophenolen* aus Aziden durch Behandeln mit starken Sauerstoffsäuren, dad. gek., daß man die Rk. bei Ggw. von Lösungsmm., wie CH_3CO_2H oder Propionsäure, durchführt. — Durch den Zusatz dieser Lösungsmm. kann der Überschuß der H_2SO_4 weitgehend herabgesetzt u. ein nahezu einheitlicher Verlauf der Azidzers. herbeigeführt werden, so daß man die Aminophenole in einer Ausbeute von ca. 80% der Theorie erhält. Z. B. wird *Phenylazid* in Eg. bzw. Propionsäure gel. u. die Lsg. langsam zu einem am Rückflußkühler sd. Gemisch von konz. H_2SO_4 u. Eg. bzw. Propionsäure zutropfen gelassen. Die Zers. erfolgt augenblicklich. Nach beendeter Rk. kann man die organ. Säure im Vakuum abdest. Im Rückstand befindet sich unreines *p-Aminophenolsulfat*, daß durch Kochen mit W. u. Tierkohle umkrystallisiert u. mit $BaCl_2$ in das *Hydrochlorid* übergeführt oder als solches gewonnen werden kann. Ausbeute 72 bzw. 74% der Theorie. — Analog erhält man aus: *o-Tolylazid* das *4-Amino-3-methyl-1-oxybenzolhydrochlorid*, — *o-Chlorphenylazid* das Sulfat des *3-Chlor-4-amino-1-oxybenzols*, — *o-Benzoesäureazid* das Sulfat der *5-Oxy-2-aminobenzol-1-carbonsäure* u. aus *1-Methyl-4-isopropylphenylazid* das *2-Amino-5-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzolsulfat.* (**D. R. P. 462 153** Kl. 12 o vom 11/12. 1925, ausg. 5/7. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Aminoalkylaminoderivaten aromatischer Aminooxy- und Polyaminoverbindungen. 3-Oxy-1-diäthylaminoäthylaminobenzol* entsteht durch Einw. von *Diäthylaminoäthylchlorid* (I) auf *1-Amino-3-oxybenzol* (II) in Bzl.-Lsg., stark lichtbrechendes Öl, $Kp._{1,5}$ 171°, dessen mittels äth. HCl erhaltenes Hydrochlorid zerfließlich ist. Aus I u. *1-Äthylamino-3-oxybenzol* (III) wird *3-Oxy-1-äthyl-diäthylaminoäthylaminobenzol* erhalten, F. 50°, $Kp._2$ 175°. Durch Erhitzen von *Resorcin* mit asymm. Methyldiäthyläthylendiamin $CH_3 \cdot NH \cdot [CH_2]_2N(C_2H_5)_2$ auf 200° entsteht *3-Oxy-1-methyldiäthylaminoäthylaminobenzol*, $Kp._{0,5}$

151°. — *3-Oxy-1-diäthylaminoisoamyl-aminobenzol*, durch Erhitzen von II mit *1-Diäthylamino-4-chlorpentan* auf 110° während 8 Stdn., Kp.$_1$ 171°. — *4-Oxy-1-methyldiäthylaminoäthyl-aminobenzol* aus *4-Oxy-1-methylaminobenzol* u. I, Kp.$_3$ 164°. — *3-Oxy-1-äthyl-dimethylaminoisobutyl-aminobenzol*, aus III u. *1-Dimethylamino-3-chlorbutan*, Kp.$_2$ 175°. — *3-(N-Äthyldiäthylaminoäthylamino)-4-methyl-1-oxybenzol* aus I u. *3-Äthylamino-4-methyl-1-oxybenzol*, Kp.$_2$ 176°. — *3,4-Diäthoxy-1-diäthylaminoäthylaminobenzol* aus *3,4-Diäthoxy-1-aminobenzol* u. I durch Erhitzen auf 80—90° während 2 Stdn. bei Ggw. von wenig W., Kp.$_2$ 185—186°. Wird diese Verb. nochmals mit I auf 130—140° während 5½ Stdn. erhitzt, so entsteht *3,4-Diäthoxy-1-bis-(diäthylaminoäthyl)-aminobenzol*, Kp.$_{1,5}$ 203—204°. — Aus *1-Amino-2,6-diisopropyloxybenzol* [dargestellt durch Einw. von *Isopropylbromid* auf *1-Nitro-2,6-dioxybenzol* (vgl. B. **37** [1904] 726) u. nachfolgende Red., F. 63°, Kp.$_3$ 123°] u. I entsteht *2,6-Diisopropyloxy-1-bis-(diäthylaminoäthyl)-aminobenzol*, Kp.$_{2,5}$ 188—199°. — *4,5-Dimethoxy-1,2-diäthylaminoäthyldiaminobenzol* aus *4,5-Dimethoxy-1,2-diaminobenzol* u. I, Kp.$_2$ 203°. — *1-Diäthylaminoäthylamino-3-aminobenzol* aus *1-Amino-3-nitrobenzol* u. I u. nachfolgende Red. mit Fe u. CH_3COOH, Kp.$_1$ 158—159°. — *Methylanilin* wird durch Einw. von I in *Methyldiäthylaminoäthylanilin* übergeführt, dieses in die Nitrosoverb. verwandelt u. diese unter guter Kühlung mit Zn-Staub u. NaOH reduziert, wobei *1-Methyl-diäthylaminoäthylamino-4-aminobenzol* entsteht, Kp.$_3$ 161—163. Hierin läßt sich durch Erhitzen mit I auf 110° während 16 Stdn. ein H-Atom der in 4-Stellung befindlichen NH_2-Gruppe durch I ersetzen; Öl, Kp.$_1$ 180°. — *1-Amino-4-dimethylamino-2-methylthiophenol* (erhalten durch Einw. von CH_3J auf das Zn-Salz des *1-Amino-4-dimethylamino-2-thiophenols* in alkal. Lsg. bei 40—45°, Öl, Kp.$_3$ 135°) wird durch Erhitzen mit I bei Ggw. von Bzl. auf 120—130° in *1-Bis-(diäthylaminoäthyl)-amino-4-dimethylamino-2-methylthiophenol* übergeführt, Kp.$_2$ 198—204°. — Die aus *1-Amino-3-methoxy-4-isopropyloxybenzol* (IV) u. *Äthyldiäthylaminoäthylaminoäthylchlorid* (dargestellt durch Einw. von *Äthylenoxyd* auf *Äthyldiaminoäthylamin* u. nachfolgende Chlorierung des entstandenen Alkohols mit SO_2Cl_2) erhaltene Verb., deren in 1-Stellung befindliche Seitenkette die Zus. $—NH[CH_2]_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot [CH_2]_2N(C_2H_5)_2$ besitzt, ist ein farbloses Öl, Kp.$_2$ 189—191°. Verb. aus IV u. *β-Diäthylamino-β'-chlordiäthylsulfid* (vgl. E. P. 286 087; C. **1929**. I. 1968); Öl, Kp.$_5$ 225—227°. — Prod. aus IV u. *β*-Diäthylamino-*β'*-chlordiäthyläther (vgl. E. P. 286 087; C. **1929**. I. 1968), Öl, Kp.$_{1,5}$ 186—188°. — Prod. aus IV u. *1-Piperidyl-2-oxy-3-chlorpropan*, F. 92—94°, Kp.$_5$ 225—230°. Prod. aus IV u. *1-Dimethylamino-2-chlor-cyclohexan* (dargestellt durch Einw. von SO_2Cl_2 auf *1-Dimethylamino-2-cyclohexanol*) (vgl. Journ. prakt. Chem. [2] **113** [1926]. 63) Kp.$_2$ 173—175°. — Aus *1-Methoxy-2-oxy-5-nitrobenzol* (K-Salz) u. I in Xylollsg. bei 135° entsteht *1-Methoxy-2-diäthylaminoäthoxy-5-nitrobenzol*, Kp.$_2$ 187—190°, welches durch Red. mit Fe u. CH_3COOH in die *Aminoverb.* übergeht, Kp.$_2$ 178—180°. In dieser läßt sich durch Erhitzen mit I in Xylol auf 120° ein H-Atom der Aminogruppe durch I ersetzen, Kp.$_2$ 218—222°. — *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol* wird in Bzl.-Lsg. mit *β-Diäthylaminoäthyl-methylamin* umgesetzt u. hierauf das gebildete *2,4-Dinitro-1-methyldiäthylaminoäthyl-aminobenzol* (F. des Hydrochlorids 205°) mit HCl u. $SnCl_2$ reduziert. Öl, Kp.$_3$ 163°. — Die aus I u. *1-Amino-2,3-dimethoxynaphthalin* (dargestellt durch Einw von *Dimethylsulfat* auf *2,3-Dioxynaphthalin-1-azobenzolsulfonsäure* u nachfolgende Red. mit $SnCl_2$, Kp.$_2$ 167°) erhaltene monoaminoalkylierte Verb. ist ein farbloses Öl, Kp.$_2$ 207°, welches durch weitere Einw. von I in die diaminoalkylierte Verb. übergeht, Kp.$_2$ 240°. — (**Aust. P. 8712/1927** vom 8/8. 1927, ausg. 31/7. 1928. **E. PP. 274 058, 302 984, 302 985, 303 093** u. **303 097** vom 23/6. 1927, Auszüge veröff. 31/8. 1927, 24/1. 1929, 24/1. 1929, 24/1. 1929, 24/1. 1929. D. Prior. 8/7. 1926. **Zuss. zu E. P. 267 169; C. 1929. I. 1968.**) Altpeter.

Hans Reihlen, Karlsruhe i. B., *Herstellung von Estern der Phenole und ihrer Substitutionsprodukte*, dad. gek., daß man die Lsg. oder Suspension eines Phenols oder substituierten Phenols in äquimolekularen Menge eines aliphat. oder aromat. Säurechlorids bei Ggw. oder Abwesenheit indifferenter Lösungs- oder Verdünnungsmittel ohne äußere Wärmezufuhr mit einer kleinen Menge eines leichtflüchtigen Metall- oder Metalloidchlorides als Katalysator behandelt. — Die Veresterung erfolgt bei 15° rasch u. quantitativ, beim Versetzen des Gemisches der molekularen Mengen des bzgl. Phenols u. Säurechlorids mit einigen Tropfen $SnCl_4$, $TiCl_4$, $PbCl_4$ oder der meist schwächer wirkenden Chloride des As, Sb oder P. Beim Arbeiten mit großen Mengen ist zur Milderung der oft sehr heftigen Rk. Verd. durch indifferente Lösungsmittel, wie CS_2, Chlf. oder CCl_4 vorteilhaft. Z. B. wird *Phenol* in *Benzoylchlorid* gel.

u. einige Tropfen $SnCl_4$ zugegeben. Nach einigen Min. setzt lebhafte HCl-Entw. ein, die ohne äußere Erwärmung zu Ende geht. Die M. wird im Vakuum auf 80° erwärmt u. erstarrt dann krystallin. Nach Umkrystallisieren aus h. A. erhält man reines *Phenylbenzoat*, F. 67—68°. Völlig analog verhält sich *p-Kresol*. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von: *Brenzcatechindibenzoat*, F. 86°, — *2,6-Dinitrophenylbenzoat* aus *Benzoylchlorid* u. *2,6-Dinitro-1-oxybenzol* in Chlf. gel., in Ggw. einiger Tropfen $TiCl_4$ oder $SnCl_4$ durch 1-std. Erwärmen auf 50°, — *Hydrochinondiacetat* aus *Acetylchlorid* u. *Hydrochinon* in Ggw. von Spuren $SnCl_4$, F. 124°, — *Acetylsalicylsäure*, — sowie *m-* u. *p-Acetoxybenzoesäure*. (**D. R. P. 463 518** Kl. 12 q vom 18/12. 1924, ausg. 30/7. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Herzberg**, Berlin-Wilmersdorf und **Hans Lange**, Dessau), *Darstellung von Aralkylaminen und ihren Derivaten*, dad. gek., daß man hier in besonderer Ausführung des D. R. P. 442 774 die Verseifung der Kondensationsprodd. aus ω-Halogenmethylphthalimid u. aromat. KW-stoffen oder ihren Substitutionsprodd. durch Behandeln mit Alkalien in der Wärme bewirkt. — Man erhält so unmittelbar die entsprechenden Aralkylamine neben Alkaliphthalaten. Z. B. wird *Benzylphthalimid* mit wss. KOH-Lsg. bei 90—100° erwärmt, wobei Lsg. unter Bldg. der Phthalaminsäure eintritt. Man dest. die Lsg. bei 150—220°, gibt zum trocknen Rückstand W. u. dest. nochmals die gesamte Fl. ab. In den Destillaten befindet sich in fast theoret. Menge das *Benzylamin*, das nach Zusatz der berechneten Menge HCl beim Eindampfen als reines *Hydrochlorid* gewonnen werden kann. (**D. R. P. 462 652** Kl. 12 q vom 2/6. 1926, ausg. 17/7. 1928. **Zus. zu D. R. P. 442774; C. 1927. II. 505.**) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **O. Diels** und **K. Alder**, Kiel, *Herstellung von hydrocyclischen Verbindungen* durch Kondensation einer Verb. mit einer konjugierten Doppelbindung, wie *Butadien*, *Cyclopentadien*, *Cyclohexadien*, *Myrcen*, *Phellandren*, *Pyrrol* u. dessen Derivv., *Furan* etc., mit einem *Chinon* oder einer ungesätt. Verb., z. B. mit einem ungesätt. Aldehyd, Keton oder einer ungesätt. Säure, z. B. *Maleinsäure* oder *-anhydrid*, *Itaconsäureanhydrid*, *Citraconsäureanhydrid*, *Acrylsäure*, *Acrolein* oder *Äthylidenaceton*. Ausgenommen sind die Kondensationsprodd. aus p-Benzochinon u. aliphat. oder isocycl. Verbb. mit einer konjugierten Doppelbindung. — Cyclopentadien u. Maleinsäureanhydrid geben Endomethylen-3,6-Δ^4-cis-tetrahydrophthalsäureanhydrid, das durch Kochen mit W. in die freie Säure übergeht. — Butadien u. Maleinsäureanhydrid liefern das cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, ebenso Cyclopentadien u. Acrolein den Endomethylen-3,6-tetrahydro-Δ^4-benzaldehyd, dessen Bisulfitverb., Semicarbazon u. Cyclohexanonkondensationsprod. beschrieben wird. Durch katalyt. Red. der Tetrahydroverb. mit kolloidalem Pb wird die Endomethylen-3,6-Δ^4-cis-hexahydro-o-phthalsäure hergestellt, u. ebenso aus cis-Δ^4-Tetrahydro-o-phthalsäure die Hexahydro-o-phthalsäure. (**E. P. 300 130** vom 5/11. 1928, Auszug veröff. 31/12. 1928. Prior. 5/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Hydrierung von offenen Ketten, welche Stickstoff in ungesättigter Form enthalten*, wie RC:N, RR′·C:NR″, RR′·N:N, R·N:O usw., z. B. *Cyanwasserstoffsäure*, *Cyansäure*, *Isocyansäure*, *Nitrile*, *Nitrosoverbb.*, *Aldehydimine*, *Diazoverbb.*, dad. gek., daß außer dem Katalysator ein Elektrolyt zugesetzt wird, welcher eine der entstehenden Base äquivalente Menge Säure abzuspalten vermag. — Z. B. wird eine wss. Lsg. von KCN u. $FeSO_4$ bei Ggw. eines Ni-Katalysators bei 60—80° hydriert, das Filtrat alkal. gemacht u. das in 90% Ausbeute entstandene *Methylamin* abdest. — In gleicher Weise wird *Acetonitril* mit Ni bei Ggw. von $NiSO_4$ zu *Äthylamin* hydriert. — *Benzylcyanid* liefert *β-Phenyläthylamin*. — *Azobenzol* geht bei 130° in *Aminocyclohexan* über, daneben entsteht *Cyclohexanol*. (**E. P. 304 000** vom 20/12. 1927, ausg. 7/2. 1929.) ALTPETER.

Hercules Powder Co., übert. von: **Ernest M. Symmes**, Wilmington (Delaware), *Herstellung von Abietinsäurepolyglycerinester*. Glycerin wird durch Erhitzen auf 270 bis 290° 2 Stdn. lang in Ggw. eines Katalysators, wie NaOH, W.-freies Na-Acetat u. Zn-Staub, zum Diglycerid polymerisiert u. durch Erhitzen mit 100 Teilen Abietinsäure 15 Stdn. bei 290° in den *Abietinsäurediglycerinester* (F. 107°) verwandelt. Durch Dest. im Vakuum werden Glycerin, Diglycerin u. Abietinsäure abdestilliert. In gleicher Weise wird auch der *Triglycerinester der Abietinsäure* (F. 93°) hergestellt. (**A. P. 1 696 337** vom 12/11. 1927, ausg. 25/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

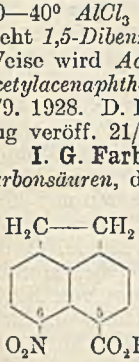
Hercules Powder Co., Wilmington (Delaware), übert. von: **Arthur Langmeier**, Dover (New Jersey), *Herstellung von Abietinsäureglykolestern* durch Erhitzen von

Abietinsäure in alkoh. Lsg. in Ggw. von Alkali mit einem Dihalogenolefin auf ca. 140° u. ansteigend bis ca. 300°, oder auch durch Erhitzen von *Kolophonium* mit NaOH in alkoh. Lsg. u. mit *Dichloräthylen* unter Druck. In gleicher Weise werden auch höhere Dichlorolefine, wie *Dichloramylen*, umgesetzt. (**A. P. 1 697 530** vom 12/4. 1928, ausg. 1/1. 1929.) M. F. MÜLLER.

Earl B. Putt, New York, *Herstellung von fein verteiltem Phenolphthalein. Phenolphthalein* wird aus einer kolloidalen Lsg. ausgefällt. — Z. B. werden 100 g Phenolphthalein in 200 ccm einer 12,5%ig. *NaOH*-Lsg. gel. Nach dem Abkühlen auf 20° wird mit 2000 ccm einer 5%ig. wss. Lsg. von *Gummi arabicum* oder einer anderen Harzlsg. von der gleichen Viscosität versetzt. Man gibt zu der Lsg. einen Überschuß von 50%ig. *Essigsäure* rasch u. unter starkem Rühren hinzu oder leitet einen raschen Strom von CO_2 hindurch. Nach einigen Sekunden fällt das Phenolphthalein als feines weißes Pulver aus, das nach dem Stehen über Nacht filtriert, gewaschen u. getrocknet wird. Es hat eine Teilchengröße von 3—6 μ. (**A. P. 1 693 666** vom 11/5. 1926, ausg. 4/12. 1928.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Diacylderivaten des Naphthalins und Acenaphthens*, dad. gek., daß die KW-stoffe oder ihre Monoacylderivv. bei Ggw. von $AlCl_3$ u. gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmm. mit Säurechloriden der aliphat. oder aromat. Reihe in Rk. gebracht werden. — Z. B. wird *1-Benzoylnaphthalin* mit *Benzoylchlorid* gemischt u. bei 30—35° langsam $AlCl_3$ zugesetzt. Nach Zugabe eines Überschusses an $AlCl_3$ wird die Temp. allmählich auf 100° gesteigert, wobei reichlich HCl entweicht. Die Schmelze wird mit W. zers., das Prod. mit Na_2CO_3-Lsg. u. hierauf mit W. gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Bzl. wird das entstandene *1,5-Dibenzoylnaphthalin* gereinigt, F. 186,5, Kp.$_{12}$ 300°. Aus der Mutterlauge wird etwas *1,8-Dibenzoylnaphthalin* gewonnen. — Aus *5-Benzoylacenaphthen* entsteht in gleicher Weise das Dibenzoylderiv., Krystalle, F. 143°, wobei jedoch die Temp. nicht über 70° gesteigert u. zweckmäßig in CS_2-Lsg. gearbeitet wird. — *5-Acetylacenaphthen* wird in CS_2 gel., unter Rühren mit $AlCl_3$ versetzt u. hierauf unter Rühren eine Lsg. von *Acetylchlorid* u. $AlCl_3$ in CS_2 langsam eingetragen. Zum Schluß wird die Temp. langsam bis zum Sieden des CS_2 gesteigert. Nach Zers. mit W. wird der CS_2 mit Dampf abgetrieben u. der Rückstand aus A. umkrystallisiert. Die Ausbeute an *Diacetylacenaphthen*, F. 146°, beträgt 70—80% des in Rk. getretenen Ausgangsmaterials. — *Naphthalin* wird zunächst bei 0° mit *Benzoylchlorid* bei Ggw. von $AlCl_3$ umgesetzt, nach Aufhören der HCl-Entw. eine weitere Menge *Benzoylchlorid* zugegeben u. bei 30—40° $AlCl_3$ eingetragen. Zum Schluß wird auf 90—100° erwärmt. Hierbei entsteht *1,5-Dibenzoylnaphthalin* in einer Ausbeute von 70% der Theorie. — In gleicher Weise wird *Acenaphthen*, zweckmäßig in CS_2-Lsg. mit *Chloracetylchlorid* in *Dichloracetylacenaphthen*, F. 194—195°, übergeführt. (**F. P. 642 907** vom 22/10. 1927, ausg. 6/9. 1928. D. Priorr. 23/10. 1926 u. 30/5. 1927. **E. P. 279 506** vom 24/10. 1927, Auszug veröff. 21/12. 1927. D. Prior. 23/10. 1926.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acenaphthencarbonsäuren*, dad. gek., daß *Acetyl-*, *Diacetyl-*, *Chloracetyl-* oder *Di(chloracetyl)*derivv. des *Acenaphthens* mit *Alkalihypochlorit* behandelt werden. Hierbei wird unter Abspaltung von Chlf. die Acetylgruppe in die CO_2H-Gruppe verwandelt. Z. B. wird *5-Chloracetylacenaphthen* (dargestellt aus *Acenaphthen* u. *Chloracetylchlorid* nach FRIEDEL-CRAFTS, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **53** [1920]. 295) mit *NaOCl*-Lsg. am W.-Bad erwärmt, wobei lebhafte Rk. eintritt. Beim Erkalten scheidet sich das Na-Salz der *Acenaphthen-5-carbonsäure* ab. Die freie Säure schmilzt bei 217°. — In gleicher Weise wird *Dichloracetyl-acenaphthen* (F. 180°) in eine Dicarbonsäure übergeführt. — *5-Brom-6-acetylnaphthen* (erhalten durch Bromierung des *6-Acetylacenaphthens* bei Ggw. von Chlf., F. 164°) liefert *5-Bromacenaphthen-6-carbonsäure*. (**E. P. 274 894** vom 22/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. D. Prior. 24/7. 1926.) ALTPETER.



I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Derivaten des Acenaphthens*. Die nach E. P. 274 894 (vgl. vorst. Ref.) erhaltene *Acenaphthen-5-carbonsäure* wird in Eg. suspendiert u. HNO_3 (D. 1,48) unter Rühren zugelassen. Hierauf wird auf 50—55° erwärmt, bis der Nd. sich nicht mehr vermehrt. Die entstandene *6-Nitroacenaphthen-5-carbonsäure*, F. 235—236°, gelbe Krystalle, ist in H_2SO_4 mit roter Farbe l., welche nach einigem Stehen sich braun färbt u. grün fluoresciert. Durch Red. mit $FeSO_4$ bei Ggw. von NH_3 geht sie in *6-Aminoacenaphthen-5-carbon-*

säure über, F. des Hydrochlorids 300°. — In gleicher Weise wird *6-Nitroacenaphthen-5-sulfonsäure* erhalten u. zur *6-Aminoacenaphthen-5-sulfonsäure* reduziert. — Die Verbb. sollen zur Herst. von *Küpenfarbstoffen* verwendet werden. (**E. P. 274 902** vom 23/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. D. Prior. 24/7. 1926.) Altpeter.

E. Merck Chemische Fabrik (Erfinder: **Claus Diehl, Erich Kuhtz** und **Karl Roth**), Darmstadt, *Darstellung hexahydrierter N-Methylpyridin-3-carbonsäureester*, darin bestehend, daß man N-Methylpyridin-3-carbonsäurebetain (Trigonellin) oder dessen Salze mit H_2 in Ggw. von Katalysatoren der Pt-Gruppe behandelt u. die Hydrierungsprodd. in bekannter Weise verestert. — Das Verf. ermöglicht, ausgehend von leicht zugänglichen Stoffen zu den von öligen Nebenprodd. freien quartären Salzen zu gelangen. Z. B. wird techn. *Trigonellinhydrochlorid* oder die freie Base in wss. Lsg. nach Zusatz von 20%ig. Pt-Kohle unter Schütteln mit H_2 behandelt. Nach Aufnahme der berechneten Menge H_2 trennt man den Katalysator ab, verdampft das W. u. erhitzt den scharf getrockneten Rückstand mit 5% HCl enthaltendem *CH_3OH* 20—25 Stdn. nahe zum Sieden. Nach dem Erkalten stumpft man die Säure mit $NaHCO_3$ ab, zieht den CH_3OH ab, übersätt. mit K_2CO_3-Lsg. u. nimmt die Esterbase in Ä. auf. Der reine *N-Methylpiperidin-3-carbonsäuremethylester* läßt sich unmittelbar nach D. R. P. 346 461; C. **1922.** IV. 35 in die *Halogenalkylate* überführen. (**D. R. P. 463 578** Kl. 12 p vom 12/5. 1926, ausg. 31/7. 1928.) Schottländer.

Herbert Wittek, Beuthen, O.-S., *Verfahren zur Gewinnung von reiner Harnsäure aus Peru-Guano*, 1. dad. gek., daß man Peru-Guano mit einer Lsg. in W. l. Sulfide behandelt; die entstandene Lsg. filtriert u. aus dem Filtrat die Harnsäure durch Fällung mit Säure abscheidet. — 2. darin bestehend, daß man an Stelle des Peru-Guanos gefärbte techn. Harnsäure verwendet. — Als Sulfide eignen sich diejenigen des Na, K u. Mg. Bei dem Verf. bleiben die färbenden Stoffe des Guanos u. die H_3PO_4 ungel. zurück. Der Rückstand bildet noch ein sehr geeignetes *Düngemittel*. Ferner verhindern die Sulfide eine Oxydation der Harnsäure durch Luft-O_2, die so in hoher Ausbeute sehr rein erhalten werden kann. Z. B. wird *Peru-Guano* in wss. Na_2S-Lsg. ca. $^1/_2$ Stde. gekocht, bis sämtliche Harnsäure gel. ist. Man filtriert vom Rückstand ab u. fällt aus der sulfid. Lsg. die *Harnsäure* durch Ansäuern. — Kocht man *Peru-Guano* mit einem Geh. von 12% Harnsäure mit wss. MgS-Lsg., filtriert die entstandene Lsg. u. läßt erkalten, so scheidet sich das *Mono-Mg-Salz* der *Harnsäure* ab. Das abfiltrierte Mg-Urat wird durch Säuren zers., wobei sich *Harnsäure* besonders rein gewinnen läßt. — Auch gefärbte techn. Harnsäure läßt sich so reinigen u. kann dann auf *Alloxan* weiterverarbeitet werden. (**D. R. P. 462 353** Kl. 12 p. vom 28/11. 1926, ausg. 9/7. 1928.) Schottländer.

Michael Melamid, Deutschland, *Wertvolle Produkte aus Huminsäuren* durch Behandlung derselben z. B. mit geschmolzenem *Harnstoff*, oder mit wss. Harnstofflsgg. Das erhaltene Prod. ist in W. l. u. liefert mit H·CHO ein gelatinöses Prod. Ein ähnliches wasserlösliches Prod. wird durch Behandlung der Huminsäuren mit *Pyrogallol* u. ähnlichen Substanzen gewonnen. Mit H·COOH wird eine bei höheren Tempp. selbstentzündliche M. erhalten. In wss. Lsg. mit HgO event. in Ggw. von H_2SO_4 u. unter Einblasen von Luft wird eine organ. Hg-Verb. gebildet. Huminsäuren mit 40% SO_3-haltiger H_2SO_4 in Ggw. von $HgSO_4$ längere Zeit auf 100° erhitzt, liefern, in W. gegossen, ein unl. Prod. u. ein in W. l. rotbraunes Prod. Huminsäuren mit HNO_3 behandelt, ergeben ein klares u. in A. l. Prod. Mit Diazobenzolsulfosäure geben Huminsäuren ein gelborange gefärbtes Prod. Huminsäuren mit K·OH in Ggw. von KNO_3 bei 350° verschmolzen, geben eine Rk. unter Feuererscheinung, u. es bleibt ein farbloses Prod. übrig. (**F. P. 648 139** vom 3/2. 1928, ausg. 5/12. 1928.) M. F. Müller.

Michael Melamid, Deutschland, *Herstellung von sulfonierten Huminsäuren*. 100 g Huminsäuren werden mit 100 g H_2SO_4 (66%ig.) auf dem Ölbade auf 180° erhitzt. Die fl. Huminsäuren werden abgetrennt u. bei 110° mit rauchender H_2SO_4 (20% SO_3-Gehalt) behandelt. Nach dem Entfernen der überschüssigen H_2SO_4 wird die Lsg. eingedampft u. eine in W. l. braune Fl. erhalten, die als Gerbmittel sehr geeignet ist, insbesondere wegen der gelatinefällenden Eigg. Huminsäuren mit HNO_3 oder HCl behandelt, liefern NO_2- u. Cl-Prodd., die aber keine gerbenden Eigg. haben. (**F. P. 648 140** vom 3/2. 1928, ausg. 5/12. 1928.) M. F. Müller.

Michael Melamid, Deutschland, *Herstellung von in Wasser löslichen Huminsäurequecksilberverbindungen* durch Kochen von Huminsäuren bzw. des Na-Salzes der Säuren, in wss. Lsg. mit HgO unter Einleiten von O_2 oder Luft. Auf 100 Teile Na-Humat werden 25 Teile HgO angewandt, das teilweise in Lsg. geht. Nach dem Eindampfen der Lsg.

bleibt ein schwarzbraunes, in W. l. Pulver zurück, das insbesondere als *Saatgutbeize* dient. (**F. P. 648 141** vom 3/2. 1928, ausg. 5/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, *Behandlung tierischer Fasern mit Ozon.* Behandlung mit O_3 begünstigt die Aufnahme von Farbstoffen durch tier. Fasern. (Boll. R. Staz. Industria Pelli **6.** 365—68. Dez. 1928.) GRIMME.

R. Schmidt, *Über die Kontrolle der Temperaturen bei der Behandlung von Textilien.* (Forts. u. Schluß zu C. **1929.** I. 1511.) Beim Bleichen loser Baumwolle, beim Färben mit substantiven u. S-Farbstoffen, dem Bleichen u. Färben versponnener Baumwolle innezuhaltende Tempp. sind besprochen. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. **1929.** 6—8. Jan.) SÜVERN.

Jorre, *Notizen über Entschlichten, Waschen, Bleichen und Färben der Celluloseacetatseide. Das Entbasten von Naturseide in Gegenwart von Acetatseide.* (Forts. u. Schluß zu C. **1929.** I. 1744.) Das Färben mit kolloidalen Dispersionen, mit S.R.A.-Farben, Azoninen, Acetochinonfarben, Cibacet- u. Setacylfarben ist beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt **7.** 13—19. Jan.) SÜVERN.

—, *Praktische Erfahrungen im Spritzdruck.* Angaben über die Herst. der Schablonen u. Vorschriften für geeignete Spritzfarben. (Ztschr. ges. Textilind. **32.** 161—63. 27/2.) SÜVERN.

—, *Neuzeitliches Färben von Leinen und dichtgeschlagenen Stoffen mit Küpenfarben.* Auf einer neuen Spezial-Breitfärbemaschine der Firma C. G. HAUBOLD A.-G., Chemnitz, wird die Ware mit der unverküpten Teigmarke eines Küpenfarbstoffs unter Zusatz von Prästabitöl V mehrmals unter kräftigem Preßdruck geklotzt u. darauf mit Hydrosulfit-NaOH-Lsg. in der gleichen Maschine weiter behandelt. Genaue Arbeitsvorschrift. (Melliands Textilber. **10.** 223—24. März.) SÜVERN.

H. Hoz, *Kunstseide und Mischgewebe von Kunstseide mit Baumwolle in der Färberei.* Direktfarbstoffe wurden eingeteilt in „sehr gute", welche sozusagen keine Unterschiede ergeben, u. in „gute", welche wohl sichtbare Unterschiede zeigen, immerhin aber noch brauchbare Färbungen erzielen lassen. Am unempfindlichsten gegenüber unegal färbender Kunstseide scheinen die Farbstoffe zu sein, welche bei 60—70° die größte Affinität haben oder bei dieser Temp. dunkler färben als k. Farbstoffe dagegen, welche z. B. die tiefsten Färbungen bei Kochtemp. geben, zeigen stark unegale Färbungen auf unegaler Viscose. Es ist nicht gleichgültig, welche Farbstoffe für Kombination herangezogen werden, auch wenn man solche aus der gleichen Gruppe verwendet. Geeignete Kombinationen sind angegeben. (Leipziger Montasschr. Textil-Ind. **44.** Sondernr. I. 33—34. März.) SÜVERN.

Herbert Brandenburger, *Zur Kenntnis der Waschechtheit von Acetatseidenfärbungen.* Die in W. ll. Farbstoffe sind am waschunechtesten. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Aufziehvermögen u. der Waschechtheit. Beim Waschen mit Seife hängt die Wrkg. wesentlich von der Natur der Seife ab. Zusammenfassend wird festgestellt, daß bzgl. der Wasserechtheit (40°) Suspensionsfarbstoffe = Entwicklungsfarbstoffe > wasserlösliche Farbstoffe zu setzen sind; bei Betrachtung der Seifenechtheit sind wasserlösliche Farbstoffe = Entwicklungsfarbstoffe > Suspensionsfarbstoffe zu setzen. (Melliands Textilber. **10.** 227—28. März. Dresden.) SÜVERN.

Herman M. Burns und **John K. Wood**, *Das Verhalten von Celluloseacetat gegen Aminoderivate des Anthrachinons.* Verss. mit Suspensionen von α- u. β-Amino- u. 1,4-Diaminoanthrachinon, welche mittels Gelatine hergestellt waren, lassen schließen, daß das Färben von Celluloseacetat mit Aminoanthrachinon ein Adsorptionsphänomen ist. 1,4-Diaminoanthrachinon wird am stärksten, β-Aminoanthrachinon am wenigsten adsorbiert. Die Adsorption war in allen Fällen irreversibel, das läßt schließen, daß nach der Adsorption eine sekundäre Rk. zu einer Art Komplex führt, vielleicht einer festen Lsg. (Vgl. KARTASCHOFF u. FARINA, C. **1929.** I. 1272.) (Journ. Soc. Dyers Colourists **45.** 12—15. Jan. Manchester.) SÜVERN.

A. Landolt, *Über die Netzmittel.* (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture etc. **1928.** 373—80. Dez. — C. **1928.** II. 1941.) KRÜGER.

Ernst Fleischer, *Grundfarben.* Physikal. Grundlagen der Farbenzerstreuung. Brechung der Urlichtstrahlen. Bunttonmischungen. Wahrnehmung verschiedener Wellenlängen u. -stärken durch den Schapp. Annahme dreier Arten von Nervenfasern in der Netzhaut, die jeweils getrennt nur auf bestimmte Wellenlängen des Spektrums

reagieren, zusammen aber alle Wellenlängen umfassen. Für die prakt. Farbennormung werden gefordert: Ein Verzeichnis der Grundfarbstoffe einschließlich der üblichen fabrikmäßigen Mischungen, eine dazu gehörige Farbtonkarte, ein Hilfswerkzeug zur allgemeinen Farbtonbest. u. -bezeichnung, bestehend aus vereinbarter Buntton- u. Helligkeitsskala, sowie Graustufenleiter. (Farben-Ztg. **34**. 1361—65. 9/3. Mailand.) KÖNIG.

A. W. Hixson und **W. W. Plechner**, *Titan ergibt als Pigment neue Möglichkeiten.* Die Eigg. des Titandioxyds werden mit denen anderer weißer Farbkörper verglichen nach Refraktion, Deckkraft, Spezif. Gew., Färbkraft, Preisfragen. Herst. der Farbstoffe, rein oder gemischt, durch Aufschließen der Rohmaterialien, Auslaugen der Schmelze, Red. u. Fällung, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen u. Calcinieren. (Chem. metallurg. Engin. **36**. 76—78. Febr. New York.) KÖNIG.

—, *Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten.* Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft gab Musterkarten heraus über Algolfarbstoffe auf Baumwollgarn u. über Saisonfarben für Frühjahr 1929 (Wolle). Ein neuer saurer Wollfarbstoff der Firma ist *Sulforhodamin 3 B*, etwas blaustichiger als die alten Marken. *Indanthrendirektschwarz RB Teig* derselben Firma dient zum Färben pflanzlicher Fasern, es wird direkt ohne Entw. mit Cl_2 oder $NaNO_2$ gefärbt u. zeigt vorzügliche Echtheitseigg. *Palatinechtrosa* der Firma bietet wegen seiner lebhaften Nuance, seines guten Egalisierungsvermögens u. der teilweise sehr guten Echtheitseigg. für die Wollfärberei Interesse. *Supranolrot R* ist ein neuer sauer ziehender Wollfarbstoff, der auch zum Färben unerschwerter u. Sn-erschwerter Seide dienen kann. — Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel veröffentlichte eine Musterkarte über licht- u. tragechte Stückfärbungen mit Chromechtfarbstoffen, besonders für Modetöne auf Wolle, u. eine Karte Direktfarbstoffe auf Viscose. — Die Chem. Fabrik vorm. Sandoz in Basel brachte einen neuen Alizarinfarbstoff unter dem Namen *Alizarinrot R*, dessen Echtheitseigg. besonders hervorgehoben werden. Auf einer Karte zeigt die Firma bas. Farbstoffe auf Viscose u. auf einer weiteren Färbungen auf Wolle u. Viscosetrikot. Neue direkte Farbstoffe der Firma sind *Chloraminlichtorange 2 R* u. *2 G*, *Chloraminlichtbraun 2 R* u. *Chloraminpurpur 10 BC*. *Omegaechtblau B*, *Omegalichtviolett R* u. *Indochromin* sind Chromierungsfarbstoffe mit sehr guten Echtheitseigg. von derselben Firma. Eine Karte der Firma zeigt Modenuancen auf Wollfilz. Zum Färben von Viscoseseide dient *Viscoschwarz*, mit vorzüglicher Licht-Säure- u. Schweißechtheit, durch Hydrosulfit ätzbar. Eine weitere Karte zeigt Färbungen auf Kupferseide mit direkten u. Diazotierungsfarbstoffen. — Die Chem. Fabrik Pyrgos G. m. b. H., Radebeul, veröffentlichte eine neue Broschüre über das Stärkeaufschließungsmittel *Aktivin S.* — Lichtechte Töne auf Baumwollstückware zeigt eine Musterkarte der Firma KREUSSLER & Co., Wiesbaden-Bieberich. (Melliands Textilber. **10**. 239—40. März.) SÜVERN.

—, *Basische Zwischenprodukte für Farbstoffe. Isatin und seine Derivate.* Die Herst. von Isatinanilid aus dem Hydrocyanocarbophenylimid, seine Kondensationen, die Herst. von Isatin u. substituierten Isatinen ist beschrieben. (Chem. Age **20**. Dyestuffs Monthly Suppl. 12—13. 9/2.) SÜVERN.

L. J. Hooley, *Farben und ihre Anwendung: Neuer technischer Fortschritt.* Besprechung haltbarer Diazokomponenten für Entwicklungsfarbstoffe, Nitrosamine, haltbare Diazosalze, Abänderungen des n. Entwicklungsvorgangs. (Chem. Age **19**. Dyestuffs Monthly Suppl. 39—40. 10/11. 1928.) SÜVERN.

Hans Hardert, *Zeitungsfarben und Tiefdruckfarben im Lichte der Vergrößerung.* Es wird an einer Reihe von Mikrophotographien das Aussehen verschiedener Rußarten gezeigt u. ihre Verwendung zur Herst. von Zeitungsdruckfarben mit u. ohne Blauzusatz geschildert. (Ztschr. Deutschl. Buchdrucker **40**. 258—59. 268—70. 1928. Leipzig.) BRAUNS.

Willy Hacker, *Siccative.* Definition der Siccative; Eigg. verschiedener Siccative nach den zur Darst. verwandten Körpern. Ansprüche an die Siccative je nach ihrer Verwendungsart. Pb-, Mn-, Zn-Siccative. (Kunststoffe **19**. 50—51. März.) KÖNIG.

Otto Merz, *Aluminiumfarben als hitzebeständige Anstriche.* Durch Behandlung von Eisen mit fein verteiltem Al in reduzierender Atmosphäre kann man das Eisen gegen Oxydation in hervorragendem Maße schützen, so daß selbst Tempp. bis 1100° in Ggw. von W. u. Luftsauerstoff keinerlei Schaden verursachen. Aus diesem Grunde ist ein Al-Anstrich für Heizungen, Schornsteine etc. besonders geeignet. — Durch

Tabellen wird die Hitzebeständigkeit des Al-Anstriches veranschaulicht. (Seifensieder-Ztg. **56**. Parfumeur **3**. 28—29. Arch. Wärmewirtsch. **10**, 156—57. 28/2.). SCHWARZK.

J. Hausen, *Praktisches und Theoretisches über den Rostschutz durch Ölfarbenanstriche.* Kosten des Eisenschutzes durch Anstriche. Prakt. Gesichtspunkte bei der Ausführung der Anstriche: Konstruktive Maßnahmen, Entrostung, richtige Zeit der Arbeitsausführung, Stärke des Farbfilms. Möglichkeiten zur Verbesserung des Aufbaues der Anstriche in bezug auf die Pigmente, wie auf die Bindemittel. Prüftechnik im Anstrichwesen. Vf. kommt zum Schluß, daß, obwohl wirklich zuverlässige u. dauerhafte Rostschutzanstriche bisher noch nicht erzeugt werden können, die Fortschritte der letzten Zeit auf dem Gebiet der Anstrichtechnik doch hoffnungsvolle Perspektiven eröffnen. (Papierfabrikant **27**. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 103—06. 17/2. Berlin.) KÖNIG.

Karl Würth, *Steinkonservierung mittels Leinöl.* Die Konservierung geschieht teils durch Bldg. wasserabstoßender Tonerdeseifen innerhalb des Steins, teils durch Imprägnieren mit Leinöl. Die neuerlichen Verss. mit festen Stoffen, wie Paraffin, Wachs u. dgl. in geschmolzenem Zustande ergaben den Nachteil des nicht genügend tiefen Eindringens in die Poren, was auch für die Imprägnierung mit pastenförmigen Lsgg. oder Emulsionen dieser Stoffe gilt. Leinöl hat sich als das geeignetste Mittel für Steinkonservierung erwiesen. Im Steine vollzieht sich der Trocknungsprozeß des Leinöls anders als in dünner Schicht an der Luft. Verwendung von Firnis statt Leinöl kommt für Imprägnierung weniger in Frage, da sich die Trockenbeschleunigung durch Siccativ nur an der Oberfläche auswirkt. Leinöl bzw. Linoxyn kann W. nur dann aufnehmen, wenn Raum zur Ausdehnung vorhanden ist. Tiefes Eindringen des Öles wird durch Verdünnungsmittel erreicht. Nachteil der Glanzwrkg. bei mit Leinöl imprägnierten Steinflächen u. deren Verminderung. Verwittern von Ölfarbenanstrich, Unterschied bei der Steinimprägnierung durch Schutzwrkg. des Linoxyns. (Kunststoffe **19**. 27—28. 63. Febr./März.) KÖNIG.

C. D. Mell, *Carotin, ein gelber färbender Stoff in Pflanzen.* Eigg. u. Vork. des Carotins werden besprochen. Es ist kein substantiver Farbstoff u. wird wirtschaftlich als solcher kaum in Betracht kommen. Sollte es in Verb. mit Tannin aufgefunden werden, so könnte es als *Lederfarbstoff* dienen. (Textile Colorist **51**. 37. Jan.) SÜ.

Yanagiwara, Takasaki, Japan, *Reserve. Stärke* aus besonders geeignetem Reis und Reisschrot werden mit weißer Streichfarbe u. Türkischrotöl vermischt. (**Japan. P. 78 947** vom 20/9. 1927, ausg. 3/12. 1928.) RADDE.

Spectrum Dyes Propietary Ltd., Melbourne, Australien, *Bleichen und Färben von Jute, Hanf oder ähnlichen Fasern.* Man behandelt die Faser erst mit einer mit Essigsäure versetzten schwachen Chlorkalklsg., u. dann mit einer Lsg. von SO_2 oder einer reduzierenden Schwefelverb., Natriumhydrosulfit, der man sulfoniertes Ricinusöl zusetzen kann; nach dem Waschen wird gefärbt. (**Aust. P. 14 681/1928** vom 26/7. 1928, ausg. 27/11. 1928.) FRANZ.

Henri Charles Cleis, Frankreich, Seine, *Verzieren von bedrucktem Papier und Tuch mit feinen Rissen (Craquelage).* Das Papier oder Tuch wird zur Vorbehandlung 1. einer Leimung unter Verwendung eines warmen gelatinösen *Leimes*, darauf 2. einer Behandlung mit einem *Öllack*, der aus 1 Liter Firnis, 70 g Sikkativ u. $^1/_4$ Liter Terpentinöl besteht, u. 3. einer nochmaligen Leimung unter Verwendung von *Gummi arabicum* unterworfen. Nach jeder Behandlung wird getrocknet. Die Erzeugung der Risse auf diesem Überzuge wird dadurch bewirkt, daß man auf die Rückseite des Blattes Druck ausübt, zur Erweiterung der Risse erwärmt, das Papier mit einer Mischung von Ruß, Terpentinöl, Leinöl, Sikkativ schwärzt u. den nicht in die Risse eingedrungenen Ruß durch Behandlung mit lauwarmem W. entfernt. (**F. P. 642 251** vom 13/10. 1927, ausg. 25/8. 1928.) RADDE.

E. Sauer, Schloß Kaibitz bei Kemnath, Oberpfalz, *Druckflächen.* Zur Herst. eines Druckstockes aus *Celluloid* u. ähnlichem Material wird zunächst das photograph. Klischee durch Behandlung mit Amylacetat, Amylalkohol u. a. vom W. befreit u. etwa besonders in den kleinsten Vertiefungen zurückbleibende Feuchtigkeit mit einem Gebläse oder einer Absaugvorr. entfernt. Die Celluloidoberfläche wird mit einem Lösungsm. behandelt, auf das eine Ende des Klischees gelegt u. dann mit einem Quetscher langsam auf das Klischee gepreßt, wodurch erreicht wird, daß alle etwa noch vorhandenen W.-Teilchen entfernt werden. (**E. P. 296 065** vom 23/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. Prior. 24/8. 1927.) RADDE.

Howard J. Blake, Boston, Massachusetts, *Matrize.* Die Matrize wird mit einem Überzug aus *Cellulosexanthogenat* versehen, der beim Trocknen erhärtet u. die Lebensdauer der Matrize verlängert. (**A. P. 1 699 579** vom 12/12. 1925, ausg. 22/1. 1929.) Ra.

Kurt Lindner, Oranienburg, *Herstellung hochvoluminöser, feinkörniger Körperfarben,* 1. dad. gek., daß als Substrat für Teerfarbstoffe, Tier- oder Pflanzenfarben die durch Zers. von SiF_4 oder l. Silicofluoriden gewonnene hochvoluminöse $Si(OH)_4$ dient. — 2. dad. gek., daß die Adsorption der genannten Farbstoffe an die hochvoluminöse $Si(OH)_4$ in Ggw. kleiner Mengen bekannter Fixierungsmittel erfolgt. — Zugleich mit der $Si(OH)_4$ kann man andere bekannte Farbstoffträger verwenden. (**D. R. P. 472 975** Kl. 22f vom 22/12. 1925, ausg. 8/3. 1929.) Kühling.

A. J. Evans, London, *Eisenoxyde.* Man fällt aus Fe enthaltenden Ablaugen Eisenoxydhydrate durch Erdalkalicarbonate in Ggw. eines Schutzkolloids (Leimlsg. o. dgl.) u. setzt den erhaltenen Schaum der Luft aus. (**E. P. 299 919** vom 8/8. 1927, ausg. 29/11. 1928.) Kausch.

British Dyestuffs Corp. Ltd., **Joseph Baron Payman** und **Ernest Graham Bainbridge**, Blackley, Manchester, *Farbstoffzwischenprodukte aus 1,8-Naphthsultonsulfonsäuren.* Halogenide von 1,8-Naphthsultonsulfonsäuren werden mit NH_3 oder aromat. Aminen in Ggw. oder Abwesenheit von W. umgesetzt, u. gegebenenfalls die Umsetzungsprodd. mit wss. Alkali- oder NH_3-Lsgg. behandelt. — Z. B. *1,8-Naphthsulton-3-sulfochlorid* (I), erhalten durch 1-std. Erhitzen von *1,8-naphthsulton-3-sulfonsaurem Na* mit der gleichen Menge PCl_5 auf 150°, wird ca. 16 Stdn. mit trockenem NH_3 behandelt u. das gebildete *1,8-Naphthsulton-3-sulfonamid* mit W. gewaschen. Bei mehrtägiger Behandlung von I mit k. wss. konz. NH_3-Lsg. entsteht *1-Naphthol-3,8-disulfonamid.* Durch 3-std. Erhitzen von I mit Anilin auf dem Wasserbade wird *1,8-Naphthsulton-3-sulfonanilid* gebildet. Letzteres geht über bei der Behandlung mit NaOH in *1,8-Naphthol-3-sulfonanilid-8-sulfonsäure* (II) u. mit wss. konz. NH_3-Lsg. in *1-Naphthol-3-sulfonanilid-8-sulfonamid* neben II. (**E. P. 296 458** vom 2/5. 1927, ausg. 27/9. 1928.) Hoppe.

British Dyestuffs Corp. Ltd. und **Mordecai Mendoza**, Blackley, Manchester, *Herstellung von Zwischenprodukten und Azofarbstoffen.* Aromat. o-Oxycarbonsäuren mit einem Sulfinsäurerest in o-Stellung zur OH-Gruppe werden mit aromat. Nitroverbb., die ein bewegliches Halogenatom enthalten, zu Sulfonen umgesetzt. Die durch Red. entstehenden Aminosulfone sind ebenso wie die analogen Verbb. des E. P. 245 865 (vgl. C. **1928.** II. 2288) wertvolle Zwischenprodd. zur Herst. *chromierbarer Azofarbstoffe.* — *3-Chlorsulfonyl-5-methylsalicylsäure* (erhältlich aus p-Kresotinsäure u. Chlorsulfonsäure) wird in methylalkoh. Lsg. mit Zn-Staub zu *3-Sulfino-5-methylsalicylsäure* (I) (mäßig l. in k., ll. in h. W., A. u. Ä., F. 170°) reduziert. Analog werden aus den entsprechenden Chlorsulfonylderivv. *3-Sulfino-5-chlorsalicylsäure* (II) (F. 200—201°) u. *1-Sulfino-2-oxy-3-naphthoesäure* (III) erhalten. Diese Sulfinsäuren geben mit HNO_2 weiße, wl. krystallin. Verbb., wahrscheinlich *Sulfhydroxamsäuren* (vgl. Beilstein II, 3. Ausg. 109). — Durch Umsetzen von I mit *3-Nitro-4-chlorbenzolsulfonsäure* in wss. Lsg. u. darauffolgende Red. erhält man ein *Aminosulfon* (zl. in W., l. in Alkalien), das eine wl. gelbe Diazoverb. (IV) bildet. Ähnliche Aminosulfone entstehen ausgehend von II u. III sowie von *5-Nitro-2-chlorbenzolsulfonsäure* an Stelle von 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfonsäure. Die durch Umsetzung von I, II u. III mit *2,4-Dinitrochlorbenzol* in alkoh. Lsg. u. Red. erhältlichen *Diaminosulfone* (V) können mit HNO_2 in tief braunrote Farbstoffe, wahrscheinlich vom Bismarckbrauntyp, oder in diazotierbare Monoacidylverbb. übergeführt werden. Dagegen lassen sich die entsprechend aus *2,6-Dinitrochlorbenzol-4-sulfonsäure* erhaltenen *Diaminosulfonsulfonsäuren* (VI) in n. Weise tetrazotieren. — Bei der Kombination von IV mit *β-Naphthol* entsteht ein Farbstoff, der mit Cr-Beize auf Baumwolle gedruckt hellorangefarbene chlor- u. seifenechte Töne liefert. Mit *1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* (hellgrüngelb), *1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (gelb), *β-Oxynaphthoesäureanilid* (lachsrot), *β-Naphthol-3,6-disulfonsäure* (goldorange), *α-Naphthol-5-sulfonsäure* (blaurot), *Äthyl-α-naphthylamin* (hellblaurot), *2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure* (hellblaurot) u. an Stelle IV mit den aus II u. III erhaltenen diazotierten Aminosulfonen entstehen ähnliche Farbstoffe, die auch als saure Chromierungsfarbstoffe für Wolle verwendbar sind. Wird das Kupplungsprod. von IV mit *2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure* alkal. mit *p-Nitranilin* kombiniert, so wird ein tiefbrauner Beizenfarbstoff erhalten. Bei der Kombination des diazotierten Kupplungsprod. aus IV u. *m-Amino-p-kresolmethyläther* mit *Phenyl-J-Säure* entsteht ein violetter, mit *β-Naphthol*

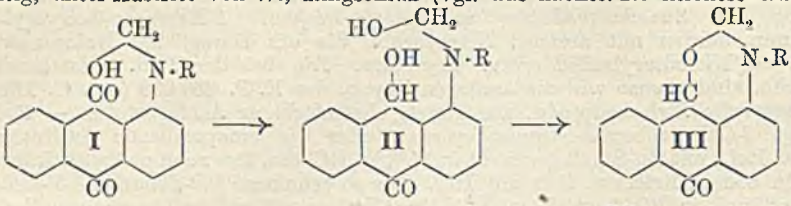
ein blauvioletter, mit *Salicylsäure* ein warm rotbrauner u. mit *Chromotropsäure* ein grünblauer Farbstoff. *Tetrazobenzidin* wird einerseits mit *Salicylsäure*, andererseits mit dem Monoazofarbstoff kombiniert, der sich aus dem diazotierten *Aminosulfon* aus II u. *3-Nitro-4-chlorbenzolsulfonsäure* mit *H-Säure* bildet. Der Farbstoff liefert grüne Drucke u. Färbungen. Die tetrazotierten Verbb. VI geben mit *β-Naphthol* oder *Acetyl-H-Säure* graue bis violettschwarze Farbstoffe. Gelb- bis rotbraune Farbstoffe entstehen aus den Diaminosulfonen V u. den Diazoverbb. von *Naphthionsäure*, *p-Nitranilinsulfonsäure* oder *Benzolazo-1-naphthylamin-7-sulfonsäure* oder der Tetrazoverb. von *Benzidin-2,2'-disulfonsäure*. Die aus den Diaminosulfonen V in verd. salzsaurer Lsg. mit Essigsäureanhydrid erhaltenen *Monoacetylverbb.* bilden gelbe wl. Diazoverbb., die mit *1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*, *2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure* oder *1-Naphthol-8-sulfonsäure* zu rötlichgelben bzw. blauroten oder rotbraunen Farbstoffen kuppeln. (**E. P. 297 855** vom 27/5. 1927, ausg. 25/10. 1928.) HOPPE.

British Dyestuffs Corp. Ltd. und **Mordecai Mendoza**, Blackley, Manchester, *Herstellung von Zwischenprodukten und Azofarbstoffen.* 1-Mercapto-2-oxyaryl-3-carbonsäuren werden mit aromat. Nitroverbb., die ein bewegliches Halogenatom enthalten zu Nitrodiarylsulfidderivv. umgesetzt. Die bei der Red. entstehenden Aminoverbb. sind ebenso wie die analogen Verbb. des E. P. 260 058 (vgl. C. **1929**. I. 148) wertvolle Zwischenprodd. zur Herst. chromierbarer Azofarbstoffe. — Z. B. man trägt *3-Chlorsulfonyl-5-methylsalicylsäure* oder die entsprechende Sulfinsäure (vgl. vorst. Ref.) mit Zn-Staub gemischt in 15%ig. HCl ein, löst nach mehrstd. Rühren den Nd. in Soda, filtriert u. fällt mit HCl. Die so erhaltene *5,5'-Dimethyl-3,3'-dithiosalicylsäure* (unl. in W., l. in A. u. Ä., l. in Alkalien mit gelber bis oranger Farbe, F. 249—250°) wird mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lsg. zu *5-Methyl-3-mercaptosalicylsäure* (I) F. 198°) reduziert. Analog werden die entsprechenden Dithioverbb. der *5-Chlorsalicylsäure* u. der *2-Oxy-3-naphthoesäure* vom F. 250—252° bzw. ca. 280°, sowie *5-Chlor-3-mercaptosalicylsäure* (II) (F. 198—200°) u. *1-Mercapto-2-oxy-3-naphthoesäure* (III) (verkohlt über 160°) gewonnen. Durch Umsetzung von I, II oder III mit *4-Chlor-3-nitrobenzolsulfonsäure* in sd. neutraler wss. Lsg. u. darauffolgende Red. werden erhalten: *2-Amino-4-sulfo-2'-oxy-3'-carboxy-5'-methyldiphenylsulfid* (IV) (wl. in W., ll. in Alkalien, bildet wl. gelbe Diazoverb.), *2-Amino-4-sulfo-2'-oxy-3'-carboxy-5'-chlordiphenylsulfid* (V) u. *2-Amino-4-sulfophenyl-2-oxy-3-carboxynaphthylsulfid* (VI), sowie Isomere bei Verwendung von *2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonsäure*. Wird die Diazoverb. von IV mit *β-Naphthol* gekuppelt, so bildet sich ein Farbstoff, der auf Baumwolle mit Cr-Beize gedruckt ein chlor- u. seifenechtes Scharlach liefert u. Wolle in gleichen Tönen anfärbt, die sich beim Nachchromieren nur wenig ändern. Ähnliche Farbstoffe entstehen mit *2,8-Aminonaphthol-6-sulfonsäure* (blaurot), *1-[2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon* (gelb) u. aus den Diazoverbb. von V u. VI. Durch Umsetzung von I in wss. oder alkoh. Lsg. mit *2,4-Dinitrochlorbenzol* u. Red. des gebildeten Dinitrodiarylsulfids (F. 27°) mit $SnCl_2$ entsteht *2,4-Diamino-2'-oxy-3'-carboxy-5'-methyldiphenylsulfid* [VII] (F. 178—180°). Aus H u. III entstehen die entsprechenden m-Diaminodiarylsulfide. Diese m-Diamine kuppeln mit diazotierter *Naphthionsäure*, *Benzolazo-1-naphthylamin-6(7)-sulfonsäure* oder *Tetrazobenzidin* zu braunen Farbstoffen, sind aber nur in ihren Monoacidylverbb. diazotierbar; dagegen lassen sich die aus I, II u. III u. *3,5-Dinitro-4-chlorbenzolsulfonsäure* entsprechend erhaltenen m-Diaminodiarylsulfide in n. Weise tetrazotieren. Die aus VII in schwach alkal. Lsg. mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid erhaltene *Monoacetylverb.* gibt diazotiert u. mit *2,8-Aminonaphthol-6-sulfonsäure* gekuppelt einen roten, mit *R-Salz* einen rotorangen, mit *1-[2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl]-3-methyl-5-pyrazolon* einen gelben Farbstoff. Werden die aus den Diazoverbb. von IV, V u. VI u. *4-Methoxy-m-toluidin* gebildeten Monoazofarbstoffe weiter diazotiert u. mit *2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure* gekuppelt, so entstehen Farbstoffe, die mit Cr-Beize auf Baumwolle gedruckt, oder auf Wolle sauer gefärbt u. nachchromiert, rotviolette Töne liefern. (**E. P. 299 501** vom 27/7. 1927, ausg. 22/11. 1928.) HOPPE.

Heinrich von Diesbach, Balterswyl (Schweiz), *Herstellung neuer Anthrachinonderivate*, dad. gek., daß Säureamidmethylolverbb. mit 2-Oxyanthrachinon oder Alizarin in Ggw. konz. H_2SO_4 kondensiert werden (vgl. hierzu C. **1929**. I. 520). In gleicher Weise wie im Hauptpat. werden erhalten: Aus *2-Oxyanthrachinon* mit *Methylolbenzamid 1-Benzoylaminomethyl-2-oxyanthrachinon*, mit *Methylolphthalimid N-[2-Oxy-1-anthrachinonylmethyl]-phthalimid*, mit *Dimethylolharnstoff symm. 2,2'-Dioxydianthra-*

chinonyldimethylharnstoff (aus Pyridin grünlichgelbe Krystalle, F. 250° unter Zers., l. in Ätzalkalien u. konz. H_2SO_4 mit roter Farbe), aus *Alizarin* mit *Methyloltrichloracetamid Trichloracetylaminomethyldioxyanthrachinon* (aus A. grüne Krystalle, zers. sich oberhalb 260°, mit konz. H_2SO_4 rote, mit Ätzalkalien blauviolette Lsg.) mit Dimethylolharnstoff *α-(Dioxyanthrachinonyl)-methyl-β-oxymethylharnstoff* (aus Nitrobzl. braune Krystalle, zers. sich bei 204°, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbrot, in Ätzalkalien blau). (**Schwz. PP. 127 926, 127 927, 127 928, 127 929, 127 930** vom 23/9. 1926, ausg. 17/9. 1928. **Zus. zu Schwz. P. 124 526; C. 1929. I. 144.**) Hoppe.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Robert Berliner**, Elberfeld), *Darstellung von Isoxazinen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man auf sek. α-Aminoanthrachinone in Ggw. von H_2SO_4 CH_2O oder diesen abgebende Stoffe sowie ein Reduktionsmittel, wie Cu-Pulver, einwirken läßt. — Die Rk. verläuft vermutlich so, daß sich in der H_2SO_4 nach Zugabe des Paraformaldehyds oder Trioxymethylen N-Methyloldervv. bilden. Nach Zusatz des Cu-Pulvers findet Red. u. gleichzeitig, unter Austritt von W., Ringschluß (vgl. das nachst. Reaktionsschema), statt.



Die Prodd. sind also offenbar Isoxazine. Oxydiert man sie in H_2SO_4 vorsichtig mit MnO_2, so wird der Isoxazinring unter Rückbldg. des prim. labilen Kondensationsprod. aufgespalten, das beim Eingießen der Lsg. in W. in das bzgl. Aminoanthrachinon u. CH_2O zerfällt. Die Anthrachinonisoxazine finden als Ausgangsstoffe für die Herst. von Farbstoffen Verwendung. Z. B. wird *1-Methylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon* in 70%ig. H_2SO_4 gel., der blauen Lsg. *Trioxymethylen* zugesetzt, wobei die Farbe nach Grün umschlägt, dann Cu-Pulver eingerührt, unter gutem Rühren auf 40—50° angeheizt u. ohne weitere Wärmezufuhr bis zur Bldg. einer goldgelben Schmelze weitergerührt. Nach Abnutschen vom überschüssigen Cu gießt man in mit $NaHSO_3$-Lauge versetztes W., filtriert die gelben Flocken ab, wäscht k. neutral u. trocknet. Das *Isoxazin* (IV) vorst. Zus., aus Pyridin metall. glänzende Nadeln, ist in diesem u. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l. — Analog erhält man aus *Trioxymethylen* u. *1,4-Bis-p-tolylaminoanthrachinon* ein *Isoxazin*, aus Pyridin verfilzte Nadeln. — *Isoxazin* aus *Trioxymethylen* u. *1,4-Bisphenylaminoanthrachinon* Nadeln. — *Isoxazin* aus *1-Methylaminoanthrachinon* u. *Trioxymethylen* gelbe mkr. Krystalle. — *Isoxazin* aus *1,4-Bismethylaminoanthrachinon* u. *Trioxymethylen* aus Pyridin Nadeln. (**D. R. P. 462 352** Kl. 12 p vom 22/4. 1925, ausg. 9/7. 1928.) Schottländer.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Mariano Tomeo Lacrue, *Technische Studie über die Destillation der Harze von spanischen Kiefern.* Es wird die günstigste Form der Ausführung der W.-Dampfdestillation von Harzen besprochen u. der Einfluß verschiedener Fehlerquellen auf die Ausbeute erörtert. (Bull. Inst. Pin **1929**. Sondernummer. 2—10. 15/1.) Willstaedt.

R. E. Thomas, *Einige Beobachtungen über die Glyptalharze.* Glyptalharze entstehen beim gemeinsamen Erhitzen von Polyalkoholen u. mehrbas. Säuren, besonders aus Glycerin u. Phthalsäure. Ihre Eigg. gestatten weitausgedehnte Anwendungsmöglichkeiten, so zum Ersatz natürlicher Harze in Firnissen u. Emaillen, in Nitro-

celluloselacken, zu Ölharzprodd. Nähere Ausführungen über diese Verwendungsarten u. Eigg. der erhaltenen Materialien. Hitzebeständigkeit der Glyptallacke, Widerstand gegen Frucht- u. Mineralsäuren, Adhäsion, F., Polymerisationshemmung von Holzöl. (Amer. Paint Journ. **13**. No. 20. 22—24. 26. 4/3.) König.

Johannes Scheiber, *Über die Prinzipien der Kunstharzherstellung.* Einteilung der natürlichen Harzprodd. in solche mit dauernder Löslichkeit u. Schmelzbarkeit; solche, die diese Eigg. durch Reifung eingebüßt, aber an mechan. Härte u. Festigkeit gewonnen haben u. solche, die zunächst l. u. schmelzbar, durch einfache Maßnahmen Unlöslichkeit u. Unschmelzbarkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der mechan. Qualitäten erlangen. Diese Einteilung ist auch bei den künstlichen Harzen zu erkennen u. wird in theoret. Ausführungen abgehandelt. Umsetzung zwischen Phenolen u. Aldehyden. Harzbldg. aus aromat. KW-stoffen u. Formaldehyd. Prinzipien der Polymerisationsfähigkeit, an die Ggw. einer entsprechenden akt. Gruppe gebunden. Assoziationen. Eigg. der Prodd.: Chem. Resistenz, Isolationsvermögen, Löslichkeitsverhältnisse, Geruch, Farbe, Licht- u. Luftbeständigkeit. Härtbare Kunstharze u. ihre Anwendung. (Farbe u. Lack **1929**. 86—88. 102—03. 27/2. Leipzig.) König.

H. Hermann, *Mildriechende Zapon- und Celluloselacke.* Ein Spritzlack, der bei der Verarbeitung durch seinen Geruch nicht stört u. dessen getrockneter Film auch nicht übel nachdunstet, kann enthalten: Als hochsd. Lösungsm., Äthyl, -Methylglykol oder deren Acetate, G. B.-Ester oder Äthyllactat. Als niedrigsd. Lösungsm. Methanol u. Sprit. Als Verdünnungsmittel mildriechendes, nicht zu schweres Bzn. (Farbe u. Lack **1929**. 106. 27/2.) König.

A. Bresser, *Moderne Lösungsmittel in der Lackindustrie.* Ausführliches Ref. der C. **1928**. I. 3120 referierten Arbeit. (Kunststoffe **19**. 51—53. März. Berlin. — C. **1928**. I. 3120.) König.

Ernst von Mühlendahl, *Über Flammpunkte von Lösungs- und Weichmachungsmitteln.* Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine theoret. Deutung des Flammpunkts zu geben oder ihn in Beziehung zu irgendwelchen anderen physikal. oder chem. Konstanten des zu untersuchenden Stoffes zu setzen. Einfluß des Druckes auf die Veränderung des Flammpunktes; dessen Best. Tabelle der Flammpunkte der Lösungs- u. Weichmachungsmittel mit Angabe von Konst. u. der zugezogenen Literaturstellen. (Farben-Ztg. **34**. 1427—29. 16/3. Konstanz.) König.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gerhard Balle**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von Esterharzen*, dad. gek., daß man Acetylen auf Harzsäuren bei Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsmm. u. Katalysatoren bei 15° oder erhöhter Temp. einwirken läßt. — Die vielleicht *Vinylester* der *Harzsäuren* bildenden Prodd. sind in den üblichen Lacklösungsmm., ferner in fetten Ölen l. u. zeichnen sich durch ihre Trockenfähigkeit aus. Z. B. wird in eine Lsg. von *Kolophonium* in Aceton bei 15° solange C_2H_2 eingeleitet, bis die SZ. des Kolophoniums ca. 10—25 beträgt. Dann entfernt man das Lösungsm. durch Erwärmen. Katalysatoren, wie Hg^{II}-Acetat beschleunigen die Rk. stark. — Schm. man *Manilakopal* aus, bis die Schmelze klar fließt, gibt Hg^{II}-Acetat zu u. leitet unter Rühren solange C_2H_2 ein, bis die SZ. der Schmelze 5—10 beträgt, gießt die fl. Harzmasse dann von dem zu Boden setzenden Hg-Schlamm ab u. läßt erstarren, so erhält man ein sehr hartes, sich zur Herst. wetterechter *Lacke* eignendes *Harz*. (**D. R. P. 463 842** Kl. 12 o vom 15/11. 1925, ausg. 3/8. 1928.) Schottländer.

Augustus E. Maze, Orange, N. J., *Kunstharze* durch Rk. von einem Mol *Diacetonalkohol* u. drei Mol CH_2O in Ggw. von Alkali. Man arbeitet vorteilhaft bei einem p_H-Wert von mehr als 7,1, was durch Zusatz geringer Mengen bas. Katalysatoren erreicht wird, z. B. durch die Hydroxyde, l. Carbonate u. Phosphate der Alkalien u. Erdalkalien. Das Harz ist l. in Estern u. Ketonen. (**A. P. 1 683 835** vom 14/9. 1926, ausg. 11/9. 1928.) Radde.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Frazier Groff**, Verona, V. St. A., *Herstellung von Phenolharzen.* 1 Mol. *Phenol* oder *Kresol* u. 1 Mol. *Furfurol* werden mit Hilfe einer Base kondensiert. Dann gibt man 30—80% eines *Novolaks* hinzu u. erhitzt auf 145—190°. Das so entwässerte *Harz* kann nach Zusatz von *Hexamethylentetramin* gehärtet werden u. dient zur Herst. von *plast. Massen* oder *Lacken*. (**A. P. 1 693 112** vom 21/2. 1927, ausg. 27/11. 1928.) Nouvel.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Voß**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus*

Phenolderivaten und Aldehyden, dad. gek., daß man Dioxydiarylsulfone in Ggw. von kondensierenden Mitteln mit Aldehyden oder aldehydabspaltenden Mitteln behandelt. — Während die bisher bekannten Phenolaldehydharze am Licht schon nach kurzer Zeit sich verfärben, sind die Prodd. aus Dioxydiarylsulfonen sehr lichtecht u. außerdem vollkommen geruchlos. Sie bilden einen wertvollen Ersatz für Naturharze, wie Schellack u. Kopal, u. lassen sich gut mit Naturharzen selbst, wie Kolophonium, vereinigen. Z. B. wird *p,p'-Dioxydiphenylsulfon* mit W. u. 30%ig. CH_2O vermischt, zum Gemisch Eg. zugefügt, unter Rückflußkühlung gekocht u. langsam konz. HCl zugegeben. Dann wird die M. ca. 5 Stdn. im Sieden gehalten, bis nur noch Spuren CH_2O nachweisbar sind. Das überstehende W. wird abgegossen u. das Harz zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum dest. Nach dem Erkalten hinterbleibt ein hellgelb bis rötlichgelb gefärbtes, vollkommen geruchloses, in A., Aceton, Alkalien sll., in Bzl., Terpentinöl u. Leinöl unl. *Harz*. Der mit ihm hergestellte *Lack* ist sehr lichtecht. — Läßt man in wss. NaOH gel. *p,p'-Dioxydikresylsulfon*, aus *m-Kresol* erhalten, ca. 4 Tage mit 30%ig. CH_2O stehen u. neutralisiert dann unter gutem Durchrühren mit verd. HCl, so erhält man ein nach dem Waschen u. Trocknen als geruchloses, hellrötlich gefärbtes, in A. u. Alkalien ll. Pulver zurückbleibendes *Harz*. Es liefert sehr lichtechte *Polituren* von gutem Glanz. Beim Polieren lassen sich porenfüllende u. glanzerhöhende Mittel, wie Wachs oder Celluloseester, zusetzen. (**D. R. P. 464 088** Kl. 12 q vom 26/7. 1921, ausg. 10/8. 1928.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Willi Hildebrand**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Aminen der aromatischen Reihe und Formaldehyd*. Zu dem Ref. nach E. P. 274 155 u. F. P. 612 306; C. **1928**. I. 2463 ist folgendes nachzutragen: Bei Durchführung der Harzbldg. in größerem Maßstab unter den früher angegebenen Bedingungen wird nicht nur bzgl. der Ausbeute, sondern auch des Erweichungspunktes des Harzes ein besseres Ergebnis erzielt als bei laboratoriumsmäßigen Ansätzen. Z. B. läßt man zu 100 kg *o-Toluidin* u. 70 kg 94%ig. A. zweckmäßig auf Kp. vorgewärmt, im Verlauf 1 Stde. 115 kg 30%ig. CH_2O enthaltend 0,4 kg HCO_2H zulaufen u. verwendet dabei die Reaktionswärme zur Aufrechterhaltung der Siedetemp. Der zunächst ausfallende Stoff wird wie im Hauptpatent nachbehandelt u. liefert in einer Ausbeute von 110 kg ein hellgelbes *Harz* vom Erweichungspunkt 80—85°. (**D. R. P. 472 824** Kl. 12 q vom 18/5. 1926, ausg. 6/3. 1929. **Zus. zu D. R. P. 453 276; C. 1928. I. 2463 [Zus. zu D. R. P. 452 009; C. 1928. I. 2463].**) SCHOTTLÄNDER.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky**, New York, *Polymerisation von Styrol und seinen Homologen. β-m-Styrol* wird durch Polymerisation von mindestens 92%ig. *Styrol* in einem horizontalen Rohr, das durch ein Luftbad auf 140° geheizt wird, in 40 Stdn. erhalten. Durch Erhöhung der Temp. auf z. B. 180° wird die Polymerisationsdauer auf 12 Stdn. herabgesetzt. In vertikalen Röhren dauert die Polymerisation bedeutend länger. β-m-Styrol ist eine transparente, farblose, glänzende M., die sich nicht schneiden, sägen, polieren usw. läßt, bei 100° plast. wird u. durch trockene Dest. bei 375—475° Styrol gibt. (**A. P. 1 683 403** vom 12/7. 1924, ausg. 4/9. 1928.) RADDE.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky**, New York, *Polymerisation von Styrol und seinen Homologen*. Ein *celluloid-* u. *bakelit*ähnliches Prod. wird erhalten durch Behandlung von Stoffen der Formel $ArCH:CH_2$, besonders Styrol mit einem darin l. Peroxyd, wie *Benzoylperoxyd, Triphenylmethylperoxyd* u. a., bei etwa 175—180°. Die erhaltenen Prodd. stellen transparente, spröde, leicht pulverisierbare, nicht brennbare Stoffe mit hohem Brechungsindex dar. (**A. P. 1 683 404** vom 12/7. 1924, ausg. 4/9. 1928.) RADDE.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, Connecticut, übert. von: **Iwan Ostromislensky**, New York, *Polymerisation von Styrolen zu glasartigen Produkten*. Rohpetroleumdämpfe werden bei etwa 650° gecrackt, wobei vorteilhaft ein inertes Gas (N, CO_2) durch den App. strömt. Das Kondensat, das ca. zu $^1/_6$ aus Styrol besteht, wird mit Dampf dest. u. das Destillat bei 200—220° polymerisiert, worauf das Polymerisat von den anderen KW-stoffen durch Dest. befreit wird. Durch Depolymerisation durch trockene Dest. bei 350—500° erhält man eine Mischung von Styrol u. *Distyrol* mit nur geringen Mengen an andern KW-stoffen. Durch Dampfdest. trennt man das Styrol von dem Distyrol u. den höher siedenden Stoffen. Es läßt sich in reinem Zustande leicht in glasartige Polymerisationsprodd. umwandeln. (**A. P. 1 683 405** vom 7/5. 1924, ausg. 4/9. 1928.) RADDE.

Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Herstellung von schwefelhaltigen Harzen.* 50 Teile *Phenol* (*Kresol, Naphthol, Urteerphenol* oder *Teer*), 80 Teile *S* u. 1—10 Teile Na_2CO_3 oder K_2CO_3 werden 4 Stdn. auf 135—140° u. weitere 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Unter H_2S-Entw. entsteht ein *Harz* vom Erweichungspunkt 130—140°, l. in Bzl., A., Gemischen von Bzl. u. A. oder Bzl. u. Aceton, unl. in Solventnaphtha. Zweckmäßig wird das Harz durch Waschen oder durch Dampfdest. gereinigt. Bei Anwendung erheblicher Mengen von bas. Katalysator neutralisiert man mit einer Säure oder löst das Harz in Alkali u. fällt mit Säure wieder aus. Das Harz dient zur Herst. von *plast. Massen.* (**A. P. 1 690 160** vom 19/12. 1922, ausg. 6/11. 1928.) Nouvel.

Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Herstellung schwefelhaltiger Massen.* 100 Teile saure *Teeröle*, die *Kresol* u. *Xylenol* enthalten u. zu 50% über 212° sieden, werden mit 150 Teilen Bzl. oder Toluol gemischt. Zu der Mischung werden unter Rühren 100 Teile S_2Cl_2 (oder SCl_2, $SOCl_2$ oder entsprechende Mischungen) zugegeben, wobei HCl entweicht. Man dest. das Lösungsm. ab u. bläst zur Entodorisierung bei 140—150° Dampf durch. Es wird so ein *Harz* vom Erweichungspunkt 91,5° erhalten. Beim Zusammenschmelzen von 1 Teil Harz u. 3 Teilen *S* steigt der Erweichungspunkt der M. auf 105°, während er bei Anwendung gleicher Teile Harz u. S auf 65° sinkt. (**A. P. 1 690 335** vom 7/4. 1925, ausg. 6/11. 1928.) Nouvel.

Carleton Ellis, Montclair, V. St. A., *Herstellung von Kunstharzen.* 1 Mol. CH_2O (dessen Äquivalente, *Acetaldehyd*, dessen Äquivalente, *Acrolein, Furfurol, Butyr-* oder *Benzaldehyd*) u. 1 Mol. MgO werden zu einer Paste verrieben u. mit 1 Mol. *Phenol* (*Kresol, Xylenol*, Gemischen derselben oder *Teerölen*) u. einer gesätt. NaCl-Lsg. versetzt. Die Mischung wird 24—48 Stdn. gerührt, bis mit Fuchsin kein freier Aldehyd mehr nachweisbar ist. Das ausgeschiedene W. wird abgegossen u. das *Harz* zum Trocknen mit $CaSO_4$ gemischt. Nach dem Zusatz von Füll- u. Farbstoffen wird unter Druck u. Hitze gehärtet. (**A. P. 1 691 271** vom 28/11. 1924, ausg. 13/11. 1928.) Nouv.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Harry M. Weber**, Montclair, V. St. A., *Herstellung von plastischen Massen.* 90 Teile 40%ig. CH_2O u. 20 Teile MgO werden in einer Kugelmühle zu einer Paste verrieben. Diese wird mit 100 Teilen *Kresol*, das möglichst frei von o-Kresol sein soll, 20 Min. auf 70° erhitzt. Die einsetzende exotherme Rk. wird durch Kühlen gemäßigt. Das entstandene *Harz* wird im Vakuum eingedampft u. mit einem Füllstoff gemischt. Die Preßmischung wird zum Trocknen 12 Stdn. bei 15° stehen gelassen u. unter Druck u. Hitze gehärtet, wobei Al-Palmitat oder Mg- oder Zn-Stearat zum Verhüten des Anbackens an den Formen zugegeben werden können. (**A. P. 1 692 524** vom 12/1. 1924, ausg. 20/11. 1928.) Nouvel.

Cutler-Hammer Mfg. Co., übert. von: **Clarence A. Nash**, Milwaukee, V. St. A., *Herstellung von plastischen Massen.* 1 Mol. *Phenol* oder seine Homologen u. 1 Mol. CH_2O oder seine Äquivalente werden in Ggw. eines *Füllstoffes* unter ständigem Rühren bei Tempp. von höchstens 75° kondensiert. Man kann auch zunächst aus dem Aldehyd u. überschüssigem Phenol ein Harz herstellen, den Füllstoff nebst weiteren Mengen Phenol u. so viel Aldehyd, daß die Komponenten sich zum Schluß in molekularem Verhältnis befinden, zusetzen u. in der oben angegebenen Weise die Kondensation zu Ende führen. Geringe Mengen Teeröle, Paraffin, Fett oder Wachs können zugegeben werden. Die Mischung soll im Endzustande 70% Füllstoff u. 30% *Harz* enthalten, u. dient zur Herst. von *plast. Massen.* (**A. P. 1 692 856** vom 12/3. 1921, ausg. 27/11. 1928.) Nouvel.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Voß**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von gehärteten Kunstmassen*, dad. gek., daß man die aus CH_2O u. Phenolen durch nachträgliche Kondensation mit Halogenfettsäuren entstandenen carboxylhaltigen Harze in ihre NH_4-Salze verwandelt u. diese mit oder ohne Füllkörper auf Tempp. über 100° erhitzt. — Die Darst. der NH_4-Verbb. erfolgt durch Absättigen der freien CO_2H-Gruppe mit NH_3 oder dessen Derivv., wie *Methylamin*, zweckmäßig in wss. Lsg. Die neutrale, klare, wss. Lsg. kann beliebig verd. oder konz. werden. Nach Verdampfen des W. u. Erhitzen des Lackrückstandes über 100°, zweckmäßig auf 150—160°, erhärtet dieser zu einer vollkommen unschmelzbaren u. unl. M. Durch Imprägnieren mit den wss. Lsgg. läßt sich billiger, techn. abfallender *Papierschlamm* durch Pressen in entsprechenden Formen auf beliebige Gegenstände, wie Röhren, Kästchen, Büchsen, Schalen, Fässer, verarbeiten, die wasserdicht u. chem. sowie mechan. sehr wiederstandsfähig sind. An Stelle von Papiermasse lassen sich andere Füllstoffe, wie Asbestfasern, Holzmehl, Infusorienerde oder Hornmehl, verwenden. Die nur ein geringes Leitvermögen aufweisenden Prodd. eignen sich auch gut für

Isolierzwecke in der Elektrotechnik. Z. B. wird das durch Einw. von 30%ig. CH_2O auf *techn. Kresol* bei Ggw. von Alkali erhältliche synthet. *Harz* in wss. NaOH gel., zu der klaren, etwas viscosen Lsg. bei 50—60° langsam u. anteilsweise $Cl \cdot CH_2CO_2H$ gegeben, wobei die Temp. nicht über 80° steigen soll, u. nach dem Eintragen noch ca. 20 Min. auf 100—102° erwärmt. Nach Verdünnen mit k. W. wird die *Harzsäure* durch Zugabe von HCl bis zur sauren Rk. ausgefällt, durch Auswaschen von NaCl befreit u. die noch feuchte Paste bei 60—65° in wss. NH_3 eingetragen. Die klare Lsg. kann, außer zu den obigen Zwecken, auch zum *Imprägnieren von Geweben* oder Herst. von *Lacken* verwendet werden. Auf Flächen trocknet sie zu einer glatten, glänzenden Schicht auf, die nach dem Erhitzen auf ca. 150° unschmelzbar u. unl. wird. Nach dem Eindampfen im Vakuum bildet das Prod. ein in W. ll., beim Erhitzen über 100° ebenfalls, unter Abgabe von NH_3 u. etwas Kondensationswasser, unl. u. unschmelzbar werdendes trockenes Pulver. Vor den üblichen Phenol-CH_2O-Harzen hat es den Vorzug, daß zur Herst. von Lsgg. das teure organ. Lösungsm entbehrlich ist. (**D. R. P. 470 870** Kl. 39 b vom 30/9. 1927, ausg. 31/1. 1929.) SCHOTTLÄNDER.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, und **Reginald Claude Davies**, Birmingham, *Verarbeitung von künstlichen und natürlichen Harzen.* Kolloidale Lsgg. von *künstlichen Harzen* (*Phenolaldehyd-* oder *Caseinformaldehydkondensationsprodd.*) oder von *natürlichen Harzen* (*Schellack, Kautschuk, Guttapercha, Balata*) oder von deren Gemischen werden mit Hilfe des elektr. Stromes kataphoret. auf der Außen- oder Innenseite einer Form niedergeschlagen. Ist die Form ein Metall, so bildet dieses selbst die Anode; ist sie aus porigem keram. Material, so wird sie mit einem Elektrolyten imprägniert, welcher als Anode dient. Die Kunstharze können als Lsg. der Komponente vorliegen, wobei die Kondensation mit Hilfe eines Katalysators erst während der Kataphorese erfolgt, oder als Anfangskondensationsprodd. oder auch in gehärtetem Zustande, nachdem sie in einer Kolloidmühle dispergiert sind. Weichmachungsmittel (Gelatine, Ricinusöl oder andere fette Öle), Füllstoffe, Farbstoffe oder Härtungsmittel (Hexamethylentetramin) können zugegeben u. zugleich mit dem Harz kataphoret. niedergeschlagen werden. Auch Textilwaren können auf diese Weise imprägniert werden. Ist der Prozeß beendigt, kann das Harz nach dem Trocknen u. Härten von der Form entfernt werden. (**Aust. P. 10 922/1927** vom 16/12. 1927, ausg. 28/8. 1928.) NOUVEL.

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Ausschneiden von Platten aus Blöcken von Phenolformaldehydharzen.* Blöcke aus *Phenolformaldehydharzen*, die bei gewöhnlicher Temp. hart u. spröde, in der Wärme aber weich u. plast. sind, werden bei 50—120° mit geeigneten Schneidewerkzeugen bearbeitet. (**Belg. P. 350 961** vom 30/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928.) NOUVEL.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

E. M. Holmes, *Menthol aus Mexiko.* Abb. u. Beschreibung von *Hedeoma piperita* Bentham (Tabaquillo oloroso) u. *Calamintha macrostema* Bentham (Tabaquillo), die als Ausgangsmaterial für *Menthol* dienen sollen. (Chemist and Druggist **110**. 203. 16/2.) HARMS.

—, *Die Kultur des Geraniums auf Réunion.* Beschreibung der verschiedenen Pelargoniumarten, der Kultur- u. Wachstumsbedingungen sowie der Verbreitung der Kulturen, Vergleich der Öle verschiedener Provenienz in bezug auf Alkohol- u. Estergeh., Beschreibung der Gewinnung von Geraniumöl Bourbon auf Réunion, Angaben über Produktion u. Export von 1919—1927. (Parfumerie mod. **22**. 21—23. Jan.) ELLMER.

Ernest S. Guenther, *Lavendelindustrie in Südfrankreich.* Referat über Wachstum, Kultur, Produktion von Lavendel, Praxis der Dest. u. deren Kalkulation, Verwendung, Verfälschung, sowie Produktions- u. Verkaufsaussichten. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. **23**. 584—86. 663—66. Jan.) ELLMER.

M. Kirkham. *Die Industrie der Gewürznelke auf Madagascar.* Bericht über Stand der Kulturen u. der Dest. sowie die Zukunftsmöglichkeiten für die Industrie der Gewürznelken. (Parfumerie mod. **22**. 33—37. Jan.) ELLMER.

—, *Das Geraniumöl in Algier.* Geschichtliche Daten, Wachstums- u. Kulturbedingungen, Produktionsrückgang werden erörtert, die Dest. u. deren Apparatur beschrieben. (Parfumerie mod. **22**. 9—21. Jan.) ELLMER.

F. Elze, *Einige neue Bestandteile im ostindischen Lemongrasöl.* Das in einer Ausbeute von 20—25% bei der Citraldarst. aus ostind. Lemongrasöl abfallende Öl wird mit W.-Dampf dest. u. im Vakuum fraktioniert. Man erhält einen bei 65—70° sd.

Anteil, der über die Phthalestersäure gereinigt *Methylheptenol*, Kp.$_{759}$ 178—180°, D.^{15} 0,8579, α_D = —2°, liefert; daraus mit CrO_3 in Eg. *Methylheptenon*, Semicarbazon, F. 135—136°. — In einer hoher sd. alkoholhaltigen Fraktion wird nach Verseifung mit alkoh. Kali u. 1$^1/_2$-std. Kochen mit Phthalsäureanhydrid in Bzl. über die Phthalestersäuren ein Gemisch von *Geraniol*, D.^{15} 0,883, opt. inaktiv, Diphenylurethan F. 82°, Tetrabromid F. 70° u. *Nerol*, D.^{15} 0,8805, opt. inaktiv, Diphenylurethan F. 52°, Tetrabromid F. 118°, erhalten u. mittels $CaCl_2$ getrennt. — Die nachfolgenden Fraktionen werden vereinigt u. mit alkoh. Kali verseift, das verseifte Öl abgeblasen u. entwässert. Dieses Öl kocht man 1$^1/_2$ Stdn. mit der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid in Bzl., saugt nach dem Erkalten ab u. behandelt das Filtrat nach Entfernung des Lösungsm. mit wss. Soda. Die obere Schicht wird in viel W. gel., mit Ä. ausgeschüttelt, mit H_2SO_4 angesäuert u. die erhaltenen Phthalestersäuren mit alkoh. Kali verseift. Die rohen Alkohole bläst man ab u. fraktioniert sie im Vakuum, wobei ca. 60% Geraniol + Nerol (Kp.$_5$ 78—82°) u. 35% *Farnesol*, Kp.$_5$ 140—145°, D.^{15} 0,893, opt. inaktiv, übergehen; Farnesolsemicarbazon F. 134°. (Riechstoffind. **4.** 23—24. Febr.) W. WOLFF.

M. Mourier, *Die Riechstoffe, die aus dem Terpentinöl bereitet werden.* Eine Beschreibung der Darst. u. Verwendung von *Terpineol, Terpinylacetat, Formylacetat, Bornylacetat* u. *Limonen.* (Bull. Inst. Pin **1929.** Sondernummer 14—15. 15/1.) W. W.

A. Reclaire, *Einiges über das Nerol und seine Ester.* Vf. weist auf die außerordentlich vielseitige u. vorteilhafte Verwendbarkeit von *Nerol* u. dessen Ester insbesondere für Rosengerüche u. außerdem für Flieder-, Maiglöckchen-, Cyklamen-, Jasmin- u. Orangenblütenkompositionen hin. Er gibt für die verschiedenen Derivv. die Geruchscharakteristika u. physikal. Konstanten an. *Nerylformiat*: D.^{15} 0,9163 bis 0,9169; n_D^{20} = 1,4558—1,4578; l. in ca. 10 Voll. 70%ig. A. Estergeh. ca. 91%; Geruch: süß. *Nerylacetat*: D.^{15} 0,903—0,9060; n_D^{20} = 1,4510—1,4540; l. in ca. 5—6 Voll. 70%ig. A. Estergeh. ca. 99%; Geruch: blumig u. rosenartig. *Nerylpropionat*: D.^{15} 0,9044; n_D^{20} = 1,4550; l. in 14—15 Voll. 70%ig. A. Estergeh. ca. 98%; Geruch: zwischen *Acetat* u. *Isobutyrat*. *Nerylisobutyrat*: D.^{15} 0,8915—0,8936; n_D^{20} = 1,4508 bis 0,4527; l. in 4,5 Voll. 80%ig. A. Estergeh. ca. 100%; Geruch: rosenartig, der feinste der Estergerüche. *Nerylbutyrat*: D.^{15} 0,8968—0,8986; n_D^{20} = 1,4539—1,4556; l. in 5,5 Voll. 80%ig. A. Estergeh. 98%; Geruch: obstarig. *Nerylvalerianat*: (iso) D.^{15} 0,8898; n_D^{20} = 1,4531; l. in 7,5 Voll. 80%ig. A. Estergeh.: ca. 99%; Geruch: schwül u. kräftig. Für die Verwendung in Kompositionen werden eine Anzahl Rezepte gegeben. (Dtch. Parfümerieztg. **15.** 71—73. 25/2. Hilversum, Laboratorium der A. G. POLAK u. SCHWARZs Essencefabrieken.) ELLMER.

G. Malcolm Dyson, *Geruch und Konstitution bei den Senfölen. V. Das Mischen von Senfölen.* (IV. vgl. C. **1928.** II. 2008.) Durch Einführung der beiden geruchcrzeugenden Gruppen CHO u. SCN in den Benzolkern gelangte Vf. zu dem heliotropähnlich riechenden *4-Aldehydophenylthiocarbimid*, dem er den Namen *Thiotropbase* gab u. welches in Blütenölkompositionen vom Heliotrop- u. Auriculatyp (Rezepte) bei geringer Veränderung einiger Bestandteile mit Erfolg an Stelle von *Heliotropin* eingesetzt werden kann. Ebenso wurde *Mesitylsenföl* als brauchbar für Azaleen- u. Heuduftkompositionen befunden u. in Verbindung mit der *Thiotropbase* für Gerüche vom Bohnenblütentyp. Für Seifenparfümierung sind die beiden Körper ungeeignet, dagegen erwies sich *4-Tolylsenföl* als brauchbar. Die antisept. Wrkg. der Senfölverbb. wurde durch Best. des RIDEAL-WALKER Koeffizienten in wss. Emulsionen gegen *Bacillus typhosus* geprüft. Es wurde gefunden für *Phenylsenföl*: 6,5; *2-Chlorphenylsenföl*: 8,4; *4-Tolylsenföl*: 5,0; *Thiotropbase*: 0,8; *Mesitylsenföl*: 0,8. (Perfumery essent. Oil Record **20.** 3—5. 22/1. 1929.) ELLMER.

Walter Obst, *Aromaträger auf Basis des Amylalkohols.* Während *Amylalkohol* wegen seines Fuselgeruchs in der Parfümerie nur ausnahmsweise u. sehr schwach dosiert zur Anwendung kommt, werden die Ester des *Amylalkohols* als Fruchtester vielfach verwendet. Es wird die Geruchswrkg. u. z. T. auch die Darst. von *Amylacetat, Amylphenylacetat, Amylbutyrat, Amylvalerianat, Amylsalicylat, Amylbenzoat, Amylcinnamat* u. *Amylanisat* beschrieben. Besondere Bedeutung hat seines jasminartigen Geruches wegen der *α-Amyl-Zimtaldehyd* gewonnen. (Dtsch. Parfümerieztg. **15.** 73—76. 25/2.) ELLMER.

W. A. Poucher, *Synthetische Fixateure für die Parfümerie.* An Stelle der natürlichen tier. u. pflanzlichen Fixateure, die durch ihren Eigengeruch den Geruchscharakter mitunter in unerwünschter Weise verändern, leisten nach Ansicht des Vfs. chem. Verbb. mit hohem Kp. wertvolle Dienste. Als Beispiele werden angeführt:

Arosol Kp. 236°, *Resorcin-Diacetat* Kp. 278°, *Äthylphthalat* Kp. 295°, *Butylphthalat* Kp. 312°, *Benzylbenzoat* Kp. 323°, *Amylphthalat* Kp. 336°, *Trikresylphosphat* Kp. 430°. Auch die relativ schwere Löslichkeit der Harzfixateure in verd. A. steht ihrer Verwendung mitunter im Wege. Zur Fixierung der für die Parfumierung von Seifen vielfach verwendeten Terpene, welche durch Verharzung leicht Veränderung erleiden, empfiehlt Vf. künstliche Fixateure. Zur Prüfung dieser auf ihre Verwendbarkeit wird folgende Probe empfohlen: Zu 10 Teilen billigen Seifenkörpers werden 30 ccm A. gegeben u. mit NaOH allmählich schwach alkal. gemacht; zu dieser Lsg. fügt man 10 ccm einer 1%ig. alkoh. Lsg. der Essenz, enthaltend 10% des künstlichen Fixateurs, u. kocht während 2 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Der Fixateur ist brauchbar, wenn nach dem Abkühlen der Geruch der Essenz nicht verschwunden ist. (Chemist and Druggist **110**. 292. 9/3.) ELLMER.

H. P. Kaufmann, mitbearbeitet von **H. Barich**, *Die bromometrische und rhodanometrische Bestimmung ätherischer Öle.* I. Vff. untersuchen die Br- u. Rhodanadditionsfähigkeit verschiedener in äther. Ölen vorkommender Verbb. von bekannter Konst., um festzustellen, ob auf diesen Rkk. eine Prüfungsmethode für äth. Öle aufgebaut werden kann. Es zeigt sich, daß die Anlagerung von Br, gel. in mit NaBr gesätt. Methanol, bei *Geraniol, Linalool, Terpineol, Anethol, Thymol, Citral, Vanillin, Zimtaldehyd, Carvon, Geranylacetat* u. *Linalylacetat* in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsmitteln zu einem deutlich erkennbaren Haltepunkt führt, der einem stöchiometr. Verhältnis der reagierenden Bestandteile entspricht. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der rhodanometr. Best. von *Citronellol, Geraniol, Linalool, Terpineol, Anethol, Thymol, Citral, Citronellal, Geranylacetat* u. *Linalylacetat* vor. Dagegen fehlt bei den Br-Verss. mit Citronellol, Zimtalkohol, Citronellal, Bromstyrol, Eugenol, Isoeugenol u. Cumarin sowie bei den Rhodanverss. mit Geranylformiat, Safrol, Eugenol, Isoeugenol u. Cumarin der Haltepunkt der Addition entweder ganz oder er ist unscharf. Trotzdem bleibt die Möglichkeit, bei Einhaltung bestimmter Vers.-Bedingungen eine „Normung" von äth. Ölen durchzuführen, durch die ältere oder unreine Präparate erkannt werden können. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **267**. 1—27. 23/1. Jena, Univ.) W. WOLFF.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

G. Mezzadroli und **G. Mazzini**, *Kontinuierlich arbeitender Gegenstromextraktor für Stärke- und Zuckersubstanzen mit Druckheber.* Beschreibung des App. an Hand einer Figur. (Zymologica Chim. Colloidi **3**. 109—12. Okt. 1928.) GRIMME.

I. Mutti und **C. Cremonini**, *Die Verzuckerung von Holz.* Vf. gibt eine Übersicht über den Stand unserer heutigen Kenntnisse über Holzverzuckerung unter besonderer Berücksichtigung der Einw. verschiedener Säurekonz. u. Katalysatoren. (Zymologica Chim. Colloidi **3**. 116—34. Okt. 1928.) GRIMME.

—, *Die Erzeugung krystallisierter Glucose aus Holz in Deutschland und der Schweiz.* Beschreibung der Inversion von Holz zu Glucose für Viehfutter nach dem Verf. von WILLSTÄTTER u. BERGIUS. (Canadian Chem. Metallurg. **13**. 20. Jan. Frankfurt a. M., Bericht des U. S. Generalkonsuls.) BÖRNSTEIN.

G. Mezzadroli und **E. Vareton**, *Reinigung und Entfärbung von Rohr- und Rübenrohsäften mittels kombinierter Behandlung mit Schwefeldioxyd und aktiver Kohle.* Die reinigenden u. entfärbenden Eigg. von SO_2 u. Aktivkohle werden besprochen. Für Zuckersäfte, Zuckersirupe u. Melassen ergaben eingehende Verss. nachstehende Erkenntnisse: Kalte Schwefelung wirkt nicht invertierend, desgleichen nicht bei 80°, bis die freie Acidität der organ. Acidität des Saftes gleich geworden ist („tamponierte" Acidität). K. oder w. Behandlung mit Aktivkohle ruft auch in sauren Säften (p_H = 4,0—5,2) keine Inversion hervor, da die Kohle organ. Säuren absorbiert. Das Gleiche geschieht mit überschüssiger SO_2, so daß die Kombinationsbehandlung die besten Resultate gibt, u. man in der Wärme arbeiten kann. Die Säfte werden ohne Schaumentw. entfärbt, die Viscosität wird herabgedrückt, Kolloide werden absorbiert, die Säfte werden klar u. glänzend. Die Entfärbung ist dauernd, auch wenn die Entsäuerung durch Kohle bis zur alkal. Rk. geht. Das Kombinationsverf. arbeitet am besten in verd. Lsgg. (Boll. l'Industria saccarifera italiana **21**. 27 Seiten. 1928. Sep.) GRIMME.

A. H. W. Aten, P. J. H. van Ginneken und **E. Verweij**, *Die Saturation von Zucker-Kalklösungen.* III. (II. vgl. C. **1928**. I. 421.) 1. Es ist früher gezeigt worden, daß in Lsgg. von CaO u. Rohrzucker (S) von nicht zu hoher Konz., z. B. 0,35 Mol. S +

1,0-m. CaO, beim Einleiten von CO_2 dieselbe schnell absorbiert wird, u. daß bei Werten von $R = CO_2 : CaO$ von 0,5—0,6 ein bas. Nd. entsteht, welcher $CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2$ u. Zucker enthält. Das Verhältnis CaO : S ist in diesen Ndd. ziemlich konstant = 1,5, das Verhältnis $CaCO_3$: CaO nimmt mit zunehmendem Werte von R zu. Bei konstantem R nimmt dieses Verhältnis mit größerem Zuckergehalte zu. Bei Werten von $R < 0,5$ entsteht in diesen Lsgg. kein Nd. — 2. Bei gleichem Zuckergeh., aber geringerer CaO-Konz. wird der Wert von R, welcher einen Nd. hervorrufen kann, kleiner. Der Nd. ist bei diesen Lsgg. weniger stark bas. Die Lsgg. nähern sich bei abnehmender CaO-Konz. dem Verh. der reinen CaO-Lsgg. ohne Zucker. Bei gleichem CaO-Geh. u. hoher S-Konz. ist ebenfalls eine geringere Menge CO_2 zur Entstehung des Nd. erforderlich. — 3. Bei höherer Temp. (90°) geben Lsgg., welche dies bei Zimmertemp. nicht tun, einen bas. Nd. Derselbe geht beim Abkühlen wieder in Lsg. — 4. CaO-S-Lsgg. von größerer Konz., z. B. 0,7 Mol. S + 1,7-n. CaO, geben außer dem hier erwähnten Nd. auch ein Präzipitat bei R = 0,1—0,3, das mit mehr CO_2 wieder in Lsg. geht. In diesem Nd. ist das Verhältnis Ca : S konstant = 2. Das Verhältnis Ca : CO_2 variiert von 6 : 1 bis 6 : 2. Bei Temp.-Erhöhung auf 90° löst sich dieser Nd. — 5. Bei Lsgg. noch größerer Konz., z. B. 1,0 Mol. S + 2,3-n. CaO, tritt nur bei sehr großem R ein Nd. auf. Bei weniger großem R, z. B. 0,77 gelatinieren die Lsgg. Bei kleinerem, R = 0,67, ist die Lsg. bei Zimmertemp. flüssig, gelatiniert aber bei Temp.-Erhöhung. Die Kurve, welche die Viscosität als Funktion der Temp. angibt, hat ein ausgesprochenes Minimum. — 6. Der unter 1. genannte bas. Nd. verwandelt sich beim Schütteln in festes $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$, während CaO u. ein Teil des $CaCO_3$ in Lsg. gehen. Letzteres scheidet sich später langsam wieder ab, bis die Lsg. an $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$ gesätt. ist. Die Lsg. enthält dann noch eine beträchtliche Menge Carbonat, welche um so größer ist, je konz. die Lsg. an CaO u. je verdünnter sie an S ist. Die Umwandlung des bas. Nd. in $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$ kann bei Lsgg. geeigneter Zus. durch Temp.-Erhöhung rückgängig gemacht werden. — 7. Die Leitfähigkeit der Lsgg. zeigt eine starke Abnahme nach der Absorption der CO_2, gleichgültig, ob ein Nd. entsteht oder nicht. Die Abnahme ist viel größer als durch eine Bldg. von undissoziiertem $CaCO_3$ verursacht werden könnte. Es muß deshalb auch $Ca(OH)_2$ gebunden werden. Zu dem gleichen Schluß gelangt man durch Best. der [OH']. Beim Auskrystallisieren des $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$ wird dieser CaO wieder in Freiheit gesetzt u. die Leitfähigkeit nimmt zu. — 8. Aus dem Leitvermögen läßt sich annähernd die Zus. der in der Lsg. vorhandenen Komplexe berechnen. Dieselbe variiert von $2\,CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2$ bis $CaCO_3 \cdot 2\,Ca(OH)_2$ u. vielleicht in noch weiteren Grenzen. Dabei ist ein Teil der OH durch S ersetzt. Beim Auskrystallisieren von $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$ wird auf 3 $CaCO_3$ 1 CaO in Freiheit gesetzt. — 9. Die Anwesenheit von hochmolekularen Komplexen aus S, $CaCO_3$ u. $Ca(OH)_2$ in diesen Lsgg. wurde bestätigt durch Ultrafiltrationsverss. u. Beobachtungen im Ultramikroskop. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**. 93—115. 15/1. Amsterdam, Bergen op Zoom.) OHLE.

Mario Garino und **Aldo Tosonotti**, *Die Farbsubstanzen, welche bei der Caramelisierung von Saccharose und bei der Einwirkung von Kalk auf Invertzucker entstehen.* Aus dem vorliegenden Schrifttum werden die bei der Caramelisierung entstehenden Verbb. *Caramelan, Caramelen, Ca-Salze der Glucin- u. Apoglucinsäure* beschrieben nach Trennung, physikal. u. chem. Eigg. (Giorn. Chim. ind. appl. **11**. 8—13. Jan. Genua.) GRIMME.

K. Šandera, *Messungen der äußerst kleinen elektrischen Leitfähigkeiten von Lösungen und Flüssigkeiten mittels eines technischen Konduktometers mit optischer Indication.* Ähnliche Verss. zwecks Best. des Aschengehaltes in den Zuckerprodd. hat Vf. schon früher (vgl. C. **1927**. II. 1765. 2017) durchgeführt. Um aber noch geringere Leitfähigkeiten, z. B. der organ. Fll., des dest. W. usw., messen zu können, hat Vf. hierfür neue Methoden ausgearbeitet. Vf. beschreibt in dieser Abhandlung die Vorr. zweier Methoden, einer einfachen, die auch in der Zuckerindustrie anwendbar ist, u. eine zweite, die auf der Anwendung der opt. Indication beruht; die letztere gestattet Leitfähigkeitsmessungen der Fll. bis zu einer spezif. Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-10}$. Durch Aufstellung einiger Berechnungen für diese Methoden vervollständigt Vf. seine Abhandlung. (Chemický Obzor **3**. 232—33. 1928.) GÜNTHER.

Kaneo Inouye, Fukushima, *Zuckerraffination.* Der Zuckersyrup wird leicht u. billig mittels *Zinkhydrosulfit* gereinigt. Man kann das Zinkhydrosulfit auch in der Zuckerlsg. selbst erzeugen, in dem man z. B. zu 100 Liter Zuckerlsg. von 14° Brix 230 g Zn-Staub hinzusetzt u. dann bei 55° die Lsg. mit SO_2 sättigt. Darauf wird mittels

Kalkmilch neutral oder schwach alkal. gemacht, wobei $Zn(OH)_2$ u. $CaSO_3$ niedergeschlagen werden, die nach dem Erwärmen auf 95° entfernt werden. (**Japan. P. 79 195** vom 16/5. 1928, ausg. 26/12. 1928.) RADDE.

Soc. an. Raffinerie Tirlemontoise, Belgien, *Gewinnung von Zucker aus Sirup oder Melasse* durch Verrühren derselben mit Zuckerkrystallen u. Abschleudern, oder durch Überleiten derselben in dünner Schicht über Zuckerkrystalle. (**F. P. 648 507** vom 7/2. 1928, ausg. 11/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

National Aluminate Corp., Chicago (Illinois), übert. von: **Clarence H. Christman**, *Reinigung und Klärung von Stärkesirup und Stärkezuckerlösungen* mittels einer Verb., die 18 Teile Na_2CO_3 u. 2 Teile einer Lsg. enthält, die aus 33% $Na_2Al_2O_4$ (*Natriumaluminat*), 9% NaOH u. 58% H_2O besteht. (**A. P. 1 692 817** vom 21/2. 1927, ausg. 27/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

František Hruška, *Erzeugung, Kontrolle und Erforschung der Nahrungsmittel in der tschechoslowakischen Republik während der Jahre 1918—28.* (Chemický Obzor **4.** 38—47. Febr.) MAUTNER.

Karel Křtinský, *Schwierigkeiten bei der Veredelung tschechoslovakischen Mehles.* Die Methoden von GOLO u. eingehend die von HUMPHRIES werden besprochen. (Chemické Listy **23.** 104—07. 10/3.) MAUTNER.

B. Melis, *Fortschritte der chemischen Citronenindustrie in Sizilien. Das Auswaschen des Kalkes bei der Herstellung von Calciumcitrat.* Sammelbericht über die Citronenkultur in Sizilien, Gewinnung u. Fällung des Saftes u. Verarbeitung des Rohcitrats nach dem Verf. von ME IS, beruhend auf fraktionierter Fällung. Fig. der Apparatur im Original. (Giorn. Chim. ind. appl. **10.** 605—09. Dez. 1928. Palermo.) GRIMME.

—, *Einiges über Speisesenffabrikation.* Beschreibung der Fabrikation u. Angabe einiger Rezepte. (Seifensieder-Ztg. **56.** Parfumeur **3.** 29—30. 28/2.) SCHWARZKOPF.

C. Colella, *Autolyse von Gefrierfleisch unter aseptischen Bedingungen.* Die Autolyse (gemessen an der N-Zunahme in der umgebenden Fl.) verläuft nicht anders, besonders nicht schneller bei Gefrierfleisch als bei n. frischem Fleisch. (Boll. Soc. Italiana Biologia sperimentale **3.** 320—23. 1928. Sep.) TAUBMANN.

Giovanni dei Grisogono, *Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens von Bakterien in Milch.* Vf. führt den Nachweis, daß die Milchgerinnung nicht kritiklos auf gewisse Bakterien zurückgeführt werden kann, sondern daß dabei auch noch zahlreiche andere, meistens unkontrollierbare Umstände mitsprechen. (Zymologica Chim. Colloidi **3.** 113—15. Okt. 1928. Padua.) GRIMME.

Paul Arup, *Die Zusammensetzung irischer Butter. Die Verteilung der flüchtigen Fettsäuregruppen unter den Glyceriden des Butterfettes.* Die Unters. einer großen Anzahl Proben irischer Butter zeigte, daß die Glyceride mit zwei oder drei Gruppen „flüchtiger" Fettsäuren vorwiegend in den fl. Fraktionen zu finden sind. RMZ., PZ. u. KIRSCHNER-Zahl dieser fl. Anteile sind daher gegenüber den festen Fraktionen relativ hoch. Die JZ. läßt darauf schließen, daß in den bei 37° krystallisierten Fraktionen der Mono-Olein-Typ, in den bei 10° fl. Fraktionen der Dioleintyp vorherrscht. (Analyst **53.** 641—44. Dez. 1928. Dublin, Canal Bank, Butterprüfstation.) RIETZ.

Norman James, *Untersuchungen über Eiscreme.* Die Unters. von 28 Handelsproben ergab einen Fettgehalt von 12,0—18,4%, einen Gesamttrockensubstanzgehalt von 32,72—41,71%, während der Bakteriengehalt 2500—670 000 auf 1 g betrug. 39% der Proben hatten einen Keimgehalt von unter 100 000. (Scient. Agriculture **9.** 448—54. März. Winnepeg [Mass.].) GRIMME.

Gunner-Jorgensen, *Nützliche Hilfstabelle zur Bestimmung der Stickstoffsubstanz in den tierischen Nahrungsmitteln.* Die Tabelle ermöglicht die Ablesung von N u. (N × 6,25) aus dem nach dem KJELDAHLschen Verf. für 1 g Stoff erhaltenen Verbrauch an 0,1-n. Säure. (Ann. Falsifications **21.** 601—04. Dez. 1928. Kopenhagen.) GD.

Theodor Merl und Helmut Beitter, *Zum Nachweise von Maltol und von Salicylsäure neben Maltol.* Das frühere Verf. (vgl. C. **1927.** I. 960) wurde wie folgt verbessert: 10 g feingemahlener Malzkaffee, 1,5—2,0 g Blutkohle, 25 ccm Chlf. werden nach kurzem Aufkochen filtriert. 10 ccm des Filtrates werden nach Schütteln mit 1—2 ccm W. u. Abscheidung des letzteren unmittelbar in ein Zentrifugengläschen filtriert. Nach Zusatz von 1 ccm einer sehr verd. frisch bereiteten Fe-Lsg. (2 Tropfen 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. auf 20 ccm W.) wird bis zur Emulsionsbldg. kräftig durchgeschüttelt u. schließlich Chlf.

u. Fe-Lsg. durch Zentrifugieren getrennt. Bei Ggw. von Maltol ist die Fe-Lsg. violett, etwa 0,025—0,050 mg Salicylsäure entsprechend. — Zur Prüfung auf zugesetzte Salicylsäure werden 20 g Kaffeepulver mit 3 g Blutkohle u. 50 ccm Chlf. wie vorhin behandelt u. 10 ccm Filtrat auf Maltol geprüft. Bei positivem Ausfall werden weitere 10 ccm Filtrat vorsichtig abgedampft, Rückstand mit 5 ccm H_3PO_4 (D. 1,7) u. 15 ccm W. abdest. u. das Destillat (15 ccm) nach Zusatz einiger Tropfen 5%ig. $Ba(OH)_2$-Lsg. zur Trockne verdampft. Der k. Rückstand wird mit 10 Tropfen Eg. u. 3 Tropfen MANDELINS Reagens (0,5% NH_4-Vanadat in 94—98%ig. H_2SO_4) versetzt. Bei Ggw. von Salicylsäure (>0,025 mg) entstehen indigoblaue Streifen. (Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**. 472—74. Nov./Dez. 1928. München, Forschungsanst. für Lebensmittelchemie.) GROSZFELD.

J. M. Clavera und **D. Guevera Pozo**, *Der Chlorgehalt der Ziegenmilch. Schema für Schnellbestimmungen.* Da der Chlorgeh. der Milch sehr konstant ist, auch unabhängig von der Chlorzufuhr durch die Nahrung des Tieres, so ist die Best. des Chlorgeh. der Milch ein geeignetes Mittel zum Nachweis von Fälschungen. In den letzten Jahren sind verschiedene Methoden zur Best. des Cl'-Geh. der Milch angegeben worden (Zusammenstellung siehe VAN GELDER, C. **1922**. II. 759). Vff. benutzen die Methode von WEISS (C. **1922**. II. 399). Es wird eine Methode zur graph. Darst. der Ergebnisse angegeben. (Anales Soc. Espanola Fis. Quim. **27**. Nr. 259. 14—22. Jan. Granada, Chem. Laborat. der pharmazeut. Fak. u. chem. Laborat. des Hygienischen Inst. der Provinz.) WILLSTAEDT.

A. Nyrop, Kopenhagen, *Schokolade.* Die Ausgangsstoffe, z. B. geschmolzene Kakaobutter, Kakaomasse oder ein anderes Fett u. eine Lsg. von Zucker u. Kakaomasse, werden verflüssigt u. gemeinsam oder getrennt in h. Luft oder in einem andern Gase zerstäubt, wobei die Schokoladenteilchen mit Kakaobutter, -masse usw. überzogen werden. Das erhaltene Pulver kann zu Blockschokolade gepreßt oder geformt werden. Zur Verflüssigung der Ausgangsstoffe läßt man z. B. gemahlene Kakaobohnen in einer Zuckerlsg. in Milch quellen oder man erhitzt ungemahlene, geröstete u. geschälte Bohnen in W. oder Milch, worauf die Zerkleinerung in gequollenem Zustande erfolgt. Zwecks Geschmacksverbesserung können die Bohnen in wss. Emulsion einer Gärung unterworfen werden, oder man setzt ihnen vor dem Trocknen Alkali hinzu. (**E. P. 294 790** vom 14/9. 1927, ausg. 23/8. 1928.) RADDE.

Carl Albrecht Baechler, Bern, Schweiz, *Verfahren zur Gewinnung von Casein.* Aus Magermilch wird unter ständigem Rühren mittels Lab oder Säure das Casein gefällt, letzteres von der Molke getrennt, gewaschen, abgepreßt oder zentrifugiert, sodann zerrieben u. mit mindestens der gleichen Menge trockenen Caseins zu einer gleichmäßig feuchten M. vermischt. Diese läßt sich in kurzer Zeit bei höchstens 50—60°, gegebenenfalls im Vakuum, trocknen. Das so gewonnene Casein ist griesförmig, rein weiß, geruchlos, frei von Milchzucker u. Säure u. daher unbegrenzt haltbar. (**Schwz. P. 127 781** vom 29/6. 1927, ausg. 17/9. 1928.) HOPPE.

J. Golding, Shinfield, und **Deco Ltd.**, London, *Milchnährpräparate.* Vollmilch u. Molken werden einzeln oder gemeinsam auf eine Trommelheizfläche derart gebracht, daß die Prodd. darauf gemischt werden. Zweckmäßig verwendet man gleiche Mengen von Molken u. Milch. Säuregeh. der Molken kann durch Ammoniak u. dgl. neutralisiert werden. (**E. P. 302 439** vom 10/10. 1927, ausg. 10/1. 1929.) SCHÜTZ.

Robert Mc Carrison, Food. London: Macmillan 1929. (116 S.) 8°. 1 s. net.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Salmony, *Neuzeitliches System der Ölextraktion.* Konstruktion u. Arbeitsleistung des neuen, automat. Ölextraktionsapparates der Firma A. BORSIG (System SIMON) in Berlin werden beschrieben. (Chemický Obzor **3**. 204—05. 1928.) GÜNTHER.

J. Marcusson, *Katalytische Polymerisation fetter Öle.* Mittels des von STAUDINGER u. von SCHEIBER vorgeschlagenen $SnCl_4$ ließen sich nicht nur *Holzöl*, sondern auch *Leinöl* u. *Tran* katalyt. polymerisieren. Vf. beschreibt eine Reihe damit durchgeführter Verss., aus denen hervorgeht, daß bei der Polymerisation von Holzöl u. von *β-Eläostearin* neben einer krystallin. in PAe. l. Säure vorwiegend polymere harzige Säuresubstanz entsteht. Bei der (schwieriger verlaufenden) Polymerisation von Leinöl konnten bimolekulare Säuren im Rk.-Prod. nachgewiesen werden. Ein solcher Nach-

weis war nicht möglich bei der Polymerisation von Medizinallebertran, die an sich durch stark erniedrigte Jodzahl, erhöhte Viscosität usw. nachweisbar war. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**. 53—54. 13/2. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) HELLER.

Kinziro Winokuti und **Kyosuke Nishizawa**, *Untersuchungen über sulfonierte Öle.* III. *Über die Hydrolyse des Ricinolschwefelsäureesters und seines Natriumsalzes.* (II. vgl. C. **1928**. I. 1470.) *Ricinolschwefelsäureester* ist gegen Säuren in wss. Lsg. bei 25° völlig beständig, wird bei etwas höherer Temp. teilweise u. bei 100° unter gewissen Bedingungen völlig zers. Die Beziehungen zwischen HCl-Konz. u. der für die völlige Zers. bei 100° erforderlichen Zeit wurden bestimmt. Durch konz. HCl (stärker als 2-n.) wird der Ester bei Raumtemp. gefällt, aber nicht angegriffen. Gegen Alkali ist der Ester (Na-Salz) bei 25° in wss. u. alkoh. Lsg. völlig beständig, wird aber bei 100° zers. Die Geschwindigkeit ist sehr gering u. hängt von Alkalikonz. u. Natur des Lösungsm. ab. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 47 B—48 B. Febr.) LB.

Kinziro Winokuti und **Kyosuke Nishizawa**, *Untersuchungen über sulfonierte Öle.* IV. *Über die Darstellung des Natriumsulforicinoelats und seine Isolierung aus Handelsprodukten.* (III. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der Eigg. des Ricinolschwefelsäureesters (vorst. Ref.) wurde die synthet. Darst. des *Na-Sulforicinoleats* gegen früher (I. Mitt.) verbessert. Dasselbe gilt für die Rk. zwischen Ricinolsäure u. konz. H_2SO_4 bei Raumtemp., aber die Ausbeute des $Cl \cdot SO_3H$-Verf. wurde nicht erreicht. Die Isolierung des Na-Salzes aus sulfonierten Ölen des Handels wurde untersucht Das Na-Salz krystallisiert in lattenförmigen Prismen des orthorhomb. Systems (näheres u. Abb. im Original). (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 48 B—49 B. Febr. Tohoku, Univ.) LINDENBAUM.

H. Klatte, *Ölentsäuerung und Fettsäuredestillation.* Die Ausführungen von KEUTGEN (C. **1929**. I. 1523) veranlassen Vf. zu der Feststellung, daß der Effekt des „Weckerverfahrens" in gleicher Weise auch von anderen Verff. erreicht wird. Die apparativen Hilfsmittel des Weckerverf. u. die unumgänglich notwendige Nachentsäuerung der Öle mit Lauge gewährleistet eine Rentabilität nur bei hochprozentigen Ölen, wobei aber die hohen Lizenzabgaben diesen Vorteil wieder aufwiegen. Als weiterer Nachteil des Verf. muß beachtet werden, daß man keine wasserhellen Raffinate erzielen kann. Als Vorteil kann nur die Möglichkeit der Entsäuerung solcher Öle gebucht werden, die infolge zu hohen Fettsäuregeh. sich nicht für die Laugeraffination eignen, ferner die Erzielung hochprozentiger, heller Fettsäuren. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **26**. 87—88. 20/2.) SCHWARZKOPF.

Willy Arndt, *Über Holzöl, Holzölfirnisse und Holzöllacke.* Chines. Holzöl als kalt gepreßtes, weißes u. heiß gepreßtes, schwarzes Tungöl. Verwendung für Anstriche, Malerei, Graphik, als Firnisersatz, zur Herst. von Siccativen (Tungattrockner), für Fußboden- u. Lederlacke, Asphalt- u. Esterlacke, Glanzöl. Eigg. der Holzöllacke, vor allem Trockengeschwindigkeit, Härte u. Wasserunempfindlichkeit. Eisblumeneffekt. Arbeitsmethoden zur Aufhebung bzw. Verzögerung der Hitzegelatinierung des Holzöls. Anwendung der Holzölpräparate zu Zwecken, die besonderen Widerstand gegen W. u. Atmosphärilien verlangen. Brückenfarben, Bootslacke, Fußbodenanstrich. Steigender Holzölgeh. erhöht Härte u. Haltbarkeit der Lacke. Eisblumeneffekt mit rohem Holzöl; Kutschenlack. Holzölsiccativ. (Kunststoffe **19**. 35—39. 57—59. Febr./März.) KÖNIG.

Sverre Stene, *Die Säuerung des Walfischtrans beim Auskochen unter Druck.* Es wird nachgewiesen, daß die Säuerung des Walfischtrans bei der Auskochung unter Druck sich in der Art berechnen läßt, als ob es sich dabei um einen homogenen autokatalyt. Prozeß handelt, der durch die freigemachte Fettsäure katalysiert wird. — Die zu erwartende Rk.-Störung durch ungleiche Erwärmung scheint in der Regel nicht einzutreffen, was durch einen Auswaschungseffekt erklärt werden kann. (Tidskr. Kemi Bergvaesen **9**. 9—12. 24—27.) W. WOLFF.

Mitsumaru Tsujimoto, *Untersuchungen über Insektenöle.* I. *Feuerfliegen-, Heuschrecken- und Grillenöl.* Nach Ansicht von Zoologen soll die Leuchtfähigkeit der Feuerfliegen durch Oxydation des Insektenöls verursacht sein. Vf. fand, daß die Fettsäuren dieses Öls hoch ungesätt., die der beiden anderen Insektenöle weniger ungesätt. (mit höchstens 3 Doppelbindungen) sind. Diese Öle enthalten über 10% Unverseifbares, sind also eigentlich Gemische von Ölen u. Wachsen. Die teilweise grüne Färbung dürfte von Chlorophyll herrühren. — *Feuerfliegenöl* von Luciola vitticollis u. L. parva Kiesenwetter. Ä.-Extraktion der mit Sand u. Na_2SO_4 verriebenen

Insekten ergab ca. 4,8% orangegelbes, viscoses Öl von JZ. 116. Daraus durch Verseifung 85% Fettsäuren, orangegelb, krystallin., Geruch an Wollfett erinnernd, F. 36°, Neutr.-Z. 179,2, JZ. 110,7, Ä.-unl. Bromid 17,9%; letzteres weißes Pulver, Schwärzung bei ca. 230° ohne F., mit 67,68% Br, entsprechend $C_{20}H_{32}O_2Br_8$. Filtrat dieses Bromids lieferte wenig PAe.-unl. Bromid. Unverseifbares (13%): Hellgelb, weich, krystallin., l. in CH_3OH (also kein KW-stoff). Ein in PAe. unl. Teil, weißes Pulver, zeigte F. 154—155° (aber erst bei über 170° klar) u. gab keinen Nd. mit Digitonin, ist wahrscheinlich ein höherer Alkohol. Der Rest enthielt viel Sterin. — Um das in der Nähe des Leuchtorgans befindliche Öl kennen zu lernen, wurden die Insekten in einen Kopf-Brustteil u. einen Unterleibsteil (mit Leuchtorgan) zerschnitten. Ersterer lieferte ca. 1,5, letzterer 3,8% Öl. Konstanten des letzteren: $D.^{21}_4$ 0,9305, $n_D^{29,5}$ = 1,4732, SZ. 23,2, VZ. 165,7, JZ. 105,5. Fettsäuren daraus: F. 37,5—38°, Neutr.-Z. 199,5, JZ. 100,7, Ä.-unl. Bromid 14,9% (Schwärzung bei 230—240° ohne F.). Unverseifbares (18,65% des Öls) lieferte ca. 14% in PAe. wl. Teil von F. 145—170°. — *Heuschreckenöl* von Oxya japonica Willemse. Ausbeute ca. 3%. Dunkelgrüngelb, sehr viscos, unangenehm riechend, $D.^{18}_4$ 0,9688, SZ. 44,3, VZ. 171,5, JZ. 122,6, Unverseifbares 15,75%. Daraus 67,25% Fettsäuren, dunkelgrüngelbe Fl. mit wenig Festem, Neutr.-Z. 196,0, JZ. 150,8, Ä.-unl. Bromid 37,4% (F. 178°, erkannt als Hexabromstearinsäure), PAe.-unl. Bromid 56,8% (hauptsächlich von Linolsäure). Pb-Salz-Ä.-Verf. ergab 75% fl. Säuren, Neutr.-Z. 189,2, JZ. 187,7. Durch Fraktionierung der Methylester wurden Öl- u. Linolsäure identifiziert. Die festen Säuren scheinen wesentlich aus Palmitin- u. Stearinsäure zu bestehen. Unverseifbares: Gelborange, viscos, halbfest, unangenehm riechend, JZ. 91,8, teilweise unl. in CH_3OH (KW-stoff). Mit H_2SO_4 in CS_2 grünbraun, in Acetanhydrid rotviolett, blau, dunkelgrün; mit $SbCl_3$ in Chlf. grünlich; mit japan. Erde in Bzl. fast farblos. Enthielt 44,1% Sterin. — *Grillenöl* von Acheta mitrata Burmeister. Ausbeute ca. 2,4%. Dunkel, bräunlich u. grüngelb, viscos, unangenehm riechend, $D.^{19,5}_4$ 0,9312, SZ. 58,7, VZ. 181,5, JZ. 116,0, Unverseifbares 11,32%. Daraus 78,73% Fettsäuren, dunkelgelbgrüne Fl. mit wenig Festem, Neutr.-Z. 202,4, JZ. 124,3, Ä.-unl. Bromid 6,9% (Hexabromstearinsäure), PAe.-unl. Bromid 42,4%. Hauptbestandteil ist Ölsäure, ferner Linolsäure. Unverseifbares: Orangegelb, halbfest, JZ. 119,2, bei 100° nicht völlig schm., teilweise unl. in CH_3OH (KW-stoff). Mit H_2SO_4 in CS_2 braun; mit $SbCl_3$ in Chlf. schwach violett, mit japan. Erde in Bzl. farblos. Enthielt 45,45% Sterin. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 49 B—54 B. Febr. Tokio, Imp. Ind. Lab.) LINDENBAUM.

—, *Moderne Waschmittel und moderne Waschweise.* Allgemeine Ausführungen. (Seifensieder-Ztg. **56**. 68—69. 78—79. 7/3.) SCHWARZKOPF.

R. Krings, *Neuzeitliche Waschmittel.* Begriff, Anforderungen und heutiger Stand der Technik hinsichtlich der Befriedigung derselben sind unter Heranziehung bekannter Beispiele gekennzeichnet. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **26**. 123—26. 137—39. 13/3.) HELLER.

J. Angerhausen und **G. Schulze**, *Zum Nachweis von Eigelb in Margarine.* Der Nachweis von Eigelb in Margarine geschieht im allgemeinen nach der Methode von FENDLER durch Ausschütteln der erwärmten Margarine mit 2%ig. NaCl-Lsg., worin fl. Eigelbprodd. l. sind. Vff. weisen nun nach, daß *Trockeneigelb* (etwa bei 70—100° getrocknet) in 2%ig. NaCl-Lsg. nahezu unl. ist u. deshalb nach der FENDLER-Methode nicht erfaßt werden kann. Zum Nachweis des Trockeneigelbs wird die NaCl-Lsg. nach dem Ausschütteln filtriert, wobei der Eigelbfarbstoff auf dem Filter zurückbleibt, wovon er sich mit A. u. Ä. mit gelber Farbe in Lsg. bringen läßt. Zur Unterscheidung von evtl. zugesetztem gelben Teerfarbstoff wird die äth. Lsg. des Farbstoffs eingedampft, der Rückstand mit 50%ig. A. aufgenommen u. mit 1%ig. H_2SO_4 erwärmt. Tritt Rotfärbung ein, so sind Teerfarbstoffe vorhanden. (Pharmaz. Zentralhalle **70**. 133—37. 28/2. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) L. JOSEPHY.

Th. Arentz, Sandefjord, *Vorrichtung zum Kochen unter Druck, insbesondere zur Gewinnung von Walfischöl (Tran)*, durch die ein Mitreißen des Öles beim Abblasen verhindert wird. Das Abblasrohr für die Kochdämpfe befindet sich in der untersten Hälfte des Kochers oberhalb des Fl.-Spiegels, so daß die Dämpfe beim Abblasen eine Strömungsrichtung von oben nach unten annehmen müssen. (**N. P. 44 530** vom 15/5. 1926, ausg. 24/10. 1927.) RADDE.

Rokuro Nishikawa, Tokio, *Seifenherstellung.* Dem Seifenleim wird nach dem Aussalzen *Gelatine* in Mengen von 2% einer 10%ig. Lsg. (auf 100 g angesetztes Fett)

zugesetzt, worauf durch Einleiten von CO_2 das freie Alkali abgebunden u. die reizende Wrkg. der Seife beseitigt wird. (**Japan. P. 79 197** vom 22/5. 1928, ausg. 26/12. 1928.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Sulfonierung von Wollfett oder von Wollfett und Wollfettsäuren in Gegenwart von Phenol*, event. unter Zusatz eines Lösungsm., wie $C_2H_2Cl_4$ oder andere chlorierte KW-stoffe, hydroaromat. Verbb., CS_2 oder anderen indifferenten Lösungsmm. — 60 Teile neutrales *Wollfett* u. 30 Teile *Phenol* werden mehrere Stdn. bei 20—30° mit 70 Teilen 100%ig. H_2SO_4 u. 70 Teilen $Cl \cdot SO_3H$ verrührt. Nach 12 Stdn. Stehen wird die M. in eine Mischung von 100 Teilen Eis u. 50 Teilen gesätt. Na_2SO_4-Lsg. gegossen. Die M. wird durchgeknetet, von der Lsg. befreit u. mit 300 Teilen W. verrührt. Durch Zusatz von Natronlauge nahezu neutralisiert, wird die Lsg. mit Na-Acetat neutral gestellt u. dann auf 90° erhitzt, wobei sich zwei Schichten bilden. Die obere Schicht wird nach dem Abkühlen in h. W. zu einer schwach sauren opalescenten Lsg. gel. — 50 Teile Wollfett u. 25 Teile Phenol werden in 25 Teilen Cyclohexan gel. u. bei 10° mit 90 Teilen 100%ig. H_2SO_4 behandelt. Nach längerem Stehen wird die Mischung mit 500 Teilen k. gesätt. NaCl-Lsg. verrührt. Die ausgeschiedene halbfeste M. wird durch wiederholtes Waschen säurefrei gemacht. Die gewonnenen Prodd. dienen als *Emulgierungsmittel*. (**E. P. 286 252** vom 29/2. 1928, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 1/3. 1927.) M. F. Müller.

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

E. J. Murphy, *Elektrische Leitung in Textilien. II. Wechselstromleitung in Baumwolle und Seide.* (I. vgl. C. **1929**. I. 1064.) Die Wechselstromkapazität u. Leitfähigkeit von Baumwolle u. Seide wird in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit der Textile einerseits u. von der Stromfrequenz andererseits mit Hilfe einer Brückenanordnung gemessen. Die Wechselstromleitfähigkeit hängt auch vom Elektrolytgeh. u. vom Verhältnis desselben zum W.-Geh. ab. Es werden Beziehungen dieser Faktoren zur Gleichstromleitfähigkeit an Hand der tabellierten Werte festgestellt. Weitere Daten zeigen die Abhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit u. der dielektr. Verluste von der Feuchtigkeit u. der Frequenz. Alle beobachteten Erscheinungen folgen aus den bekannten elektr. Eigg. der 3 Komponenten: Textilsubstanz, W.- u. Elektrolytgeh. (Journ. physical Chem. **33**. 200—15. Febr. New York, Bell Telephon Lab.) Handel.

V. Ježek, *Neuere Ansichten über das Bleichen von Vegetabilfasern.* Literaturzusammenstellung. (Chemický Obzor **3**. 197—99. 1928.) Günther.

Eugene Larochelle, *Asbestsorten und Mahlverfahren.* Beschreibung der Asbestverarbeitung bei der Canadian Asbestos Company of Montreal. (Canadian Chem. Metallurg. **13**. 18—19. Jan.) Börnstein.

Herbert Renner, Chicago, Ill., V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Mottenholz*, dad. gek., daß man aus riechenden, insekticiden Stoffen, wie *Camphern, Terpenen, Naphthalin* einerseits, u. das Verdunsten der obigen Stoffe herabdrückenden Substanzen, wie *KW-stoffen, Wachsen, Balsamen, Harzen* bzw. *Harzsäuren, Fetten* bzw. *Fettsäuren* u. deren Salzen andererseits, bei gewöhnlichen Tempp. erstarrte Mischungen herstellt, die man in geschmolzenem Zustand auf an sich bekannte Weise zur *Imprägnierung von Holz* benutzt. — Z. B. wird eine Mischung aus 45 kg *d-Campher*, 30 kg *β-Naphthol*, 5 kg Naphthalin, 10 kg Paraffin, 8 kg Harz oder Harzseife, 2 kg *Menthol* u. 0,1 kg *Öl-Rot 3 BX* mittels indirekten Dampfes geschmolzen u. auf die übliche Weise in Bretter, z. B. aus Buchenholz, eingebracht. Nach Abkühlenlassen erhält man ein dem natürlichen Rotcederholz in der Farbe sehr ähnliches Mottenholz, das mit Vorteil als Verschalung für das Innere von Kästen usw. oder als Baumaterial für zur Aufbewahrung von Wollsachen, Pelzen usw. bestimmte Möbel dienen kann. (**D. R. P. 470 458** Kl. 45 l vom 5/5. 1926, ausg. 19/1. 1929.) Radde.

Yeikichi Tonegawa, Kyoto, *Behandlung von Garn und Geweben.* Um Baumwollgarnen u. -geweben einen leinenähnlichen Griff zu geben, werden sie ca. 10 Minuten bei 60° in eine Lsg. von z. B. 7 g Komyakupulver (Kartoffelstärke) u. 11 g Chlorkalk in 2 Liter W. eingetaucht, entwässert, darauf bei einer Temp. unter 0° mit Alkali- u. Säurelsg. behandelt, gewaschen u. schließlich getrocknet. (**Japan. P. 79 200** vom 6/3. 1928, ausg. 26/12. 1928.) Radde.

Hercules Powder Co., Wilmington (Delaware), übert. von: **Abraham A. Shimer**, Brunswick (Georgia), *Extraktion von harzartigen Produkten aus harzhaltigem Holz unter gleichzeitiger Gewinnung von Holzstoff.* Das Holz wird zerkleinert, zerfasert, extrahiert u. zu Holzstoff verarbeitet. An Hand einer schemat. Zeichnung wird die Ausführungsform des Verf. näher erläutert. (**A. P. 1 696 696** vom 30/12. 1926, ausg. 25/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

Hermanus Thomassen, Heelsum b. Arnheim (Holland), *Schleuder zum Reinigen von Papierzeug.* Die geschlossene Trommelwand besitzt zwei oder mehr Stufen mit nach oben zunehmenden Durchmessern, von denen jede an dem oberen Rande mit einem in die Trommel hineinragenden Randring versehen ist, u. eine oder mehrere, außerdem einen zum Ring konzentrischen, in einigem Abstand von der Trommelwand entfernten zweiten Ring tragen. (**D. R. P. 472 517** Kl. 55d vom 28/5. 1924, ausg. 2/3. 1929. Zus. zu **D. R. P. 469 318**; **C. 1929. I. 708.**) M. F. MÜLLER.

Waldorf Paper Products Co., St. Paul (Minnesota), übert. von: **Edmund Bache**, *Herstellung eines wasserdichten Papiers* durch Behandlung von Zellstoffmasse mit einer bituminösen Emulsion, die aus Asphalt unter Zusatz einer Seife, wie ölsaures oder abietinsaures Na oder sulfonierte Petroleumseife, besteht, u. der ein Elektrolyt, wie $FeCl_3$, zugesetzt ist. Auf 60 Teile trockenen Holzstoff werden 40 Teile der Emulsion zugesetzt. An Hand einer Zeichnung ist eine apparative Ausführungsform beschrieben. (**A. P. 1 691 752** vom 8/5. 1925, ausg. 13/11. 1928.) M. F. MÜLLER.

R. Runkel, Mainz-Mombach, *Cellulose aus Buchenholz, Bambus u. a. Hartholz.* Stark ligninhaltige Pflanzen aller Art werden nach dem Zerkleinern in h. oder k. bas. oder sauren Fl. (Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, Na_2CO_3, Sulfiten, hydrolyt. gespaltenen Salzen, wie Bisulfiten, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, CaCSN, Phenol u. a.) erweicht oder in W. gekocht, dann zwischen Quetschwalzen zerfasert, zu einem Brei oder Band mit 8% Holzgeh. zusammengepreßt, mit einer bas. Fl. imprägniert u. einer abwechselnden Chlorierung u. Alkaliwaschung unterworfen. Die Chlorierung findet, evtl. in Ggw. von Cl-Überträgern, wie $SnCl_2$, in einem geeigneten heizbaren App. statt u. wird solange fortgeführt, bis die Mutterlauge sauer reagiert, die dann durch Schleudern vor dem Waschen entfernt wird. (**E. P. 296 547** vom 24/8. 1927, ausg. 27/9. 1928.) RA.

Torbjørn Nils Magnus Molin, Fredrikstad, *Herstellung von Ätzalkalikochlauge für die Cellulosekochung.* Man leitet verd. Kochfl. (Sodalsg. oder W.) nach Zusatz von gebranntem Kalk kontinuierlich durch eine Reihe von Lösungsbehältern für Schmelzsoda u. setzt den Behältern nach u. nach Schmelzsoda zu. Es kann auch eine Kochlauge Verwendung finden, die zum Imprägnieren von Holzspänen vor Beginn der eigentlichen Kochung zum Zwecke des Austausches des im Holz befindlichen W. mit Kochlauge benutzt worden ist. Das Verf. ermöglicht ein kontinuierliches Konzentrieren verd. Kochlauge unter gleichzeitigem Kaustizieren der zugesetzten Schmelzsoda. (**N. P. 44 412** vom 8/10. 1925, ausg. 26/9. 1927.) RADDE.

Euromerican Cellulose Products Corp., New York, übert. von: **B. Dorner**, Budapest, *Gewinnung der organischen Substanzen aus alkalischen Zellstoffablaugen*, die bei der Zellstoffgewinnung aus Holz, Maisstengeln oder Stroh etc. anfallen, zwecks Verwendung als Viehfutter oder zur Gewinnung von A. durch Gärung. Die Ablaugen werden durch Einleiten von CO_2 oder Rauchgasen event. unter Druck neutralisiert u. soweit eingedampft, daß die organ. Substanzen ausfallen. (**E. P. 286 210** vom 31/12. 1927, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 28/2. 1927.) M. F. MÜLLER.

Euromerican Cellulose Products Corp., New York, übert. von: **B. Dorner**, Budapest, *Herstellung von Zellstoff unter gleichzeitiger Gewinnung der organischen Substanzen aus den Ablaugen.* Stroh, Bagasse u. ähnliches Pflanzenmaterial wird zunächst zerkleinert, von Blattresten etc. durch Sieben befreit u. mit k. oder w. W. gewaschen. Nach dem Verkochen mit Natronlauge wird die M. gehollandert u. abermals mit stärkerer Lauge gekocht, wobei die Temp. nicht zu hoch gewählt wird, damit die Pentosane u. Zuckerstoffe nicht caramelisiert werden. Nach dem Abtrennen des Zellstoffs wird die alkal. Kochlauge angesäuert, wobei die organ. Stoffe ausfallen, die als Viehfutter verwendet werden. (**E. P. 286 211** vom 31/12. 1927, Auszug veröff. 25/4. 1928. Prior. 28/2. 1927.) M. F. MÜLLER.

British Dyestuffs Corp. Ltd., England, *Gewinnung von Ligninsulfonsäurederivaten aus Sulfitablaugerückständen* durch Behandlung derselben mit einer NH_3-Lsg. oder Alkalihydroxyd- oder -carbonatlsg. event. unter Druck. — 36 Teile Sulfitzellstoffpech in 100 Teilen W. gel., werden mit 50 Teilen konz. wss. NH_3-Lsg. 12 Stdn. bei 110—120° im Autoklaven erhitzt. Nach dem Abtreiben des NH_3 durch Dest. wird die

M. als solche verwendet oder zur Trockne gedampft oder angesäuert u. filtriert u. getrocknet. Die Prodd. dienen als Dispersionsmittel u. Schutzkolloide u. finden in der Färberei u. Gerberei Verwendung. (**F. P. 648 728** vom 28/9. 1927, ausg. 13/12. 1928.) M. F. Müller.

G. F. Jaulet, Ucele, Brüssel, und **O. Pardoen**, Nivelles, Belgien, *Plastische Masse.* 5 Teile *Asbestpulver* werden mit 2 Teilen blättrigen Mineralien, 1 Teil „stearine vegetable gum" (Pflanzenharz) oder Bleioxyden u. a. u. 1 Teil Leinöl vermischt. Das Hartwerden der M. durch Oxydation des Öles kann durch Zusatz von A. oder Ä. verhindert werden. Die evtl. hart gewordene M. kann durch Behandlung mit A. wieder in eine Paste zurückverwandelt werden. Die nicht brennbare, säurebeständige, gut isolierende M. kann geformt u. durch Metalleinlagen verstärkt werden. (**E. P. 295 372** vom 25/5. 1928, Auszug veröff. 3/10. 1928. Prior. 11/8. 1927.) Radde.

Technik und Praxis der Papierfabrikation. Vollst. Lehr- u. Handb. d. gesamten Zellstoff-Fabrikation. Hrsg. von **Emil Heuser** u. **Erich Opfermann.** Bd. 1. Roh-, Halb- u. Ganzstoffe d. Papierfabrikation. Tl. 1. Berlin: O. Elsner 1929. 4°.

1. 1. Die Geschichte des Papiers, die Roh- und Halbstoffe der Papierfabrikation mit Ausnahme des Holzzellstoffes. Von Friedrich von Hössle, Korn, Friedrich Mosel, E. Opfermann u. Ludwig E. Walter. (Neuausg.) (VIII, 276 S.) Hlw. M. 26.—.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Herbert Schuster, *Die Temperaturen im Salonbrikett bei der Brikettierung.* Vf. maß die in der Brikettpresse entstehende Erwärmung nach verschiedenen Methoden. Es ergab sich: 1. durch Anschmelzung eingestreuter Legierungen eine Kernerwärmung von etwa 17°, Randerwärmung beim Pressenaustritt etwa 4°; 2. durch Thermometermessung beim Anbohren der Brikettachse eine Kernerwärmung von 15—19°; 3. durch Wärmeinhaltsbest. im Eiscalorimeter Gesamterwärmung 19—20°; 4. Temp.-Messungen im Stapel 19—20°. Die Abführung der Randwärme erfordert bei ruhender Luft etwa 7 Min. u. kann durch starke Verbesserung des Wärmeübergangs bis auf etwa 2 Min. verkürzt werden. Die Angaben von Venator u. Loos werden kritisiert. (Braunkohle **28.** 185—92. 9/3. Nürnberg.) Börnstein.

Tadaji Shimmura, *Fortschritte in der Koksuntersuchung und Verkokungsindustrie.* (Journ. Fuel Soc. Japan **8.** 18—20. Febr.) Börnstein.

Frank M. Gentry, *Tieftemperaturverkokung von staubförmigem Brennstoff. I. Erhitzung durch Strahlung und Leitung.* Es werden Verss. über Tieftemp.-Verkokung von Kohlenstaub beschrieben. (World Power **11.** 151—54. Febr. New York.) Börnst.

A. Chakhno (Schachno), *Tieftemperaturverkokung der Kohle des südrussischen Beckens.* Unters. zweier südruss. Kohlenarten „Kournoi" u. „Boghead" nach ihrer Zus. u. den Prodd. der Tieftemp.-Dest. (Chim. et Ind. **21.** 32—34. Jan.) Börnstein.

J. F. Slee, *Die Nebenproduktenkokerei der Steel Company of Canada bei Hamilton, Ontario.* Es wird stets die gleiche Kohlemischung benutzt u. zwar eine hochflüchtige Kohle mit 2,50% W., 35,00% flüchtigen Bestandteilen, 57% freiem C, 7,25% Asche u. 1,00% S zu 80% u. 20% einer wenig flüchtigen Kohle, deren entsprechende Zahlen wie folgt sind: 2,75; 15,00; 78,00; 5,50 u. 0,50. Nach einer Besprechung der Bewegung u. Zubereitung der Kohle, des Ofenbaues, des Heizens, der Koksgewinnung u. der Fortbewegung des Kokses wird die Nebenprodd.-Gewinnung geschildert. Das Gas setzt zuerst die schweren Teere ab, zur Beschleunigung dieses Vorganges wird eine schwache ammoniakal. Fl. mit etwa 1% NH_3 versprüht. Durch indirekte Wasserkühlung fällt die Gastemp. dann auf 20°, wobei fast der gesamte Teer u. Wasserdampf zusammen mit rund 25% des NH_3-Geh. kondensiert wird. Mittels mechan. Mittel wird dann das Gas vollkommen teerfrei gemacht, kommt in Bad von schwacher H_2SO_4, wo das NH_3 gebunden wird, u. wird dann durch direkte Besprühung mit W. abgekühlt. Hierauf gelangt das Gas in den Benzolwascher, wo 90—96% der Bzl.-Dämpfe durch Öl absorbiert werden. Das Leichtöl wird dann durch Dampfdest. des Öles gewonnen u. daraus durch Dest. das Bzl. Im übrigen ist der Gang des Verf. der übliche. (Iron Steel Canada **12.** 40—44. Febr. The Steel Co. of Canada, Ltd.) Wil.

G. Hugel, *Die Hydrierung der Steinkohlenteere.* Bei der Hydrierung nach Bergius' Verf. bei 480° können aus Steinkohlenteer 57,5% destillierbarer Öle erhalten werden, der Rest reagiert unter keinen Umständen. Vf. wandte sich daher den Metallhydriden zu, speziell dem des Na, welches bei Behandlung von metall. Na

mit H unter Druck bei Tempp. über 200°, am besten bei 260—270° entsteht u. Naphthalin in Tetralin, Anthracen, wie Ni im SABATIER-Prozeß, in Tetra-, Hexa- u. Octohydrür umwandelt, Bzl. nicht verändert. Ein besonderer Vorzug der Alkali- u. Erdalkalihydride ist aber, daß sie durch Verunreinigungen u. Kontaktgifte in ihrer katalyt. Wrkg. nicht beeinträchtigt werden; höchstens wird ein der Verunreinigung äquivalenter Teil des Hydrids unwirksam. Bei Tempp. unter 250° wird Steinkohlenteer durch H unter Druck in Ggw. von NaH in eine halbfl., dicke M., vom Vf. „Hydroteer" genannt, verwandelt, von $D._{19,5}$ 1,16, Flammpunkt 130°, Zündpunkt 215°, $Engler_{50}$ 3,5, braunrot von Farbe. Erst bei weiterer Red. in höherer Temp. unter relativ geringem H-Aufwand werden daraus leichtfl., stark grün fluoreszierende Öle erhalten, die $D._{19}$ 1,06, Flammpunkt 64°, Zündpunkt 84°, Englergrade bei 20° 10,4, bei 50° 2,5, bei 100° 1,3 u. einen Asphaltgeh. von 0,7% aufweisen. Die Ausbeute betrug 80% bzw. unter Berücksichtigung des Geh. von ca. 5% unl. C im Teer 85%. (Canadian Chem. Metallurg. **13**. 5—7. 17. Jan. Strassburg, Ecole Nationale Supérieure du Petrole et des Combustibles Liquides.) BÖRNSTEIN.

Robert D. Pike und **George H. West**, *Thermische Charakteristiken und Wärmebilanz eines großen Ölgasgenerators.* (Ind. engin. Chem. **21**. 104—09. Febr. Emeryville, Kalif.) BÖRNSTEIN.

Gustav Egloff, *Cracken von leichten Ölen.* Die Annahme, daß das Cracken von leichten Ölen unter Anwendung von niedrigem Druck Schwierigkeiten bereite, ist irrig. Eine Fraktion von 38—40 A.P.I. Dichte läßt sich zu 65% in fertiges Gasolin überführen, ohne daß der Rückstand der Druckdestillate nochmals gespalten werden müßte. Die erforderliche Apparatur wird beschrieben u. die Ausbeute angegeben. (Petroleum Times **21**. 457—60. 16/3.) FRIEDMANN.

D. F. Gerstenberger, *Verbesserung der Farbe von schwerem Crackbenzin durch Waschen mit Seife.* Durch Redest. von Druckdestillat ohne Dampf werden die Kosten der chem. Behandlung erniedrigt, bessere Gasolinausbeuten erzielt. Nach einer zweiten Redest. mit Dampf erfolgt zur Verbesserung der Farbe Behandlung mit konz. Seifenlsg. Dieselbe wird in Mengen von 1/8 Pfund feste Seife pro Barrel behandelter Naphtha oben in den Fraktionierturm gespritzt. Das W. verdampft nach Angaben des Vfs. beim Herabfließen, die Seife flockt aus u. neutralisiert die durch Zers. von S-Verb. in der Hitze entstehende SO_3, die als Hauptursache der Farbenverschlechterung angesehen wird. Das Verf. wird in seinen techn. Einzelheiten beschrieben u. eine Kostenberechnung gegeben. Kaust. Alkali haftet bei gleicher Behandlung an den Wandungen, während Seife als Pulver erhalten bleibt u. ihre Wrkg. behält. — Die Farbe von 390 E. P. Gasolin wird von 24 auf 30 (A. S. T. M-Skala) verbessert. (National Petroleum News **21**. 61—68. 20/2.) NAPHTALI.

E. C. Herthel und **William Mendius**, *Bestimmung von Verdampfungsverlusten in Tanks.* Die Verdampfungsverluste von Midcontinent-Rohöl u. seinen Prodd. in Tanks, die Wrkg. der Atmung (tankbreathe) wurden bestimmt, insbesondere der Einfluß folgender Faktoren: Spezif. Gew. u. Art des Prod., Leerraum im Tank, Druck isoliertes Dach, Dach mit Wasserspülung, klimat. Bedingungen, Wrkg. der Füllungs- u. Entleerungspumpen. Zur Best. wurde auch die Analyse der entweichenden Gase herangezogen. Die Ergebnisse werden an Hand ausführlicher Tabellen u. Diagramme erörtert. (Oil Gas Journ. **27**. No. 29. 124. 167. 168. 6/12. 1928. Sinclair Refining Co.) NAPHTALI.

Harold G. Osborn und **Lloyd L. Davis**, *Nutzbarmachung von Schwerölsäureschlamm.* Der grünliche Säureschlamm von der Cylinderölraffination wird in näher beschriebener Weise mit Leichtölsäureschlamm (z. B. von der Raffination von DUBBS-Crackdestillat), h. W. u. saurem Öl (das bei dem Verf. selbst schließlich im Kessel zurückbleibt) unter zeitweiliger Einführung von Dampf durchgemischt u. das Gemisch dann stehen gelassen, wobei es sich in 3 Schichten trennt. Unten liegt eine Schicht Säure von 24° Bé, in der Mitte sog. feuchter Schlamm (wet sludge) u. oben saures Öl. Die Säure soll konz. werden, der feuchte Schlamm, der bei 150° F. fest wird, u. der früher in den Säuresumpf abgelassen wurde, wird jetzt im DUNCAN-Brenner auf dem das ganze Verf. im wesentlichen beruht, u. dessen Konstruktion beschrieben wird, mit gutem Erfolg verbrannt. Das saure Öl wird, soweit es nicht in den Prozeß selbst zurückgeht, als Heizöl verbrannt. 3 Abbildungen des Duncanbrenners u. der Anlagen. (Oil Gas Journ. **27**. No. 29. 140. 260. 262. 6/12. 1928. Marland Refining Co.) NAPHT.

M. Bestushew, *Über die Zersetzung des Erdöls bei der Destillation.* Vf. untersucht die Erscheinungen bei der Dest. der Masute. Bedeutende Zerss. finden oberhalb 350°

statt. Die in Rußland verbreitete Dest. mit Wasserdampf in Kesselbatterien steht der Vakuumdest. u. der Dest. in Röhrensystemen nach. Die Erhöhung des E. der Dest.-Prodd. bei Dest. mit einem Dampfunterschuß wird durch erhöhten Übergang von Paraffin aus dem Rückstand in die Destillate verursacht. Eine Entstehung von Paraffin bei der trockenen Dest. von Naphthaprodd. ist unwahrscheinlich u. nicht nachweisbar. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan **1928**. No. 10. 66—71. Zentrallab. d. Grosneft.) FREITAG.

Edwin T. Hodge, *Ein Asphaltit von den Philippinen-Inseln.* Beschreibung eines Asphaltits von der Insel Leyte, der in seinen chem. u. physikal. Eigg. zwischen Grahamit, Manjak u. Uintahit steht. (Philippine Journ. Science **37**. 263—72. Nov. 1928. Eugene, Univ. von Oregon.) BÖRNSTEIN.

Jacobsohn, *Die Herstellung von destillierten Asphalten.* Die Dest. asphalt. oder gemischtbas. Erdöle auf asphalt. Rückstände, die Gewinnung geblasener Asphalte u. die Verarbeitung von Säureschlamm oder Säureteer auf Asphaltprodd. werden besprochen. Die Art der Dest. u. die Eigg. u. analyt. Kennzeichnung der erhaltenen Prodd. werden angegeben. Zuverlässige Identifizierung von geblasenen u. dest. Asphalten dürfte kaum möglich sein. Säureschlamm wird mit Gasöl gemischt u. dann mit W. in näher beschriebener Weise verarbeitet, so daß sich drei Schichten bilden, oben saures Öl, unten verd. Säure, in der Mitte „Säurekoks", der dann auf Asphalt dest. wird. Asphalte aus Säureschlamm sind durch hohen O_2 charakterisiert. Über S-Geh. physikal. u. chem. Eigg. der Prodd. unterrichten Tabellen. (Erdöl u. Teer **5**. 47—48. 25/1.) NAPHTALI.

J. Bogoslowski und **N. Bogoslowski**, *Abdampfen von Masuten und Destillationsrückständen in Kesselbatterien der Kerosinraffination.* Vff. betrachten die Mängel der Arbeitsmethode der Raffinerien in Baku u. vergleichen sie mit der ausländ. Arbeitsweise. Es werden Verbesserungsvorschläge unter Berücksichtigung der besonderen russ. Verhältnisse gemacht. (Petroleum-Ind. Azerbeidschan **1928**. No. 10. 49—55.) FR.

J. Prelaz, *Die Isolieröle und ihre Behandlung.* Ausführungen über Veränderungen u. Regeneration von Transformatoren- u. Schalterölen. (Science et Ind. **13**. Nr. 180. 52—54. Jan.) TYPKE.

Carl Becher jr., *Die Wagenfettfabrikation.* Einführung in die Fabrikation, Beschreibung der Rohmaterialien u. Angabe einer größeren Anzahl von Rezepten. (Seifensieder-Ztg. **56**. Chem.-techn. Fabrikant **26**. 33—34. 37—40. 7/3.) SCHWARZK.

R. von Walther und **G. Benthin**, *Wassergehaltsbestimmung der Braunkohle mit Calciumcarbid.* Die von PIATSCHECK (C. **1928**. II. 836) angegebene Methode der W.-Best. führt in der von ihm vorgeschriebenen Form nicht zu genauen Zahlen; ein Teil des W. bleibt unzersetzt, die Ablesung des nicht abgekühlten C_2H_2-Gases u. die Berechnung der Konstanten *k* ergeben willkürliche Werte, usw. Durch grobe Zerkleinerung der Kohlenproben, Zwischenschaltung eines mit CaC_2 gefüllten Rohres, das der Gasstrom passieren muß, eine kurze Erhitzung des Zers.-Gefäßes im Glycerinbade auf 140—150° mit darauffolgender Abkühlung auf Zimmertemp. u. Ablesung des Gasvol. nach erfolgtem Temp.-Ausgleich wird die Methode so vervollkommnet, daß sie mit einem Zeitaufwande von nicht mehr als 13 Min. Ergebnisse erzielen läßt, die mit denen der Methode des Reichskohlenrates gut übereinstimmen. (Braunkohlenarch. **1929**. Nr. 23. 110—22.) BÖRNSTEIN.

M. Friedebach, *„Vereinheitlichung der Ölprüfungsverfahren."* (Petroleum **25**. 93—95. 16/1. Kirchmöser, Havel. — C. **1929**. I. 1172.) NAPHTALI.

Neil Mac Coull, *Genauigkeit bei der Bestimmung des Detonationswertes.* Vf. stellte fest, daß sich die an der Prüfmaschine abgenommenen Resultate aus unbekannter Ursache von einem Tag zum andern änderten. Es wurden daher die Auswrkgg. der elektr. u. mechan. Variabeln an der Maschine untersucht u. zwar mittels zweier Gasolinproben, die beide von 130—400° Fahrenheit destillierten, von denen aber die eine pennsylvan. (D. 61,4° Bé) den niedrigsten Antiklopfwert, die andere kaliforn. (D. 53° Bé) den höchsten Antiklopfwert aufwies. Gleichzeitig wurden diese beiden Proben auch von einer Anzahl weiterer Laboratorien an ihren Maschinen geprüft. — Die Resultate der Unterss. werden auf Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben u. nach Diskussion im Original einzusehender techn. Einzelheiten der Schluß gezogen, daß es für wirklich vergleichbare Daten erforderlich ist, die Antiklopfresultate unter Bezugnahme auf einen gleichwertigen Brennstoff auszudrücken, der aus je einem hochklopffesten u. einem wenig klopffesten Brennstoff von im übrigen möglichst gleichen physikal. Eigg. gemischt ist. (Oil Gas Journ. **27**. No. 29. 146. 205. 206. 6/12. 1928.) NAPHTALI.

Committee on Detonation, *Über eine Maschine zur Bestimmung des Antiklopftestes.* Das Komitee, dem die Vertreter der amerikan. Petroleuminteressenten angehören, hat sich eingehend mit der Frage beschäftigt, einen Standardapp. herzustellen, um einwandfrei die Klopfgrenze der verschiedenen Kraftstoffe zu ermitteln. (National Petroleum News **21**. No. 7. 32—33. 13/2.) CONRAD.

Emil Witte, Bunzlau, *Prüfung von Kohlenstaub-Gesteinstaubmischungen in unterirdischen Grubenbauen*, dad. gek., daß die Mischungen nach einer in Prozentsätzen des Gehalts an brennbaren u. nichtbrennbaren Bestandteilen eingeteilten Grauleiter, deren eines Ende dem unvermischten Kohlenstaube u. deren anderes Ende dem unvermischten Gesteinsstaube entspricht, verglichen werden. — Unter Grauleiter wird eine stufenweis abgetönte Mischung schwarzer u. weißer Stoffe verstanden. Bezweckt wird die Verhinderung von Kohlenstaubexplosionen. (**D. R. P. 472 529** Kl. 5d vom 11/12. 1925, ausg. 1/3. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen a. Rh.), *Brennstoff*, insbes. für Beleuchtung u. Heizung sowie zum Schneiden u. Schweißen von Metallen u. ä., gek. durch die Verwendung von *Butylenen* oder *Butanen* oder von Gemischen der genannten Stoffe miteinander oder mit anderen leicht zu verflüssigenden Stoffen, die wesentliche Mengen Butylene oder Butane enthalten. — Als Zusätze sind *Äthylen, Propylen, Propan, Acetylen* oder *Dimethyläther* geeignet, doch sollen nur solche Mengen verwendet werden, daß der Dampfdruck des Brennstoffes bei gewöhnlicher Temp. nicht über 10 at beträgt u. die Brennstoffe als Fll. in mäßig starkwandigen Gefäßen aufbewahrt werden können. (**D. R. P. 472 855** Kl. 23 b vom 5/2. 1924, ausg. 6/3. 1929.) DERSIN.

John Charles Davies, Redfern b. Sydney, *Gaserzeuger*. Der Unterteil des Gaserzeugers, der sich über dem Rost befindet, besteht aus einer ringförmigen Zelle, die als Kocher dient, während sich darüber eine mit Ziegel ausgefütterte Glocke mit ringförmigem Kanal im oberen Teil befindet. Die h. Gase gelangen durch einen Wärmespeicher in den Wäscher u. von dort an die Verbrauchsstelle. In der Kocherzelle wird das W. erhitzt, gelangt durch eine Rohrleitung in den Wärmespeicher, von wo ein Teil des entwickelten Dampfes dem Gaserzeuger zugeführt wird, während der Rest zur Befeuchtung der Luft, zum Treiben von Maschinen u. für andere Betriebszwecke Verwendung findet. Je zwei Gaserzeuger werden mit einem Wärmeaustauscher verbunden. (**Aust. P. 8127/1927** vom 6/7. 1927, ausg. 17/7. 1928.) RADDE.

Elektrowerke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Trocknen, Schwelen und Entgasen bitumenhaltiger Stoffe* in einem ununterbrochenen Arbeitsgange, dad. gek., daß das Gut in übereinander angeordneten Kammern, die aber durch trichterförmige, das Gut einsammelnde Einschnürungen miteinander verbunden sind, nacheinander dem Trocknen mittels erhitzter Luft, dem Schwelen mittels überhitzter Brüden, die aus dem Trockenvorgang stammen, u. dem Entgasen mittels der Verbrennungswärme der aus dem Schwelvorgange herrührenden Gase unterworfen wird, wobei die Wärme der Luft für das Trocknen in einer Wärmeaustauschvorr. dem h. *Koks* am Ende des Ofens, die Wärme für die Überhitzung der Brüden einem im Ofen eingebauten Heizkanalsystem, in welchem die eigenen Schwelgase verbrennen, entnommen werden, während die Abgase der verbrannten Schwelgase zur weiteren Ausnutzung ihrer Wärme sowohl zum Entgasen des Schwelgutes als auch in den über der Schwelkammer liegenden Kammern durch Lufterhitzer ähnliche, in den Kammern eingebaute Apparate zum weiteren Erwärmen der Trockenluft benutzt werden. (**D. R. P. 472 657** Kl. 10 a vom 13/2. 1924, ausg. 5/3. 1929.) DERSIN.

Asphalt Cold Mix (1925) Ltd., London, *Herstellung einer wässrigen bituminösen Emulsion.* (**D. R. P. 470 306** Kl. 80b vom 5/5. 1923, ausg. 2/1. 1929. E. Prior. 9/5. 1922. — C. **1924**. I. 2848.) KÜHLING.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **David R. Merrill**, Berkeley, *Ölemulgierungsmittel*, bestehend aus *Mineralöl, naphthensauren Salzen*, insbesondere Na-Naphthenat, u. einem wasserfreien höheren aliphat. A. mit mehr als 2 C-Atomen, z. B. n-Butylalkohol, Amylalkohol etc. (**A. P. 1 695 197** vom 14/6. 1923, ausg. 11/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

John Henry Disney, England, *Apparatur zur Herstellung von Emulsionen oder Mischungen von Flüssigkeiten*, insbesondere zur Herst. von bituminösen Emulsionen. Die Fll. werden in einem geschlossenen Gefäß im Strahl durch ein enges Rohr einem gleichfalls aus einem engen gegenüberliegenden Rohr strömenden Dampfstrahl zu-

geführt, wodurch die Fll. in feiner Verteilung gut durchgerührt werden. Das Verf. eignet sich insbesondere zur Herst. von Emulsionen aus hoch erhitztem Bitumen u. nicht brennbaren Ölen. An Hand von Zeichnungen wird die Apparatur beschrieben. (**F. P. 648 275** vom 3/1. 1928, ausg. 7/12. 1928.) M. F. Müller.

John Henry Disney, England, *Verfahren zur Herstellung von Emulsionen*, insbesondere von bituminösen Stoffen, durch Zusatz von Bitumen etc., W. u. einem Emulgierungsmittel in dünnem Strahl zu einer Emulsion unter starkem Rühren. An Hand einer Zeichnung wird eine apparative Ausführungsform beschrieben. (**F. P. 648 276** vom 3/1. 1928, ausg. 7/12. 1928.) M. F. Müller.

Société Anonyme La Carbonite, St. Denis-sur-Seine, *Gasreiniger zum Ausscheiden kondensierbarer Dämpfe aus Destillationsgasen.* (**D. R. P. 470 232** Kl. 26d vom 30/11. 1927, ausg. 12/1. 1929. F. Prior. 2/12. 1926. — C. **1928.** I. 1483.) Kausch.

Samuel Montague Shadbolt und **Chemical Engineering & Wilton's Patent Furnace Co. Ltd.**, London, *Gewinnung von Pyridin, Phenolen, Ölen und anderen Nebenprodukten aus Gas- und Ammoniakwässern. Gas-* oder *Ammoniakwässer* werden mit Lösungsmm. (*Bzl.*, *Bzn.*, *Paraffin*, *Naphtha*, *Solventnaphtha*, *Kreosot* oder ähnlichen Ölen) dest. Die Zugabe des Lösungsm. erfolgt vor oder während der Dest. oder auch im Sättiger oder im Kondensator. Das Lösungsm. wird von den gel. Stoffen abdest. u. zu erneuter Extraktion benutzt, während die zurückbleibenden *Phenole*, *Pyridin* usw. nach bekannten Methoden getrennt werden. (**E. P. 276 393** vom 1/12. 1926, ausg. 22/9. 1928.) Nouvel.

Alfred Schroeder, Berlinchen, Neumark, *Vorrichtung zum Reinigen und Trocknen von Acetylen, die gleichzeitig als Sicherheitsvorlage wirkt*, dad. gek., daß eine an sich bekannte W. anziehende Salzlsg. aus einem mittels Hahn u. Tauchverschluß zu beschickenden Gefäß innerhalb der Vorlage an der Außenwand einer in die Salzlsg. tauchenden Glocke herabrieselt, aus derem unteren Teil das durch ein inneres Rohr von unten eintretende Gas nach Umkehrung in die Salzlsg. austritt, u. daß die Höhe der Salzlsg. durch einen Überlauf bestimmt ist, der mit der Gasausgangsleitung u. einem Behälter zum Auffangen der verbrauchten Lsg. in Verb. steht. — Als Salzlsg. soll eine Lsg. von $CaCl_2$, die möglichst noch kleingestoßene Krystalle enthält, dienen. (**D. R. P. 472 976** Kl. 26d vom 13/5. 1927, ausg. 8/3. 1929.) Dersin.

Allgemeine Kommerzgesellschaft A.-G., Glarus, Schweiz, *Schleuder zum Zerkleinern und Entwässern von Rohtorf.* Anwendung von an sich bekannten *Schlagmühlen* mit Schleuderscheiben, die flach konkav gewölbt u., oder mit Schlagstiften auf der Scheibenfläche besetzt sind, oder von solchen, bei denen zwei oder mehrere Scheiben durch Schlagstifte miteinander verbunden sind, zum Zerkleinern u. Entwässern von *Rohtorf.* — Bei einmaliger Aufgabe des Gutes an die Schleuder wurde der *Torf* so weitgehend zerkleinert, aufgeschlossen u. entwässert, daß unmittelbar eine Formung zu *Briketts* möglich war. Bei Lagerung in geeigneter Schichthöhe war der *Torf* nach wenigen Tagen bzgl. Aussehen, W.-Gehalt u. Heizwert *braunkohlenähnlich* geworden. Nach einigen Wochen, gegebenenfalls unter Wärmezufuhr, stiegen sein Heizwert u. seine D. über die durchschnittlicher *Braunkohle.* (**D. R. P. 472 342** Kl. 10c vom 18/12. 1925, ausg. 26/2. 1929.) Dersin.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Henry H. Hewetson**, Elizabeth, N. J., *Destillieren von Petroleum.* Man verwendet eine Reihe von Erhitzern, die auf allmählich steigender Temp. gehalten werden, leitet die Dämpfe nach einem Kondensator u. den Inhalt eines Erhitzers kontinuierlich zum nächsten Erhitzer. (**A. P. 1 694 259** vom 18/6. 1923, ausg. 4/12. 1928.) Kausch.

Tadeusz Chmura, Lemberg, Polen, *Verfahren und Einrichtung zur Destillation*, dad. gek., daß zur Übertragung der Wärme aus den Verbrennungsgasen in das Dest.-Gut überhitzter *Benzoldampf* im Kreislauf als Wärmeträger benutzt wird. — Dem *Bzl.*-Dampf wird zwecks Vermeidung von Zers. H_2 beigemischt, es können auch O_2-freie, minderwertige Wärmeträger, wie N_2, CO_2, CH_4, H_2 oder *W.*-Dampf in solchen Verhältnissen beigemengt werden, daß die Wärmekapazität der Mischungen für 1 cbm/1 at 15°, bei 350° gerechnet, nicht unter 1 Cal. sinkt. — Die Übertragung der Wärme in das Dest.-Gut kann unmittelbar durch Innenbeheizung, d. h. im offenen Kreislauf, oder durch Wände im geschlossenen Kreislauf oder durch beides gleichzeitig erfolgen. — 12 weitere Unteransprüche. (**D. R. P. 432 882** Kl. 23b vom 30/9. 1925, ausg. 5/3. 1929.) Dersin.

Michael Melamid, Deutschland, *Organometallverbindungen*, insbesondere Verbb. des Bi, As, Sb mit *Naphthensäuren*, durch Zusammenschmelzen der Metalloxyde oder

-hydroxyde mit Naphthensäuren oder durch Rk. in wss. Lsg. bei ca. 100° oder aus Metallnaphthenat u. den Schwermetallchloriden. — Eine Suspension von 1 kg Naphthensäuren in 50 l W. u. 700 g Bi_2O_3 wird mehrere Stdn. auf dem W.-Bade erhitzt. Es bildet sich eine farblose M., die sich am Boden absetzt. Nach dem Abkühlen, Dekantieren Lösen in Bzn. u. Abdestillieren desselben bleibt eine gelbgefärbte sirupöse M. übrig. — 500 g Naphthensäuren u. 100 g Bi_2O_3 werden auf dem Ölbade bei 250° verschmolzen. Die Schmelze wird mit Bzn. aufgenommen, das Bzn. abdest. u. der Rückstand mit A. verrührt. Es bleibt eine weiße M. übrig. — 500 g Naphthensäuren, 2 l W., 300 ccm Natronlauge (10° Bé) u. 500 ccm $Bi(NO_3)_3$ werden unter Rühren auf dem W.-Bade erhitzt. Es entsteht ein schwach gefärbter salzartiger Nd. — 500 g Naphthensäuren, 50 g H_3AsO_4, 50 g Sb_2O_3, 50 g Bi_2O_3 werden zusammen bei 250° verschmolzen. Unter Entw. von W.-Dampf geht die M. in Lsg. u. färbt sich dunkelgelb. In gleicher Weise können die Metalle in jeder beliebigen Mischung für sich oder zu zwei oder drei verwendet werden. (**F. P. 648 102** vom 2/2. 1928, ausg. 5/12. 1928. D. Prior. 2/2. 1927.) M. F. Müller.

F. Hofmann und **C. Wulff**, Breslau, *Reinigung von Mineral- und Teerölen.* Die Destillationsprodd. von kohlenstoffhaltigen Materialien werden zunächst mit einer Lsg. von Mineralsäure in einem organ. Lösungsm. behandelt, darauf werden sie einer Behandlung mit Lsgg. verschiedener Säuren (einschließlich HCl) unterworfen. Beispielsweise werden 2000 kg *Teeröle* aus der *Tieftemperaturverkokung* mit 1000 kg *Benzin* gemischt u. mit 40 kg konz. HCl durchgeschüttelt. Nach Entfernung des Rückstandes wird das Öl dreimal mit 20 kg einer Lsg. von 1 kg H_2SO_4 in 1 kg A. behandelt. Durch Alkalibehandlung werden die Phenole herausgezogen u. schließlich das Öl abdest. (**E. P. 301 420** vom 1/11. 1928, Auszug veröff. 23/1. 1928. Prior. 29/11. 1927.) Schütz.

Pierre Amet, Frankreich, Seine, *Vorrichtung zum Reinigen von Flüssigkeiten, insbesondere von Schmierölen für Explosionsmotoren*, mit spiralförmig oder in Form von Blättchen um ein perforiertes Ableitungsrohr angeordneten Filterflächen, die kontinuierlich oder intermittierend von oben nach unten u. umgekehrt gegeneinander verschoben werden können. Durch die dabei zwischen den Spiralen oder Blättchen entstehenden kleinen Zwischenräume dringt die zu reinigende Fl. infolge Kapillarwrkg. hindurch, wobei die Verunreinigungen zurückgehalten werden. Die Verschiebung der Spiralen oder Blättchen wird mittels eines Ventils bewirkt, das durch die Druckänderungen des Motors oder durch einen mit dem Motor verbundenen Hebel oder auf andere Weise betätigt wird. (**F. P. 638 948** vom 31/12. 1926, ausg. 7/6. 1928.) Ra.

Comp. Francaise pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, Seine, *Reinigung von Transformatorenölen u. ä.* Durch Verwendung von *Walkererde* bei Transformatoren-, Isolier- u. anderen beim Gebrauch warm werdenden Ölen wird die durch die andauernde Erwärmung des Öles bewirkte Schlammbldg. vermieden u. dadurch die Verwendungsdauer des Öles erhöht. Vorteilhaft bringt man die Erde z. B. in einem isolierten Metallkorb im Transformator selbst unter. Zusatz von 6% Erde steigert die Gebrauchsfähigkeit des Öles um 100—200%. (**F. P. 641 147** vom 20/9. 1927, ausg. 28/7. 1928. A. Prior. 28/9. 1926.) Radde.

Hermann Bensmann, Bremen, *Regenerierung gebrauchter Schmieröle.* (**D. R. P. 472 184** Kl. 23c vom 26/3. 1926, ausg. 23/2. 1929. — **C. 1927.** II. 362 [E. P. 268 284].) M. F. Müller.

Continental Oil Co., Denver, Color., übert. von: **Leslie W. Naylor**, Florence, Color., *Regenerieren von Filterstoffen* nach dem Filtrieren von *Mineralöl.* Man läßt Bzl. hindurchströmen, bis dieses farblos abläuft, taucht es dann unter Bzl. mehrere Stdn. u. entfernt hierauf das letztere. (**A. P. 1 693 206** vom 31/8. 1922, ausg. 27/11. 1928.) Kausch.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Raymond E. Powell**, Houston, Texas, *Nutzbarmachung von Destillationsrückständen*, insbesondere von *Schmierölen*, die Naphthenverbb. enthalten. Man setzt zu den Rückständen ein KW-stofföl geringerer Viscosität (als die der Rückstände) u. kocht bis zum Flüssigwerden der Rückstände. Dann bringt man die Fl. auf die Oberfläche von bewegtem W., hält dann das Fließen an u. führt eine Verfestigung herbei. Das Öl u. W. mit den gel. Naphthenverbb. wird getrennt abgezogen. (**A. P. 1 694 280** vom 25/2. 1925, ausg. 4/12. 1928.) Kausch.

Standard Oil Co. of California, übert. von: **W. N. Davis**, Oakland, und **W. H. Hampton**, Berkeley, St. Francisco., *Entschwefelung von Brennmaterial für Motoren.* Man kontrolliert den Polymerisationsverlust von unges. S-freien KW-stoffen während

der Entschwefelung mittels Schwefelsäure, durch Begrenzung der Hauptrk.-Temp. des Brennstoffs u. der Säure. Dies kann durch Abkühlen des Gemisches während der Rk. geschehen, durch Abkühlen des Öles vor dem Mischen mit Säure oder durch Kombination beider Verff. Falls es sich um ein Öl mit hohem Schwefelgeh. handelt, kann die nötige Säure in steigenden Mengen zugefügt werden u. die bei jeder Zugabe entstehende Wärme besonders absorbiert werden. Die Rk.-Temp. wird zweckmäßig innerhalb 15° F. Anfangstemp. u. einer Höchsttemp. zwischen 5 u. 40° F. gehalten. (**E. P. 301 450** vom 5/6. 1928, Auszug veröff. 23/1. 1929. Prior. 30/11. 1927.) SCHÜTZ.

Vittorio Argnani, Il controllo della combustione. Edito per cura dell' associazione nazionale per il controllo della combustione. Bologna: L. Cappelli (Azzoguidi) 1928. (VIII, 473 S.) 8°. L. 60.—.

Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, hrsg. von **Franz Fischer**. Bd. 8. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1929. gr. 8°. = Arbeiten d. Kaiser-Wilhelm-Instituts f. Kohlenforschung in Mühlheim-Ruhr. 8. ‹Umfassend d. J. 1924/27.› (VIII, 790 S.) nn. M. 70.—; geb. nn. M. 74.—.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Albert Schmidt, *Beiträge zur thermodynamischen Behandlung explosibler Vorgänge.* I. Betrachtung explosibler Vorgänge unter Berücksichtigung der Dissoziation von H_2O-Dampf u. CO_2. Den Berechnungen liegt die Annahme einer gültigen Gaszustandsgleichung u. der Einstellung chem. Gleichgewichts im Augenblick der Explosion zugrunde. Durch Einführung der stöchiometr. Beziehungen der entstehenden Gase in die Gleichungen für die Dissoziationskonstst. von H_2O-Dampf u. CO_2 werden Formeln, die bei Berücksichtigung der Änderung der Dissoziationskonstst. mit der Temp. gestatten, für beliebige Tempp. u. Ladedichten die analyt. Zus. der Gase zu berechnen. Hieraus ergibt sich die Reaktionsgleichung u. schließlich die entsprechende Wärmetönung. Die Explosion wird als adiabat. Vorgang behandelt, so daß die sich einstellende Temp. gleich dem Quotient aus der bei der Rk. frei werdenden Wärme u. der Gesamtwärmekapazität der Gase ist. Ist die so berechnete Temp. gleich derjenigen, für die die Reaktionsgleichung aufgestellt wurde, so ist sie gleich der Explosionstemp. — Vf. gibt tabellar. Überblick über explosive Eigg. von Nitroglycerin u. Sprenggelatine u. schließt, daß die Dissoziation von W.-Dampf prakt. vernachlässigt werden kann, daß die Dissoziation von CO_2 jedoch auch bei hoher Ladedichte (1,6) u. hohem Explosionsdruck mit 7% CO immerhin beachtlich ist. Die durch NO-Bldg. hervorgerufene Temp.-Erniedrigung verändert das Verhältnis von CO/CO_2 fast nicht. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **24**. 41—46. Febr. Berlin, Chem.-techn. Reichsanstalt, Abt. f. Sprengstoffe.) F. BECKER.

Katsumoto Atsuki und **Noboru Honda**, *Die elektrische Leitfähigkeit des Kochwassers von Cellulosenitrat.* 20 g nitrierte gut mit W. gewaschene Baumwolle werden mit der 80-fachen Menge ihres Gew. dest. W. am Rückflußkühler in einem alkalifreien Gefäß gekocht. Nach 40—80 Stdn., nachdem das W. 4—6-mal erneuert wurde, ist es nahezu neutral gegen Phenolphthalein. Jetzt war die spezif. elektr. Leitfähigkeit konstant u. erreichte ein Minimum von $(0,3—0,5)\cdot 10^{-4}$, während das zum Kochen verwendete W. vorher den Wert $4,2\cdot 10^{-6}$ hatte. Der Entflammungspunkt des Cellulosenitrats lag konstant bis 182° auch nach längerem Kochen. Vff. nehmen an, daß die hohe Leitfähigkeit des W. bedingt ist durch die Mineralsalze u. Zers.-Prod. des instabilen Cellulosenitrats, die durch das lange Kochen extrahiert werden. — Der Schwefelsäuregeh. betrug ungefähr 0,01%, dieser Rest von H_2SO_4 scheint als Salz vorzuliegen. — Der N-Geh. war während der Kochung sehr verschieden, was mit der Zers. der verschiedenen Cellulosenitrate in den verschiedenen Kochstadien zusammenhängt. Die elektr. Leitfähigkeit des Kochwassers kann zur Messung der Reinheit des Cellulosenitrats benutzt werden, aber man kann von ihr nicht auf die Eigg. von Cellulosenitrat schließen, wenn die Stabilität einen gewissen Grad erreicht hat. (Cellulose Industry **5**. 1—2. Jan. Tokyo, Inst. f. angewandte Chemie, Univ.) MICHEEL.

Maurin, *Vergleichende Studien über die chemische und ballistische Stabilität der Pulver BAm und BD.* (Memorial Poudres **23**. 79—112. 1928. Lorient 1911.) F. BECKER.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 19. April 1929.