Chemisches Zentralblatt.

1929 Band I. **Nr. 23.** **5. Juni.**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Die Temperaturabhängigkeit von Dichte und Brechungsquotient.* Vf. berechnet den Ausdehnungskoeffizienten von 23 Fll. zwischen $^8/_{12}$ u. $^7/_{12}$ $T_{krit.}$, ebenso die Änderungen des Brechungsquotienten für das gleiche Gebiet. Die Änderungen der D. sind etwa dreimal größer als die der Brechungsquotienten. Eine wesentliche Abweichung vom Wert 3 zeigen nur fl. O_2, N_2 u. H_2, wo die Meßfehler aber sicher groß sind. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **180**. 159—60. 22/4. Breslau.) W. A. Roth.

Louis S. Kassel, *Der thermische Ozonzerfall bei kleinen Drucken.* Vf. bespricht kurz die Arbeit von Riesenfeld u. Schumacher (vgl. C. **1929**. I. 2606) im Zusammenhang mit der von ihm entwickelten Theorie der monomolekularen Rk. (C. **1928**. II. 122). Vf. weist vor allem darauf hin, daß der Beweis, daß die nach der ersten Ordnung verlaufende Rk. homogen ist, von Riesenfeld u. Schumacher nicht überzeugend geführt ist. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B **2**. 264—65. Febr. Pasadena [Cal.], Inst. of Techn.) Klemm.

H. J. Schumacher und **G. Sprenger**, *Die Reaktion zwischen Stickstoffpentoxyd und Ozon.* II. (I. vgl. C. **1928**. II. 1855.) Vff. setzen ihre Unterss. über das angegebene Thema fort, indem sie die Temp. u. die Konzz. der Reaktionsteilnehmer weitestgehend variieren. Die Geschwindigkeit der Rk. läßt sich über alle untersuchten Konzentrationsintervalle (Ozon: 1 : 100; N_2O_5: 1 : 150) durch folgende Gleichung widergeben: $1 \cdot -d[O_3]/dt = k \cdot [N_2O_5]^{3/4} [O_3]^{3/2}$. Diese Gleichung läßt auf folgenden Reaktionsmechanismus schließen:

1. $N_2O_5 \longrightarrow 2\,NO_2 + {}^1/_2\,O_2$ (k_1)
2. $NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$ (k_2)
3. $NO_3 + NO_3 \longrightarrow 2\,NO_2 + O_2$ (k_3)
4. $NO_2 + NO_3 \longrightarrow N_2O_5$ (k_4)

im wesentlichen ist $k = (k_1 k_2/k_3 k_4)^{2/3}$

Die Rk. zwischen N_2O_5 u. O_3 ist hiernach eine Kettenrk. Die Kette wird durch den N_2O_5-Zerfall (Rk. 1.) eingeleitet; Rk. 2. u. 3. sind die eigentlichen Träger der Kette, während Rk. 4. durch Rückbldg. von N_2O_5 aus NO_3 u. NO_2 die Kette abbricht. Es ist wesentlich, daß auch hier der Zerfall des N_2O_5 als monomolekular verlaufend angesehen werden muß (k_1). Rk. 1. soll lediglich die Bruttogleichung des Zerfalls u. nicht die Primärrk. des N_2O_5-Zerfalls angeben. Als solche könnte man vielleicht annehmen: $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_3 + O_2$; oder $N_2O_5 \longrightarrow NO_3 + NO_2$. Die Durchrechnung führt auch bei Annahme dieser Gleichungen zu ähnlichen Ergebnissen.

Aus den opt. Unterss. von Warburg u. Leithäuser (C. **1907**. I. 1173) lassen sich Angaben über die NO_3-Konzz. machen. Hierdurch u. durch Best. von k u. seines Temperaturkoeffizienten, lassen sich die Aktivierungswärmen der einzelnen Rkk. u. die Konzz. der Zwischenprodd. ausrechnen bzw. abschätzen. Es zeigt sich, daß die errechneten Ergebnisse mit den experimentellen Befunden gut übereinstimmen. Die Resultate der Unterss. gestatten es, die Verss. von Warburg u. Leithäuser (l. c.) zu erklären, die versucht haben, das NO_3 präparativ herzustellen u. seine Eigg. zu bestimmen. Desgleichen lassen sich die Experimente von Tolman u. White (C. **1925**. III. 634), die ebenfalls den N_2O_5-Zerfall bei Anwesenheit von O_3 untersucht haben, exakt berechnen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **2**. 267—82. März. Berlin, Phys.-chem. Inst. Univ.) Schumacher.

P. W. Bridgman, *Die Wirkung des Drucks auf die Starrheit des Stahles und verschiedener Glassorten.* Die Änderung der Starrheit oder des Schermoduls unter Druck scheint noch nie ermittelt worden zu sein. Mit der Entw. der Gleitkontakt-Potentiometermethode zum Messen kleiner Veränderungen war eine geeignete Meßmethode vorhanden u. ihre Anwendung wird in der Arbeit beschrieben. Zuerst wurden nur qualitativ die Reihenfolge der Größe der Wrkgg. bestimmt, denn es schien sicher zu sein, daß die Druckwrkg. auf den Schermodul einer stark zusammendrückbaren Substanz wie Glas viel größer sein würde als auf den einer schwer zusammendrückbaren

Substanz wie Stahl. Die erste benutzte Methode war eine Differentialmethode, wobei die Wrkg. auf Stahl gleich 0 gesetzt wurde. Die erhaltene zahlenmäßige Größe war jedoch bei Glas nicht in dem erwarteten Bereich, so daß es sehr fraglich schien, ob die Voraussetzung einer verschwindend kleinen Wrkg. auf Stahl gerechtfertigt war. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, eine 2. Methode zu entwerfen, die eine absol. Best. bei Stahl gestattet, der als Vergleichsmaßstab benutzt wurde. Es ergab sich, daß die Größe der Wrkg. auf Glas sich nicht bis zu einem sehr großen Betrag von der auf Stahl unterscheidet. Zu den Unterss. wurde Klavierdraht mit etwa 1,25% C genommen. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences **63**. 401—20. Febr. Cambridge [Mass.], Harvard Univ.) Wil.

W. Kossel, *Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum.* (Vgl. C. **1928**. I. 2689; **1928**. II. 2095.) Nach einem Rückblick auf frühere theoret. Überlegungen über das Krystallwachstum untersucht Vf. die energet. Bedingungen für Anlagerung eines Atoms oder Ions an verschiedene Stellen der Krystalloberfläche. Der Prozeß des Krystallwachstums wird in molekulare Einzelvorgänge zerlegt, thermodynam. Betrachtung wäre zu summarisch. Aufbau des Krystalls in möglichst gleichen, wiederholbaren Schritten: isograder Aufbau. Leitprinzip: Diejenigen Anlagerungsprozesse statist. begünstigt, welche die größte Energie liefern. Es ergibt sich für einen idealisierten homöopolaren Krystall (einfaches Würfelgitter mit lauter gleichen Atomen), daß korrektes Weiterwachsen angefangener Netzebenen energet. vor anderen Anlagerungsprozessen begünstigt ist, u. zwar für die (001)-Ebene in stärkerem Maße als für (110). Dagegen erfolgt die erste Anlage von Ebenen (110) statist. häufiger als von (100): Die Rhombendodekaederebenen zeigen „schnelleres Wachstum", der Körper zeigt stärkere Betonung des Würfels. — Für den Fall des heteropolaren Gitters spielt die Abstoßung zwischen einzelnen Teilnehmern schon im Einzelmol. eine wichtige Rolle; die Betrachtung berücksichtigt nur den elektrostat. Anteil der Gesamtenergie, der überwiegend ist. Durch passende Summierung der Einzelbeträge resultiert der bekannte Wert für die molekulare Gitterenergie (Madelung). Es wird darauf hingewiesen, daß die Unterschiede der Anlagerungsenergien erhebliche Beträge darstellen, welche von entscheidender Bedeutung für das Krystallwachstum sein müssen, u. daß man mit der Möglichkeit pulsierenden Wachstums rechnen müßte, da die Anlage einer neuen Netzebene stets viel weniger Energie liefert als isograde Fortsetzung. — Ein Unterschied im Wachstum des homöopolaren Krystalls gegenüber dem des heteropolaren besteht auch darin, daß der homöopolare flächenhaft (nach zwei Dimensionen gleichzeitig) sich entwickelt, während der letztere lineare Keime bildet (Struktur der Flächen, Vicinalen!). So ist für die (110)-Ebene zu erwarten, daß sie aus lauter Würfelkanten aufgebaut wird, da nur in dieser Richtung isograder Aufbau möglich ist, auch ist statist. wahrscheinlicher neue Anlagerung von Würfelkantenketten als korrekte Vervollständigung der (110)-Ebene; in der Tat wurde von Neuhaus im Kugelwachstumsversuch an NaCl nachgewiesen, daß die (110)-Ebene Streifung parallel der Würfelkante zeigt. — Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche ist keine Konstante, sondern hat verschiedene Werte, je nachdem welche anderen Flächen noch in der Nachbarschaft vorhanden sind; auch diese Forderung der Theorie wurde von Neuhaus experimentell bestätigt. — Vf. hält es nicht für zweckmäßig, an Begriffe, die von den Fll. her gewohnt sind (Oberflächenenergie), anzuknüpfen, da für die Entw. des Krystalls singuläre Energiewerte von entscheidender Bedeutung sind, zu welchen bei Fll. keine Analoga vorhanden sind. (Leipziger Vorträge Quantentheorie u. Chemie. **1928**. 1—46. [Leipzig, Hirzel.] Sep.) Skaliks.

William Arthur Stringfellow, *Die thermische Zersetzung von Ammoniak, besonders im Hinblick auf die Existenz aktiver und inaktiver Phasen des Ammoniaks.* Bei Wiederholung der Verss. von Baly u. Duncan (C. **1922**. III. 655) konnte ihre Angabe, daß durch schnelle Verdampfung des fl. NH_3 gebildetes NH_3-Gas durch einen h. Pt-Draht langsamer zers. wird als durch langsame Verdampfung erhaltenes u. daß Zusatz von W.-Dampf die Zers. durch eine bestimmte Energiemenge stark erhöht, nicht bestätigt werden. Der von Baly u. Duncan beobachtete Effekt beruht wahrscheinlich auf noch unbekannten Faktoren, vielleicht auf der Ggw. von Fremdgasen. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 1—8. Jan. London, Univ.) Krüger.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Gilbert N. Lewis und Joseph E. Mayer, *Die Quantengesetze und das Unbestimmtheitsprinzip von Heisenberg.* Vff. haben gezeigt, daß der zweite u. dritte Hauptsatz der Thermodynamik aus einem einzigen statist. Prinzip abgeleitet werden können, wonach

die Systemeigg. unter Annahme einer endlichen Anzahl möglicher Zustände beschrieben werden dürfen. Zu den möglichen Auffassungen einer endlichen oder unendlichen Anzahl von Systemzuständen fügen sie eine dritte, wonach zwar die Anzahl der Systemzustände strenggenommen unendlich ist, aber doch eine endliche Anzahl von Einzelzuständen genügen, um das Verh. des Systems zu beschreiben. Bei Neubegründung der Quantengesetze wird von der endlichen Breite der Spektrallinien ausgegangen, die eine Unbestimmtheit der ausgesandten Frequenz bedeuten. Die Unbestimmtheit wird durch die endliche Dauer der Zustände mittels Auflösung einer reinen Sinusschwingung von endlicher Dauer nach Fourier in ein ausgedehntes Spektrum erklärt. Damit läßt sich dann die Heisenbergsche Beziehung der Konstanz des Prod. von mittlerer Lebensdauer eines Quantenzusatzes u. Intervall der Energieunbestimmtheit begründen. Für die Quantentheorie des einatomigen Gases folgt die Konstanz des Prod. aus der Lebensdauer des einzelnen Zustandes eines Gasmoleküls u. der Energiebreite dieses nicht vollständig bestimmten Zustandes. Das Prod. selbst wird h. Das Ereignis, das der Lebensdauer eines Zustandes in diesem Fall eine Grenze setzt, ist der Zusammenstoß mit den Gefäßwänden oder einem anderen Molekül. Dabei ist der einzelne Zustand des Moleküls, das nur Translationsenergie besitzt, willkürlich u. nur die Energiebreite bestimmt. Derartige Systeme nennen Vff. im Gegensatz zu Systemen mit bestimmtem Mittelzustand innerhalb des Intervalls, bestimmt gequantelten Systemen, willkürlich gequantelt. Die Zustände beziehen sich beim Gas im allgemeinen auf das gesamte Gas, u. nur im Falle eines idealen Gases läßt sich das einzelne Molekül als System mit willkürlich gequanteltem Zustand betrachten. Vff. zeigen, daß die Minimalanzahl von Atomzuständen im Gase die gleiche ist wie die sonst in der Statistik übliche Anzahl von Zellen des Phasenraums. Die Zahl der Zusammenstöße ist erheblich größer anzunehmen als in der klass. Gastheorie, da jede Annäherung eines Moleküls, die zu einer Zustandsänderung auch ohne unmittelbaren Zusammenstoß führt, als Zusammenstoß im Sinn dieser Theorie zu rechnen ist. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington **15**. 127—39. Kalifornien, Chem. Lab. d. Univ.) Byk.

Seitarô Suzuki, *Die obere Grenze der Energiedichte und die Gasentartung bei hohen Temperaturen.* Vf. leitet eine Gasgleichung ab unter der Voraussetzung der Existenz einer oberen Grenze der Energiedichte. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **5**. 64—67. Febr. Kyushu Imp. Univ.) E. Josephy.

Seitarô Suzuki, *Die Statistik von Bose-Einstein und von Fermi-Dirac und die obere Grenze der Energiedichte.* (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **5**. 68—71. Febr.) E. Jos.

H. Deslandres, *Einfache Beziehungen zwischen den Strahlungen größter Intensität und Höhe der chemischen Elemente in der Chromosphäre der Sonne.* Durch tabellar. Zusammenstellung der im Chromosphärenspektrum nachgewiesenen Linien sucht Vf. zu beweisen, daß die Frequenzen der stärksten u. in größter Höhe vorkommenden Linien annähernd ganzzahlige Vielfache der „Fundamentalfrequenz" 1062,5 cm^{-1} sind; die Multipla 5, 11, 19 u. 23 treten besonders oft auf. (Compt. rend. Acad. Sciences **188**. 20—24. 2/1.) Rabinowitsch.

H. Deslandres, *Einfache Beziehungen zwischen den Strahlungen größter Intensität und Höhe der chemischen Elemente in der Chromosphäre der Sonne.* Erweiterung der vorst. ref. Arbeit. (Compt. rend. Acad. Sciences **188**. 669—73. 4/3.) Skaliks.

F. W. Aston, *Die Konstitution des Sauerstoffs.* Giauque u. Johnston (C. **1929**. I. 2141) schlossen aus Beobachtungen an den Absorptionsbanden des Sauerstoffes, daß Sauerstoff auch aus Atomen von der M. 18 bestehen müßte. Kanalstrahlenanalyse von O_2 zeigte eine schwache Linie bei 34 (O^{16}, O^{18}), die sich durch Anwesenheit von 0,14% O^{18} deuten ließe. Vf. nimmt an, daß Spuren von S^{34} die Linie verursachten. Ein zweiter Vers. mit H_2O zeigte eine Linie bei 20 (H_2O^{18}), auf etwa 0,32% O^{18} hindeutend. Auch diese Linie will Vf. ohne die Annahme von O^{18} deuten. (Nature **123**. 488—89. 30/3. Cambridge, Cavendish-Lab.) Lorenz.

W. Gliwitzky, *Messung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen nach der Diffusionsmethode.* (Vgl. C. **1928**. I. 1682.) In Vorverss. nach der Hertzschen Methode überzeugt sich Vf., daß durch Anwendung von Schliffen u. Siegellackdurchführungen keine Fehler auftreten. Eine Apparatur zur Messung von Anregungs- u. Ionisierungsspannungen nach der Diffusionsmethode wird beschrieben. Messungen an *Ar* ergeben vier Anregungsspannungen u. die Ionisierungsspannung. Die erste Messungreihe ist bzgl. der Absolutwerte von den Hertzschen Messungen abhängig. Um Absolutmessungen durchzuführen, stützt Vf. sich auf die Kombinationen der krit. Potentiale, die bei der Diffusionsmethode gleichfalls Maxima geben. Er erhält daraus für die krit.

Potentiale: 11,51, 12,89, 14,02, 14,79 u. 15,81 V. Die ersten 3 Werte stimmen mit den Hertzschen überein; die Ionisierungsspannung ist mit der von Meissner aus der Termanalyse zu 15,66 u. 15,84 V im Einklang. Die genauen Zahlenwerte haben wegen der dichten Termverteilung keine einfache Bedeutung. — Ein bei 16,27 V gefundenes Maximum wird der Ionisation von H_2 zugeschrieben. Ferner werden an einem Gemisch von 75% *Ne* u. 25% *He* Messungen ausgeführt, aus welchen sich die (auf ein bekanntes Anregungspotential bezogene) Ionisierungsspannung von *He* zu 24,5 V ergibt. (Ann. Physik [5] **1**. 701—20.) Eisenschitz.

Charles Reynolds Bailey und **Kun-Hou Lih**, *Die infraroten Emissionsspektren von Flammen in Stickoxydul.* (Vgl. C. **1929**. I. 1199.) Es werden die infraroten Emissionsspektren der Flammen von H_2, *CO* oder *Leuchtgas* untersucht, wobei die Gase entweder vorher mit N_2O gemischt oder in einer N_2O-Atmosphäre verbrannt wurden. CO liefert in beiden Fällen das n. CO_2-Emissionsspektrum, wobei die höhere Temp. jedoch eine Verschiebung der Lage der Banden u. eine charakterist. Abnahme im Verhältnis ihrer relativen Intensitäten bewirkt. Auch bei Leuchtgas werden stets die überlagerten n. W.-Dampf- u. CO_2-Emissionskurven mit kleiner Verschiebung der Lage der Maxima erhalten. H_2 liefert bei vorheriger Mischung mit N_2O das n. W.-Dampfspektrum, die Flamme ist jedoch komplex u. besitzt mindestens 5 Zonen; bei Verbrennung von H_2 an einer Düse in N_2O-Atmosphäre erscheint dagegen ein ganz anderes Spektrum. Eine breite Bande bei 2,76 μ kann einer Vereinigung der entsprechenden W.-Dampf- u. N_2O-Banden zugeschrieben werden; eine Bande bei 4,00 μ ist das Emissionsanalogon der N_2O-Absorptionsbanden bei 3,89 u. 4,05 μ; eine Emissionsbande bei 4,75 μ entspricht wahrscheinlich der N_2O-Absorptionsbande bei 4,47 μ; das Maximum bei 5,48 μ rührt vielleicht von der Absorption durch h. W.-Dampf bei 5,32 μ her; Zacken bei 6,5—9,0 μ weisen die meisten Charakteristika des W.-Dampfspektrums auf, dem jedoch ein anderes Spektrum überlagert ist. — Die Entstehung des neuen Spektrums kann einer Art Stimulierung durch die brennenden H_2-Moll. zugeschrieben werden, u. da es bei der Leuchtgasflamme nicht erscheint, wird es wahrscheinlich durch CO unterdrückt, u. die Erregung ist also nicht rein therm. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 51—56. Jan. London, Univ.) Krüger.

C. V. Raman, *Farbe und optische Anisotropie bei organischen Verbindungen.* Systemat. Unterss. führen zu folgendem Schluß: Die Typen von Molekülstrukturen, die eine Farbvertiefung begünstigen, weisen einen ausnehmend hohen Grad von opt. Anisotropie auf. Vf. belegt dies mit einigen Beispielen. Besonders aromat. Verbb. zeigen im allgemeinen eine größere Anisotropie als aliphat. Verbb. Schon die beiden Modifikationen des C zeigen diese Tendenz: Diamant, durchsichtig, isotrop, Nichtleiter; Graphit, undurchsichtig, Leiter, stark anisotrop. (Nature **123**. 494. 30/3. Kalkutta.) Lorenz.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Lothar Nordheim, *Die Theorie der Elektronenemission der Metalle.* Die Elektronentheorie der Metalle ist durch Anwendung der Quantenstatistik zu einem gewissen Abschluß gekommen; die Emission von Elektronen unter dem Einfluß von Temp., elektr. Feld u. Licht wird daher vom Vf. in einem Bericht einheitlich zusammengefaßt. Die allgemeine Theorie des metall. Zustandes wird kurz entwickelt. Es treten drei Energiegrößen auf: Die Potentialschwelle, durch welche die Elektronen an das Innere des Metalles gebunden sind; die maximale Nullpunktsenergie der Elektronen (Größenordnung 10 V); schließlich die Differenz dieser beiden Größen, welche in der neuen Theorie die Rolle der Austrittsarbeit spielt. Die freie Weglänge beträgt ca. 100 Atomabstände. Die Energieverteilung wird durch das Pauli-Prinzip beherrscht, nach welchem jeder Quantenzustand von 2 Elektronen antiparallelen spins besetzt wird. Beim absol. Nullpunkt ist die Verteilungsdichte auf alle Energieen von 0 bis zur maximalen Nullpunktsenergie konstant; bei höherer Temp. ist die Verteilung auf kleine Energieen konstant u. geht für große in die Maxwellsche über. Zur Emission gelangen pro Zeiteinheit nur die Elektronen, die die Oberfläche erreichen; ihre Anzahl bei vorgegebener Normalkomponente der Geschwindigkeit ist beim absol. Nullpunkt umgekehrt proportional der Energie; für höhere Tempp. u. Energieen geht auch diese Verteilung in die Maxwellsche über. Da die mittlere Wärmeenergie in den experimentell wichtigen Fällen klein gegen die maximale Nullpunktenergie ist, sind die Elektronen im Zustand eines „entarteten Gases"; ihr Beitrag zur spezif. Wärme verschwindet daher. Nur ein kleiner Bruchteil hat eine temperaturabhängige Energieverteilung.

Zur Berechnung des Emissionsstromes benötigt man noch den „Transmissionskoeffizienten", da ein Bruchteil der Elektronen beim Auftreffen auf die Oberfläche nach innen reflektiert wird. Die Potentialschwelle an der Oberfläche bewirkt eine Änderung des Brechungsindex der DE BROGLIE-Wellen; dementsprechend wird die Rechnung analog der Brechung u. Reflexion von Lichtwellen durchgeführt; wegen der großen Wellenlänge wird auf die atomist. Struktur nicht Rücksicht genommen. Der Transmissionskoeffizient ist nahezu 1, wenn die kinet. Energie die höchste Potentialerhebung übersteigt; Elektronen, deren Energie zwar das Außenniveau, aber nicht die höchste Potentialerhebung an der Grenzfläche erreicht, werden stark, aber im Gegensatz zur klass. Theorie nicht quantitativ, nach innen reflektiert. Aus den angegebenen Größen werden alle Emissionsphänomene abgeleitet.

Für die Glühelektronenemission erhält man die RICHARDSONsche Formel bis auf einen Faktor 2 der vom spin herrührt; experimentelle Prüfung dieses Faktors ist noch nicht durchgeführt. Die für die neue Theorie charakterist. Auffassung der Austrittsarbeit wurde durch Berechnung des Brechungsindex der DE BROGLIE-Wellen in *Ni* kontrolliert: Nach den Reflexionsmessungen von DAVISSON u. GERMER ergibt sich die Potentialschwelle zu 15—20 V; die maximale Nullpunktsenergie ist theoret. berechenbar u. beträgt 12 V unter der Annahme von 2 Elektronen pro Atom; aus der Glühelektronenemission findet man 5 V Austrittsarbeit, also die Differenz der beiden anderen Energieen. — Ein starkes elektr. Feld bewirkt erstens eine Erniedrigung der Potentialschwelle; die daraus folgende Verstärkung der Emission ist experimentell bekannt. Zweitens wird auch für diejenigen Elektronen eine Austrittsmöglichkeit geschaffen, deren Energie gleich dem Potential im Außenraum, aber kleiner als die höchste Erhebung an der Grenzfläche ist; dieselben bewirken die „kalte Emission" in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung. Durch sorgfältige Behandlung der Oberfläche nähert man sich den theoret. Werten. Im Einklang mit der Theorie ist die „kalte Emission" temperaturunabhängig. Die genaue Diskussion des vorhandenen Versuchsmaterials ergibt als Verstärkungsfaktor des Feldes infolge Unebenheiten der Oberfläche zulässige Werte bis zu 10 u. 20; doch ist die ganze Frage noch nicht geklärt, da an Stellen großer Feldstärke möglicherweise Raumladungen entstehen, die die Emission sperren u. die Oberfläche scheinbar abglätten. — Über den *Photoeffekt* folgt aus der Theorie das scharfe Einsetzen des Stromes an der langwelligen Grenze; bei hoher Temp. ist unscharfes Einsetzen zu erwarten. Die Austrittsarbeit beim Photoeffekt muß mit der in die RICHARDSONsche Formel eingehenden übereinstimmen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen ist durch die Verteilung im Metall u. nicht etwa durch einen Streueffekt gegeben. Von WENTZEL ist die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme eines Lichtquants seitens der Elektronen berechnet worden; man erhält daraus die Abhängigkeit des Photostromes von der Frequenz. Sie lautet verschieden, je nachdem, ob die Energie des Lichtquants größer oder kleiner als die Potentialschwelle des Metalls ist. Im zweiten Fall hat die Intensität ein Maximum, den „selektiven Effekt". Seine Lage ist zu berechnen aus der Austrittsarbeit u. der Nullpunktsenergie; es liegt nur bei Alkalien in einem bequem beobachtbaren Spektralgebiet. Auch über die Abhängigkeit von der Polarisation des Lichtes wird Aufschluß erhalten. Die berechneten Lichtwellenlängen, die der maximalen Nullpunktsenergie entsprechen, werden für *Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au* mitgeteilt; ebenso die Werte der Potentialschwelle für *Na* u. *Cu*. — Für die Beschaffenheit der Metalloberfläche ist charakterist., daß durch Verunreinigungen der Transmissionskoeffizient u. die Austrittsarbeit gleichzeitig herabgesetzt werden. Die Verunreinigung wirkt wie eine Doppelschicht mit der + Ladung nach außen. Die empir. Beziehungen lassen sich in der Tat durch einen entsprechenden Ansatz für das Potential in der Oberfläche ableiten. Bei *Wolfram* wird für gereinigte Flächen der theoret. Wert erreicht. Mit wenig Thorium verunreinigtes Wolfram hat eine Doppelschicht, deren Stärke etwa 1 Atomdurchmesser ist. Auf *Platin* findet man stärkere Schichten, die vielleicht von Gasen herrühren. — Bei Platin besteht noch die Schwierigkeit, daß bei gereinigter Oberfläche der theoret. Maximalwert der RICHARDSON-Konstante überschritten wird. Eine Erklärung kann in einer Vergrößerung der Oberfläche durch das Ausglühen, oder in einer Temp.-Abhängigkeit der Austrittsarbeit gefunden werden. Eine direkte Unters. der Oberflächenschichten wäre mittels Reflexion langsamer (0,2 V)-Elektronen durchführbar. (Physikal. Ztschr. **30**. 177—96. 1/4.) EISENSCHITZ.

E. Lange und **J. Meixner**, *Zur Individualität der Verdünnungswärmen starker Elektrolyte.* Unveröffentlichte Messungen an LiF u. KNO_3 zeigen wieder, daß die

integralen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte auch unterhalb 0,01-n. individuelle Unterschiede zeigen. Die Verdünnungswärmen sind um so größer, je kleiner der Ionenradius ist. Für LiF u. $CaSO_4$ sind die Werte größer, als sich nach Debye-Hückel berechnet. Verbesserte Formeln werden diskutiert; es bleiben gewisse Schwierigkeiten. (Naturwiss. **17**. 273—74. 26/4. München, Univ., Chem. Inst.) W. A. R.

Mc Aulay und **S. H. Bastow**, *Das elektrische Verhalten von Oberflächen von korrodierendem Eisen. Fe* (Elektrolyteisen, Gußeisen, Weichstahl) strebt in einem luftfreien Elektrolyten ($^1/_2$-n. K_2SO_4) einem stabilen Potential zu, das wahrscheinlich durch die $H^·$-Ionenkonz. der Lsg. bestimmt ist. Der stabile Endzustand ist leicht reproduzierbar, u. das Verh. von Fe bei anderen Verss. ist gleichfalls reproduzierbar, wenn dieser Zustand als Ausgangspunkt benutzt wird. In einem neutralen, nicht luftfreien Elektrolyten korrodierendes Fe befindet sich in einem stabilen Zustand, der im allgemeinen dieselben Eigg. besitzt, wie der in luftfreien Elektrolyten erreichte, jedoch in gewissem Grad von dem Maß der Lüftung des Elektrolyten abhängt. Ein Unterschied in der Zus. des Fe hat nur geringen Einfluß, wofern er nicht zur Luft-Passivität führt. Werden Fe-Elektroden im Standard-Zustand der Luft ausgesetzt u. wieder in den gleichen Elektrolyten zurückgebracht, so kehren sie allmählich in den Standardzustand zurück. Die Potential-Zeit-Kurven zeigen, daß die Schutzwrkg. des Film, auf dem der Korrosionsstrom beruht, u. sein Widerstand gegen Zerstörung bis zu einer Lüftungsdauer von ca. 2 Stdn. wächst; bei längerer Lüftung nur noch geringe Veränderung. Die Zerstörung des Films beruht auf der Wrkg. des Elektrolyten; keine Zerstörung, wenn die der Luft ausgesetzte Elektrode nur mit einem inerten Gas in Berührung gelassen wird. Der bei anod. Behandlung in NaOH oder Oxydation mit K_2CrO_4 erhaltene Film wird viel langsamer zerstört als der an der Luft gebildete. Der Durchgang von Korrosionsströmen hat keinen Einfluß auf den veredelnden Film; vorübergehende Veränderung der Potentiale infolge von Polarisationseffekten, die aber bei Unterbrechung des Stromes schnell verschwinden. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 85—92. Jan. Hobart, Univ. of Tasmania.) Krüger.

Ulick R. Evans, *Die Passivität von Metallen.* II. *Die Zerstörung der Schutzhaut und der Ursprung der Korrosionsströme.* (I. vgl. C. **1927**. II. 1441.) Bei der anod. Korrosion von *Elektrolyteisen, Stahl, Al* oder *Zn* verschiedener Oberflächenbehandlung in einem Medium, das weder O_2 noch ein Oxydationsmittel enthält, beginnt die Korrosion stets an isolierten Punkten. Die Punkte, die das Einsetzen der Korrosion bei Anlegung einer äußeren EK. unter anaeroben Bedingungen begünstigen, sind gerade die, die in Ggw. von gel. O_2 ohne äußere EK. die Korrosion begünstigen, die Ursache muß daher in beiden Fällen dieselbe sein. Da der 1. Fall nicht durch Unterschiede in der O_2-Konz. in den inneren u. äußeren Teilen hypothet. Hohlräume erklärt werden kann, so ist zu schließen, daß der Sitz der lokalen Korrosion schwache Punkte im Schutzfilm sind. Diese Punkte brauchen nicht wirkliche Löcher zu sein, durch die Gase diffundieren können, sondern nur schwache Stellen, wo $Cl^·$-Ionen unter dem Einfluß der äußeren EK. vorzugsweise die Haut durchdringen. Diese schwachen Stellen können z. B. Stellen großer Oberflächenunregelmäßigkeit sein oder Gebiete, wo starke innere Spannungen im Metall die Oxydhaut in einem gestreckten Zustand halten, u. können manchmal mit Hohlräumen im Metall zusammenfallen; die Existenz von Poren als solche ist jedoch keine notwendige Vorbedingung für lokale Korrosion. Die Korrosion von Stahl- oder Zn-Streifen, die mit einer Feile oder einem Diamant angekratzt u. sofort teilweise in eine $^1/_{10}$-mol. KCl- oder K_2SO_4-Lsg. eingetaucht werden, beginnt an den Kratzlinien u. breitet sich dann nach unten, d. h. in der Richtung der niedrigsten O_2-Konz. aus; in der Nähe der W.-Linie (hohe O_2-Konz.) wird die Korrosion längs der Kratzlinien häufig langsamer oder hört ganz auf, wahrscheinlich weil der gel. O_2 die geschädigte Haut wieder herstellt. Es gehen 2 anatagonist. Veränderungen vor sich: 1. Direkte Vereinigung mit O_2 unter Bldg. einer schützenden Oxydhaut u. 2. anod. Angriff des Metalls unter Bldg. von Chlorid oder Sulfat (das aber bald durch Rk. mit dem gleichzeitig im angrenzenden kathod. Gebiet der Oberfläche gebildeten Alkali wl. Hydroxyd liefert). Auch bei ungekratzten Proben setzt die Korrosion oft an verstreuten „schwachen Punkten“ ein; diese entsprechen vielfach aus der Walzmühle oder sogar der Gießerei stammenden Fehlern. Der Einfluß des Biegens auf die Korrosion von Elektrolyteisen-, Stahl- u. Zn-Blech, die trockener Luft oder K_2CrO_4-Lsg. ausgesetzt worden waren, in KCl- oder K_2SO_4-Lsg. wird untersucht u. geschlossen, daß die durch Biegen von unplattiertem Fe, Zn oder Stahl hervorgerufene Korrosion auf dem Zerbrechen einer unsichtbaren Haut von Oxyd oder einer anderen Verb. beruht. —

Außer der intensiven lokalen Korrosion an schwachen Punkten erfolgt auf den unteren Teilen der eintauchenden Bleche eine allgemeine Korrosion, diese beruht nach mkr. Prüfung auf der Ggw. einer großen Zahl sehr nahe beieinanderliegender unbedeutender schwacher Punkte, die bei genügender O_2-Zufuhr repariert werden. — Fein abgeschmirgeltes u. 24 Stdn. der Luft ausgesetztes Elektrolyteisen wird in $^1/_{20}$-mol. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. (außer an den Schnittkanten) kaum angegriffen, in $^1/_{20}$-mol. $CuCl_2$- oder $CuSO_4$-Lsg. dagegen gleichmäßig mit Cu überzogen, wobei der Nd. aus $CuCl_2$-Lsg. viel weniger haftet als der Nd. aus $CuSO_4$-Lsg. Wird lokal gekratztes Fe ca. 1 Sek. in $^1/_{20}$-mol. $CuSO_4$-Lsg. getaucht u. schnell gewaschen, so zeigt sich mkr. je nach der Art des Kratzmittels mehr oder minder deutlich Beginn der Cu-Abscheidung in den Kratzstellen. In $^1/_2$-mol. $CuSO_4$-Lsg. ist das Bild der Cu-Abscheidung ein anderes, als in der verd. Lsg. Dieses läßt sich damit erklären, daß die Cu-Abscheidung an den Schnittkanten eine anod. Wrkg. auf andere Punkte des Fe zur Folge hat u. die anod. Behandlung von Fe in Sulfatlsg. bei geringer Stromdichte zur Bldg. von l. Sulfat führt, während bei höheren Stromdichten andere Rkk. möglich sind u. das Fe oxydiert u. passiviert wird; das Eintauchen von Fe in verd. $CuSO_4$-Lsg. entspricht anod. Behandlung bei kleiner Stromdichte, das Eintauchen in konz. $CuSO_4$-Lsg. einer solchen bei hoher Stromdichte. In $Cu(NO_3)_2$-Lsg. genügt eine kleinere Stromdichte zur Hervorrufung der Passivität als in $CuSO_4$-Lsg.; Fe-Proben, die aus ersterer kein Cu abscheiden, können daher mit letzterer noch reagieren. — Fein geschmirgeltes, sofort gebogenes u. in $^1/_{25}$-mol. $AgNO_3$-Lsg. gebrachtes *Cu* zeigt in wenigen Sekunden allgemeine Schwärzung; wird es vor dem Biegen 9 Tage im Exsiccator aufbewahrt, so findet die *Ag*-Abscheidung prakt. nur an der Biegung statt; bei 9-tägiger Aufbewahrung nach dem Biegen keine spezielle Abscheidung an der Biegung, indem offenbar die Verletzungen der Schutzhaut „geheilt" sind. — Die auf die Ergebnisse der vorliegenden u. früherer Untersss. gegründete Annahme, daß der Sitz lokalen Angriffs schwache Punkte in einer schützenden Oxydhaut sind, trifft auf folgende Typen der Korrosion zu: 1. durch Biegung oder andere Beanspruchung hervorgerufene Korrosion, indem das Zerreißen des Films an der Biegung diesen Teil anod. gegen das übrige Metall macht; 2. Korrosion in Vertiefungen u. auf Teilen der Oberfläche, die durch Fremdstoffe gegen gel. O_2 geschützt sind; der Film wird hier weniger gut wiederhergestellt als anderswo u. die nichtgelüfteten Teile werden anod.; 3. viele Fälle des Angriffs an der W.-Linie rühren wahrscheinlich daher, daß die Schutzhaut an der Grenzfläche W.-Luft statt an der Grenzfläche Metall-Wasser haftet, u. so das Metall bloßliegt. — Die theoret. Werte (1,0—1,2 V) der EK. der Zelle Fe | Fl. | O_2 (Vgl. Donker u. Dengg, C. **1928**. I. 251) sind nur zu erwarten, wenn der „gelüftete" (kathod.) Teil der Oberfläche einen von schwachen Punkten vollkommen freien Film besitzt. Potentiometr. Messungen an Stahl, der mit einer porösen Cu-Schicht überzogen war, ergeben, daß die EK. der Zelle Stahl | Fl. | verkupferter Stahl deutlich geringer ist als die EK. der Zelle Stahl | Fl. | Cu u. mit abnehmender Dicke u. zunehmender Porosität der Cu-Schicht immer kleiner wird. Zwischen gelüfteten u. nichtgelüfteten Stellen einer Stahloberfläche (vgl. Mc Auley u. Bowden, C. **1926**. I. 2049) konnte eine EK. bis 0,5 V gemessen werden, die jedoch beim Fließen des Stroms rasch abnimmt; bei Zn wurden nur Werte zwischen 0,10 u. 0,17 V erhalten. Die Zerstörung des Oberflächenfilms auf Fe, Stahl, Zn u. Al in KCl- oder K_2SO_4-Lsgg. kann durch Potentialmessungen verfolgt werden. Stahl, Fe u. Zn zeigen einen zeitlichen Abfall des Potentials gegen die n. Calomelelektrode, Al meist nur einen Anstieg. (Tendenz der schwachen Punkte zu „heilen".) Die Zerstörung des Films erfolgt bei Stahl rascher als bei reinem Fe, u. bei mit K_2CrO_4 vorbehandeltem Fe langsamer als bei Fe, das nur der Luft ausgesetzt worden war. Der Oxydfilm auf Zn scheint nur eine sehr geringe Schutzwrkg. auszuüben. — Die Ursachen der Unterminierens der Oberfläche u. der Ablösung von Flocken (vgl. Journ. Soc. chem. Ind. **45** [1926]. 37) werden diskutiert. Zwischen der bei Zn beobachteten Unterminierung der Oberfläche u. dem Abstreifen der Schutzhaut von passivem Fe besteht kein scharfer Unterschied. Wird reines, grobgeschmirgeltes Fe durch Erhitzen an der Luft oder Behandlung mit K_2CrO_4-Lsg. mit einer Oxydhaut überzogen, so besteht der durch J unterminierte u. abgelöste Film hauptsächlich aus Oxyd mit einigen Flecken von undurchsichtigem Metall, während bei Fe, das vor der Passivierung feingeschmirgelt war, die J-Behandlung Flocken mit einem Gerüst, das „Fenster" von sehr dünnem Oxydfilm trägt, isoliert. Bei Al liefert sowohl die J- als auch die anod. Methode zur Filmisolierung teilweise metall. Flocken, stellenweise ist jedoch der transparente Oxydfilm ohne metall. Unterlage sichtbar. Das Ablösen von Flocken

bei mehrwöchentlichem Eintauchen von gewalztem Zn in $^1/_{10}$-mol. KCl- oder K_2SO_4-Lsg. ist nur ein extremes Beispiel desselben Effektes; die Flocken bestehen aus abwechselnden Schichten von Zn u. ZnO. — Die Verss. von Müller (C. **1928**. II. 2225) scheinen die Ansicht von Hedges (C. **1928**. II. 966) über anod. Passivität zu stützen. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 92—110. Jan.) Krüger.

Ulick R. Evans, *Der Mechanismus der Korrosion.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht qualitativ u. quantitativ die Korrosion verschiedener Sorten von *Zn-*, *Fe-*, *Stahl-*, *Al-* u. *Cu*-Blech verschiedener Oberflächenbeschaffenheit, die teilweise in $^1/_{10}$-mol. *KCl-* oder $^1/_{10}$-mol. K_2SO_4-Lsg. eintauchen. Die Tatsache, daß die Interferenzfarben 2. Ordnung bei den durch Korrosion von Fe gebildeten Filmen viel heller sind als die beim Erhitzen in Luft beobachteten Anlauffarben 2. Ordnung, weist darauf hin, daß erstere nicht von wasserfreiem Oxyd, sondern von einem gleichförmigen Hydroxydfilm herrühren, der durch die Fällung von l. Metallsalzen, die durch die ursprüngliche Schutzhaut in ein alkal. Medium diffundieren, entsteht. Die Korrosion der Bleche beginnt an gewissen schwachen Stellen, bei sehr langsamer Korrosion (z. B. Al) kann die Korrosion an der Wasserlinie auftreten. Bei Zn, Fe u. Stahl in KCl- oder K_2SO_4-Lsg. schreitet die Korrosion von den schwachen Stellen aus sehr schnell fort, indem schließlich der größere Teil der eintauchenden Oberfläche angegriffen wird. Das unl. Korrosionsprod. tritt in 4 Typen auf, je nach der Art des Zusammentreffens der anod. u. kathod. Prodd.: A. fest anhaftender Film mit höchstens schwachen Interferenzfarben, wenn KOH u. Metallsalz an zahlreichen benachbarten Punkten auf der Metalloberfläche entstehen; B. wenn KOH u. Metallsalz an verschiedenen Flächen auftreten; zur Metalloberfläche senkrechte Membran, entsprechend der Verbindungslinie der beiden Flächen; nur schwach anhaftend; C. flockiger Nd., wenn KOH u. Metallsalz in beträchtlicher Entfernung von der Oberfläche zusammentreffen; D. sehr regelmäßiger Film mit guten Interferenzfarben, wenn das Metallsalz durch eine schadhafte Oxydhaut in ein Medium mit überschüssigem KOH hineintritt. Bei Al u. Cu fehlen im allgemeinen Typ B. u. C. Die Unterschiede im Verh. von Zn in KCl- u. in K_2SO_4-Lsg. beruhen z. T. auf dem verschiedenen Flockungsvermögen von SO_4'' u. Cl' gegenüber $Zn(OH)_2$. Das Verh. von Cu hängt stark von der Schmirgelung ab. — Die teilweise eintauchenden Stahlbleche werden mehr als 2-mal so schnell korrodiert, wenn O_2, als wenn Luft durch die Elektrolytlsg. geleitet wird; der Ersatz von Luft durch O_2 hat ferner eine Lokalisierung der Korrosion zur Folge. Verdoppelung der Breite der Bleche bewirkt fast eine Verdoppelung der Korrosion, Vergrößerung der Oberfläche durch tieferes Eintauchen hat einen viel geringeren Einfluß. Die Wrkg. einer Halbierung der KCl-Konz. ist gering. Zn wird viel schneller korrodiert als Fe; die Gewichtsverlust-Zeitkurven von Stahl u. Elektrolyt-Fe laufen im 1. Stadium fast parallel, desgleichen die Kurven von Zn, Stahl bzw. Fe in KCl-Lsg. einerseits u. in K_2SO_4-Lsg. andererseits. In *NaCl*-Lsg. scheint die Anfangsgeschwindigkeit der Korrosion ebenso groß zu sein wie in KCl, $MgSO_4$ greift Fe infolge der Bldg. einer wl. Haut von $Mg(OH)_2$ auf dem kathod. Bereich viel langsamer an. Die Ergebnisse lassen sich damit erklären, daß der Korrosionsstrom von der EK. der Zelle Metall | O_2 abhängt, die a) durch anod., b) durch kathod. Polarisation u. c) durch den Potentialfall in der Fl. herabgesetzt wird. Bei geringer Leitfähigkeit kann Faktor c) bedeutend werden. Bei Al, wo die Oxydhaut sich leicht wiederherstellt, bleiben die anod. Flächen klein u. die Korrosionsgeschwindigkeit ist hauptsächlich durch Faktor a) beherrscht; bei Zn u. Fe dagegen bestimmt die von der O_2-Zufuhr abhängige kathod. Polarisation hauptsächlich die Geschwindigkeit des Angriffs. Bei differentieller Lüftung werden Stahl u. Elektrolyteisen in den Anfangsstadien fast gleich schnell korrodiert. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 111—29. Jan.) Krüger.

Kwanji Murata, *Elektrodenpotential von Nickel.* II. *Der Einfluß von eingeschlossenem Wasserstoff auf das Elektrodenpotential von Nickel.* (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 24 B—26 B. Jan. Tohoku, Elektrochem. Lab. d. Univ. — C. **1929**. I. 1662.) Cohn.

Kwanji Murata, *Elektrodenpotential von Nickel.* III. *Mechanismus der Reaktivierung von passivem Nickel.* (II. vgl. vorst. Ref.) (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**. 26 B—27 B. Jan. Tohoku, Elektrochem. Lab. d. Univ. — C. **1929**. I. 1312.) Cohn.

August Glaser, *Über die beim Diamagnetismus der Gase beobachtete Anomalie.* III. Mitt. (II. vgl. C. **1926**. I. 1945.) Mit der früher (l. c.) verwendeten Apparatur wird die magnet. Susceptibilität von *Ar* u. *Ne* gemessen; als Vergleichsgas wird CO_2

verwendet. Die Druckabhängigkeit der Volumsusceptibilität ist von Atmosphärendruck bis ca. 30 mm Hg linear u. konvergiert linear gegen Null. Dagegen gibt CO_2 dieselbe Anomalie, die früher beobachtet wurde. Sättigung des Ar mit W.-dampf u. nachfolgendes Trocknen mit P_2O_5 ergibt die gleiche lineare Kurve wie des direkt der Flasche entnommenen Gases. Durch die neuen Verss. wird die Realität des früher gefundenen Effektes bestätigt. (Ann. Physik [5] **1**. 814—20.) Eisenschitz.

Edm. van Aubel, *Über die Magnetostriktion im Wismuth.* A. Schulze (C. **1928**. II. 1984) stellte das Fehlen der Magnetostriktion beim Bi fest. Vf. hatte dies schon früher berichtet (Journal de Physique [3] **1** [1892]. 424). (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] **15**. 148—49.) Lorenz.

A. Leduc, *Die spezifischen Wärmen von Gasen und Dämpfen. Eine kritische Übersicht der Methoden und Resultate.* Von den vier Größen (c_p, c_v, $\gamma = c_p : c_v$, $\delta = c_p - c_v$) genügt es, zwei zu bestimmen. Die Methoden zur Best. werden eingehend diskutiert. Die besten Werte für die vier Größen werden für 18 Gase tabelliert. Exakte Formeln zur Best. von δ werden abgeleitet; bei der Berechnung von γ aus der Schallgeschwindigkeit ist häufig die erhebliche Abweichung vom idealen Gasgesetz vernachlässigt worden, ebenso der Einfluß des Röhrendurchmessers, bei der Methode von Lummer u. Pringsheim darf der Bolometerdraht nur ganz dünn sein. Bei der direkten Best. von c_p (Durchflußmethode) ist eine Korrektur für den Druckabfall anzubringen, die mit der Strömungsgeschwindigkeit stark anwächst. Callendar u. Barnes müssen nach ihrer Methode etwas zu große Werte finden. Zur Best. von c_v ist die von Dixon die beste, die aus der Schallgeschwindigkeit die wahre, nicht die mittlere spezif. Wärme abzuleiten gestattet. Die Explosionsmethode hat deutliche Schwächen. Der beste Wert für die *Schallgeschwindigkeit in Luft* bei 0° ist 331,5 ± 0,1 m/sec; $c_p : c_v = 1{,}403$, bei 100° 1,401, C_p bei $0° = 6{,}95_5$, $C_v = 4{,}95_8$.

Beste Werte für 15° und 1 Atmosphäre.

Gas	$C_p - C_v$	$C_p : C_v$	C_p	C_v
Ar	1,994	$1{,}66_8$	5,00	3,00
H_2	1,987	1,410	6,83	4,84
N_2	1,995	1,404	6,94	4,94
O_2	1,995	1,401	6,97	4,97
NO	1,996	1,400	6,99	4,99
CO	1,995	1,404	6,94	4,94
CH_4	2,004	1,31	8,47	6,47
CO_2	2,041	1,304	8,75	6,71
NO_2[1])	2,050	1,303	8,82	6,77
C_2H_4	2,057	1,255	10,07	8,03
HCl	2,057	1,41	7,07	5,02
C_2H_2	2,057	1,26	9,97	7,91
C_2H_6	2,086	1,22	11,6	9,5
H_2S	2,092	1,32	8,63	6,54
NH_3	2,108	1,31	8,91	6,80
Cl_2	2,135	$1{,}35_5$	8,15	$6{,}0_1$
$(CN)_2$[2])	2,170	$1{,}25_5$	$10{,}6_5$	$8{,}4_3$
SO_2	$2{,}18_3$	1,29	$9{,}7_1$	$7{,}5_3$

[1]) Im Original steht N_2O_4. — [2]) Im Original steht CN.

Die Werte für höhere Drucke sind kaum auf 0,5% genau. Bei CO_2 ist es sicher, daß C_v mit steigender D. steigt (Joly). (Chem. Reviews **6**. 1—16. März. Paris, Univ.) W. A. Roth.

Klaus Clusius, *Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen 10° abs. und ihrem Tripelpunkt.* Die Apparatur (Metall- u. Glasapp.) wird ausführlich beschrieben; sie ist die von Eucken u. Mitarbeitern benutzte mit vielen Verbesserungen. Am besten bewährte sich die Glasapparatur mit Innenheizung; zur Temp.-Messung dient ein Pb-Draht-Thermometer (vgl. Anhang). Glas absorbiert weniger Gas als Metall, leitet schlechter u. kann ohne Gefahr mit größerem Lumen benutzt werden, zur Erhöhung der Pumpleistung. Die Apparatur wird direkt in einen Nernstschen Wasserstoffverflüssiger eingebaut. Zahlreiche Abbildungen erklären die recht komplizierte Versuchsanordnung. Zum Einfüllen der zu untersuchenden Gase unter Druck dient eine enge, dünnwandige Capillare aus „Contracid", einer Heraeusschen Spezial-

legierung aus W, Ni, Cr, Mo u. Fe; sie ist bei 200 at u. bei tiefster Abkühlung hochvakuumdicht. — Sehr sorgfältig werden Leerversuche angestellt, da der Wasserwert des leeren App. bis 20% des Ganzen ausmacht. Die Messung der benutzten Gasmengen geschieht nach dem Vers. aus Druck u. Vol.

Sauerstoff wird aus $KMnO_4$ hergestellt u. mittels fl. Luft fraktioniert, *Kohlenoxyd* aus Ameisen- u. Schwefelsäure u. zweimal fraktioniert, *Methan* aus Aluminiumcarbid u. W. u. sehr sorgfältig fraktioniert (Dampfdruck bei 85,19° abs. 38,70 mm), *Stickstoff* aus NH_4NO_2 u. sorgfältig zweimal dest., *Chlorwasserstoff* aus NH_4Cl + konz. H_2SO_4; wie Giauque u. Wiebe (vgl. C. **1928**. I. 1508) beobachtet Vf. schwache Rosafärbung bei der ersten Kondensation, glaubt aber eher an Verunreinigung (Stickoxyde?) als an eine besondere Modifikation. — Der Fehler der Messungen wird bei den tiefsten Tempp. auf ca. 1,5%, bei 20° abs. auf 0,7%, im Gebiet der fl. Luft auf 0,2% geschätzt.

Stickstoff: *Umwandlungspunkt* 35,4° abs., *Umwandlungswärme* 170,95 cal/Mol., *F.* 63,08° absol., *Schmelzwärme* 51,4 cal/Mol. Anstieg der spezif. Wärme auf allen drei Zweigen linear, nach dem Umwandlungspunkt kleinere Werte, die zwischen denen von Eucken einerseits, Keesom u. Kamerlingh Onnes andererseits liegen. Kleinster Wert 10,42° abs. 1,362, größter bei 73,5° abs. (fl.) 13,69. — *Sauerstoff*: *Umwandlungspunkt* III ⟶ II 23,8° abs., II ⟶ I 43,5° abs., *Umwandlungswärmen* II ⟶ III 21,1 cal/Mol., I ⟶ II 174,4 cal/Mol. *F.* 54,1° abs., *Schmelzwärme* 106,75 cal/Mol. Die nur in einem kleinen Intervall beständige Modifikation I hat eine von der Temp. unabhängige Mol.-Wärme, wie auch bei CO beobachtet; bei O_2 erstarrt ein Teil aus der Schmelze glasig. Die Mol.-Wärme des fl. O_2 geht durch ein schwaches Minimum. Kleinster Wert 10,19° abs. 0,657; größter Wert 56,6° abs. 12,62 (fl. vor dem Minimum von etwa 12,46 bei ca. 60° abs.). — *Kohlenoxyd*: *Umwandlungspunkt* 61,5$_1$° abs., *Umwandlungswärme* 151,2 cal/Mol., *F.* 68,2$_2$° abs., *Schmelzwärme* 201,5 cal/Mol. Eucken gab 1915 fälschlich 224,1 cal an, es muß 198,2 cal heißen. Kleinster Wert bei 11,89° abs. 1,214, größter bei 81,3° abs. 14,75 (fl.). — *Methan*: ein neuer *Umwandlungspunkt* bei 20,4° abs., *Umwandlungswärme* 18,1 cal/Mol.; es liegt wahrscheinlich eine einfache Phasenveränderung vor. *F.* 90,6° abs., *Schmelzwärme* 224,1 cal/Mol. Die Mol.-Wärme des fl. CH_4 steigt linear mit der Temp. an. Kleinster Wert 0,954 bei 10,33° abs., größter 13,01 bei 105,3° abs. (fl.). — *Chlorwasserstoff*: *Umwandlungspunkt* 98,8° abs., *F.* 159° abs. Die Werte von Giauque u. Wiebe (vgl. C. **1928**. I. 1508) liegen durchweg zu tief, das liegt weder an der Verwendung einer Glasapparatur, noch kleinerer Substanzmengen, sondern wahrscheinlich an der Temp.-Best. Kleinster Wert 0,340 bei 10,76° abs., größter 14,46 bei 169,8° abs. (fl.).

Nur die kleinsten C_p-Werte lassen sich auf C_v umrechnen. Die Θ-Werte lassen sich für alle hier untersuchten Krystalle gut konstant ableiten, für N_2 u. O_2 bis etwa 1,4—1,7 cal, für HCl u. CO (ferner HBr, NH_3, NO) bis etwa 3 cal. Die Lindemannsche Schmelzpunktsformel $\Theta = K \sqrt{\frac{T_{F.}}{M \cdot V^{2/3}}}$ zeigt für die verschiedenen Substanzen keine Gesetzmäßigkeit zwischen Θ u. K. Das Θ bezieht sich auf eine andere Modifikation als der F. Die spezif. Wärmen der Fll. sind gegen kleine Verunreinigungen sehr empfindlich. Je tiefer der Umwandlungspunkt liegt, desto unsymmetrischer scheinen die Krystalle zu sein.

Das Bleithermometer hat bei tiefen Tempp. große Vorteile vor dem Pt-Thermometer, wenn das Pb-Thermometer gut gealtert ist; alsdann ist der Widerstand ausgezeichnet konstant. Die Eichkurven verschiedener Autoren werden verglichen u. kritisiert. Vf. gibt eine Zusammenstellung seiner Werte von W/W_0 von 9—95° abs., auf ganz reines Pb umgerechnet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **3**. 41—79. April. Breslau, Techn. Hochsch., Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth.

Osc. Knoblauch und **We. Koch**, *Die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes für Drücke von 30—120 at und von Sättigungstemperatur bis 450° C.* (Vgl. C. **1929**. I. 363.) Die Messungen sollen bis zu Drucken von 250 at ausgedehnt werden. Die c_p-Isobaren werden als Funktionen der Temp. graph. dargestellt. (Naturwiss. **17**. 269—70. 26/4. München, Techn. Hochsch., Inst. f. techn. Phys.) W. A. Roth.

Kenneth K. Kelley, *Die Wärmekapazitäten von Isopropylalkohol und Aceton von 16—298° absolut. Die entsprechenden Entropien und freien Energien.* (Vgl. Parks u. Kelley, C. **1925**. II. 1839 u. C. **1929**. I. 2284.) $D.^{25}_4$ von Iso-

propylalkohol 0,78095 (ca. 99,95%ig.), von Aceton 0,78650. *Isopropylalkohol* fest wird zwischen 19,49° abs. ($C_p = 1{,}936$) u. 170,46° abs. ($C_p = 20{,}24$), fl. zwischen 188,45° abs. ($C_p = 25{,}86$) u. 292,84° abs. ($C_p = 35{,}79$) gemessen. Die Kurven verlaufen glatt u. n. *Aceton* fest wird zwischen 17,77° abs. ($C_p = 1{,}899$) u. 163,34° abs. ($C_p = 20{,}10$), fl. zwischen 180,31° abs. ($C_p = 28{,}04$) u. 296,95° abs. ($C_p = 29{,}80$) untersucht. Bei etwa 120° abs. hat die Kurve einen kleinen Buckel: Anstieg bis 19,92. Näheres über die *Umwandlung* bei 126° abs. ist nicht festzustellen. Die spezif. Wärme des fl. Acetons nimmt (wie bei W.) oberhalb des F. erst schwach ab, um dann anzusteigen, was auf Assoziation hinweist. — *Schmelzwärmen*: Isopropylalkohol bei 184,67° abs.. 1,284 kcal/Mol., Aceton bei 176,62° 1,366 kcal/Mol. *Entropie* bei 25° C: 43,0 Einh. für Isopropylalkohol, 47,9 Einheiten für Aceton (beides $\pm$ 0,3). — Für die Verbrennungswärme werden als beste Werte angenommen: 477,1 kcal/Mol. für Isopropylalkohol, 430,5 für Aceton, Bildungswärmen 79,00 u. 57,30 kcal, freie Energien der Bldg. 48,10 u. 36,70 kcal. — Die Werte werden im Vergleich mit früher angegebenen diskutiert. Die Entropie der Rk.: Isopropylalkohol (fl.) = Aceton (fl.) + H_2 (Gas) ist bei 25° C 34,5, während Gleichgewichtsmessungen (Parks u. Kelley, vgl. C. **1928**. I. 131) 35,9 Einheiten ergeben hatten. (Journ. Amer. chem. Soc. **51**. 1145—50. April. Berkeley, Calif.) W. A. Roth.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Wolfgang Pauli und **Ernst Weiss**, *Zur allgemeinen Chemie der Kolloid-Kolloidreaktionen.* I. Mitt. *Versuche mit Farbstoffsolen und Eiweißkörpern.* Durch Elektrodialyse ließ sich Kongorot zu der blauen kolloiden *Kongosulfosäure* extrem reinigen. Das blaue Sol ist nur in Jenaer Glas unverändert haltbar; auch durch Zusatz von Leitungswasser schlägt die Farbe sofort in Rot um. Im blauen Sol kann p_H nicht mit Gasketten, sondern nur das neutralisierbare $H^{\cdot}$ durch konduktometr. Titration bestimmt werden. In 0,2%ig. Lsg. ist nur ein Teil der titrierbaren $H^{\cdot}$ leitfähigkeitsakt., mit zunehmender Verdünnung die Gesamtmenge. Sole mit geringem Überschuß an freier Lauge behielten auch nach längerem Stehen ihre blaue Farbe; es ist also anscheinend das blaue Salz der Kongosäure, wenigstens als ionogener Oberflächenkomplex der Solteilchen, existenzfähig, u. ein gewisser Laugenüberschuß notwendig, um die Umlagerung in das rote Salz herbeizuführen. Die meisten Säuren flocken Kongoblau blau aus; von schwachen Säuren wurden untersucht: Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure, Malonsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Sulfosalicylsäure, Oxalsäure. CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet, flockt nicht. Sämtliche genügend l. Elektrolyte flocken; die Schwellenwerte von *KCl*, *$BaCl_2$* u. *$AlCl_3$* entsprechen der Hardy-Schulzeschen Regel. Die Flocken sind im allgemeinen bei Elektrolyten, die nicht durch Hydrolyse bas. reagieren, blau; doch zeigen neutrale 1—1-wertige Elektrolyte mit stark polarisierbaren Anionen (SCN', NO_2', NO_3', ClO_3'), außerdem Br' u. J', ebenso mehrwertige Anionen [$Fe(CN)_6'''$ u. $Fe(CN)_6''''$] die Tendenz, violettrot zu fällen. Auch andere Ionenarten können rot flocken, wenn sie in hoher Konz. einer niedrigen Kongokonz. zugesetzt werden. Die Neigung zum Übergang in die rote Form bei der Elektrolytflockung wird durch Temp.-Erhöhung begünstigt; der Vorgang ist dann irreversibel. Die durch neutrale Elektrolyte bewirkte blaue Fällung läßt sich mit dest. W. peptisieren, die durch Säuren hervorgerufene nicht. Die Schwellenwerte von KCl, $BaCl_2$ u. $AlCl_3$ für undialysiertes *Kongorot* gleicher Konz. liegen ca. 10-mal höher als beim reinen Kongoblausol. Der Temp.-Koeffizient der Leitfähigkeit des Kongoblausols ist größer als der von KCl. Wahrscheinlich findet in der Hitze ein Zerfall der Molekülaggregate des Kongoblaus statt; zugleich verschiebt sich die Farbe gegen rot, wird aber beim Abkühlen wieder blau. Der beim Eindampfen der blauen Kongolsg. zur Trockne erhaltene Rückstand ist in k. dest. W. unl., in h. dest. W., A. u. Aceton wl. In Toluol, Bzl. u. Chlf. ist blaues u. rotes Kongo ganz unl.; Aceton u. A. bewirken in blauer Kongolsg. Umschlag nach Rot bzw. Violett. Die Erscheinung, daß von Kongoblau blau angefärbtes Filtrierpapier beim Trocknen rot wird, beruht auf der Unreinheit der Filter. — In entsprechender Weise gewonnenes blaues *Kongorubinsol* verhält sich ähnlich wie Kongoblausol; doch besteht in wss. Lsg. stets ein Gleichgewicht zwischen der niedriger dispersen blauen u. der höher dispersen roten Form, das sich mit steigender Verdünnung immer mehr zugunsten der letzteren verschiebt. Elektrolyte fällen blaues Kongorubinsol stets blau, der Nd. kann aber durch Verdünnen mit roter Farbe gel. werden. Die geringere Neigung zur Assoziation u. der stärker polydisperse Charakter des blauen Kongorubinsols, sowie die starke Verschiedenheit des mittleren Kolloid-

äquivalents bei blauem Kongorubin- u. Kongosol kann durch konstitutive Unterschiede erklärt werden.

Vff. untersuchen die Kolloidkolloidrkk. in folgenden Systemen: *Ovalbumin* bzw. *Serumalbumin* + Kongoblausol bzw. blauem Kongorubinsol, Serumalbumin + *Au-Sol*, *Glutin* bzw. *Pseudoglobulin* + Kongoblausol, *Zinnsäuresol* + Kongoblausol, blaues Kongorubinsol bzw. Au-Sol, *Caseinat*lsg., *Stärke*, SiO_2-*Sol*, Au-Sol bzw. Al_2O_3-*Sol* + Kongoblausol. Sämtliche Eiweißstoffe geben bei vollständiger sonstiger Elektrolytfreiheit u. CO_2-Ausschluß (Abb. eines App. zur Elektrodialyse in N_2-Atmosphäre im Original) mit Kongoblausol von einem gewissen Schwellenwert der Proteinkonz. an eine blaue Flockung, die auch nach Neutralisation der H'-Ionen des Kongoblausols in derselben Weise stattfindet; gleiche Resultate auch bei reinem Kongorubinblausol u. sehr reinem Bredig-Au-Sol. Von einer bloßen Schutzwrkg. reinster Eiweißstoffe auf reinste negative lyophobe Kolloide im üblichen Sinne kann daher keine Rede mehr sein. In reinsten Eiweißlsgg. besteht ein Gleichgewicht zwischen folgenden Formen: Neutrales Mol. (A^0); $NH_2 \cdot RCOO'$ (A'); $COOHRNH_3^+$ (A^+); Zwitterion ($'A^+$); die Teilchen der A^+-Form vermitteln anscheinend ausschließlich die Flockung der zugesetzten negativen lyophoben Solteilchen. Dementsprechend sinkt der Schwellenwert vom stark sauren Ovalbumin zu den anderen Proteinen. Ggw. von CO_2 bewirkt infolge Vermehrung der freien positiven Ladungen durch Überführung von A^0 u. A' in A^+ eine Erhöhung der Flockungsempfindlichkeit, insbesondere bei Ovalbumin; durch diesen Anstieg des Schwellenwertes, der mehr als 2 Größenordnungen betragen kann, werden die ursprünglichen Empfindlichkeitsunterschiede der Eiweißstoffe fast völlig verwischt. Die Empfindlichkeit der so zustandegekommenen Eiweißflockungsrk. ist so groß, daß sie als eine der feinsten bekannten Methoden des Proteinnachweises bezeichnet werden kann. Die Größe des Anstiegs der Empfindlichkeit bei Ggw. von CO_2 in Verb. mit anderen Erfahrungen von Pauli u. von Klobusitzy (unveröffentlichte Verss.) spricht für eine Bldg. mehrwertiger positiver Eiweißionen durch CO_2-Sättigung. Beim Erwärmen unterschwelliger Ovalbuminlsg., die an sich deutliche Hitzekoagulation zeigt, mit Kongoblau bleibt die Hitzegerinnung aus; es entstehen rote Lsgg., die ihre Farbe beim Erkalten nicht ändern u. vollkommen stabil sind; wahrscheinlich Bldg. einer salzartigen Verb. In einer Konz., in der es keine frei erkennbare Hitzekoagulation mehr zeigt, gibt Ovalbumin beim Erhitzen mit Kongoblau eine beim Abkühlen irreversible Farbänderung nach Rot oder Violett, durch die sich noch $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mg/ccm Eiweiß sicher nachweisen lassen. Die A.-Koagulation von Ovalbumin wird durch Kongoblau in keiner Konz. verhindert. Mit blauem Kongorubinsol geben Ovalbumin u. Perumalbumin blaue Flocken in einer rötlich gefärbten Fl., die beim Ersetzen durch W. farblos bleibt; das Protein hat also den blauen Farbstoff fixiert, so daß das in wss. Lsg. sonst eintretende Gleichgewicht zwischen der blauen u. der roten Form sich nicht mehr einstellen kann. — Glutin flockt Kongoblausol nur innerhalb eines gewissen Konz.-Bereiches; oberhalb u. unterhalb desselben entstehen klare blaue Lsgg., die bei höherem Glutingeh. erstarren. Durch die beim Erhitzen nichtgeflockter Glutin-Kongoblaugemische eintretende, beim Abkühlen irreversible Farbänderung nach Rot oder Violett lassen sich noch $2 \cdot 10^{-3}$ mg/ccm Glutin nachweisen. Die durch Hitze stabilisierte Glutinlsg. zeigt bei HCl-Zusatz Farbumschlag nach Blau, aber keine Fällung. Auch das blaue Kongosol wird durch Glutin gegen Flockung durch Säure geschützt, aber nicht gegen Flockung durch $(NH_4)_2SO_4$, KCNS, KCl. Mit undialysiertem Kongorot flocken Serumalbumin u. Glutin nicht; bei Einleiten von CO_2 rotbraune bzw. violette Flocken. — Stärkelsgg. u. SiO_2-Sol geben mit Kongoblausol stets klare, blaue Lsgg., die auch beim Einleiten von CO_2 nicht flocken. Eine Lsg. von neutralem Alkalicaseinat, dem die A^+-Form der wasserlöslichen Proteine fehlt, flockt wie SnO_2-Sol Kongoblausol erst bei Einleiten von CO_2. — Keine Rk. zwischen Bredig-Au-Sol u. Kongoblausol, auch nicht beim Erhitzen oder beim Einleiten von CO_2. — Bei der „Purpur"-Bldg. in Gemischen von SnO_2-Sol u. Kongoblausol bzw. blauem Kongorubinsol handelt es sich nicht um die Vereinigung von gleichgeladenen Teilchen verschiedener negativer Kolloide, da die Purpurbldg. erst als gemeinsame Ausfällung beider Kolloide durch Säuren auftritt, u. zwar genau beim Schwellenwert für die Flockung der viel empfindlicheren reinen SnO_2. Bindung der Kongofarbsolteilchen im SnO_2-Nd. anscheinend weniger fest als in den Eiweißflockungen, da bei dem in den blauen Flocken mit SnO_2 fixierten Kongorubin das Gleichgewicht mit der roten feindispersen Form in der überstehenden Fl. erhalten bleibt. Im allgemeinen weitgehende Analogie zwischen den Eiweißkongosolndd. u. den typ. Purpuren. —

Al_2O_3-Sol gibt mit Kongoblau blaue Flocken, die sich bei höherer Al_2O_3-Konz., wahrscheinlich infolge Bldg. von Al-Kongoat, zu einer klaren roten Lsg. auflösen; HCl flockt diese Lsg. sofort blau, mit CO_2 weder Flockung, noch Farbenumschlag. Bei geringerer Al_2O_3-Konz. ist die über dem blauen Nd. stehende Fl. farblos, bei sehr kleiner Konz. blau. Die nichtflockenden Al_2O_3-Kongoblaulsgg. werden durch Einleiten von CO_2 geflockt. — Schon spurenweise bakterielle Zers. reinster Eiweißlsgg. zeigt sich durch oberflächliche Rötung im Kongoblaugemisch an, die bereits bei mehrtägigem Stehen an der Luft auftreten kann. — Die Verss. der Vff. liefern kein Anzeichen für das Vorliegen von Rkk. „trotz gleichsinniger Ladung der reagierenden Teilchen, u. trotz fehlender chem. Verwandtschaft zwischen den Teilchen" (Zsigmondy, Kolloidchemie **1925**. S. 226 ff.), die beobachteten Flockungsrkk. lassen sich auf elektrochem., also in letzter Linie konstitutiv bedingte Beziehungen zurückführen. (Biochem. Ztschr. **203**. 103—41. 9/12. 1928. Wien, Univ.) Krüger.

Hugh Nicol, *Strömungsopalescenz*. Vf. nimmt an, daß die Bedingungen für das Zustandekommen von Strömungsopalescenz folgende sind: Beim Bewegen stellt sich eine lokale Orientierung der Fl. in parallele Schichten ein. Wenn in diesen Schichten undurchsichtige, gut reflektierende, kolloide Teilchen von scheibchen-, stäbchen- oder nadelförmiger Struktur vorhanden sind, dann wird meist Strömungsopalescenz eintreten. (Nature **123**. 491—92. 30/3. London, Patholog. Lab., Hospital f. Epilepsy and Paralysis.) Lorenz.

J. J. van Laar, *Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung γ und der Verdampfungswärme λ von Dichte und Temperatur bis an die kritische Temperatur*. Für die Oberflächenspannung kann keine brauchbare rein theoret. Formel hergeleitet werden, aber für ein sehr weites Gebiet gilt $\gamma = a\,(1/v_1 - 1/v_2)^2 \cdot u$, wo u der mittleren Entfernung der Moll. im fl. Zustand proportional ist u. a die spezif. molekulare Anziehung ist. Auf dieser Formel wird weitergebaut. Schließlich resultiert die Formel $\gamma = 0{,}4362 \cdot f\,\alpha\,d_1\,(d_1 - d_2)^3 \cdot p_k \sqrt[3]{\frac{v_k}{N}}$. α ist etwa $^1/_4$, f fast 1, d_1 u. d_2 sind die reduzierten D.D. Also ist die Oberflächenspannung bei einer bestimmten, gleichen reduzierten Temp., z. B. beim Kp., proportional dem krit. Druck u. der dritten Wurzel des krit. Vol. (schon Dutoit bekannt). Die Formel wird für Bzl. u. Ä. geprüft. Sie gilt bis fast 0,9 der krit. Temp. gut; α ist für Bzl. 0,2537, für Ä. 0,2502. In großer Entfernung von der krit. Temp. ist, wie abgeleitet wird, $\gamma_1 = \gamma_0\,(1 - \alpha \cdot t)$, wo sich γ_0 auf den F. bezieht u. α vielfach = 0,003 ist, bei geschmolzenen Metallen u. Metallsalzen etwa 0,0003. Beim Kp. wird $\gamma_{Kp.} = 1/10{,}9 \cdot p_{krit.} \cdot \sqrt[3]{v_{krit.}}$ (at·cm), das ist fast exakt die 1909 empir. von Dutoit u. Friderich aufgestellte Regel.

Die innere molekulare Verdampfungswärme λ ist, wie Vf. ableitet, bis fast 0,9 $T_{krit.}$ proportional $\sqrt[3]{\gamma}$. Empir. hatte W. Herz (C. **1928**. I. 2229) diese Proportionalität für die gesamte Verdampfungswärme L gefunden. λ u. L werden für Bzl. tabelliert. Die theoret. abgeleitete Formel $\lambda = f\,a_{krit.}/v_{krit.}\,d_1^{1/3}\,(d_1 - d_2)$ wird mit diesen Werten geprüft, f ist wieder fast 1, so daß a sehr genau proportional $\sqrt[3]{d_1}$ ist u. die komplizierte Formel von van der Waals für die Veränderlichkeit von a vereinfacht ist. Weder a noch b sind konstant, was oft übersehen wird. Die Formeln stimmen auch für Ä.

Ist r der Radius einer Capillaren, h die Steighöhe, so hat man oft $r\,h = A^2$ die „spezif. Kohäsion" genannt, was irreführend ist. $M \cdot A^2$ hat keinen Zusammenhang mit dem van der Waalsschen a, wie man vielfach angenommen hat. $M \cdot A^2 : T_{Kp.}$ kann nicht konstant sein, noch weniger $M \cdot A^2 : T_{F.}$. (Kistiakowski u. Walden!). Aus Abweichungen von der Konstanz darf man nicht auf Assoziation schließen (W. Herz, C. **1928**. II. 2321). — Die „molekulare" Oberflächenenergie $\gamma\,v_1^{2/3}$ hat die Dimension von RT oder λ; $\gamma\,v_1^{2/3}$ muß bis nahe an die krit. Temp. linear verlaufen. Ramsay-Shields Formel ist korrekter als die von Eötvös. Vf. leitet ab: $\gamma\,v_1^{2/3} = 2{,}11 \cdot T_{krit.}\,(1 - m)$. 2,11 gilt nur für „gewöhnliche" Stoffe, nicht für geschmolzene Salze u. Metall, noch für Stoffe wie He, H_2, Ne, Ar. Die „Konstanz" vieler „Konstanten" (Herz) gilt nur für gewisse Familien von Substanzen; der Wert der Konstanten darf nicht auf andere Kategorien von Substanzen ausgedehnt werden. (Ztsch. anorgan. allg. Chem. **180**. 193—214. 22/4. Tavel sur Clarens.) W. A. Roth.

L. de Brouckère, *Über die Adsorption von Elektrolyten an krystallinen Oberflächen*. II. (I. vgl. C. **1928**. I. 661.) Vf. dehnt seine Unterss. (vgl. auch C. **1929**. I.

1427) auf die Adsorption von $CdCl_2$, $HgCl_2$, $PbCl_2$ u. $LaCl_3$ aus. Das neue $BaSO_4$ hatte ein 1,41-mal schwächeres Adsorptionsvermögen als das früher verwendete. Die Daten sind zum Vergleich der Messungen entsprechend umgerechnet. Die adsorbierte Menge wurde wieder direkt u. indirekt bestimmt. Auch wurde wieder die Gesamtmenge des Elektrolyten (konduktometr.) u. Anion u. Kation einzeln (colorimetr., nephelometr. oder potentiometr.) bestimmt. — Es zeigte sich: 1. In allen untersuchten Fällen ist die Adsorption vollkommen reversibel u. führt zu definierten dynam. Gleichgewichten. — 2. Die Adsorption des W. u. die Capillarkräfte beeinflussen kaum das Gleichgewicht. — 3. Anion u. Kation wurden in äquivalenten Mengen adsorbiert. Vergleich aller bisher vom Vf. angestellten Messungen zeigt, daß die Wertigkeit des Kations keinen Einfluß hat; denn bei Sättigung ordnen sich die Isothermen nicht nach wachsender Wertigkeit, sondern nach abnehmendem Atomgewicht an. Es gibt also in dieser Hinsicht keinerlei Analogie zwischen der Koagulation kolloider Lsgg. durch Elektrolyte (Regel von Schulze-Hardy) u. ihrer Adsorption an krystallinen Oberflächen — Aus den Sättigungskonzz. der polyvalenten Kationen lassen sich die Durchmesser der Wirkungssphären der adsorbierten Partikel unter der Annahme einer monomolekularen Schicht dichtester hexagonaler Packung berechnen. Man erhält so Werte zwischen $8{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm ($NiCl_2$) u. $1{,}43 \cdot 10^{-7}$ cm ($HgCl_2$) wachsend mit dem Atomgewicht des Kations. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] **15**. 170—82. Brüssel, Univ.) Lorenz.

Ladislaus von Putnoky und **Géza von Szelényi**, *Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Gasgemischen, die außer Luft Alkohol und Äther enthalten, durch verschiedene Silicagele.* I. Mitt. Vff. entwickeln eine neue dynam. Methode zur Messung der gemeinsamen Adsorption von *A.* u. *Ä.* aus Gasgemischen (Luft) mittels verschiedener SiO_2-Gele. Gehaltsbest. der Gase erfolgt mit 3-kammerigem Interferometer. Unters. von 5 handelsüblichen SiO_2-Gelen sowie einem, durch Hydrolyse von $SiCl_4$ erzeugten. Die quantitativen Verhältnisse der Adsorption hängen sowohl von der Absolutmenge der carburierten Dämpfe, als auch vom Mengenverhältnis ihrer Komponenten ab. Das Verhältnis A./Ä. in der Gasphase ist verschieden von dem am Adsorbens sich einstellenden; in der Regel ist letzteres größer als ersteres; dies wird an reichem Versuchsmaterial tabellar. nachgewiesen. Besonders werden die A./Ä.-Verhältnisse der Gasphase bestimmt, bei denen A./Ä. am Adsorbens = 1 ist; sie sind bei allen untersuchten Gelen annähernd gleich, auch für verschiedenen prozentualen Geh. der mit den Dämpfen beladenen Luft. Die Adsorptionsgeschwindigkeit nimmt zeitlich stark ab, indessen bleibt während des ganzen Vorgangs A./Ä. am Adsorbens nahezu konstant. (Ztschr. Elektrochem. **34**. 805—13. Dez. 1928. Budapest, Anorgan.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.) Frankenburger.

B. Anorganische Chemie.

C. Frick, *Die Verwandtschaft des Schwefels zu den Metallen.* Um das Verh. des S zu einigen Metallen zu prüfen, wurde durch mehrere Verss. reines Kupfersulfür mit wechselnden Mengen Zn, Sn u. Pb zusammengeschmolzen u. das erhaltene Prod. untersucht. Es stellte sich dabei heraus, daß mit steigender Temp. die Affinität des S zu den Metallen sich ändert, u. zwar so, daß bei höheren Tempp. die Affinität des S zum Zn, Sn u. Pb größer sein kann als zum Cu. Man müßte also bei der Aufstellung der Verwandtschaftsreihe der Metalle zum S stets die Temp. angeben, für die die Aufstellung Gültigkeit hat. In einer Tabelle sind zur Veranschaulichung der Abweichungen die von verschiedenen Forschern aufgestellten Verwandtschaftsreihen nebeneinandergestellt. (Chem.-Ztg. **53**. 317—18. 20/4. Clausthal.) Jung.

G. Jantsch und **K. Abresch**, *Zur Kenntnis der Sulfitosalze.* Vff. haben Trisulfitokobaltisalze nach der Methode von F. L. Hahn (C. **1926**. I. 1782) durch Umsetzen der Hexanitritokobaltsalze mit den betreffenden Sulfiten dargestellt. Umsetzung von Oxalato- bzw. Cyanosalzen mit Sulfiten führte nicht zu reinen Prodd. Durch Ultrafiltration während des Überführungsvers. mit trisulfitokobaltisaurem Lithium ließ sich nachweisen, daß in der echten Lsg. der Komplex $[Co(SO_3)_3]$ zur Anode wandert. Die Darst. von Sulfitosalzen von dreiwertigem Fe, Cr, Al u. Bi gelang nicht.

Experimentelles. $Na_3[Co(SO_3)_3] + 4\,H_2O$. Ziegelrote Krystalle, unl. in W., ll. in wss. NH_3 oder Ammoniumsalzlsgg., wird durch längeres Kochen mit W. unter Bldg. von Co-Hydroxyd zers. — Die Umsetzung von Tetramethylammonium-, Phenyltrimethylammonium- u. Guanidinhexanitritokobaltiat mit den entsprechenden Sulfiten führte nur zur Ausfällung von Kobaltosulfit. — $Li_3[Co(SO_3)_3] + 4\,H_2O$. Rot-

brauner Nd., in trocknem Zustand an der Luft beständig; die wss. rotbraune Lsg. ist bei Luftabschluß mehrere Tage haltbar, zers. sich dann aber unter Bldg. von $Co(OH)_3$. Die ammoniakal. Lsg. färbt sich beim Erwärmen hellgelb unter Bldg. NH_3-haltiger Komplexe. Mit NaOH wird $Co(OH)_3$ ausgefällt. Säuren zers. das Li-Salz. Durch Umsetzung mit Alkali- bzw. Erdalkalisalzen entstanden unl. braunrote Fällungen. — $K_3[Co(SO_3)_3] + 6\,H_2O$. Feinkörniges Pulver. In trocknem Zustand beständig, in W. u. anderen Lösungsmm. unl. — Außer dem Überführungsversuch wurden auch noch Messungen der elektrolyt. Leitfähigkeit des Li-Salzes in wss. Lsg. ausgeführt, welche zeigen, daß die Löslichkeit des Li-Salzes in W. sehr gering ist, auch die klare Lsg. ist nur zum Teil eine echte Lsg., zum Teil kolloidaler Natur. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **179**. 345—56. 23/3. Bonn u. Graz.) E. Josephy.

F. Raschig und **W. Prahl**, *Beitrag zur Chemie der Stickstoffoxyde.* (Vgl. Raschig, Ztschr. angew. Chem. **20** [1907]. 694.) Vff. weisen nach, daß die beiden Erscheinungen, aus denen früher auf die Existenz höherer Oxyde des N geschlossen worden war, nämlich 1. der hohe $SnCl_2$-Verbrauch *nitroser Gase*, 2. eine der Ggw. von Ozon zugeschriebene Bldg. gleicher Mengen J u. Alkali bei Einw. der nach Absorption der Stickoxyde in H_2SO_4 übrigbleibenden Gase auf KJ-Lsg. von anderen Ursachen herrühren. Die Oxydation der $SnCl_2$-Lsg. erfolgt nicht entsprechend der aufgenommenen Stickoxydmenge, sondern ist ein katalyt. Vorgang; die früher angenommenen Grenzen des $SnCl_2$-Verbrauchs, die etwa auf NO_3 paßten, lassen sich noch überschreiten. Bei der Rk. zwischen $Ti_2(SO_4)_3$ (Beschreibung der elektrolyt. Darst.) u. nitrosen Gasen fehlen die bei $SnCl_2$ beobachteten Erscheinungen; der O-Geh. der Gase erweist sich je nach der Rk.-Zeit als zwischen N_2O_3 u. NO_2 liegend, ebenso wie bei Absorption in H_2SO_4 oder NaOH. Die Fähigkeit zur O-Aufnahme bei Ggw. nitroser Gase scheint also dem $SnCl_2$ eigentümlich zu sein. — Messung des Gleichgewichtes $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$ auf rein chem. Wege ergibt bis 320° gute Übereinstimmung mit den theoret. Werten der Gleichgewichtskonstanten. — Die Absorption von NO_2 in wss. *KJ*-Lsg. verläuft fast quantitativ nach der Gleichung: 1. $NO_2 + KJ = KNO_2 + J$. Durch diese u. die weitere Rk.: $KNO_2 + KJ + 2\,HCl = 2\,KCl + NO + H_2O + J$ wird insgeamt ebensoviel Säure verbraucht als J entsteht. (Durch diese Rkk. war früher die Bldg. von Ozon vorgetäuscht worden.) Die Rk.-Geschwindigkeit des NO_2 mit KJ ist erheblich größer als diejenige mit W., die Rk. mit W. unter Bldg. von HNO_3 u. HNO_2 bleibt aber bei Verwendung 10%ig. KJ-Lsgg. nicht ganz aus. Die Umsetzung eines äquimolaren Gemischs von *NO* u. NO_2 mit konz. alkal. KJ-Lsg. erfolgt nicht nach der Gleichung: $N_2O_3 + 2\,NaOH = 2\,NaNO_2 + H_2O$, sondern quantitativ nach der Gleichung: $NO_2 + NO + KJ = KNO_2 + J + NO$, es reagiert also nicht als N_2O_3, sondern als $NO_2 + NO$. Die Methode von Raschig (Ztschr. angew. Chem. **22** [1909]. 1182) zur Best. von nitrosen Gasen neben SO_2 ist nur richtig, wenn die nitrosen Gase primär mit dem W. der Rk.-Lsg. reagieren; trotz der geringen KJ-Konz. setzt sich jedoch ein kleiner Teil des NO_2 nach 1. um, was durch die Ggw. des Na-Acetats nicht verhindert wird. Die von Hansen (Chem.-Ztg. **1928**. 830) zur Erklärung der gleichen Beobachtung angegebenen Gleichungen sind unzutreffend. (Ztschr. angew. Chem. **42**. 253—57. 9/3. Ludwigshafen a. Rh.) Krüger.

Willy Lange, *Über das Gleichgewicht Phosphorsäure-Fluorwasserstoff-Monofluorphosphorsäure-Wasser.* Zwischen *Orthophosphorsäure* u. *Fluorwasserstoff* einerseits u. *Monofluorphosphorsäure* u. *Wasser* andererseits bildet sich innerhalb gewisser Grenzen der Wasserkonz. ein Gleichgewicht nach: $H_3PO_4 + HF \rightleftharpoons H_2PO_3F + H_2O$. Durch diese Gleichung wird jedoch der ausschlaggebende Einfluß des W. nicht erklärt. Die Gleichgewichtskonstante wird durch Erhöhung der W.-Konz. verringert. Ähnliche Verhältnisse bestehen bei den Gleichgewichten zwischen *Schwefelsäure* u. *Fluorwasserstoff* einerseits u. *Fluorsulfonsäure* u. *Wasser* andererseits (vgl. W. Traube u. E. Reubke, C. **1921**. III. 452). Vf. entwickelt eine Vorstellung, um den Einfluß des W. zu erklären. — Das Gleichgewicht wurde durch Neutralisation mit verd. Lauge bestimmt. Die noch vorhandene Orthophosphorsäure wurde aus dem Gemisch mit verd. $AgNO_3$-Lsg. ausgefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1084—88. 3/4. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) Meinhard-Wolff.

Friedrich Vogel, *Über Unterphosphorsäure.* Die Beobachtung von Speter (C. **1928**. I. 480), daß die Oxydation von rotem *P* mit Chlorkalk nur eine Form im P-Gemisch angreift, konnte nicht bestätigt werden. Auch gelber P gibt bei Behandlung mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. nachweisbare, wenn auch geringere Mengen *Unterphosphorsäure*. Roter P liefert dagegen mit alkal. Oxydationsmitteln so reichliche Mengen Subphosphat, daß

sich diese Methode zur bequemen u. schnellen Darst. von Subphosphaten eignet. Die Herst. von Subphosphaten durch Oxydation von rotem P mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. (Oxydation nur in stark alkal. Lsgg., Na_2CO_3-alkal. Lsgg. sind weniger geeignet, $NaHCO_3$-alkal. oxydieren auch bei längerem Kochen nicht wesentlich) u. alkal. H_2O_2-Lsg. wird beschrieben. Auch ohne Zusatz von Alkali oxydiert wss. H_2O_2 roten P zu H_3PO_4 u. Unterphosphorsäure. — Bei der Oxydation von *As* mit alkal. $KMnO_4$-Lsgg. entsteht nur H_3AsO_4. (Ztschr. angew. Chem. **42**. 263. 9/3. Berlin, Univ.) Krüger.

Henry Vincent Aird Briscoe, John Buttery Peel und **Percy Lucock Robinson**, *Kohlenstoffsulfidoselenid.* (Vgl. Briscoe u. Peel, C. **1928**. II. 1089.) Beim Leiten von CS_2 über auf 650° erhitztes Ferroselenid geht ein Teil des CS_2 in *CSSe* über. Tief gelbe Fl.; Kp.$_{749,2}$ 83,90—83,95°; ölig, mäßig viscos u. benetzt Glas nur teilweise; $D.^{20}_4$ 1,9874; mittlerer kub. Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 u. 40° $3\alpha = 0{,}000\,996$. D.D. nach Dumas bei 100, 150 u. 200° 129,2, 129,3 bzw. 126,1; Mol.-Gew. kryoskop. in Bzl. 128,7, in Bromoform 135,7. Oberflächenspannung nach der Blasendruckmethode 40,44 Dyn pro cm bei 20°; daraus mol. Parachor von CSSe 156,4. Der daraus abgeleitete Wert für das Parachor des Se (58,7) zeigt, daß CSSe die Konst. Se=C=S besitzt. Die Dämpfe von CSSe reizen zu Tränen u. reizen die Nasenschleimhaut heftig, mit Luft stark verd. widerlicher Geruch. Beim Aufbewahren im Dunkeln unverändert. Mit W. nicht mischbar; in A., Bzl., Bromoform, Aceton u. anderen organ. Fll., ll. ohne Zers. S ist in CSSe wl., Se unl. Nicht entzündlich; beim Erwärmen brennt der Dampf mit der intensiven, für Se-Verbb. typ. blauen Flamme. Bei gewöhnlicher Temp. keine Rk. mit H_2S oder H_2Se, durch Zn u. HCl leicht zu H_2S u. H_2Se reduziert. In Berührung mit gesätt. wss. NH_3 liefert CSSe in einigen Stdn. bei 15° oder wenigen Min. bei 80° einen gelben, in allen Lösungsmm. unl. festen Körper (S 5,5—10,7%, Se 52—70%), der sich beim Erhitzen zers. u. mit Kochen mit NaOH sich unter NH_3-Entw. vollständig löst; in sd. wss. NH_3 langsam, aber vollständig l. zu einer blutroten Lsg. Beim Eingießen der blutroten Lsg. in HCl fällt unter H_2S-Entw. ein orangeroter, gelatinöser Nd. (Se 61—91%, S-frei) aus; beim Erhitzen leicht zers., unl. Bei Verss. zur Herst. von den Thiocarbonaten analogen Verbb. durch Umsetzung von CSSe mit wss. Na_2S, NH_4-Polysulfiden oder NaOH wurden nur blutrote Lsgg. erhalten, aus denen sich kein krystallines Prod. gewinnen ließ; beim Ansäuern der Lsgg. gelatinöse Ndd. Bei der Einw. von NH_3-Gas auf eine Lsg. von CSSe in absol. A. entsteht unter erheblichem Temp.-Anstieg eine blutrote Lsg., aus der sich später plötzlich ein amorpher roter Körper abscheidet; nach Waschen mit A. u. Ä. frei von S u. N, beim Erhitzen zers., in allen Lösungsmm. unl., durch wss. NaOH nicht angegriffen (Se 86,9—90,0% bei verschiedenen Präparaten; C = 5,6%, H = 1,8% bei einem Präparat). In absol. A. liefert CSSe mit Phenylhydrazin unter Wärmeentw. nach ca. 1 Stde. gelbgrüne, tafelförmige Krystalle, wahrscheinlich $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2)_2CSSe$, F. 98° bei schnellem Erhitzen; instabil; beim Aufbewahren erst braun, dann schwarz. Bei Behandlung von CSSe in A. mit Anilin scheiden sich unter dauernder Entw. von H_2S u. H_2Se feine weiße Krystallplatten, mit etwas grauem Se vermischt, ab. Der k. Acetonextrakt des Nd. gibt beim Eindampfen unter vermindertem Druck feine weiße Platten, F. 164°, Zus. $(C_6H_5NH)_4CSSe$, viel beständiger als das Phenylhydrazinderiv. — Verss. zur Herst. von CSe_2 mittels Lichtbögen zwischen C-Stäben in H_2Se- u. Se-Dampf oder zwischen einer gepreßten Mischung von C u. Se waren erfolglos. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 56—60. Jan. Newcastle-on-Tyne, Univ. of Durham.) Krüger.

E. Cornec und **H. Krombach**, *Untersuchung über die Gleichgewichte zwischen Wasser und den Nitraten und Chloriden des Natriums und Kaliums.* Von diesem System werden hier nur die Umgrenzungslinien des $NaNO_3$-Feldes untersucht. Die Resultate umfassen also Lsgg., welche außer an diesem Salze auch an KNO_3 oder NaCl oder diesen beiden Salzen gesätt. sind, u. zwar bei 100, 87,5, 75, 62,5, 50, 25 u. 0°. Die Proben wurden nach 8-std. Rührzeit entnommen. Die Abweichungen gegenüber älteren Arbeiten sind z. T. beträchtlich. Die 4 Sättigungsfelder KNO_3, $NaNO_3$, KCl, NaCl treten zu den 2 Dreisalzpunkten KNO_3, $NaNO_3$, NaCl (kongruent) u. KNO_3, KCl, NaCl (für höhere Tempp. inkongruent, für tiefere kongruent werdend) zusammen. Hierzu tritt ab 0,2° das Feld $NaCl \cdot 2\,H_2O$ u. das Gebiet der Mischkrystalle KNO_3, $NaNO_3$, wie im System KNO_3, $NaNO_3$, H_2O (C. **1929**. I. 1430) ab 105°, das sich bei höheren Tempp. besonders auf Kosten des KNO_3-Feldes erweitert. Die Resultate, in g auf 100 g W. berechnet, sind an einem räumlichen, perspektiv. gezeichneten polythermen Diagramm u. in einfacherer Weise graph. dargestellt. Aus diesen Abbildungen werden die bei der Krystallisation heißer Lsgg. erhaltenen Salze u. Mutter-

laugen der Menge u. Zus. nach abgeleitet. Die Dreisalzpunkte zeigen für NaCl ein Minimum der Löslichkeit bei 75°. Das bis zu dieser Temp. abgeschiedene NaCl wird, wenn es nicht entfernt wird, während der weiteren Abkühlung unter Ausscheidung von Nitrat beim Rühren vollständig wieder aufgelöst u. von diesem Punkte an liegen keine an NaCl gesätt. Lsgg. mehr vor, weil die Löslichkeit des NaCl bei niederer Temp. wieder erheblich ansteigt. Bei an KNO_3 nicht gesätt. Lsgg. setzt die Abscheidung dieses Salzes neben $NaNO_3$ natürlich erst ein, wenn der KNO_3-Geh. der bei weiterer Abkühlung erhaltenen Lsg. einer bei dieser Temp. an KNO_3 gesätt. Lsg. entspricht u. die weiteren Veränderungen der Lsg. folgen erst von da ab einer für den entsprechenden Sättigungsgrad an NaCl interpolierten Zweisalzlinie $NaNO_3$, KNO_3. (Caliche **10**. 153—61. 1928.) Friedrich.

E. Cornec und **H. Krombach**, *Gleichgewichte zwischen Wasser und den Nitraten, Chloriden und Sulfaten des Natriums und Kaliums bei 75° C.* Nachdem in früheren Arbeiten der Straßburger Univ. der größte Teil der einfacheren Systeme des quinären Systems, K_2, Na_2, Cl_2, $(NO_3)_2$, SO_4, neu untersucht ist (vgl. vorst. Ref.), beginnt mit dieser Arbeit die Unters. der alle Komponenten enthaltenden Gleichgewichtslsgg. Das auf Mole $K_2 + Na_2 = Cl_2 + (NO_3)_2 + SO_4 = 100$ berechnete Zahlenmaterial ist unter Mitbenutzung der früheren Resultate derart dargestellt, daß ein gleichseitiges Dreieck, dessen Ecken 100 Moll. Na_2Cl_2, $Na_2(NO_3)_2$ u. Na_2SO_4 entsprechen, ein ebensolches, dessen Ecken den entsprechenden Kaliumsalzen zugehören u. vier Quadrate, welche die entsprechenden Salzpaare darstellen, zu einem dreiseitigen Prisma zusammentreten. Die Existenzgebiete der 7 auftretenden Bodenkörper KNO_3, $NaNO_3$, KCl, NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4 u. Glaserit erscheinen dann als polyedr. Inhaltsbestandteile dieses Prismas u. sind aus diesem herausgel. gesondert perspektiv. dargestellt. Der das System entscheidend beeinflussende Darapskit ist erst von 74° ab beständig. Von den im Umrandungsgebiet liegenden Zwei- u. Dreisalzpunkten sind $NaNO_3$, KNO_3, NaCl, — Na_2SO_4, Glaserit, — $NaNO_3$, Na_2SO_4, KNO_3, — NaCl, KCl, Glaserit kongruent, KNO_3, KCl, NaCl, — K_2SO_4, Glaserit, — Na_2SO_4, KNO_3, Glaserit, — KNO_3, K_2SO_4, Glaserit, — NaCl, Na_2SO_4, Glaserit, — KCl, K_2SO_4, Glaserit nicht kongruent. Von den im Innern des Prismas liegenden 4 Viersalzpunkten sind NaCl, KNO_3, Na_2SO_4, Glaserit, — NaCl, KCl, KNO_3, Glaserit, — KCl, KNO_3, Na_2SO_4, Glaserit nicht kongruent, $NaNO_3$, KNO_3, NaCl, Na_2SO_4 kongruent. Allen diesen 4 Viersalzpunkten ist KNO_3 als Bodenkörper gemeinsam, d. h. daß KNO_3 gemeinsam mit allen übrigen Bodenkörpern auftreten kann. Beschränkt man sich auf die an NaCl gesätt. Lsgg., so kann die Darst. wie bei den van't Hoffschen Zahlen der ozean. Salzablagerungen erfolgen, wobei unter Fortfall von NaCl u. K_2SO_4 5 Bodenkörper dargestellt werden. Auch kann Sättigung an KNO_3 u. solche an $NaNO_3$ zur Grundlage einer 4 Bodenkörper umfassenden Darst. gewählt werden. Das Zahlenmaterial umfaßt 30 invariante Punkte. Experimentell wurde so vorgegangen, daß durch allmähliche Zugabe eines dritten Bodenkörpers zu einer einem Zweisalzpunkt entsprechenden Lsg. in Ggw. der Bodenkörper deren Zus. gemäß einer Verschiebung auf der von diesem Punkte ausgehenden Zweisalzlinie bis zur konstanten Zus. des Dreisalzpunktes verändert wurde. Als Kontrolle diente die Feststellung des spezif. Gewichts. Analog wird von einem Dreisalzpunkt ein Viersalzpunkt erreicht. Andererseits wurde auch so vorgegangen, daß ein Salzgemisch mit wenig W. behandelt wurde, u. so kann durch schrittweise Zugabe von W. der umgekehrte Weg. vom Viersalzpunkt entlang der Dreisalzlinie zum Dreisalzpunkt über die Zweisalzlinie zum Zweisalzpunkt gegangen werden, wobei zu beachten ist, daß ein verschiedenes Verhältnis der Ausgangssalze zu anderen Resultaten führen kann. Die Sicherung der invarianten Punkte wurde durch Zugabe der entsprechenden Bodenkörper bei unveränderter Einstellung der Lsgg. erreicht. In dem Randsystem K_2, Na_2, $(NO_3)_2$, SO_4 wurde ein gegenüber Abdul Hamid (C. **1927**. I. 338) bei 90° abweichender Befund festgestellt. Statt des Dreisalzpunktes KNO_3, $NaNO_3$, Glaserit wurde ein solcher KNO_3, $NaNO_3$, Na_2SO_4 erhalten, u. der Verlauf der Zweisalzlinie in einer Reihe von Punkten verfolgt, deren graphische Eintragung eine starke Krümmung der Zweisalzlinie nach der Nitratsättigung zu erkennen läßt. Das Resultat wurde durch eine Reihe von Verss. sichergestellt. Einer Fortsetzung dieser Bearbeitung soll eine Unters. des Systems K_2, Na_2, $(NO_3)_2$, SO_4 auch für andere Tempp. voraufgehen. (Caliche **10**. 250—59. Sept. 1928.) Friedrich.

E. Cornec und **A. Neumeister**, *Das ternäre System Wasser, $NaNO_3$, $KClO_4$ von 0—100°.* Das Salzpaar K, Na, ClO_4, NO_3 ist bei 25 u. 100° (Caliche **9**. 9—17) bearbeitet.

— Das hier vorliegende Teilgebiet (eine Diagonale in der quadrat. Darst.) wird hier etwas ungewöhnlich als ternäres System behandelt, weil die beiden Salze miteinander keine Umsetzungen erfahren, wie für 0—100° festgestellt wird. Bearbeitung wie räumliche graph. Darst. sind dementsprechend wie bei den aus zwei gleichionigen Salzen bestehenden ternären Systemen durchgeführt. Es liegen 45 Beistst. bei 0, 25, 50, 75 u. 100° vor. Das Perchlorat wurde bestimmt nach der Methode von Groh (Caliche **8**. 293—97) als Chlorid nach Red. mit Natriumoxalat. Die Löslichkeit des $NaNO_3$ steigt etwas mit der Lsg. von $KClO_4$, die des $KClO_4$ stark mit der Zunahme des $NaNO_3$-Geh., bei $NaNO_3$-Sättigung u. 100° mit 38,6 g auf 100 g W. auf das 1,74-fache, bei 0° mit 3,35 g auf das 4,46-fache der Löslichkeit für $KClO_4$ allein. Bei 100° an beiden Salzen gesätt. Lsgg. geben um je 25° stufenweise gekühlt mit dem Sinken der Temp. fallende Mengen an Krystallisat mit fallendem Geh. an $KClO_4$ in dem $KClO_4$-$NaNO_3$-Gemisch. Der Zweisalzpunkt $KClO_4$, $NaNO_3$ dieses Systems kann außer aus diesen beiden Salzen auch bei Zugabe von wenig W. zu einem äquimolekularen Gemisch von KNO_3 u. $NaClO_4$ erreicht werden. Aus den Zahlen wird die Herst. der beiden Salze in reinem Zustande aus einem beide Salze enthaltenden Gemisch bzw. aus dessen Lsgg. abgeleitet. (Caliche **10**. 488—91. Febr.) Friedrich.

E. Cornec und **A. Neumeister**, *Das ternäre System H_2O, NaCl, $KClO_4$ von 0—100°.* Über die Auffassung dieses Teilgebietes des Salzpaars KCl, $NaClO_4$, NaCl, $KClO_4$ als ternäres System vgl. vorst. Ref. Es hat sich auch hier im ganzen Temperaturintervall keine Umsetzung zwischen $KClO_4$ u. NaCl ergeben, gesätt. Lsgg. beider Salze sind beständig. Es liegen 20 Beistst. für 0, 25, 50, 75 u. 100° vor, welche an NaCl, $KClO_4$ u. beiden Salzen gesätt. Lsgg. betreffen u. in Projektion einer räumlichen Darst. gezeichnet sind. Die Löslichkeit jedes der Salze wird durch die Ggw. des anderen vermindert (umgekehrt wie beim vorigen System). Bei der Krystallisation an beiden Salzen gesätt. Lsgg. werden Gemische dieser Salze, z. B. bei 100—25° ein solches mit 83% $KClO_4$, erhalten, aus dem mit W. leicht $KClO_4$ rein zu erhalten ist, so daß eine Trennung beider Salze im wesentlichen analog der Paragenese $NaNO_3$, $KClO_4$ durchführbar ist. Ein äquimolekulares Gemisch von $NaClO_4$ u. KCl mit der berechneten Menge W. liefert bei 0° 98,8% $KClO_4$. (Caliche **10**. 492—94. Febr.) Friedrich.

Owen Rhys Howell, *Molekularstruktur in Lösung.* IV. *Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen von Kobaltchlorid und Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen.* (III. vgl. C. **1928**. I. 1150.) D., Viscosität u. elektr. Leitfähigkeit einer an HCl 4-n. Lsg. von 120 g/l $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ sowie von 4-n. HCl allein werden zwischen 0 u. 80° gemessen. Die DD. lassen sich durch die Gleichung $d_t = d_0\,(1 - \alpha\,t - \beta\,t^2)$; (für $CoCl_2$ + HCl: $\alpha = 307 \times 10^{-6}$, $\beta = 140 \times 10^{-8}$; für 4-n. HCl: $\alpha = 289 \times 10^{-6}$; $\beta = 142 \times 10^{-8}$), die Viscositäten durch den 2. Ausdruck von Slotte (Beibl. **16** [1892]. 182) $\eta_t = \eta_0/(1 + \beta\,t)^n$, die elektr. Leitfähigkeiten durch eine Gleichung $k_t = k_0\,(1 + \alpha\,t + \beta\,t^2 - \gamma\,t^3)$ ($\alpha = 0{,}02116$ bzw. $0{,}02073$; $\beta = 5915$ bzw. 4442×10^{-8}; $\gamma = 5320$ bzw. 5748×10^{-10})darstellen. Die Tatsache, daß die D., Viscosität- bzw. Leitfähigkeits-Temp.-Kurve u. die entsprechenden Differenzkurven (Differenz der Werte für $CoCl_2$ + HCl u. für HCl allein) im Gegensatz zu den früher bei Veränderung der HCl-Konz. erhaltenen Kurven kontinuierlich verlaufen, zeigt, daß der Mechanismus der Farbänderung durch Erhitzen u. durch Erhöhung der HCl-Konz. ein verschiedener ist. Beim Erhitzen bleibt im ganzen Bereich des Farbwechsels die relative Zahl entgegengesetzt geladener Co-Ionen dieselbe, es findet Abgabe bzw. Aufnahme von 2 H_2O nach dem nebenstehenden Schema statt. Sowohl Kation, als auch Anion sind hydratisiert. In den roten Lsgg. ist Co insgesamt von 6, in den blauen Lsgg. von 4 Gruppen umgeben. Der Übergang in die blaue Form würde auch bei 100° noch nicht vollständig sein; die Differenz-Temp.-Kurven haben jedoch die Neigung, der Temp.-Achse parallel zu werden. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 162—72. Jan. Univ. of Manchester.) Krüger.

$$\text{Rot} \left\{ \begin{array}{l} Co(H_2O)_6^{\cdot\cdot} \\ CoCl_4(H_2O)_2'' \end{array} \right. \underset{\text{Abkühlen}}{\overset{\text{Erhitzen}}{\rightleftharpoons}} \left. \begin{array}{l} Co(H_2O)_4^{\cdot\cdot} \\ CoCl_4'' \end{array} \right\} \text{Blau}$$

Lawrence Whitby, *Die Reaktion zwischen Ferrisulfatlösung und Cuprosulfid.* Wird Cu_2S bei Zimmertemp. 15 Min. in $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. (40 g $Fe_2(SO_4)_3$ u. 100 g H_2SO_4 im l) gebracht, so findet Oxydation zu CuS nach der Gleichung:

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = CuS + CuSO_4 + 2\,FeSO_4$$

statt. Bei längerer Einw. der $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. geht die Oxydation weiter, entsprechend:

$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + S$. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 60 bis 61. Jan.| Teddington, Middlesex, Chem. Res. Lab.) Krüger.

J. Newton Friend, Text-book of inorganic chemistry; V. 9; pt. I. Philadelphia: Lippincott 1928. (417 S.) 8°. Lw. § 14.—.

D. Organische Chemie.

Per Ekwall und **Wilhelm Mylius**, *Über saure Natriumsalze der Palmitinsäure.* Vff. suchen die Frage zu entscheiden, ob die in wss. Lsgg. durch Hydrolyse entstandenen sauren Seifen eine bestimmte stöchiometr. Zus. besitzen. Für die durch Hydrolyse einer 0,0015-n. Natriumpalmitatlsg. bei +17° entstandene saure Seife ergab sich nach P. Ekwall (Acta Academiae Aboensis Math. et Phys. VI. 2 [1928]. 8) die Zus. 1 NaPl : 1 HPl. J. W. Mc Bain, Taylor u. Laing (C. **1922**. III. 1074) fanden bei Zusatz von Palmitinsäure zu Natriumpalmitatlsgg. bei 90° auf Grund von Veränderungen einiger physikal.-chem. Eigg. ein saures Salz, dessen Zus. von 2 NaCl : 1 HPl in 1 NaPl : 1 HPl übergeht. Die von P. Ekwall (C. **1928**. I. 1156) aus wss. Natriummyristatlsgg. erhaltenen sauren Natriummyristate, die eine Zus. von 1 NaMy : 1,7 HMy bis 1 NaMy : 1,9 HMy zeigten, können Gemische der beiden sauren Salze 1 NaMy : 1 HMy u. 1 NaMy : 2 HMy oder aber Verbb. sein, die außer den betreffenden stöchiometr. wohldefinierten Verbb. noch Adsorptionsverbb. unbestimmter Zus. enthalten. Den Vff. gelang die Darst. folgender Verbb. bei der Vereinigung der warmen Lsgg. verschiedener Konzz. von Natriumpalmitat u. Palmitinsäure in A. Verb. 2 NaPl : 1 HPl vom F. 115—117°, Verb. 1 NaPl : 1 HPl vom F. 97—98°, Verb. 1 NaPl : 2 HPl vom F. 81—82°. Über die Krystallformen s. Abbildungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1080—84. 3/4. Åbo, Finnland, Physikal.-chem. Inst. d. Akademie.) Meinhard-W.

Heinz Ohle, **Wladimir Marecek** und **Walter Bourjau**, *Über Schwefelsäureverbindungen der Zucker.* II. Mitt. *Eine Reaktion zur Unterscheidung ringisomerer acylierter Halogenzucker.* (I. vgl. C. **1925**. I. 2550.) Die früher beschriebene Rk. zwischen Acetobromglucose, Pyridin u. Ag_2SO_4 wurde auf einige Halogenverbb. u. weitere acylierte Halogenosen übertragen. *Benzylchlorid*, *Chloressigsäure* u. *ω-Bromacetophenon* liefern lediglich die entsprechenden Pyridiniumsulfate, *α-Chlordiäthyläther* zerfällt schon mit Pyridin allein in HCl, Diäthylacetal u. Acetaldehyd. Von Derivv. der Glucose wurden untersucht: *Acetochlorglucose*, *Acetobromglucose*, *Acetodibromglucose*, *Benzobromglucose*, *3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-d-glucosyl-1-bromid*, sowie *Acetobromcellobiose* u. *Acetobromlactose*. Alle diese Verbb., denen eine pyroide Struktur zugeschrieben werden muß, geben die *Glucosidopyridiniumsalze der acylierten Glucosido-1-schwefelsäuren*, die entsprechend Formel I gebaut sind. Diese Estersalze zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit u. günstige Löslichkeitsverhältnisse aus. Sie entstehen durchweg in guter Ausbeute. Anders liegen die Verhältnisse dagegen bei den *1-Halogenderivv. der acylierten Glucofuranosen*. Das *3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetyl-d-glucosyl-l-bromid*, das ringisomer ist mit dem oben erwähnten pyroiden 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-d-glucosyl-l-bromid, gibt keine Spur des Formel I entsprechenden Estersalzes, sondern lediglich einen Sirup, der den gesamten Schwefel in Form von Sulfat enthält u. dem offenbar die Konst. eines *Pyridiniumsulfates* entsprechend II zukommt. Die ebenfalls furoiden Verbb.: *2-Acetyl-3,5,6-tri-p-toluolsulfo-* u. *2-Acetyl-3-p-toluolsulfo-5,6-dibenzoyl-d-glucosyl-l-bromid* gaben gleichfalls nur sirupöse Prodd., die aber in W. unl. waren u. deren Konst. daher nicht mit Sicherheit festzustellen war.

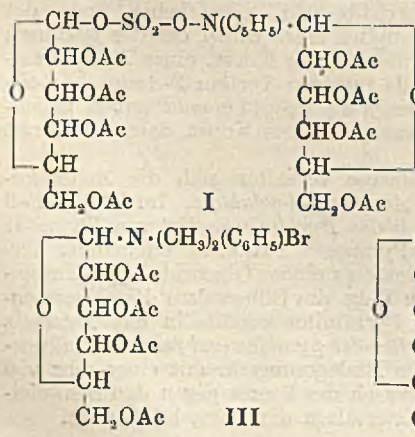
Ebenso wie die pyroiden Derivv. der Glucose verhalten sich die *Acetochlor-l-arabinose* u. die *Acetochlor-l-xylose*, sowie die *Acetobrom-d-galaktose*. Im letzten Fall läßt sich neben dem Estersalz vom Typus I auch das *Pyridiniumsulfat* vom Typus II nachweisen. Daraus geht hervor, daß bei den Pyranosen 2 Rkk. nebeneinander herlaufen. 1. Die Einlagerung von Pyridin, die primär zu einem Glucosido-l-pyridiniumhalogenid u. dann zum Sulfat II führt, u. 2. die Bldg. des Silbersalzes des Glucosido-1-schwefelsäurehalbesters, das mit 1 Mol. des Pyridiniumbromids in das Estersalz vom Typus I übergeht. Der *Unterschied im Verhalten der pyroiden und furoiden Halogenkörper* besteht also darin, daß bei letzteren die Einlagerungsrk. mit einer sehr viel größeren Geschwindigkeit abläuft, als der Austausch des Broms gegen den Schwefelsäurerest, so daß es gar nicht zur Bldg. von Estersalzen der Formel I kommt.

In der Gruppe der Pyranosen tritt die Bldg. der Sulfate vom Typus II bei der *β-Acetochlorfructose* sowie bei den *Acetochlor-* u. *Acetobromderivv. der Mannose* u. *Rhamnose* erheblich mehr in den Vordergrund. Trotzdem gelang es bei der Fructose u. Rhamnose eine krystallisierte Verb. vom Estertypus zu isolieren, bei der Mannose konnte ihre Bldg. nur nachgewiesen werden. Diese 3 Zucker nehmen auch noch in anderer Hinsicht eine Ausnahmestellung ein. Die Ester vom Typus I gehören im allgemeinen der epimeren Reihe des als Ausgangsmaterial dienenden Halogenkörpers an. Aus *α-Acetobromglucose* erhält man also das Salz der *β-Tetracetyl-d-glucosido-1-schwefelsäure mit β-Tetracetyl-d-glucosido-1-pyridiniumhydroxyd*, aus *β-Acetochlor-l-arabinose* das entsprechende Salz der α-Reihe. Dagegen ist der aus der *Acetochlor-* bzw. *Acetobromrhamnose* gebildete krystallisierte Ester ein der gleichen ster. Reihe angehöriges Deriv. Daneben ließ sich allerdings auch die Bldg. des Epimeren nachweisen. Bei der *Mannose* liegt offenbar ein Gemisch beider Formen vor u. bei der Umsetzung der *β-Acetochlorfructose* überwiegt offenbar die α-Form, obwohl die β-Form gleichfalls in erheblicher Menge gebildet wird.

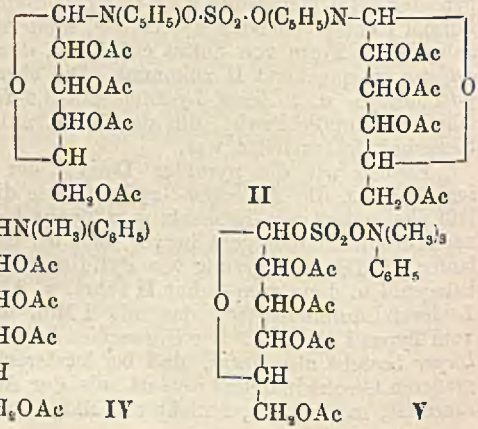
Vff. diskutieren alsdann die Feinheiten des Rk.-Mechanismus, speziell im Hinblick auf das anormale Verh. der Acetohalogenderivv. der Rhamnose u. Mannose. Sie nehmen in erster Phase die Bldg. eines molekularen *Additionsprod. von Acetohalogenzucker und Pyridin* bzw. *Silbersulfat* an. Diese Additionsprodd. können sich dann in 2 Richtungen weiter verändern: 1. Die reagierende Komponente tauscht direkt mit dem Halogenatom den Platz. Aus *α-Acetobromglucose* entsteht danach *Tetracetyl-α-glucosido-pyridiniumbromid* bzw. *tetracetyl-α-glucosido-1-schwefelsaures Silber*. Diese Rk. geht vor sich, ohne daß eine intermediäre Öffnung der Sauerstoffbrücke erfolgt. Auf dem 2. Wege findet unter Öffnung der Sauerstoffbrücke u. Drehung des C-Atoms 1 um die Achse C_1—C_2 um 120° eine Umordnung der Bindungen statt, die zum *Tetracetyl-β-glucosidopyridiniumbromid* bzw. zum *tetracetyl-β-glucosido-l-schwefelsaurem Silber* führt. Diese Auffassung des Rk.-Mechanismus wird durch die Tatsache gestützt, daß die Pyridiniumsalze sowie die Salze der Schwefelsäureester keine Mutarotation zeigen. Die Epimerisierung kann daher nur im Moment der Rk. stattfinden.

Da auf dem 2. Wege intermediär eine Öffnung der Sauerstoffbrücke erfolgen muß, so kann in diesem Stadium eine Acylverschiebung stattfinden, was zur Bldg. eines ringisomeren Endprod. führt. Auf dem 1. Wege ist eine derartige Umlagerung dagegen nicht möglich. — Die Methode gestattet daher auch in zweifelhaften Fällen, wie sie bei der *Rhamnose* u. *Mannose* vorliegen, zuverlässige Rückschlüsse auf die Konst. des als Ausgangsmaterial dienenden Acetohalogenzuckers, wenn der entstehende Ester der gleichen ster. Reihe angehört, wie das Ausgangsmaterial.

Vff. haben alsdann damit begonnen, die Rk. auf andere tertiäre Amine zu übertragen. *N-Dimethylanilin* reagiert aber bereits mit Acetobromglucose allein in abweichender Weise. Auch hier ist allerdings primär die Entstehung einer Einlagerungsverb. vom Typus III anzunehmen. Diese ist jedoch nicht beständig, sondern dissoziiert offenbar in *Tetracetylglucosidomonomethylanilin* (IV) u. *Brommethyl*. Letzteres addiert sich an das im Überschuß vorhandene Methylanilin unter Bldg. von *Phenyltrimethylammoniumbromid*. Dieses wurde aus dem Rk.-Gemisch isoliert, während die



I



II

III

IV

V

Zuckerverb. bisher nicht gefaßt werden konnte. Ein Analogon dieser Rk. ist kürzlich von Zemplén u. Bruckner (C. **1929**. I. 640) beschrieben worden. — In Ggw. von Ag_2SO_4 erhält man jedoch im Prinzip dasselbe Rk.-Bild wie bei der Umsetzung mit Pyridin. Neben der oben beschriebenen Rk. verläuft die Veresterung, die zu *tetracetylglucosido-1-schwefelsaurem Silber* führt. Dieses setzt sich mit dem gebildeten Phenyltrimethylammoniumbromid zu dem Estersalz V um.

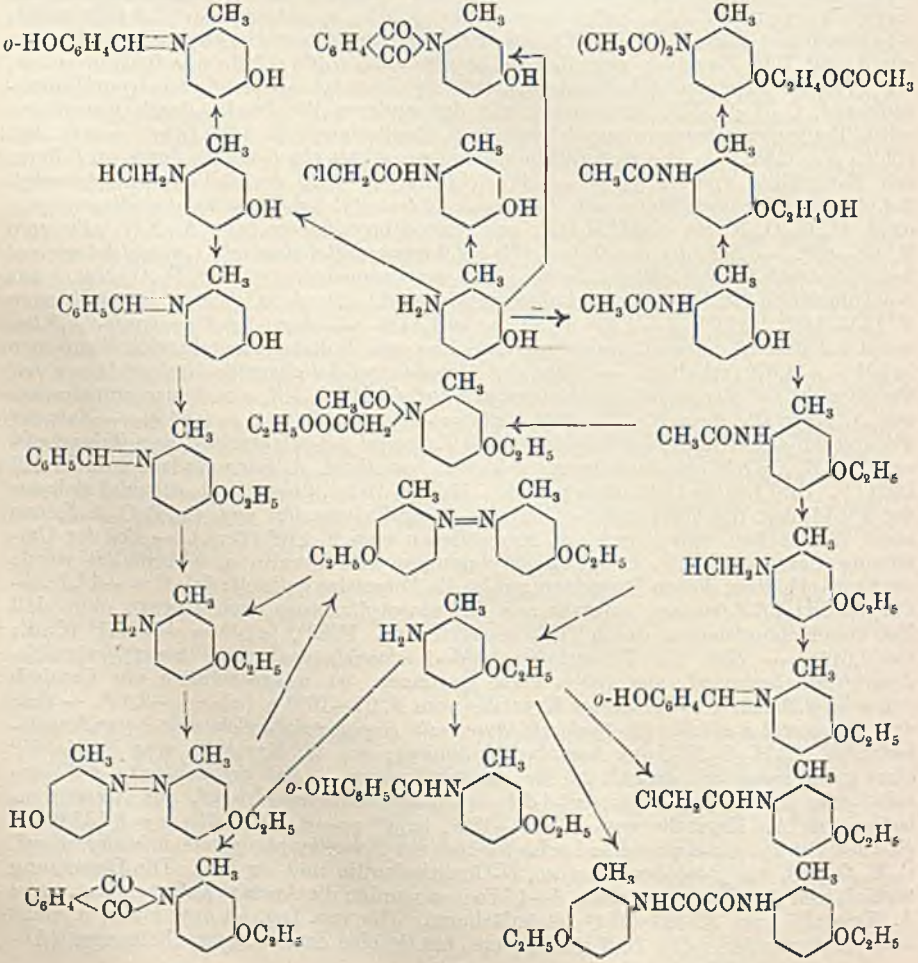
Versuche. *Benzylpyridiniumsulfat*, $C_{24}H_{24}N_2SO_4$, aus A. mit Aceton hygroskop. Krystalle vom F. 117—118°. — *(Carboxymethyl)-pyridiniumsulfat*, $C_{14}H_{16}O_7N_2S$, aus Chloressigsäure, Pyridin u. Ag_2SO_4, aus CH_3OH schuppenartige Gebilde vom F. 177° (Zers.). — *Phenacylpyridiniumsulfat*, aus ω-Bromacetophenon analog dargestellt, gibt ein Gemisch des sauren u. neutralen Sulfats, das nicht getrennt werden konnte. — *Tetracetyl-l-arabinose*, $C_{13}H_{18}O_9$, durch Acetylierung in Pyridin gewonnen. Sirup, gereinigt durch Dest. im Hochvakuum, $[\alpha]_D^{18} = +41{,}8°$ (Chlf., $c = 7{,}969$). — *2,3,4-Triacetyl-β-l-arabinosyl-1-chlorid* (Acetochlorarabinose), aus vorst. Verb. nach Pacsu (C. **1928**. II. 872), F. 146°; $[\alpha]_D^{18} = +242{,}61°$ (Chlf.; $c = 1{,}011$). — *Salz der Triacetyl-α-l-arabinosido-1-schwefelsäure mit Triacetyl-α-l-arabinosido-1-pyridiniumhydroxyd*, $C_{27}H_{35}O_{18}NS$, aus absol. A. Nadeln vom F. 153°, $[\alpha]_D^{18} = +27{,}97°$ (Chlf.; $c = 1{,}430$). — *Tetracetyl-α-l-xylose*, F. 124,5°, $[\alpha]_D^{18} = -24{,}8°$ (Chlf.; $c = 1{,}213$). — *2,3,4-Triacetyl-β-l-xylosylchlorid* (Acetochlorxylose), aus vorst. Verb. nach Pacsu, aus Bzl. mit Bzn., F. 100—101°, $[\alpha]_D^{18} = +167{,}85°$ (Chlf.; $c = 1{,}168$). — *Salz der Triacetyl-α-l-xylosido-1-schwefelsäure mit Triacetyl-α-l-xylosido-1-pyridiniumhydroxyd*, $C_{27}H_{35}O_{18}NS$, aus A. Krystalle vom F. 143°, $[\alpha]_D^{18} = -41{,}24°$ (Chlf.; $c = 1{,}68$). — *2,3,4-Triacetyl-α-l-rhamnosyl-1-chlorid*, $C_{12}H_{17}O_7Cl$, aus der sirupösen Tetracetylrhamnose nach Pacsu, aus A. mit PAc. Krystalle vom F. 72,5° $[\alpha]_D^{20} = -127{,}03°$ (Chlf.; $c = 0{,}858$). — *Salz der Triacetyl-α-l-rhamnosido-1-schwefelsäure mit Triacetyl-α-l-rhamnosido-1-pyridiniumhydroxyd*, $C_{29}H_{29}O_{18}NS$, Abtrennung von den anderen Rk.-Prodd. durch Extraktion mit k. Essigester. Daraus schwach hygroskop. Krystalle vom F. 142°, $[\alpha]_D^{18} = -51{,}38°$, (Chlf.; $c = 0{,}331$). — Die Essigestermutterlauge enthält ein Gemisch der α- u. β-Form des Estersalzes von $[\alpha]_D^{18} = -17{,}08°$ (Chlf.). — *Salz der 6-Brom-2,3,4-triacetyl-β-d-glucosido-1-schwefelsäure mit 6-Brom-2,3,4-triacetyl-β-d-glucosido-l-pyridiniumhydroxyd*, $C_{29}H_{37}O_{18}NSBr_2 + 2\,C_2H_5OH$, aus Acetodibromglucose, aus A. Krystalle vom F. 62—69°. — *Salz der 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-β-d-glucosido-1-schwefelsäure mit 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-β-d-glucosido-1-pyridiniumhydroxyd*, $C_{13}H_{51}O_{24}NS_2$, aus 3-p-Toluolsulfo-2,4,6-triacetyl-α-d-glucosyl-l-bromid. Aus A. u. Aceton Krystalle vom F. 145—146°, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}47°$ (Chlf.; $c = 1{,}118$). — Aus *3-p-Toluolsulfo-2,5,6-triacetyl-α-d-glucosyl-1-bromid* wurde ein lediglich aus Sulfaten bestehender Sirup von $[\alpha]_D^{18} = -4{,}87°$ erhalten. — *Salz der Tetrabenzoyl-β-d-glucosido-1-schwefelsäure mit Tetrabenzoyl-β-d-glucosido-1-pyridiniumhydroxyd*, $C_{73}H_{59}O_{22}NS$, aus Benzobromglucose; aus A. Krystalle vom F. 193—194°, $[\alpha]_D = +15{,}47°$ (Chlf.; $c = 0{,}646$). — *Salz der Tetracetyl-β-d-galaktosido-1-schwefelsäure mit Tetracetyl-β-d-galaktosido-1-pyridiniumhydroxyd*, $C_{33}H_{43}O_{22}NS$, aus Acetobromgalaktose. Aus absol. A. feine Nadeln vom F. 172 bis 173°. Ihre Lsg. in Chlf. ist opt. inakt. Bei der Darst. dieser Verb. scheidet sich aus der Pyridinlsg. das *Tetracetyl-d-galaktosido-1-pyridiniumsulfat* aus, $C_{38}H_{48}O_{22}N_2S$, aus absol. A. mit Bzn. sehr hygroskop. Krystallchen vom F. 170° (Zers.). — Bei der Umsetzung der Chlor- bzw. Bromtetracetylmannose mit Pyridin u. Silbersulfat wurde ein Sirup erhalten, dessen Essigesterextrakt die Estersalze enthielt: $[\alpha]_D^{20} = +18{,}7°$. — *Chlortetracetyl-β-d-fructose*, entsteht aus β-Pentacetylfructose nach Pacsu, ohne daß hier eine Epimerisierung durch $TiCl_4$ bewirkt wird. F. 82°, $[\alpha]_D^{18} = -160{,}47°$ (Chlf.; $c = 2{,}611$). — *Salz der Tetracetylfructosido-1-schwefelsäure mit Tetracetylfructosido-1-pyridiniumhydroxyd*, aus vorst. Verb. gewonnen, ist wahrscheinlich ein Gemisch von α- u. β-Form. Aus Essigester Krystalle vom F. 97—109° u. $[\alpha]_D = -8{,}48°$. — *Salz der Heptacetyl-d-cellobiosido-1-schwefelsäure mit Heptacetyl-d-cellobiosido-1-pyridiniumhydroxyd*, $C_{57}H_{75}O_{38}NS$, aus Acetobromcellobiose; aus W. Krystalle vom F. 94—95° (Zers.), durchweg swl., enthält 2,5 Mol. Krystallwasser. — *Salz der Heptacetyl-β-d-lactosido-1-schwefelsäure mit Heptacetyl-β-d-lactosido-1-pyridiniumhydroxyd*, aus Acetobromlactose aus A. Krystalle vom F. 185—186°, $[\alpha]_D^{20} = -9{,}44°$ (Chlf.; $c = 0{,}1388$). — *Salz der Tetracetyl-β-d-glucosido-l-schwefelsäure mit Trimethylphenylammoniumhydroxyd*, $C_{33}H_{33}O_{13}NS$, aus Acetobromglucose, N-Dimethylanilin und Ag_2SO_4. Die Umsetzung verläuft sehr langsam, erst nach 3—4 Wochen wurden die Ansätze aufgearbeitet. Aus A. Krystalle vom F. 163—164° (Grünfärbung). Die wss. Lsg. ist opt. inakt. u. zeigt keine Mutarotation. Bei 100° wird sie opt. akt. infolge Zersetzungserscheinungen (Ab-

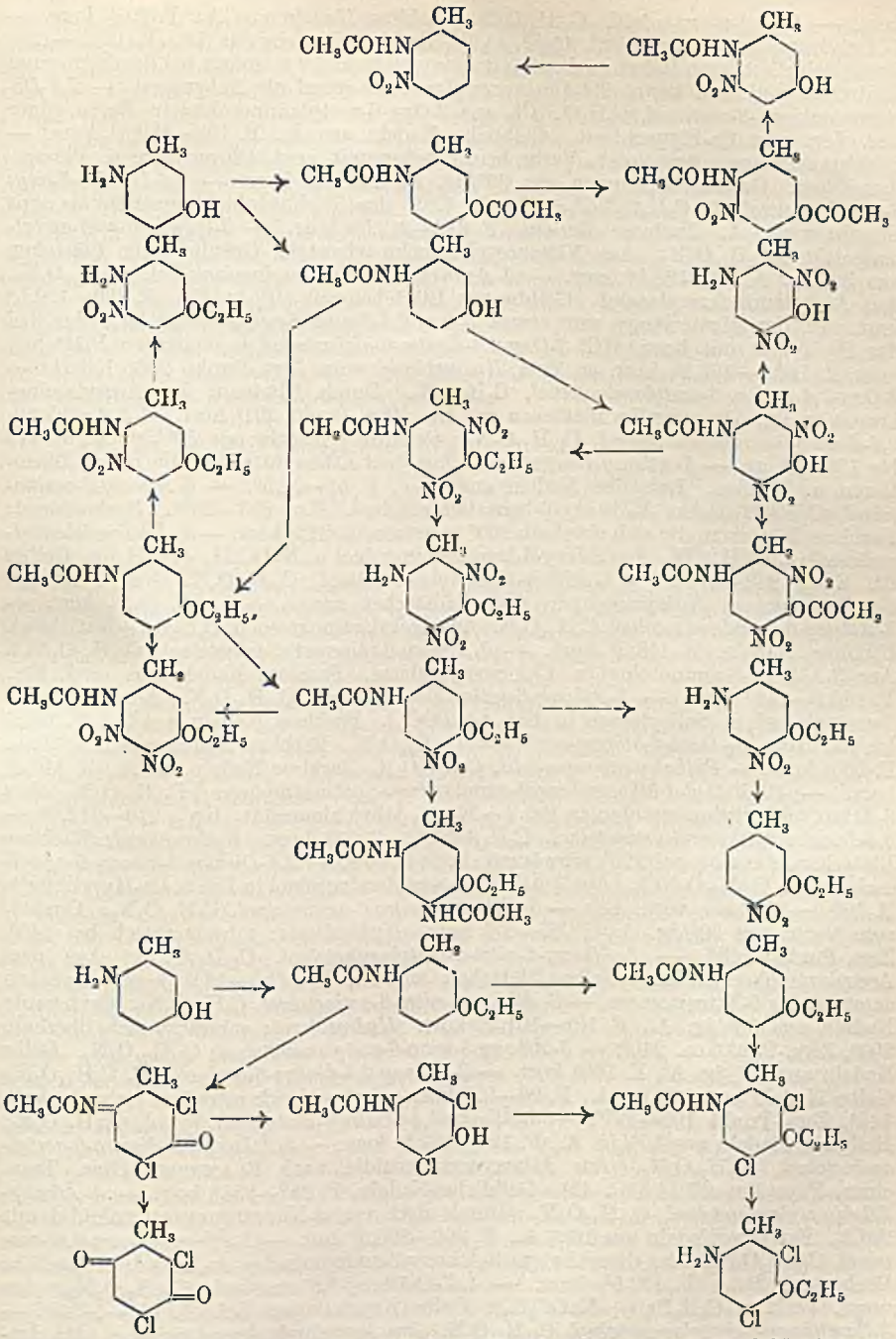
spaltung von H_2SO_4 u. Essigsäure). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 833—54. 3/4. Berlin, Univ.) Ohle.

H. Zeise, *Bemerkung zur Dispersitätsfrage gelöster Cellulose.* Durchrechnung der Messungsreihen von Hess, Weltzien u. Meszmer (C. **1924**. I. 751) an *Cellulose*-Kupferamminlsgg. nach dem Baurschen Verf. (C. **1925**. II. 649) ergab, daß der Drehfaktor φ (gesamte adsorbierte Cu-Menge pro Drehung 1) entgegen der Annahme von Hess u. Baur nicht konstant ist, sondern mit steigender adsorbierter Menge zunimmt. Werden die vom Vf. berechneten Werte von x (pro mmol. eingewogene Glucose adsorbierte Cu-Menge) gegen die in der Lsg. noch frei vorhandene Cu-Menge n aufgetragen, so entstehen Kurven, die bei x = ca. 0,8 einen deutlichen Knick aufweisen u. bei x = ca. 1,2 scharf in die Horizontale umbiegen (Sättigung). Vf. schließt, daß die Vorgänge in der Kupferlsg. auf Adsorption zurückzuführen sind, u. daß die Cellulose in den Lsgg. in micellarer Form vorliegt. Die Hessschen Verss. beweisen nicht die Anwesenheit von $C_6H_{10}O_5$-Gruppen in der Cellulose. (Kolloid-Ztschr. **47**. 248—51. März. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenind. Akt.-Ges.) Krüger.

Marston Taylor Bogert und **George Herbert Connitt**, *Ein Beitrag zu den Reaktionen des 3-Oxy-6-aminotoluols und einiger seiner Derivate.* Die von den Vff. durchgeführten Synthesen ergeben sich aus dem nachstehenden Schema.

3-Oxy-6-aminotoluolhydrochlorid. Farblose Blättchen aus verd. HCl. Schwärzt sich oberhalb 250°, Zers.-Punkt ca. 290°. — *3-Oxy-6-benzalaminotoluol*, $C_{14}H_{13}ON$.





Nadeln aus Bzl., F. 135,5° korr. — *3-Oxy-6-salicylalaminotoluol*, $C_{14}H_{13}O_2N$. F. 111 bis 111,5° korr. aus CCl_4. *Alkoholat*, $(C_{14}H_{13}O_2N)_4 \cdot C_2H_6O$, F. 92,5° korr. — *3-Oxy-6-acetylaminotoluol*. F. 125°. *Hydrat*, Blättchen, F. 80,5° korr. — *3-Oxy-6-chloracetylaminotoluol*, $C_9H_{10}O_2NCl$. Bräunliche Blättchen aus Bzl. + A., F. 133—133,5°

korr. — *Phthal-p-oxy-o-tolil*, $C_{15}H_{11}O_3N$. Farblose Nadeln aus A., F. 204° korr. — *3-Acetyloxy-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{13}O_3N$. Farblose Nadeln aus W., F. 127,5—128° korr. Beim Nitrieren liefert es das *5-Nitroacetylaminoacetat* u. sofern bei der Nitrierung Hydrolyse eintreten kann, *2,4-Dinitroacetylamino-m-kresol* als Nebenprod. — *2,4-Dichlortoluchinon-6-acetimid*, $C_9H_7O_2NCl_2$ aus 3-Oxy-6-acetylaminotoluol in Eg. u. einer wss. Lsg. von Ca-Hypochlorit. Gelbliche Nadeln aus Ä., F. 159—159,5° korr. — *Dichlortoluchinon*. Aus vorst. Verb. beim Stehen mit verd. Chromsäure u. Wasserdampfdest. Goldene Schuppen aus 30%ig. A., F. 104° korr. — *2,4-Dichlor-3-oxy-6-acetylaminotoluol*, $C_9H_9O_2NCl_2$. Durch Red. des Dichlortoluchinonacetimids mit SO_2 in verd. A. Farblose Nadeln, F. 212—212,5° korr. — *3-Oxy-5-nitro-6-acetylaminotoluol*, $C_9H_{10}O_4N_2$. Aus Nitroacetylaminokresylacetat. Grünlichgelbe Blättchen aus 30%ig. A., F. 188,5° korr. — *3-Acetoxy-5-nitro-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{12}O_5N_2$. Aus Acetylaminokresylacetat. Gelbbraune Blättchen aus 50%ig. Eg., F. 190—190,5° korr. In der Mutterlauge war etwas *3-Oxy-2,4-dinitro-6-acetylaminotoluol*, das bei der Hydrolyse mit konz. HCl *3-Oxy-2,4-dinitro-6-aminotoluol* in blutroten Blättchen vom F. 166,5—167,5° korr. u. dem *Hydrochlorid* vom Zers.-Punkt 200° liefert. — *3-Oxy-2,4-dinitro-6-acetylaminotoluol*, $C_9H_9O_6N_3$. Durch Nitrieren des Acetylaminokresols in Eg. Orangegelbe Blättchen aus Eg. Zers.-Punkt 231° korr. — *3-Acetyloxy-2,4-dinitro-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{11}O_7N_3$. Gelbgrüne Nadeln aus 50%ig. A., F. 170 bis 170,5° korr. — *3-Äthoxy-4-nitrotoluol*. Aus dem Äthoxynitrotoluidin durch Diazotieren u. Kochen. Lohgelbe Nadeln aus PAe., F. 51—51,5°. — *5-Äthoxy-6-aminotoluol*, $C_9H_{13}ON$. Aus 3-Äthoxy-6-benzalaminotoluol. Kp. 253—255°. *Hydrochlorid*: Farblose Blättchen, die sich oberhalb 200° zersetzen, F. 212° korr. — *3-Äthoxy-6-benzalaminotoluol*, $C_{16}H_{17}ON$. Aus 3-Oxy-6-benzalaminotoluol u. $NaOC_2H_5 + C_2H_5Br$. Gelbes Öl, Kp.$_{20}$ 212—217°. — *3-Äthoxy-6-salicylaminotoluol*, $C_{16}H_{17}O_2N$. Aus 3-Äthoxy-6-aminotoluol u. Salicylaldehyd. Gelbe Blättchen aus Ä. + A., F. 48,5° korr. — *3-Äthoxy-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus Acetylaminokresol u. C_2H_5Br(+$NaOC_2H_5$). Farblose Nadeln, F. 118,5° korr. — *3-Äthoxy-6-chloracetylaminotoluol*, $C_{11}H_{14}O_2NCl$. Aus 3-Äthoxy-6-aminotoluol u. Chloracetylchlorid. Farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 140,5—141° korr. — *3-Äthoxy-6-salicylylaminotoluol*, $C_{16}H_{17}O_3N$. Aus 3-Äthoxy-6-aminotoluol u. Salicylsäure in Bzl. (+ $POCl_3$). Farblose Nadeln aus A., F. 153,4 bis 154° korr. — *Oxal-p-äthoxy-o-toluidid*, $C_{20}H_{24}O_4N_2$. Farblose Nadeln aus A. + Bzl., F. 205° korr. — *Phthal-p-äthoxy-o-tolil*, $C_{17}H_{15}O_3N$. Farblose Nadeln aus A., F. 140,5° korr. — *(2-Methyl-4-äthoxyphenyl)-acetylaminoessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{21}O_4N$. Aus 3-Äthoxy-6-acetylaminotoluol in Bzl. (+ Na) u. Äthylchloracetat. Kp.$_{22}$ 210—212,5°. — *2,4-Dichlor-3-äthoxy-6-aminotoluol*, $C_9H_{11}ONCl_2$. F. 83° korr. *Hydrochlorid*: Farblose Blättchen, die sich bei 220° schwärzen, F. 244° korr. — *2,4-Dichlor-3-äthoxy-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{13}O_2NCl_2$. Aus 3-Äthoxy-6-acetylaminotoluol in Eg. u. Ca-Hypochlorit. F. 162,5—163° aus verd. Eg. — *3-Äthoxy-4-nitro-6-aminotoluol*, $C_9H_{12}O_3N_2$. Dunkelrote Verb. aus 30%ig. A., F. 86—87° korr. *Hydrochlorid*: schwärzt sich bei 240°, Zers.-Punkt 249°. — *3-Äthoxy-4-nitro-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$. Aus dem Acetylaminokresyläther. Gelbe Blättchen aus A., F. 192,5—193° korr. Daneben entsteht das 5-Nitroisomere. — *3-Äthoxy-5-nitro-6-aminotoluol*, $C_9H_{12}O_3N_2$. Orangerote Nadeln aus 30%ig. A., F. 101—101,5° korr. *Hydrochlorid*: schwärzt sich oberhalb 200°, Zers.-Punkt ca. 240°. — *3-Äthoxy-5-nitro-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 160° korr. — *3-Äthoxy-2,4-dinitro-6-aminotoluol*, $C_9H_{11}O_5N_3$. Gelbe Nadeln aus 10%ig. A., F. 96—97° korr. *Hydrochlorid*: schwärzt sich oberhalb 140°, Zers.-Punkt 195—197°. — *3-Äthoxy-2,4-dinitro-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{13}O_6N_3$. Hellgelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 167—167,5° korr. — *3-Äthoxy-4,5-dinitro-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{13}O_6N_3$. Aus Äthoxyacetyltoluidid nach Blanksma (Rec. Trav. chim. Pays Bas 27 [1908]. 49). Gelbliche Nadeln, F. 257—258° korr. — *3-Äthoxy-4,6-diacetylaminotoluol*, $C_{13}H_{18}O_3N_2$. Durch Red. von 4-Nitroäthoxyacetotoluidid mit $SnCl_2$. Farblose Nadeln aus 10% A., F. 200—200,5° korr. — *3-Äthoxy-3'-oxy-6,6'-azotoluol*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Aus diazotiertem 3-Äthoxy-6-aminotoluol u. m-Kresol. Bräunliche Verb. aus Bzl., F. 132,5° korr. — *3,3'-Diäthoxy-6,6'-azotoluol*, $C_{18}H_{22}O_2N_2$. Aus vorst. Verb. u. C_2H_5Br (+ $NaOC_2H_5$). Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 149—149,5°. — *3-Oxyäthoxy-6-acetylaminotoluol*, $C_{11}H_{15}O_3N$. Aus Acetylaminokresolhydrat u. Äthylenchlorhydrin (+ $NaOC_2H_5$). Blättchen aus W., F. 117—117,5° korr. — *3-Acetoxyäthoxy-6-diacetylaminotoluol*, $C_{15}H_{19}O_5N$. Aus vorst. Verb. Farblose Nadeln aus 30%ig. A., F. 117° korr. (Journ. Amer. chem. Soc. **51**. 900—915. März. New York, Univ.)

Kindscher.

K. Sawai, *Über α-[3-Methoxy-4-äthoxyphenyl]-β-aminoäthan.* Die Darst. dieses Amins, welche schon Späth u. Dobrowsky (C. **1925**. II. 1165) beschrieben haben, hat Vf. insofern vereinfacht, als er das *3-Methoxy-4-äthoxy-ω-nitrostyrol* katalyt. reduziert hat. 15 g nahmen in Eg. in Ggw. von 3 g Pt in ca. 10 Stdn. nur 4545 statt 6300 ccm H auf. Daher wurde die Red. mit Na-Amalgam u. Essigsäure vervollständigt. Das gebildete *α-[3-Methoxy-4-äthoxyphenyl]-β-aminoäthan* wurde als *Hydrochlorid*, F. 194 bis 195°, isoliert. *Benzoylderiv.*, $C_{18}H_{21}O_3N$, F. 99—100°. Das aus dem Amin nach obigen Autoren dargestellte *6-Methoxy-7-äthoxy-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin*, $C_{12}H_{15}O_3N$, zeigte F. 195—196°. (Journ. pharmac. Soc. Japan **49**. 48. März.) Lindenbaum.

A. Kurotschkin, *Die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung von Nitroacetanilin und der Hydrolyse des p-Nitroanilins unter Eliminierung von Ammoniak.* Die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung des Nitroacetanilins zum p-Nitranilin u. dessen Spaltung in p-Nitrophenol u. Ammoniak durch Kochen mit NaOH wurden berechnet aus den Grundgleichungen $A + B = C + D$ u. $d\,x/d\,t = k\,(a - x)\,(b - x)$, wo a der wirkende Bestandteil der Substanz A, b der der Substanz B, x die Menge der in der Zeit t umgewandelten Prodd. bedeuten. Durch Integrieren erhält man für die Verseifung des Nitroacetanilins die Werte:

$$K_1 = \frac{1}{[(NaOH)-(O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COCH_3)]t} \cdot \ln \frac{(NaOH)-[NaOH]\cdot(O_2NC_6H_4\cdot NH\cdot COCH_3)}{\{(NO_2\cdot C_6H_4\cdot COCH_3)-[O_2N\cdot C_6H_4NH\cdot CO\cdot CH_3]\}(NaOH)}$$

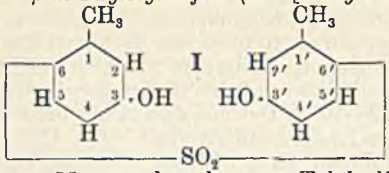
u. für die Hydrolyse des Nitranilins:

$$K_2 = \frac{1}{[(O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2)-(NaOH)]t} \cdot \ln \frac{\{(O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2)-[O_2NC_6H_4NH_2]\}\cdot NaOH}{\{(NaOH)-[NaOH]\}\cdot[O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2]}$$

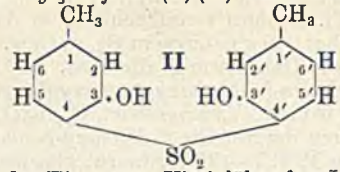
Kennt man einerseits die molekulare Konz. des NaOH u. die in einer bestimmten Zeit bei einer konstanten Temp. verseiften Menge Nitroacetanilins, andererseits die Menge des in Freiheit gesetzten NH_3, so lassen sich k_1 u. k_2 berechnen: $k_1 = 0{,}0025$, $k_2 = 0{,}005$. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **60**. 1147—50. 1928.) Schapiro.

Josef Zehenter, Hans Bohunek und **Eduard Nowotny**, *Zu Kenntnis der m-Oxytolylsulfone und der m-Kresolsulfosäuren. α-m-Oxytolylsulfon (Bis-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfon-6)* (I) wird nach Zehenter (Monatsh. Chem. **40** [1919]. 377) aus m-Kresol dargestellt. Krystalle, F. 115—116°. Wl. in W., ll. in Methyl- u. Äthylalkohol. Durch Einw. von h. Na-Carbonat entsteht ein *Mononatriumsalz*, $NaC_{14}H_{13}O_4S + 4\,H_2O$, aus h. W. warzenförmige Krystalle, die beim Erhitzen auf 100° ihr Krystallwasser verlieren. Durch Einw. von metall. Na auf die alkoh. Lsg. des Sulfons entsteht die *Di-Na-Verb.*, $Na_2C_{14}H_{12}O_4S + C_2H_6O$, kleine, nadelförmige, zu Drusen vereinigte Krystalle. Beim Versetzen mit Eisenchloridlsg. bildet sich zuerst in brauner, amorpher Nd., der sich bald in *α-Oxytolylsulfon* umwandelt. Durch Einw. von H_2SO_4 auf das α-m-Oxytolylsulfon bei gewöhnlicher Temp. löst sich dieses völlig auf. Die bei der Rk. entstandene Verb. wird mit Bleicarbonat als Bleisalz ausgefällt u. dieses durch H_2S zersetzt. Sie erweist sich als *α-m-Oxytolylsulfondisulfosäure*, $C_{14}H_{14}O_{10}S_3$, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sehr hygroskop. sind. Nach dem Trocknen im Vakuum, F. 65—66°. Die Stellung der eingetretenen Sulfogruppen konnte nicht näher bestimmt werden. — *K-Salz*, $K_2C_{14}H_{12}O_{10}S_3 + 4\,H_2O$, blättchenförmige Krystalle, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren. — *Ba-Salz*, $[BabaC_{14}H_{11}\cdot O_{10}S_3 + H_2O] + 8^1/_2\,H_2O$, beim Erwärmen entweichen $8^1/_2\,H_2O$, u. es entsteht das *Ba-Salz*, $BabaC_{14}H_{11}O_{10}S_3 + H_2O$. — *Pb-Salz*, $PbpbC_{14}H_{11}O_{10}S_3 + 8\,H_2O$, zu Aggregaten vereinigte Prismen, swl. Beim Erhitzen auf 200° wird das Krystallwasser abgegeben, u. es bildet sich das Salz: $PbpbC_{14}H_{11}O_{10}S_3$. — Die Einw. von H_2SO_4 auf α-m-Oxytolylsulfon bei 100—120° führt ebenfalls zur *α-m-Oxytolylsulfondisulfosäure*. Aus der Mutterlauge konnten Salze, wahrscheinlich der *m-Kresol-6-sulfosäure*, erhalten werden. — *K-Salz*, $KC_7H_7O_4S + 2\,H_2O$, gibt beim Erhitzen auf 150° W. ab, ll. in W., blättchen- bis nadelförmige Krystalle. — *Ba-Salz*, $(baC_7H_7O_4S + 2\,H_2O) + 3\,H_2O$, viereckige Krystalle, ll. in W. Beim Erhitzen auf 140° wird das Krystallwasser abgegeben, u. es entsteht das Salz $baC_7H_7O_4S + 2\,H_2O$. — *Pb-Salz*, $pbC_7H_7O_4S + 4\,H_2O$, undeutlich krystallin., ll. in W. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 170°, wobei aber schon Zers. der Substanz eintritt. Claus u. Krauss (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20** [1887]. 3089) fanden für die Salze etwas andere Werte. Das *α-m-Oxytolylsulfon* wurde auch durch Einw. von m-Kresol-6-sulfosäure auf m-Kresol bei Ggw. von P_2O_5 bei 170° im Bombenrohr erhalten (vgl. Michael u. Adair, Ber. Dtsch. chem.

Ges. **10** [1877]. 583), was ein Hinweis auf den Eintritt der Sulfongruppe in 6-Stellung ist. — *β-m-Oxytolylsulfon* (*Bis-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfon-4* (?) (II) bildet sich in



I



II

geringerer Menge neben dem α-m-Tolylsulfon bei der Einw. von Vitriolöl auf m-Kresol (Monatsh. Chem. **40** [1919]. 383), F. 196—197°. Die Ausbeute an *β*-Sulfon ließ sich durch die Ggw. von Katalysatoren nicht erhöhen. — Bei Einw. von Na-Carbonat auf das *β*-Sulfon entsteht das *Na-Salz*, $NaC_{28}H_{27}O_8S_2 + H_2O$. Beim Erhitzen auf mehr als 100° findet Zers. statt. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. entsteht wohl ähnlich wie bei der α-Verb. eine *β-m-Oxytolylsulfondisulfosäure* $C_{14}H_{14}O_{10}S_3 + 4^1/_2\ H_2O$. Das Krystallwasser wird bei 100° abgegeben. Plättchen, F. 139—140°, ll. in W., Methanol u. A., wl. in Ä. u. Bzl. — *K-Salz*, $K_4C_{14}H_{10}O_{10}S_3 + 4^1/_2\ H_2O$. Bei 100° wird das Krystallwasser abgegeben. Es entsteht das Salz $K_4C_{14}H_{10}O_{10}S_3$. Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 bei höherer Temp. auf *β*-m-Oxytolylsulfon bilden sich nur eine *Kresolmonosulfosäure* u. eine *Kresoldisulfosäure*. Durch Einw. von Brom auf das *β*-m-Oxytolylsulfon in Ä. entsteht ein *Tetrabrom-β-m-oxytolylsulfon*, $C_{14}H_{10}O_4SBr_4$, farblose, lange Nadeln, F. 220° (Zers.). Beim *β*-Sulfon konnte nicht entschieden werden, ob die Sulfongruppe in Stellung 2 oder 4 eingreift. — Die Angaben über die m-Kresol-6-sulfosäure u. die m-Kresol-4-sulfosäure werden nochmals geprüft u. ergänzt. Die Trennung der Säuren kann außer in der früher (l. c.) angegebenen Art auch über die bas. Ba-Salze erfolgen. Das der m-Kresol-4-sulfosäure ist in W. ll., während das der m-Kresol-6-sulfosäure wl. in W. ist. Entgegen den Angaben von Claus u. Dreher (Journ. prakt. Chem. [2] **39** [1889]. 366), daß das m-Kresol keine zur OH-Gruppe o-ständige Monosulfosäure bildet, scheint dies also doch der Fall zu sein. Bei der Einw. von Brom auf m-Kresol-6-sulfosäure entsteht neben viel *2,4,6-Tribromkresol* in geringer Menge ein bromhaltiger, schwefelfreier Körper, vielleicht ein isomeres Tribromkresol. Bei der Bromierung der m-Kresol-6-sulfosäure wurde nur die Bldg. von 2,4,6-Tribromkresol beobachtet. — *m-Kresol-4-sulfosäure*, $C_7H_8O_4S$, aus dem Ba-Salz durch Zers. mit H_2SO_4 gewonnen. Lange, hygroskop. Nadeln, F. 109 bis 110°. *Cu-Salz*, $[cuC_7H_7O_4S + H_2O] + 2\ H_2O$, smaragdgrüne, verfilzte Nadeln. Bei 100° wird Krystallwasser abgegeben, u. das Salz hat dann die Formel $cuC_7H_7O_4S + H_2O$. — Bei der Einw. von Brom auf m-Kresol-4-sulfosäure entsteht das weiße 2,4,6-Tribromkresol u. ein *gelbes Tribromkresol*, $C_6H(CH_3)(OH)Br_3$, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 131° (Zers.). Dem Brom kann in diesem Falle nur die Stellung 2,4,5 oder 4,5,6 zukommen. In Ä. dagegen ergibt die Bromierung nur 2,4,6-Tribromkresol. Bei der Bromierung des K-Salzes der m-Kresol-4-sulfosäure in wss. Lsg. wurde in der Hauptsache 2,4,6-Tribromkresol erhalten. Aus der Mutterlauge krystallisierte in weißen Blättchen eine *Verb.* $KC_7H_7O_4SBr_2$, wahrscheinlich ein dibrom-m-kresol-4-sulfosaures Kalium. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 223—36. April. Innsbruck Univ.) Fiedler.

John William Baker und **Christopher Kelk Ingold**, *Die Natur des alternierenden Effekts in Kohlenstoffketten.* 30. Mitt. *Die Nitrierung von Phenylbromcyannitromethan mit besonderer Berücksichtigung eines angeblichen Beispiels für intramolekulare Meta-Umlagerung.* (29. vgl. Ingold u. Vass, C. **1928**. II. 2130.) Die von Flürscheim u. Holmes (C. **1928**. I. 2711) geäußerte Ansicht, daß Ph. [= *Phenylbromcyannitromethan*] durch intramolekulare Wanderung von Br in *m-Bromphenylcyannitromethan* übergeht, ist nicht haltbar. Unter allen Bedingungen, unter denen m-Bromderivv. einschließlich m-Bromphenylcyannitromethan entstehen, findet sich freies Br in den Rk.-Lsgg.; es lassen sich zwingende Gründe für die Annahme anführen, daß die m-Verbb. durch extramolekulare Bromierung des Kerns gebildet werden. Eine intramolekulare Meta-Umlagerung ist also bisher noch nicht entdeckt worden. Die intramolekulare m-Wanderung eines Seitenkettensubstituenten (u. eine hierdurch erklärte indirekte m-Substitution) vertragen sich nicht mit einer Theorie der aromatischen Substitution, die bei der m-Orientierung eine induktive Deaktivierung der m-Stellung voraussetzt. Dagegen läßt diese Theorie Bldg. von o- u. p-Prodd. durch Wanderung eines Substituenten aus einer normalerweise m-dirigierenden Seiten-

kette auf Grund einer durch Tautomerie bedingten o,p-Aktivierung zu. Das vorliegende Material begünstigt die Ansicht, daß die bei der Zers. der Seitenkette von Ph. gebildeten p-Nitroprodd. auf diesem Wege entstehen u. nicht durch die von Flürscheim u. Holmes angenommene Reaktionsfolge. — Bei den hier abgehandelten Nitrierungen ist die Konz. der HNO_3 von sehr großem Einfluß; es ist erforderlich, die D. der Säure auf 3 Dezimalen anzugeben.

Versuche. Wird *Phenylnitromethan* bei —15° bis 0° 3 Stdn. mit HNO_3 (D. 1,52) behandelt, so erfolgt Mononitrierung ohne Bldg. von Nebenprodd. Unter gleichen Bedingungen bewirkt Säure von $D.^{15}_4$ 1,483 keine quantitative Nitrierung, doch beträgt das m-Nitrophenylnitromethan auch hier ca. 67% der gebildeten Nitrokörper. — *Phenylbromcyannitromethan.* Man fügt etwas mehr als die theoret. Menge trockenes Br langsam unter Rühren zu einer Suspension der Natriumverb. des Phenylcyannitromethans in trockenem Ä.; man dampft die filtrierte Lsg. im Vakuum über P_2O_5 ein. Das Prod. (ganz schwach gelbe Fl.) wird nicht dunkel u. nimmt bei längerem Aufbewahren keinen Benzoylcyanidgeruch an. Zu den Verss. wurden nur frische Präparate verwendet. — Einzelheiten über die *Nitrierung von Ph.* mit HNO_3 von D. 1,490—1,517, über lange Einw. von HNO_3 auf Ph. u. Einfluß der Ph.-Konz. auf die Rk.-Prodd. vgl. Original. — 1,90 g *Ph.* gibt mit 16,0 g HNO_3 ($D.^{18}$ 1,45) nach 800 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. *m-Brombenzoesäure* (F. 150°) u. neutrale u. saure Br-haltige Anteile. — 3,00 g *Benzyltrimethylammoniumpikrat* werden unter diesen Bedingungen nicht verändert. Ein Gemisch von 1,90 g Ph. u. 3,00 g Benzyltrimethylammoniumpikrat liefert *p-Nitrobenzoesäure* u. *m-Brombenzyltrimethylammoniumpikrat.* — *m-Brombenzyltrimethylammoniumbromid,* $C_{10}H_{15}NBr_2$. m-Bromtoluol wird bei 170—175° mit Br behandelt u. das Prod. mit alkoh. Trimethylaminlsg. umgesetzt. Prismen aus absol. A. + Lg. F. 216°. Zers. sich im Vakuum bei 220—225°; das Prod., wahrscheinlich ein Gemisch von m-Brombenzylbromid u. m-Brombenzyldimethylamin, gibt mit $KMnO_4$ m-Brombenzoesäure. Zugehöriges *Pikrat,* $C_{16}H_{17}O_7N_4Br$. Prismen aus absol. A. F. 150°. — *Benzyltrimethylammoniumbromid.* Tafeln aus A. + Lg. F. 235°. — Bei lange fortgesetzter Nitrierung eines Gemisches von *Ph.* u. *Benzyltrimethylammoniumpikrat* entstehen p-Nitrobenzoesäure, ein neutrales Prod., das nach Benzoylcyanid riecht u. bei der Oxydation Benzoesäure liefert, u. m-Brombenzyltrimethylammoniumpikrat. Verss. über den Einfluß der Zeitdauer (bis 360 Stdn.) auf die Zus. des Rk.-Prod. (Mol.-% an durch Oxydation erhaltenen Säuren $R \cdot CO_2H$, worin $R = C_6H_5$, o- u. $p\text{-}O_2N \cdot C_6H_4$, $m\text{-}O_2N \cdot C_6H_4$, $m\text{-}BrC_6H_4$, $O_2N\text{-}m\text{-}BrC_6H_4$) vgl. Original. — Bei der Einw. von HNO_3 auf Ph. entstehen große Mengen flüchtiger Prodd.; die Gase enthalten Br_2, *HBr*, NO_2 u. *NO*; die Ggw. von NO u. Br_2 beweist die Ggw. von *NOBr.* — Wird bei der Nitrierung Brom zugesetzt, so treten erheblich mehr Monobromderivv. u. beträchtliche Mengen Dibromderivv. auf. Umgekehrt wird die Bromierung zurückgedrängt, wenn die Konz. der Br_2 enthaltenden flüchtigen Prodd. durch Hindurchsaugen eines mit HNO_3 beladenen Luft- oder N_2-Stroms vermindert wird. Es wird hierdurch bewiesen, daß eine flüchtige Substanz die m-Bromierung des Ph. bewirkt. — *Ph.* geht unter gewöhnlichem Druck bei Zimmertemp. in 3 Monaten hauptsächlich in Benzoylcyanid, p-Nitrobenzoylcyanid u. p-Nitrobenzoesäure über; als gasförmige Rk.-Prodd. wurden Br_2, *HBr*, *NO* u. NO_2 nachgewiesen. Bei 75—80° wurden außer den von Flürscheim u. Holmes (l. c.) nachgewiesenen Gasen (Br_2 u. NO) auch HBr, NO_2 u. *NOBr* identifiziert; die festen Prodd. enthielten außer Benzoyl- u. p-Nitrobenzoylcyanid einen zersetzlichen Rückstand. Das Prod. der Zers. bei 77—80° u. 20 mm lieferte bei der Oxydation 86,4 Mol.-% Benzoesäure, 11,9% o,p-Nitrobenzoesäure, 1,7 Mol.-% m-Brombenzoesäure, aber keine m-Nitro- oder Nitro-m-bromsäure. Bei der Zers. in Ggw. von P_2O_5 bei ca. 75° entstand *Dicyanstilben* (F. 155—156°). — *Phenylcyannitromethan.* Beim Eindampfen der äth. Lsg. u. Erhitzen des Rückstandes auf dem Wasserbad entsteht etwas *Benzoylcyanid* (F. 32—34°, $Kp._{24}$ 110°). Schüttelt man den Rückstand mit 10%ig. KOH u. oxydiert das Prod. mit $KMnO_4$, so erhält man neben einem amorphen Prod. Benzoesäure (Hauptprod.), sehr wenig Nitrobenzoesäure u. eine beträchtliche Menge o + p-Nitrobenzoesäure. — Einw. von Br in Ä. liefert *Ph.* — Bei Zusatz von Brom zu auf 100—120° erhitztem *p-Nitrophenylacetonitril* u. weiterem Erhitzen bis zum Aufhören der HBr-Entw. entsteht *p-Nitrophenylbromacetonitril,* $C_8H_5O_2N_2Br$ (Würfel aus Ä. + Lg., F. 96°). Beim Vers., die Bromierung bei 140—150° durch einen mit Br_2 beladenen CO_2-Strom zu bewirken, entstand *Di-p-nitrodicyanstilben* (F. 275°; aus Aceton). Die bei der Bromierung erhaltenen Nebenprodd. lieferten mit Stick-

oxyden *p-Nitrobenzoylcyanid*, das auch aus p-Nitrophenylacetonitril durch Einw. eines Gemisches von Bromdampf u. Stickoxyden bei 100—110° entsteht. F. 116 bis 117°. — *Mandelsäurenitril* liefert mit Br auf dem Wasserbad *Benzoylcyanid* (F. 32 bis 34°). — *α-Brom-α-nitro-α-phenyläthan* geht bei der Einw. von feuchtem Ag_2O in *Acetophenon* über. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 423—47. März. Leeds, Univ.) Ostertag.

D. Vorländer und **Kurt Gieseler**, *p-Methoxyzimtaldehyd und p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1*. Der zuerst von Wiedemann u. Scholtz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 853. **28** [1895]. 368) beschriebene p-Methoxyzimtaldehyd wird aus Anisaldehyd in Methanol durch Kondensation mit wss. Acetaldehyd (+ NaOH) dargestellt. Das Rk.-Prod. wird im Vakuum fraktioniert. Bei 8—10 mm gehen bis 160° unveränderter Anisaldehyd, Aldol u. Crotonaldehyd über. Von 160—180° geht der *p-Methoxyzimtaldehyd* über, u. bis 215° wird ein dickes, rotbraunes Öl übergetrieben, das *p-Methoxyphenylpentadienal* enthält. Aus letzterem krystallisiert manchmal *p-Methoxyhydrocinnamylidenessigsäure* aus, farblose Blättchen, F. 136—138°. Bei einer zweiten Dest. der Fraktion von 160—180° geht der p-Methoxyzimtaldehyd fast rein über, $Kp._{8-10}$ 167—169°, aus Weingeist gelblichweiße Blättchen, F. 58°. — p-Methoxyzimtaldehyd wird in alkoh. Lsg. mit folgenden Aminen kondensiert: mit *Anilin*, $C_{16}H_{15}ON$, aus Bzl. gelbe Blättchen, F. 125° (korr.), kaum krystallin. flüssig (kr. fl.). Mit *p-Toluidin*, $C_{17}H_{17}ON$, aus A. hellgelbe Blättchen, F. 126 u. 138° (korr.), aus Bzl., F. 122 u. 129° (korr.) enantiotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *p-Chloranilin*, aus A. hellgelbe Blättchen, 2 feste Phasen, F. II 133 u. I 147° (korr.), enantiotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *p-Aminophenol*, $C_{16}H_{15}O_2N$, aus Chlf.-A. schmutziggelbes Krystallpulver. Schmilzt bei ca. 196° zu einem dunkelbraunen Lack, nicht kr. fl. — Mit *p-Anisidin*, $C_{17}H_{17}O_2N$, aus Methanol hellgelbe Krystallflitter, F. II 167 u. I 180° (korr.), enantiotrop kr. fl. Schlieren; erstarrt zu krystallin. fest I, das beim Erwärmen in krystallin. fest II übergeht. — Mit *p-Phenetidin*, $C_{18}H_{19}O_2N$, aus A. oder Bzl. hellgelbe Blättchen, F. II 146 u. I 181° (korr.), enantiotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *p-Aminoazobenzol*, $C_{22}H_{19}ON_3$, aus Bzl. orangerote Blättchen, enantiotrop kr. fl., F. II 168° (korr.), F. I ca. 240°. — Mit *p-Aminobenzoesäure*, $C_{17}H_{15}O_3N$, aus A. gelbe, zu Büscheln geordnete Nädelchen, F. 200—202°, zu trüber, brauner krystallin. Fl. — Mit *p-Aminobenzoesäureäthylester*, $C_{19}H_{19}O_3N$, aus A. gelbes Krystallpulver, F. II 97 u. I 129° (korr.), enantiotrop kr. fl. — Mit *p-Aminozimtsäureäthylester*, $C_{21}H_{21}O_3N$, aus Bzl. hellgelbe, spröde Krystallmasse, F. II 134 u. I 188° (korr.) (geringe Zers.), enantiotrop kr. fl. — Mit *β-Naphthylamin*, $C_{20}H_{17}ON$, aus Bzl. längliche gelbe Blättchen, F. 171°, monotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *Phenylhydrazin*: Das *Phenylhydrazon* ist von Scholtz (l. c.) bereits beschrieben. Ockergelbes Krystallpulver, F. 138° (korr.), nicht kr. fl. — Mit *Hydrazin*: aus h. A. gelbe, feine Blättchen oder Nadeln, F. II 210—212 u. I 231° (korr.), enantiotrop kr. fl. — p-Methoxyzimtaldehyd wird mit folgenden Ketonen kondensiert: Mit *Aceton*: *p-Methoxycinnamylidenaceton* (Pfeiffer, Liebigs Ann. **412** [1916]. 327), nicht kr. fl., dagegen ist das *Bis-p-methoxycinnamylidenaceton* enantiotrop kr. fl., F. II 168, F. I 183° (korr.). Bei Zusatz von Brom entsteht außer den Brom-A-Addukten (Vorländer, Liebigs Ann. **341** [1906]. 56; C. **1925**. II. 1155) ein *Octobromid B*, $C_{23}H_{22}O_3Br_8$, aus Xylol gelblichweiße Krystalle, F. ca. 164° (Zers.). Mit *Cyclopentanon*: *Bis-p-methoxycinnamylidencyclopentanon*, $C_{25}H_{24}O_3$, aus Cyclopentanon, Aldehyd u. NaOH in Methanol. Aus Eg. oder Chlf.-Bzl. orangerote Nadeln, F. nach kurzem Sintern 237° (korr.), schwach monotrop kr. fl. — Mit *Cyclohexanon*: *Bis-p-methoxycinnamylidencyclohexanon*, $C_{26}H_{26}O_3$, aus Aceton oder Chlf.-A. orangegelbe Nädelchen, F. 201 u. 212°, enantiotrop kr. fl. — Mit *Acetophenon*(Wiedemann u. Scholtz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36** [1903]. 853): F. 118°, nicht kr. fl. — Mit *p-Oxyacetophenon*: (*p-Methoxycinnamyliden*)-*p-oxyacetophenon*, $C_{18}H_{16}O_3$, aus Methanol gelbe Krystalle, F. 169°, nicht kr. fl. — *Hydrochlorid*, dunkelblauer Nd. (Nadeln). — *Na-Salz*, orangegelb. — (*p-Methoxycinnamyliden*)-*p-methoxyacetophenon*, aus der vorst. Verb. durch Methylieren mit Dimethylsulfat, aus Methanol lange gelbe Nadeln, F. 112°, schwach monotrop kr. fl. — (*p-Methoxycinnamyliden*)-*p-acetoxyacetophenon*, $C_{20}H_{18}O_4$, lange, verfilzte, gelbe Nadeln, F. 134°, monotrop kr. fl. Schlieren. — *5-(p-Methoxyphenyl)-pentadienal-1*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CHO$, aus einer eisgekühlten Lsg. von p-Methoxyzimtaldehyd in verd. Weingeist oder Methanol u. frisch dest. Acetaldehyd (+ NaOH) neben anderen Prodd. Das Methoxyphenylpentadienal wird nicht krystallin. erhalten, sondern geht unter 9—11 mm Druck bei 203—211° über als dickfl. gelbes Öl, das sich an der Luft bald braun färbt. Bei Einw. der berechneten

Menge Silberoxyd in wss. Ammoniak auf den Aldehyd entsteht ein Silberspiegel, u. etwa 50% des Aldehyds werden zu *p-Methoxycinnamylidenessigsäure* oxydiert. — Die Kondensation des *p-Methoxyphenylpentadienals* mit Aminen verläuft langsamer, als die mit p-Methoxyzimtaldehyd, u. man muß deshalb die alkoh. Lsg. der Komponenten erwärmen. Benutzt wurde frisch dest. Aldehyd, Kp.$_{14}$ 205—210°. Kondensationsprodd.: Mit *Anilin*: aus Bzl. hellgelbe Blättchen, F. II 125 u. I 135° (korr.), enantiotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *p-Toluidin*: aus Bzl. hellgelbe Blättchen, F. II 133 u. I 180° (korr.), enantiotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *p-Anisidin*, $C_{19}H_{19}O_2N$, aus Bzl. gelbe Blättchen, F. II 192 u. I 218—220° (korr.), enantiotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *p-Phenetidin*, $C_{20}H_{21}O_2N$, aus Bzl. gelbe Blättchen, F. II 167 u. I 217° (korr.), enantiotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *p-Aminoazobenzol*, $C_{24}H_{21}ON_3$, aus Bzl. orangefarbene Blättchen, F. II 174° (korr.) u. I nicht erkennbar, enantiotrop kr. fl. Schlieren. — Mit *β-Naphthylamin*: aus Bzl. gelbe Blättchen, F. II 162 u. I 200° (korr.), enantiotrop kr. fl. — *Phenylhydrazon des 5-(p-Methoxyphenyl)-pentadienals-1*, aus Bzl. grünlichgelbe Blättchen, die sich an der Luft bald bräunlich färben, F. II 174 u. I ca. 183° (korr.) (Zers.); enantiotrop kr. fl. Schlieren. König gibt F. 168° an (C. **1926**. I. 1174). Aus den Nebenprodd. der Dienaldarst. erhält man aus dem bei 210—225° unter 9 bis 12 mm Druck übergehenden Öl folgende Kondensationsprodd. mit Aminen: eine krystallin. fl. *Anisidinverb.*, hellgelbe Blättchen, F. II 213 u. I 310°, eine enantiotrop kr. fl. *Phenetidinverb.*, F. II 191 u. I 294°. Die *Aminoazobenzolverb.*, enantiotrop kr. fl., F. II 205 u. I oberhalb 340°. Aus dem geringen Aufnahmevermögen dieser Kondensationsprodd. für Brom könnte man folgern, daß teilweise hydrierte Aldehyde in den höher sd. Ölen enthalten sind. Es ließ sich eine hydrierte Säure, die *p-Methoxy-α,β-dihydrocinnamylidenessigsäure* isolieren, $C_{12}H_{14}O_3$, aus Weingeist-W., F. 136—138°. Die Säure wurde auch auf andere Weise dargestellt (vgl. nachst. Ref.) u. ihre Eigg. bestätigt. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 237—46. April. Halle, Univ.) Fiedler.

D. Vorländer und **Kurt Gieseler**, *p-Methoxycinnamylidenessigsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) *5-(p-Methoxyphenyl)-pentadiensäure-1* (*p-Methoxycinnamylidenessigsäure*) könnte mit ihren 2 Doppelbindungen in 4 raumisomeren Formen bestehen. Die aus Cinnamylidenmalonsäure entstehende, wl., stabilste, am stärksten kr. fl. Säure, F. II 179 u. I 223° ist vermutlich die trans-trans-Form. Die übrigen Säuren lagern sich im Sonnenlicht (in Ggw. von etwas Jod) in diese Säure um. Bei der CO_2-Abspaltung bildet sich eine zweite, nicht kr. fl. Säure, der man die trans-cis-Struktur zuschreiben darf. Aus beiden Säuren entsteht mit Na-Amalgam dieselbe *β,γ-Dihydrosäure*. — *p-Methoxycinnamylidenmalonsäure*, $C_{13}H_{12}O_5$, aus p-Methoxyzimtaldehyd, Malonsäure u. Eg., oder auch in konz. wss. Ammoniak. Aus W.-A. orangefarbige Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten; beim Erwärmen auf 95—100° färben sie sich ziegelrot, F. 182° (Zers.). Die ziegelrote Säure ist wasserfrei. Durch CO_2-Abspaltung aus der Malonsäure erhält man je nach den Rk.-Bedingungen verschiedene Formen der *p-Methoxycinnamylidenessigsäure*. Durch Erhitzen mit wenig Pyridin u. einigen Tropfen Piperidin über freier Flamme entsteht die stabile kr. fl. Säure, $C_{12}H_{12}O_3$, aus Weingeist hellgelbe Nadeln, enantiotrop kr. fl., F. II 179 u. I ca. 222—223° (korr.). Die in Chlf. gel. Säure nimmt im Sonnenlicht 4,2 Atome Brom auf: $C_{12}H_{12}O_3Br_4$, weißes Krystallpulver, F. ca. 180° (starke Zers.). Die zers. Säure erstarrt krystallin. zu unzers. schmelzenden Nadeln einer neuen, nicht untersuchten Verb. — Ultraviolettbelichtung bewirkt Umlagerung zu einem Gemisch zweier nicht kr. fl. Säuren, die bei Belichtung im Sonnenlicht in Ggw. von etwas Jod die hochschmelzende kr. fl. Säure ergeben. — *Methylester der kr. fl. Säure*, $C_{13}H_{14}O_3$, aus Methanol weiße Blättchen, F. 126°, nicht kr. fl. — *Äthylester der kr. fl. Säure*, aus A. blättrig krystallin., F. 66—68°, nicht kr. fl. — *n-Propylester*, F. 47—49°, nicht kr. fl. — *Chlorid der kr. fl. Säure*, aus der Säure durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade. Weiße, sternförmige Nadeln, F. ca. 110°. — *Ester des Hydrochinonmonoäthyläthers*, $C_{20}H_{20}O_4$, aus dem Säurechlorid u. Hydrochinonmonoäthyläther beim Erwärmen in Bzl., blaßgelbe Krystalle aus Aceton; enantiotrop kr. fl. Schlieren, F. II 150 u. I 211° (korr.). — *Anilid*, $C_{18}H_{17}O_2N$, aus Säurechlorid u. Anilin in Bzl. Aus A. fast farblose Krystalle, F. 189° (korr.), nicht kr. fl. — *p-Toluid*, $C_{19}H_{19}O_2N$, aus Weingeist oder Aceton Sternchen fast weißer Nadeln, F. 214° (korr.), monotrop kr. fl. Schlieren. — *p-Anisid*, $C_{19}H_{19}O_3N$, aus Methanol weißliche Nadeln, enantiotrop kr. fl., F. II 193 u. I 218° (korr.). — *p-Phenetidid*, $C_{20}H_{21}O_3N$, aus Weingeist weißliche Nadeln, enantiotrop kr. fl., F. II 182 u. I 220° (korr.). — *Piperidid*, dickfl. Öl, die Aufschlämmung in W. schmeckt brennend u. pfefferartig. — *β,γ-Hydro-p-methoxycinnamylidenessigsäure*, $C_{12}H_{14}O_3$, durch Red.

der kr. fl. Diensäure mit Na-Amalgam in wss. alkal. Lsg. unter Einleiten von CO_2. Aus W. weiße Blättchen, F. 57°, nicht kr. fl. — *α,β-Hydro-p-methoxycinnamylidenessigsäure*, $C_{12}H_{14}O_3$, durch Umlagerung der *β,γ*-Säure mit 10%ig. NaOH, wird durch verd. H_2SO_4 krystallin. gefällt. Aus Weingeist-W. Nadeln, F. 136—138°, nicht kr. fl., ident. mit der Säure aus Pentadienal (vgl. vorst. Ref.). Die Säure gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. eiskalter Lsg. *Oxalsäure* u. *p-Methoxyhydrozimtsäure*, F. 99°, nicht kr. fl. — Die nicht kr. fl., niedriger schmelzende Säure, die *Allo-p-methoxycinnamylidenessigsäure*, $C_{12}H_{12}O_3$, wird durch Erhitzen der kr. fl. p-Methoxycinnamylidenmalonsäure mit Acetanhydrid auf 130° gewonnen. Aus wenig Bzl. gelbliche Nadeln, F. 128—130°. Besser ist das Verf., das Liebermann bei der Zimtsäure anwendet (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28** [1895]. 1438). Die Säure wandelt sich beim Erhitzen in die höher schmelzende stabile kr. fl. p-Methoxycinnamylidenessigsäure um. Aus einer Bzl.-Lsg. der Allosäure beginnt in Ggw. von etwas Jod im Sonnenlicht bald die Krystallisation der kr. fl. höher schmelzenden Säure in hellgelben Nadeln, F. II 180 u. I 218—220°. — Die Allosäure nimmt in CCl_4-Lsg. 4,1 Atom Brom auf: $C_{12}H_{12}O_3Br_4$. Weißliche Krystalle, F. ca. 165° (Zers.). Bei 130° verliert die Säure bereits HBr. Bei der Red. der Allosäure mit Na-Amalgam unter CO_2-Einleiten entsteht dieselbe *β,γ*-Hydrosäure, wie aus der isomeren kr. fl. Diensäure. (Journ. prakt. Chem. [2] **121**. 247—54. April. Halle, Univ.) Fiedler.

Fritz Sigmund und **Reinfried Uchann**, *Über die katalytische Abspaltung von Alkohol aus Acetalen (Darstellung von ungesättigten Äthern)*. Die Ergebnisse der Unterss. von Sigmund u. Marchart (C. **1927**. II. 1813), Bldg. von gesätt. Äthern u. Alkoholen bei der katalyt. Hydrierung von aromat. u. fettaromat. Aldehyden, regten Vff. dazu an, das Verh. der Acetale unter den gleichen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Wasserstoff zu studieren. Als Vorvers. wurde *Önantholdiäthylacetal* (Kp. 202—205°) gewählt, das im Stickstoffstrom bei 160—200° über feinverteiltes Ni (auf Tonscherben) geleitet wurde. Aus dem Kondensat entsteht durch Dest. A. u. *Amylvinyläthyläther*. Bei Anwendung von porösem Ton ohne Ni-Beschlag ergab sich unter sonst gleichen Bedingungen die gleiche Veränderung des Acetals, so daß demnach die Alkoholspaltung unabhängig von der H-Anlagerung durch die katalyt. Wrkg. des porösen Tons bei 200° im Sinne der Gleichung:

$$C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow C_2H_5OH + C_5H_{11}\cdot CH=CH\cdot O\cdot C_2H_5$$

bewirkt wird. In analoger Rk. wird *Phenylacetaldehyddimethylacetal* bei 200° (also 20° unterhalb seines Kp.) zu 36% in *β-Methoxystyrol* übergeführt. Bei Anwendung von Messingspänen als Katalysator zeigte es sich, daß erst bei 400—420° teilweise Zers. des Phenylacetaldehyddimethylacetals eintrat. Beim Leiten von *Phenylacetaldehyddi-n-propylacetal* bei 200° über Tonkatalysator wurde *β-Propoxystyrol* in 70%ig. Ausbeute erhalten. *Önantholdi-n-propylacetal* liefert bei 250° in 70%ig. Ausbeute den bisher unbekannten *Amylvinyl-n-propyläther*; *Acetaldehyddiäthylacetal* gibt in 60%ig. Ausbeute reinen *Vinyläthyläther*. *Benzaldehyddiäthylacetal* erlitt unter denselben Bedingungen keine Veränderung. Diese Tatsache ist als Stütze für die Erklärung des Reaktionsverlaufs zu werten, denn da an dem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom kein H-Atom haftet, kann keine Abspaltung von Alkohol wie bei den anderen Acetalen erfolgen. — Von Ketonacetalen untersuchten Vff. das *Dimethyl-* u. *Di-n-propylacetal des Acetophenons*. Die durch Vakuumdest. gereinigten Acetale ergaben am Tonerdekatalysator in quantitativer Ausbeute *α-Methoxystyrol* u. *α-Propoxystyrol*. Als Ergebnis dieser Verss. ist anzusehen, daß Aldehyd- u. Ketonacetale bei 200—250° in Ggw. von porösem Ton weitgehend in Alkohol u. ungesätt. Äther zerlegt werden. Durch feinverteiltes Ni wird die Rk. nicht merklich gefördert. In Ggw. von H vermag Ni lediglich die Hydrierung der Doppelbindung des gebildeten ungesätt. Äthers zu beschleunigen.

Versuche. *Önantholdiäthylacetal*, vom Kp. 202—205° (korr.) wurde nach der Vorschrift von E. Fischer u. Giebe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30** [1897]. 3053) aus *Önanthol* (Kp. 152—156°) u. 1%ig. absol. alkoh. HCl dargestellt. Aus dem Kondensat wurden drei Fraktionen isoliert, Kp. 77—100°, Kp. 158—190°, Kp. 190—220°. Abermalige Dest. der ersten Fraktion lieferte A. (Kp. 78—80°); aus den Mittelfraktionen ließ sich ein Prod. vom Kp. 172—175° gewinnen, das auf Grund der Analysenergebnisse als *Amylvinyläthyläther* (*1-Äthoxy-1-hepten*), $C_9H_{18}O$ ($C_5H_{11}\cdot CH=CH\cdot O\cdot C_2H_5$), erkannt wurde. — *Phenylacetaldehyddimethylacetal*, vom Kp. 218—221°, dargestellt nach Fischer u. Hoffa (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. [1898]. 1990) lieferte beim Leiten

über Tonstückchen 3 Fraktionen, Kp. 66—69°, Kp. 198—220°, Kp. über 220°. Die Vorläufe aller Verss. wurden nach dem Kp. als *Methylalkohol* erkannt. Die Mittelfraktionen enthalten als Hauptteil einen bei 211—212° sd. Körper, dessen Analysen auf *β-Methoxystyrol*, $C_9H_{10}O$ ($C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot OCH)_3$ stimmen. Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 im CO_2-Strom ergab *Phenylacetaldehyd*. Kp. 194—210°. *Semicarbazon*, Krystalle aus verd. A., F. 152—153°. — Die Spaltung des *Phenylacetaldehyddi-n-propylacetals* vom $Kp._{10}$ 129—131° (korr.) ergab drei Fraktionen, Kp. 97—98°, Kp. 230—245° (Hauptmenge 237—241°), Kp. 245—251°. Der Vorlauf wurde als *Propylalkohol* (Kp. 97—100°) erkannt. Das aus der 2. Fraktion gewonnene Prod. vom Kp. 237—238° wurde als *β-Propoxystyrol*, $C_{11}H_{14}O(C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot OC_3H_7)$ identifiziert. Durch Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 bildet sich Phenylacetaldehyd (Kp. 194—205°). Semicarbazon, F. 152—153°. — Bei der Verwendung von Messingspänen als Katalysator wurde beobachtet, daß die Abspaltung von Alkohol aus Phenylacetaldehyddimethylacetal u. aus Phenylacetaldehyddi-n-propylacetal bei ca. 400° nur sehr unvollständig verläuft. *Önantholdi-n-propylacetal*, $Kp._{10}$ 108—113°, liefert 3 Fraktionen, Kp. 95—100°, Kp. 180 bis 200° (Hauptmenge 185—193°), Kp. 200—220°. Die Vorläufe wurden als Propylalkohol erkannt. Von den vereinigten zweiten Fraktionen ging bei der Rektifizierung die Hauptmenge, *Amylvinylpropyläther* (*1-Propoxy-1-hepten*), $C_{10}H_{20}O$ ($C_5H_{11} \cdot CH = CH \cdot OC_3H_7 = CH_2$), bei 184—187° (korr.) über. Bei der Verseifung des Prod. mit 2-n. H_2SO_4 im CO_2-Strom entsteht eine klare Fl. von starkem Önantholgeruch. *Semicarbazon*, F. 109°, gibt mit dem *Semicarbazon aus Önanthol*, $C_8H_{17}ON_3$, Krystalle aus verd. A., F. 109°, keine Depression. — *Acetaldehyddiäthylacetal* vom Kp. 102—104° wurde nach der Vorschrift von E. Fischer u. Giebe (l. c.) dargestellt. Die bei 250° ausgeführte Spaltung lieferte nach wiederholter Dest. drei Fraktionen, Kp. 35—50° (Hauptmenge 35—40°), Kp. 78—94°, Kp. 95—106°. Die Mittelfraktionen enthalten A. (Kp. 78—81°), die ersten Fraktionen bestehen zum größten Teil aus *Vinyläthyläther*, Kp. 35—36°. *Äthyl-α,β-dichloräthyläther*, $C_4H_8OCl_2$, helle Fl., Kp. 142—147°. — *Benzaldehyddiäthylacetal* vom Kp. 215—222° wurde nach der Vorschrift von Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 3906) aus *Orthoameisensäureäthylester* (Kp. 144 bis 146°) u. *Benzaldehyd* in absol. A. gewonnen. Bei der Dest. des Kondensates wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten. — *Acetophenondimethylacetal* vom $Kp._{10}$ 72—74° wurde nach Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 1010) aus *Orthoameisensäuremethylester* u. Acetophenon dargestellt. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck findet eine teilweise Alkoholabspaltung unter Bldg. eines ungesätt. Prod. (*α-Methoxystyrol*, $Kp._{10}$ 74—75°) statt. Beim Überleiten des Acetals über den Katalysator bei 150° gewannen Vff. 2 Fraktionen: Kp. 66—70° u. Kp. 190—197° (Hauptmenge 192 bis 194°). Die zweiten Fraktionen lieferten α-Methoxystyrol, $C_9H_{10}O$ ($C_6H_5 \cdot C(OCH_3) = CH_2$, Kp. 194—196°, $Kp._{10}$ 74°). *Semicarbazon des Acetophenons*, Krystalle aus verd. A., F. 201°. — *Acetophenondi-n-propylacetal*, $C_{14}H_{22}O_2$, dargestellt nach Claisen (l. c.) wird bei der Darst. im Vakuum bereits weitgehend gespalten unter Bldg. von *Propylalkohol*. Beim Überleiten über den Katalysator bei 250° entsteht ein schwach gelbes Kondensat, aus dem zwei Fraktionen, Kp. 98—110° u. Kp. 210—222° isoliert wurden. Bei wiederholter Dest. der 2. Fraktion ging *α-Propoxystyrol*, $C_{11}H_{14}O$ ($C_6H_5 \cdot C(OC_3H_7) = CH_2$) über, Kp. 214—219° (korr.). $Kp._{Vak.}$ 95—102°; mit *Semicarbazidhydrochlorid* u. *Natriumacetat* in wss. alkoh. Lsg. entsteht schon in der Kälte das Semicarbazon des Acetophenons vom F. 201°. (Monatsh. Chem. **51**. 234—52. Febr. Wien, Univ.) Hillger.

C. Weygand, E. Bauer und **H. Hennig**, *Über Beziehungen zwischen Polymorphismus und Äthylenstereomerie, zugleich* VI. Mitt. *über die Isomerieverhältnisse in der Chalkonreihe*. (V. vgl. C. **1928**. I. 684.) Der Besprechung der mitgeteilten Verss. an der „Familie" Enol des Dibenzoylmethans, seinem O-Methyl- u. O-Äthyläther wird folgende Nomenklatur zugrundegelegt: Alle Formen, die bei einer Anzahl nah verwandter Substanzen existenzfähig sind (z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Citracon- u. Mesaconsäure), bilden eine Familie. Alle Formen einer strukturell einheitlichen Substanz bilden eine Serie (z. B. Fumarsäure u. Maleinsäure). — Korrespondierende Glieder zweier oder mehrerer Serien sind enger verwandt als nicht korrespondierende.

Es wurde festgestellt, daß außer dem 73-, 78-, 81-Dibenzoylmethan-enol ein 71-Körper existiert (Dufraisse u. Gillet, C. **1927**. I. 271. 1294); er entsteht bei freiwilliger Verdünnung der Lsgg. von Dibenzoylmethan oder Benzoylphenylacetylen in konz. H_2SO_4 beim Stehen an feuchter Luft oder bei asept. Krystallisation des 78-Körpers aus Methylalkohol. In letzterem Falle zeigt sich, daß 78- u. 71-Körper

äußerst verschiedenes Adsorptionsvermögen für färbende Verunreinigungen besitzen. — Das folgende Schema:

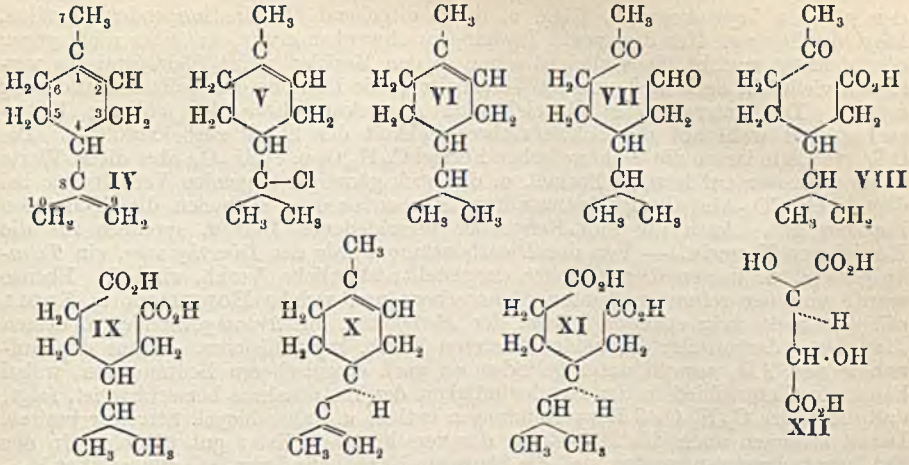
	I	II	III	IV
β-Methoxychalkon	F. 65	78	81	? (Serie C)
β-Äthoxychalkon	F. 63	74	78	81 (Serie B)
β-Oxychalkon (Dibenzoylmethan-enol) .	F. 71?	73	78	81 (Serie A),

in dem korrespondierende Glieder untereinander stehen, ist auf Grund von vier Kriterien aufgestellt: 1. Gleichmäßigkeit der F.-Unterschiede. — 2. Stabilitätsbeziehungen. Natürlich müssen nicht die stabilsten Glieder jeweils korrespondieren. — 3. Chemisch. Aus korrespondierenden Gliedern der Serie B u. C sollten bei der Entmethylierung korrespondierende Glieder der Serie A entstehen — wie bei Äthylenisomeren aus cis- oder trans-Formen bei milden Rkk. stets Derivv. der gleichen räumlichen Gruppierung. Der Satz ist im großen ganzen richtig, nur entsteht aus dem 65-Methyläther das 73-, aus dem 63-Äthyläther das 78-Enol. Die Umkehrung obigen Satzes wurde als richtig erwiesen bei der Methylierung bzw. Äthylierung des 78-Enols mit Diazomethan bzw. Diazoäthan. — 4. Krystallograph. (untersucht an Serie B u. C, Glied I u. II) sollten korrespondierende Formen ähnlich sein. Der Vergleich erfolgte durch Beobachtung des Erstarrungsmechanismus der Schmelzen u. durch Vergleich der Polarisationstöne. Dabei wurde eine deutliche Ähnlichkeit festgestellt; andererseits verhalten sich die Methyläther I u. III (auch in der Molrefraktion der Schmelzen) als Isomere, die analogen Äthyläther mehr als polymorphe Modifikationen. — Vff. weisen darauf hin, daß oft krystallograph. Verschiedenheit strukturchem. ähnlicher Substanzen nur darauf zurückzuführen ist, daß die Substanzen nicht korrespondieren.

Versuche. *β-Methoxychalkon*, $C_{16}H_{14}O_2$, vom F. 65°. Aus α-Brom-chalkon u. CH_3ONa in Methylalkohol. Kp.$_{Vak.}$ 155—160°. Erstarrt langsam. — *β-Methoxychalkon*, $C_{16}H_{14}O_2$ vom F. 81°. Aus Benzoylphenylacetylen oder aus dem 78-Enol mit Diazomethan in Ä. Aus Ä.-PAe. Lagert sich im Hochvakuum beim Dest. (155 bis 160°) z. T. in den 65-Körper um. — *β-Äthoxychalkon*, $C_{17}H_{16}O_2$, F. 78°. Aus Dibenzoylmethan u. Orthomeisensäureester und $FeCl_3$, viel besser aus α-Bromchalkon (Wislicenus, C. **1899**. II. 938), schlecht auch aus Dibenzoylmethan u. Diazoäthan. — *Dibenzoylmethan-enole*: 1. F. 78°; aus dem β-Methoxychalkon (81°) mit methylalkoh. HCl, dem β-Äthoxychalkon (78°) analog oder dem 63-Äthyläther mit äthylalkoh. HCl. 2. F. 73°, aus dem 68-Methyläther mit methylalkohol. HCl oder aus gewöhnlichem Dibenzoylmethan bei freiwilligem Erstarren der Schmelze. Prismen, die auch in Berührung mit stabilem Dibenzoylmethan sich nur langsam in dieses verwandeln. 3. F. 71°; aus dem 78-Dibenzoylmethan oder Benzoylphenylacetylen in konz. Schwefelsäure (bräunliche Lsg.) beim Stehen an der Luft unter Ausschluß von Staub. Feine klare Nadeln, die sich bereits beim Isolieren in das 78-Dibenzoylmethan umwandeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 562—73. 6/3. Leipzig, Univ.) Bergmann.

Julius v. Braun und **Georg Werner**, *Konfigurationsbestimmungen in der Terpenreihe. II. Die optisch-aktiven Formen der β-Isopropyladipinsäure und ihre Beziehungen zu den optisch-aktiven Limonenen.* (Vgl. C. **1926**. II. 374; **1928**. I. 2927.) Vff. haben das Problem des isopropyl- bzw. isopropenyltragenden C-Atoms in Terpenverbb. in Angriff genommen u. zunächst die β-Isopropyladipinsäure (IX) hergestellt. Mittels Strychnins wurde sie in ihre opt. Antipoden gespalten, deren Kenntnis es ermöglicht, das opt.-akt. C-Atom 4 des Limonens (IV) mit dem von III zu verknüpfen. — Die über VI—VIII erhaltene Säure IX erwies sich mit der aus der d,l-Säure erhaltenen rechtsdrehenden Isopropyladipinsäure ident. Man kann bzgl. ihrer Zuordnung zu den Weinsäuren noch nicht mit Sicherheit sagen, ob das rechtsdrehende Limonen der d- oder l-Reihe angehört. — Vff. nehmen an, daß die rechtsdrehende β-Isopropyladipinsäure wie die rechtsdrehende β-Methylsäure der d-Reihe angehört; danach ergibt sich für den rechtsdrehenden KW-stoff das Symbol *d*(+)-*Limonen* u. das aus den Formeln XI u. XII für die *d*(+)-*Isopropyladipinsäure* u. *d-Weinsäure* abgeleitete Formelbild X.

Versuche. *p-Oxycumol* gibt im Rührautoklaven mit Ni + H_2 bei 150° ein Gemisch von *cis-* u. *trans-p-Isopropylcyclohexanol*; *Phenylurethan* (Gemisch), F. 104 bis 110°. — Gibt mit 3 Gewichtsteilen $KMnO_4$ u. $^1/_2$ KOH in W. bei 10° *d,l-β-Isopropyladipinsäure*, $C_9H_{16}O_4$ (IX); Kp.$_{12}$ 215—218°; Nadeln, F. 75°. — *Diäthylester*, $C_{13}H_{24}O_4$, Kp.$_{12}$ 145—150°; D.$^{20}_4$ 0,9776. — Bei größeren Ansätzen u. höherer Temp. entsteht *β-Isopropylglutarsäure*. — Mit Strychnin gibt die rechtsdrehende Säure ein schwerer l.



Salz. — Die Zerlegung führte zur Rechtsverb. mit deren maximalem Drehwert; bei der Linksverb. blieb er unterhalb des Endwertes; $[\alpha]_D$ beträgt für das Na-Salz in ca. 40%ig. Lsg. etwas über 5°. — F. der Strychninsalze 181° u. 182°; Na-Salze $[\alpha]_D$ = +5,26 u. 5,4°; F. der Säure 66° (ziemlich scharf). — Die linksdrehende Säure zeigte als Na-Salz $[\alpha]_D$ ca. —3°; F. unscharf 60°. — Rechtsdrehendes *β-Isopropyladipinsäurechlorid*, $C_9H_{14}O_2Cl_2$; Kp.$_{15}$ 145—146°; D.$^{20}_4$ 1,1023; α_D^{20} = +1,25°. — Gibt nach dem Verseifen zur Säure ein Na-Salz $[\alpha]_D^{20}$ = +5,2°. — *Säureamid*, $C_9H_{18}O_2N_2$; aus CH_3OH, F. 169,5°; $[\alpha]_D^{20}$ = +9,5° (in 2,22%ig. wss. Lsg.). — *Äthylester*, $C_{13}H_{24}O_4$, Kp.$_{13}$ 14[illegible] bis 150°; D.$^{20}_4$ 0,9776; $[\alpha]_D^{20}$ = —1,534° (unverd.). — *Limonen* gibt in CS_2 mit HCl *Limonenhydrochlorid* (V), Kp.$_{16}$ 100—101°, $[\alpha]_D$ = +75,8°; jedoch wird das primäre Prod. der Anlagerung von HCl an die 8,9-Doppelbindung durch HCl dauernd racemisiert, so daß man selbst bei dem Chlorid mit dem höchsten Drehvermögen keine Gewähr dafür hat, daß die Konfiguration am C^1 noch intakt ist. — *Dihydrolimonen* (VI), Bldg. durch partielle Hydrierung von Limonen mit Pt-Schwarz. — Mit Pd anstatt mit Pt entsteht ein Gemisch von *Dihydrolimonen*, *Tetrahydrolimonen* (*p-Menthan*) u. *Limonen*. — *Ketoaldehyd* $C_{10}H_{18}O_2$ (VII), Bldg. durch Ozonisierung von VI in Eg.-Lsg.; Kp.$_{12}$ 130 bis 132°; D.$^{20}_4$ 0,9393; $[\alpha]^{20}_4$ = —6,97°. — *Semicarbazon*, F. 182—183°. — Gibt mit wss. $KMnO_4$ die *Ketosäure* $C_{10}H_{18}O_3$ (VIII); Kp.$_{12}$ 188°; D.$^{20}_4$ 1,020; $[\alpha]^{20}_4$ = +2,5°. — Gibt mit Br-Lauge (6 Atome Br) unter Eiskühlung +-*β-Isopropyladipinsäure*, $C_9H_{16}O_4$ (IX); Kp.$_{14}$ 215—220°; F. 66—70°. — Na-Salz $[\alpha]_D^{20}$ = +5,6° (in W., D. 1,0876). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1050—58. 3/4. Frankfurt a. M., Univ.) Busch.

L. Ruzicka und **J. R. Hosking**, *Höhere Terpenverbindungen.* XXXVII. *Über die Agathendisäure, die krystallisierte Harzsäure $C_{20}H_{30}O_4$ des Kaurikopals, des Hart- und des Weichmanilakopals.* (XXXVI. vgl. C. **1929**. I. 1932.) Hauptzweck dieser Unters. war, Zus. u. Eigg. der krystallisierten ätherl. Harzsäuren der Agathokopale, unter welcher Bezeichnung die verschiedenen Manila- u. Kaurikopale des Handels zusammengefaßt werden, kennen zu lernen. Zuvor werden die bisherigen Unterss. über die Harzsäuren der Kopale besprochen, enthalten in den Arbeiten von Tschirch u. Mitarbeitern (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **239** [1901]. 145. **240** [1902]. 202), Richmond (C. **1910**. II. 1053), Ruzicka u. Mitarbeitern (XXIX. Mitt.), Scheiber (C. **1927**. I. 2823) u. Horrmann u. Kroll (C. **1927**. I. 3189). Nach denselben scheint festzustehen, daß unter den ätherunl. Säuren eine Polycarbonsäure von F. ca. 280° u. der wahrscheinlichen Formel $(C_{20}H_{30}O_2)_n$ vorkommt, ferner daß die ätherl. Säuren größtenteils aus Dicarbonsäuren von C_{20} bestehen. Besonders wünschenswert war die nähere Unters. der von Scheiber u. Horrmann-Kroll aus den Manilakopalen isolierten krystallisierten ätherl. *Dicarbonsäure*, für welche diese Autoren denselben F. 204° finden, aber verschiedene Formeln u. Namen vorschlagen. Auch die älteren Bearbeiter haben diese Säure zweifellos schon in Händen gehabt, aber wohl nicht in reiner Form, da sie FF. zwischen 175 u. 192° angeben. — Vff. haben diese Säure aus Kaurikopal, Weich- u. Hartmanilakopal isoliert. Die Identität der verschiedenen Präparate folgt aus den Analysenwerten, den Misch-FF.,

den gleichen krystallograph. Eigg. u. den weitgehend übereinstimmenden physikal. Eigg. der Derivv. Nur die spezif. Drehungen schwanken etwas, was aber nicht gegen die Identität spricht, da vielleicht schon in den Kopalen selbst Säuregemische vorliegen, vielleicht auch im Laufe der Verarbeitung die Drehung eine teilweise Änderung erfährt. Die untereinander abweichenden Analysenresultate der früheren Untersucher sind wohl auf die Schwerverbrennlichkeit der Säure zurückzuführen. Die C-Werte allein lassen die Wahl zwischen Formel $C_{20}H_{28}O_4$ u. $C_{20}H_{30}O_4$, aber die H-Werte stimmen besser auf letztere Formel, u. die noch günstiger liegenden Verhältnisse bei der durch CO_2-Abspaltung dargestellten *Monocarbonsäure* schließen die H-ärmeren Formeln aus. Auch die Mol.-Refrr. der verschiedenen Derivv. sprechen für die H-reicheren Formeln. — Von der Dicarbonsäure wurde der *Dimethylester*, ein *Tetrahydroderiv.* u. dessen *Dimethylester* dargestellt; sämtliche Verbb. sind fl. Ebenso wurde von der schon erwähnten Monocarbonsäure, welche Horrmann u. Kroll offenbar nicht rein erhalten haben, der *Methylester*, ein *Tetrahydroderiv.* u. dessen *Methylester* dargestellt; die beiden letzteren Verbb. krystallisieren. — Aus der Aufnahme von 2 H_2 sowohl unter gelinden als auch energischeren Bedingungen, wobei kaum ein Unterschied in der Geschwindigkeit der H-Aufnahme bemerkbar ist, folgt, daß die Säure $C_{20}H_{30}O_4$ 2 Doppelbindungen enthält u. daher bicycl. Struktur besitzt. Damit stimmen auch die Mol.-Refrr. der verschiedenen Ester gut überein. In der Tat konnte bewiesen werden, daß die Säure ein Naphthalinderiv. ist (spätere Mitt.). — Was nun die Nomenklatur dieser Verbb. betrifft, so legen Vff. den KW-stoff $C_{20}H_{34}$, abgeleitet von der Säure $C_{20}H_{30}O_4$ durch Austausch der CO_2H gegen CH_3, zugrunde u. nennen ihn *Agathen*. Dies ist deshalb zweckmäßig, weil die Zahl C_{20} die Zugehörigkeit zur Diterpenreihe bedingt. Die Säure erhält also die Bezeichnung *Agathendisäure*. Desgleichen wird ihr CO_2-Abspaltungsprod. vom KW-stoff $C_{19}H_{32}$, *Noragathen* genannt, abgeleitet u. als *Noragathensäure* bezeichnet.

Versuche. Verarbeitung des Kaurikopals. Zur Unters. diente ein rezenter Kaurikopal von Agathis australis aus Neuseeland. Derselbe wurde mit Ä. erschöpfend extrahiert, Lsg. mit Ä. verd., bis kein Nd. mehr fiel, klare Lsg. eingeengt, mit alkoh. KOH alkalisiert, durchgeschüttelt, in W. gegossen. Die äth. Schicht hinterließ 20% neutrale Prodd. Aus der wss. Schicht wurden nach Ablasen von Ä. u. A. mit 50%ig. Essigsäure 35% Harzsäuren abgeschieden. Der ätherunl. Anteil des Kopals, in 98%ig. A. gel. u. in W. gegossen, betrug 38%. Ätherl. Säuren wieder in Ä. gel. u. nacheinander mit 2%ig. Lsgg. von NH_4-Carbonat, Soda u. NaOH erschöpfend ausgezogen, dabei vor jedem Alkaliwechsel erschöpfend mit W. gewaschen, Auszüge gesondert mit HCl gefällt, Ndd. bei ca. 50° getrocknet. Nur die Sodaauszüge, welche $^4/_5$ der ätherl. Säuren enthielten, lieferten eine krystallisierte Säure. Lsg. der rohen Säuren in 2%ig. NaOH mit W. verd., mit CO_2 gesätt., gel. gebliebenen Anteil mit HCl gefällt, Nd. nochmals mit NaOH u. CO_2 behandelt, Filtrat mit Essigsäure gefällt. Nd. lieferte aus CH_3OH + W., dann CH_3OH reine Agathendisäure. Ausbeute 0,7—1% des Kopals. Manchmal war 3-malige Trennung mit NaOH u. CO_2 nötig, bis eine krystallisierte Säure erhalten wurde. Aus den mit CO_2 gefällten Anteilen konnte kein krystallisiertes Prod. erhalten werden. — Die amorphen ätherl. Säuren aus einem der Sodaauszüge wurden mittels Se nach Diels u. Mitarbeitern (C. **1928**. I. 534) dehydriert. Erhalten wurden *Methyläthylnaphthalin* (orangerotes Pikrat, F. 137—138°; vgl. XXIX. Mitt.), ein *KW-stoff* $C_{17}H_{20}$ (rotes Pikrat, F. ebenfalls 138°), der auch bei der Dehydrierung der reinen Agathendisäure entsteht (spätere Mitt.), u. reichlich *Reten* (gelbes Pikrat, F. 123—124°). Letzteres hat Scheiber (C. **1925**. I. 1816) aus Kaurikopal erhalten. In diesem sind also Harzsäuren mit demselben C-Gerüst enthalten wie in den Fichtenharzen. — Verarbeitung des Weichmanilakopals. Äth. Lsg. hier nicht mit alkoh. KOH behandelt, sondern gleich mit den 2%ig. Alkalilsgg. ausgeschüttelt. Der Kopal gab an NH_4-Carbonat 3, an Soda 66, an NaOH 8% ab. Die Hauptmenge krystallisierter Säure wurde aus dem ersten Sodaauszug gewonnen, der über 50% des Kopals beträgt. Auch hier gelang die Trennung mittels CO_2 wie beim Kaurikopal in einzelnen Fällen. Sonst wurde die h. Lsg. der Na-Salze bis zur Trübung mit starker NaOH versetzt, von den beim Erkalten abgeschiedenen Na-Salzen abgegossen, Lsg. mit CO_2 gefällt, filtriert, mit HCl gefällt. Dieser Nd. lieferte krystallisierte Säure. Auch der mit NaOH gefällte Anteil gab durch Lösen in W., Fällen mit CO_2 u. des Filtrats mit HCl einen brauchbaren Nd. Die CO_2-Ndd. wurden dieser Operation nochmals unterworfen, u. dies wurde fortgesetzt, so lange noch krystallisierte Säure

zu gewinnen war. Ausbeute bei kleinerem Ansatz 6,8, bei größerem 4,5%. — Verarbeitung des Hartmanilakopals. Aus diesem läßt sich die Agathendisäure am bequemsten u. reichlichsten gewinnen. Kopal in 5%ig. KOH suspendiert, W.-Dampf durchgeblasen, bis kein Öl mehr überging, Rückstand mit HCl gefällt, Nd. erschöpfend mit 6%ig. NH_4-Carbonat ausgezogen. Diese Auszüge lieferten die Hauptmenge krystallisierter Säure. Aus dem ungel. gebliebenen Anteil wurden weitere Mengen durch fraktionierte Fällung der Na-Salze mit NaOH u. Trennung mit CO_2 gewonnen. Ausbeute ca. 13%.

Agathendisäure, $C_{20}H_{30}O_4$, rhomb. Krystalle aus CH_3OH, F. 203—204°, $[\alpha]_D = +52$—58° in 3—5%ig. alkoh. Lsg. — *Dimethylester*, $C_{22}H_{34}O_4$. Säure in h. CH_3OH lösen, mit 5%ig. KOH neutralisieren, bei 50—60° mit $AgNO_3$ fällen, Ag-Salz mit CH_3J in Ä. 15 Stdn. kochen. Kp.$_{0,6}$ 196—198°, sehr zähfl., im Mittel $[\alpha]_D = +57°$ in A., $D.^{14}_4$ 1,078, $n_D^{14} = 1,5178$, $M_D = 101,80$ (ber. 101,77 für $\overline{\overline{2}}$). — *Tetrahydroagathendisäure*. Durch Hydrierung in Essigester oder Eg. mit Pt oder PtO_2. Zähe M., wahrscheinlich Stereoisomerengemisch. Daher über das Ag-Salz übergeführt in den *Dimethylester*, $C_{22}H_{38}O_4$, dickes Öl, gesätt. gegen Br u. $C(NO_2)_4$, Kp.$_1$ 189—190°, Kp.$_{0,1}$ 165—166°, im Mittel $[\alpha]_D = +44,7°$ in A., $D.^{26}_4$ 1,037, $n_D^{26} = 1,4887$, $M_D = 102,0$ (ber. 102,7). — *Noragathensäure*, $C_{19}H_{30}O_2$. Durch Erhitzen der Agathendisäure über den F. u. Dest. im Hochvakuum. Nach Umfällen aus alkal. Lsg. Kp.$_{0,9}$ 195 bis 197°, Prismen aus CH_3OH (mindestens 5-mal), F. 146—147°, im Mittel $[\alpha]_D = +55,7°$ in A. — *Methylester*, $C_{20}H_{32}O_2$, dickes Öl, Kp.$_{0,6}$ 151—152°, $[\alpha]_D = +57,02°$ in A., $D.^{23}_4$ 1,001, $n_D^{23} = 1,5083$, $M_D = 90,65$ (ber. 90,88 für $\overline{\overline{2}}$). — *Tetrahydronoragathensäure*, $C_{19}H_{31}O_2$. Durch Hydrierung in Essigester mit PtO_2. Tafeln aus Essigester oder CH_3OH, F. 133°, $[\alpha]_D = +50,3°$ in A. — *Methylester*, $C_{20}H_{36}O_2$, dickes Öl, Kp.$_{0,3}$ 141—142°, in einigen Stdn. erstarrend, Tafeln aus CH_3OH, F. 52—53°, $[\alpha]_D = +53,7°$ in A., $D.^{72}_4$ 0,9411, $n_D^{72} = 1,4693$, $M_D = 91,31$ (ber. 91,81). (Liebigs Ann. **469**. 147—92. 3/4. Utrecht, Univ.) Lindenbaum.

Ernst Bergmann und **Jenö Hervey**, *Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen*. Die Bldg. der beiden p,p'-Dinitrostilbene aus p-Nitrobenzylchlorid u. alkoh. Alkali kann formal durch die Annahme intermediärer Bldg. eines aci-Nitrosalzes erklärt werden, das an den Enden des konjugierten Systems p-Nitrobenzylchlorid anlagert, worauf Abspaltung von HCl u. KCl erfolgt. Diese Annahme ist nicht richtig: p-Nitrobenzylchlorid besitzt kein wanderungsfähiges Wasserstoffatom, wie aus seiner Reaktionslosigkeit gegenüber Benzoldiazoniumchlorid hervorgeht, ferner wäre eine analoge Formulierung der Bldg. von Dibiphenylenäthen aus Chlorfluoren u. Alkali unmöglich. Es wird angenommen, daß durch Alkali freie subst. Methylene $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}$ u. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C{:}$ entstehen, die sich spontan dimerisieren. Es ist den Vff. gelungen, die freien Radikale durch Abfangreaktionen festzulegen.

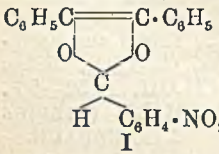
a) Abfangreagentien: aromat. Aldehyde lagern die Radikale an die Carbonyldoppelbindung an unter Bldg. von Äthylenoxyden:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!>\!C{:} + Ar \cdot C\!<\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!>\!C\!-\!\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{}}}\!-\!C\!<\!\begin{matrix} Ar \\ H \end{matrix},$$

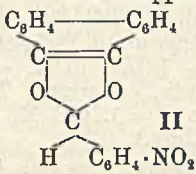
von denen z. T. die möglichen cis-trans-Formen isoliert wurden; (über die Rk. des Biphenylenmethylens mit Benzaldehyd s. Verss.) Diphenylacetaldehyd verhält sich wie ein aromat. Aldehyd. Die Konst. der Äthylenoxyde kann durch Behandlung mit KJ u. Eg. bewiesen werden, die zu den korrespondierenden Äthylenen führt. — Aromat. o-Diketone addieren die freien Methylene an den Enden des konjugierten Systems. So entstehen aus p-Nitrobenzylchlorid u. Benzil bzw. Phenanthrenchinon die cycl. p-Nitrobenzalverbb. I u. II des Stilbendiols bzw. Phenanthrenhydrochinons. — Fluorenon u. 2,7-Dibromfluorenon liefern mit freien Methylenen Oxyde von Dibenzofulvenen, z. B. III. Aus Biphenylenmethylen u. Fluorenon entsteht neben dem Oxyd IV des Dibiphenylenäthens durch spontane Sauerstoffabspaltung das Äthen selbst. Ebenso entsteht aus p-Nitrobenzylchlorid u. Michlerschem Thioketon bei Ggw. von Alkali — es wurde für alle Verss. alkoh. K_2CO_3 verwendet — statt des Äthylensulfids V das Äthylen VI u. aus Biphenylenmethylen u. Michlerschem Thioketon das Äthylen VII. In letzterem Falle konnte der Verbleib des Schwefels aufgeklärt werden; er zerreißt das Äthylen VII unter Bldg. von Michlerschem Thioketon u. Thiofluorenon,

die unter den Versuchsbedingungen zu VIII u. IX reduziert werden. — Nitrosodimethylanilin reagiert mit Biphenylenmethylen analog den Aldehyden unter Bldg. der Carbazoxyverb. X bzw. des tautomeren Nitrons XI. Bei dem analogen Vers. mit p-Nitrophenylmethylen entsteht statt des Nitrons XII das Dimethylamidoanil XIII des p-Nitrobenzaldehyds, u. zwar das syn-anti-Isomere der aus p-Nitrobenzaldehyd u. p-Dimethylaminoanilin erhältlichen Schiffschen Base. — C=C— u. C=N—-Doppelbindungen ließen sich in keinem Falle zum Abfangen der freien Radikale verwenden, ebensowenig die „normalen" aromat. Ketone Benzophenon, Di-p-anisylketon u. 9,9-Diphenylanthron-(10).

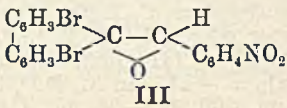
b) Verschiedene Methylene: wie Chlorfluoren u. p-Nitrobenzylchlorid ließen sich nur noch o-Nitrobenzylchlorid, 9-Bromanthron sowie in geringerem Maße Benzylchlorid durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in freie subst. Methylene überführen, die sich entweder spontan dimerisierten oder mit den angegebenen Abfangreagentien festlegen ließen. Benzylchlorid gab bei der Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd nur in geringer Menge ein p-Nitrostilbenoxyd XIV, als Hauptprod. entstand in ungeklärter Rk. [p-Nitrobenzyl]-methyläther XV. Diphenylbrommethan, Di-p-anisylchlormethan u. 9,9-Diphenyl-10-chlor-9,10-dihydroanthracen (XVI) lieferten hingegen keine freien Radikale, sondern die dem angewandten Alkohol entsprechenden Alkyläther. Es werden grundsätzlich nach diesem Verh. zwei Typen von arylierten Methylhalogeniden unterschieden, solche, die sich in freie substituierte Methylene überführen lassen u. solche, die nicht. Diesen beiden Gruppen entsprechen zwei Gruppen aromat.



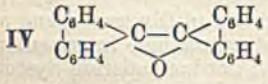
I



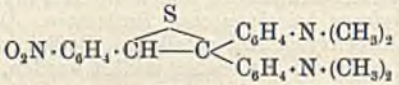
II



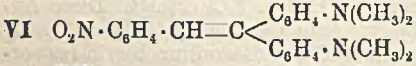
III



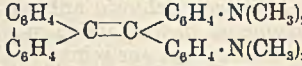
IV



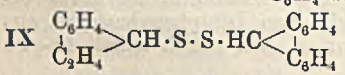
V



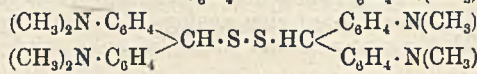
VI



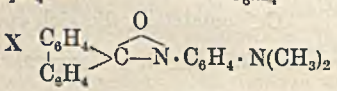
VII



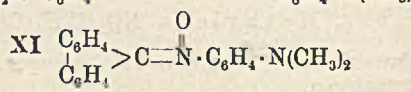
IX



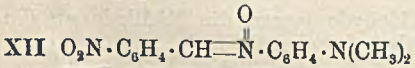
VIII



X

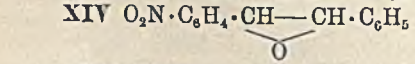


XI

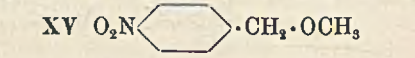


XII

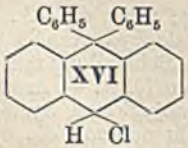
XIII



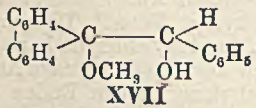
XIV



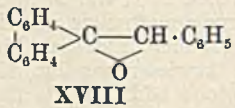
XV



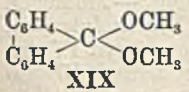
XVI



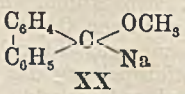
XVII



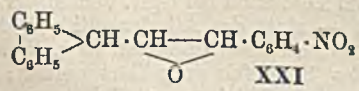
XVIII



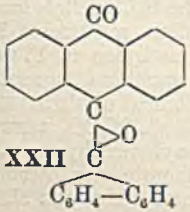
XIX



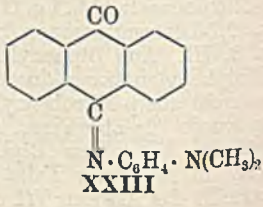
XX



XXI



XXII



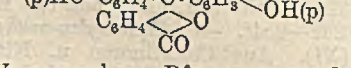
XXIII

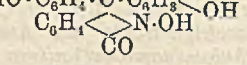
Carbonylverbb. konstitutionell, solche, die sich als Abfangreagentien für freie substituierte Methylene verwenden lassen, u. solche, die nicht.

Versuche. [*p-Nitrobenzal*]-*fluorenoxyd*, $C_{20}H_{13}O_3N$. Aus Chlorfluoren, p-Nitrobenzaldehyd u. K_2CO_3 in Methylalkohol oder aus p-Nitrobenzylchlorid, Fluorenon u. K_2CO_3 in demselben Lösungsm. Aus Propylalkohol Blättchen, F. 153°. — *9-*[*α-Oxybenzyl*]-*fluorenolmethyläther*, $C_{21}H_{18}O_2$. Aus Chlorfluoren, Benzaldehyd u. K_2CO_3 in Methylalkohol. Aus Propylalkohol Prismen, F. 186—187°. Konstitutionsbeweis durch Einw. von Benzaldehyd auf die aus Fluorenondimethylacetal **XIX** u. Natrium entstehende Verb. **XX**. — *9-Benzalfluorenoxyd*, $C_{20}H_{14}O$ (**XVIII**). Neben dem vorigen in geringer Menge in unsicherer Rk. Aus Essigester Nädelchen, F. 131—132°. — *p,p'-Dinitrostilbenoxyde*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$. Aus p-Nitrobenzylchlorid, p-Nitrobenzaldehyd u. K_2CO_3 in Methylalkohol. Trennung mittels Dioxan, aus dem nur das *höherschmelzende Isomere* (aus Essigester, F. 200—201°) krystallisiert, das *niedriger schmelzende Isomere* wird aus dem Filtrat des vorigen mit PAe. erhalten; aus Eg., F. 153—154°. Beide geben mit KJ u. Eg. dasselbe höherschmelzende Dinitrostilben (F. 290°). — *o,p'-Dinitrostilbenoxyde*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$. Aus p-Nitrobenzylchlorid u. o-Nitrobenzaldehyd oder o-Nitrobenzylchlorid u. p-Nitrobenzaldehyd mit K_2CO_3 in Methylalkohol. Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in CH_3OH. Schwerer lösliches, *höher schmelzendes Isomeres* aus Essigester, F. 158—160°; *niedriger schmelzendes Isomeres* aus CH_3OH; Blättchen, F. 112°. — *m,p'-Dinitrostilbenoxyde*, $C_{14}H_{10}O_5N_2$. Aus p-Nitrobenzylchlorid u. m-Nitrobenzaldehyd wie im vorigen Vers. Aus Essigester F. 148° bzw. aus Propylalkohol F. 116°. — *p-Nitrostilbenoxyde*, $C_{14}H_{11}O_3N$ (**XIV**). Aus p-Nitrobenzaldehyd u. Benzylchlorid mit KOH in Methylalkohol, aus Propylalkohol F. 187—189°. Das *niedriger schmelzende Isomere* aus p-Nitrobenzylchlorid u. Benzaldehyd, aus Propylalkohol, F. 125—126°. — *p-Nitrostilben*, $C_{14}H_{11}O_2N$. Aus dem Oxyd vom F. 125—126° mit KJ u. Eg. Aus Amylalkohol F. 157°. — *p-Nitrobenzylalkoholmethyläther*, $C_8H_9O_3N$ (**XV**). Neben dem p-Nitrostilbenoxyd vom F. 187—189°. Fl. Kp.$_{15}$ 145—147°. — *p-Nitro-p'-methoxystilbenoxyd*, $C_{15}H_{13}O_4N$. Aus p-Nitrobenzylchlorid u. Anisaldehyd mit K_2CO_3 in Methylalkohol. Aus Propylalkohol gelbliche Blättchen, F. 138°. — *1-*[*p-Nitrophenyl*]-*2-benzhydryläthylenoxyde*, $C_{21}H_{17}O_3N$ (**XXI**). Aus p-Nitrobenzylchlorid u. Diphenylacetaldehyd in der üblichen Weise. Trennung der *Isomeren* (aus Propylalkohol, Nadeln vom F. 147° bzw. Prismen vom F. 118°) auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Methylalkohol. — *Cycl. p-Nitrobenzalverb.* **I** *des Stilbendiols*, $C_{21}H_{15}O_4N$, aus p-Nitrobenzylchlorid u. Benzil mit K_2CO_3 in Methylalkohol. Aus Propylalkohol Nadeln vom F. 138°. — *cycl. p-Nitrobenzalverb.* **II** *des Phenanthrenhydrochinon*. Analog mit Phenanthrenchinon in A. Gelbbraune Nädelchen aus Eg., F. 153°. — *Dibiphenylenäthenoxyd*, $C_{26}H_{16}O$ (**IV**). Aus Chlorfluoren und Fluorenon mit K_2CO_3 in Methylalkohol neben Dibiphenylenäthen. Aus Amylalkohol, dann Toluol Oktaeder, F. 234° (Zers.). — *2,7-Dibromfluorenon*. Aus 2,7-Dibromfluoren in Eg. mit CrO_3 in W. Gelbes Krystallpulver, F. 202°. — [*p-Nitrobenzal*]-[*2,7-dibromfluoren*]-*oxyd*, $C_{20}H_{11}O_3NBr_2$ (**III**). Aus dem vorigen u. p-Nitrobenzylchlorid mit K_2CO_3 in A. Gelbe Würfel aus Toluol, F. 230°. — [*o-Nitrobenzal*]-*fluorenoxyd*, $C_{20}H_{13}O_3N$. Aus o-Nitrobenzylchlorid u. Fluorenon mit K_2CO_3 in Methylalkohol. Aus Propylalkohol Stäbe, F. 111° (unscharf). — [*Biphenylenmethylen*]-*anthronoxyd*, $C_{27}H_{16}O_2$ (**XXII**). Aus 9-Bromanthron u. Fluorenon mit K_2CO_3 in A. Viereckige Stäbe aus Amylalkohol, F. 252—254°. — [*Biphenylen-methylen*]-*N*-[*p-dimethylaminophenyl*]-*nitron*, $C_{21}H_{18}ON_2$ (**XI**). Aus Chlorfluoren u. Nitrosodimethylanilin mit K_2CO_3 in Methylalkohol. Rotbraune, violett reflektierende Prismen aus viel Amylalkohol, F. 223—224° (Zers.). — *p-Dimethylaminoanil* (**XIII**) *des p-Nitrobenzaldehyds*, $C_{15}H_{15}O_2N_3$. Aus p-Nitrobenzylchlorid u. Nitrosodimethylanilin mit K_2CO_3 in Methylalkohol. Violette Nadeln aus viel Xylol, F. 206°. — *Isomeres des vorigen*. Aus p-Nitrobenzaldehyd u. p-Dimethylaminoanilin in A. im Wasserbad. Aus Xylol (leichter löslich) braunstichigviolette Blättchen, F. 221°. — *p-Diäthylaminoanil des p-Nitrobenzaldehyds*, $C_{17}H_{19}O_2N_3$. Aus p-Nitrobenzylchlorid, Nitrosodiäthylanilin und K_2CO_3 in Methylalkohol. Aus Propylalkohol rubinrote viereckige Tafeln, F. 136°. — *p-Dimethylaminoanil des o-Nitrobenzaldehyds*. Aus o-Nitrobenzylchlorid u. Nitrosodimethylanilin mit K_2CO_3 in Methylalkohol. Aus Propylalkohol rotbraune Nädelchen, F. 94—95°. — *Mono-p-dimethylaminoanil* (**XXIII**) *des Anthrachinons*, $C_{22}H_{18}ON_2$. Aus 9-Bromanthron u. Nitrosodimethylanilin mit K_2CO_3 in A. neben Anthrachinon. Blauschwarze Würfel, F. 238°. — *Dimeres Thiofluorenon*, $C_{26}H_{16}S_2$. Aus Fluorenon in A. mit HCl u. H_2S. Aus Anisol Rechtecke, F. 232° (Mol.-Gew. in Bromoform). — *1,1-Bis-*[*p-dimethylaminophenyl*]-*2-*[*p-nitrophenyl*]-*äthylen*, $C_{24}H_{25}O_2N_3$ (**VI**). Aus p-Nitro-

benzylchlorid u. Michlerschem Thioketon mit K_2CO_3 in Propylalkohol. Aus Bzl. glimmerartige Blättchen vom F. 175—176°. — *[Bis-(p-dimethylaminophenyl)-methylen]-fluoren*, $C_{30}H_{28}N_2$ (VII). Aus Chlorfluoren u. Michlerschem Thioketon mit K_2CO_3 in Propylalkohol. Aus Amylalkohol kaliumbichromatfarbene, violett reflektierende Prismen, F. 238—240°. — *Tetra-p-dimethylamino-dibenzhydryldisulfid*, $C_{34}H_{42}N_4S_2$ (VIII). Neben dem vorigen. Rote Prismen aus Propylalkohol, F. 163—164°. — *Di-[fluorenyl-9]-disulfid*, $C_{26}H_{18}S_2$ (IX). Neben den vorigen oder aus 9-Chlorfluoren u. Na_2S_2 in A. Aus Propylalkohol farblose Nadeln, F. 167°. Ident. mit dem „dimeren Thiofluorenon" von Smedley (C. **1905**. II. 1344) u. dem „Dibiphenylendithiopinakon" von Manchot u. Krische (C. **1905**. I. 233). — *Di-[fluorenyl-9]-sulfid*, $C_{26}H_{18}S$. Aus Chlorfluoren in A. mit NaSH in W. Aus Toluol sechseckige Blättchen; bei 238° Verfärbung, bei 250° dunkelrote Schmelze. — *Benzhydrolmethyläther*, $C_{14}H_{14}O$. Aus Diphenylbrommethan mit methylalkoh. Kali, auch bei Ggw. von m-Nitrobenzaldehyd. Öl, $Kp._{17}$ 147—148°. — *9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-10-methoxyanthracen*, $C_{27}H_{22}O$. Aus XVI mit K_2CO_3 in Methylalkohol bei Ggw. von Benzaldehyd. Aus Propylalkohol, F. 147°. — *Di-p-anisylchlormethan*, $C_{15}H_{15}O_2Cl$. Aus Dimethoxybenzhydrol u. $SOCl_2$ in Toluol. Krystallpulver aus Essigester, F. 83—84°. — *9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-10-chloranthracen*. Aus Diphenylanthron durch Red. mit Al-Amalgam in verd. A. u. Behandeln des rohen Hydrols mit HCl-Gas in Eg. Aus Bzl., F. 226°.(Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 893—916. 3/4. Berlin, Univ.) Bergmann.

Rajendra Nath Sen und **Kali Charan Kar**, *Aldehydophenolphthalein und von ihm abstammende Farbstoffe*. Durch Übertragung der Reimer-Tiemannschen Synthese auf Phenolphthalein haben Vff. ein *Aldehydophenolphthalein* dargestellt, dem sehr wahrscheinlich Formel I eines *Phenolsalicylaldehydphthaleins* zukommt, da Phenolphthalein in alkal. Lsg. nur ein OH enthält, dessen p-Stellung besetzt u. dessen beide o-Stellungen ident. sind. Die Einführung der Aldehydgruppe bewirkt geringe Färbung (hellgelb) der festen Substanz, tiefere Rotfärbung der alkal. Lsgg., Erhöhung der Löslichkeit u. starke Erniedrigung des F. I reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., aber nicht Fehlingsche Lsg., liefert ein *Phenylhydrazon*, ein *Dioxim* (II), ein benzoinartiges Kondensationsprod. u. — analog dem 6-Aldehydocumarin (Sen u. Chakravarti, C. **1928**. II. 2013) — zahlreiche Farbstoffe durch Kondensation mit aromat. Aminen u. Phenolen. — *Azomethinfarbstoffe* wurden mit p-Toluidin, β-Naphthylamin, Aminoazobenzol, Benzidin, o- u. p-Phenylendiamin, Chrysoidin, Safranin u. Rosanilin dargestellt. Es werden stets so viele Aldehydmoll. aufgenommen, als freie NH_2-Gruppen vorhanden sind. Die Farbstoffe werden durch w. verd. Mineralsäuren hydrolysiert u. färben Wolle u. Seide hellgelb bis blaurot. Die Farbintensität des Chrysoidins, Safranins u. Rosanilins wird durch Kondensation mit I vermindert, offenbar weil die auxochrome Wrkg. der freien NH_2-Gruppen verdeckt ist. — *Pyronin- u. benzeinartige Farbstoffe* wurden mit m-Diäthylaminophenol, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. β-Naphthol erhalten. Die CO-Gruppe des Phenolphthaleinrestes bleibt hierbei inakt. — Mit Dimethylanilin u. o-Kresotinsäure wurden zunächst *Leukofarbstoffe* u. aus diesen durch Oxydation ein blaugrüner bzw. roter Farbstoff erhalten.

I 

II 

Versuche. Der ganze an der CHO-Gruppe sitzende Rest $C_{20}H_{13}O_4$ von I wird mit „Phenolphthaleinyl" bezeichnet. — *Aldehydophenolphthalein*, $C_{21}H_{14}O_5$ (I). Aus Phenolphthalein, Chlf. u. NaOH (W.-Bad, 12 Stdn.), nach Entfernung des Chlf. mit HCl fällen, Nd. mit Ä. ausziehen. Nach Aufnehmen in Chlf. gelblich, mikrokrystallin. aus verd. A., F. 97—99°. Ausbeute ca. 20%. — *Phenylhydrazon*, $C_{27}H_{20}O_4N_2$, gelb, mikrokrystallin. aus verd. A., F. 148°. Alkal. Lsgg. violett. — *Dioxim*, $C_{21}H_{16}O_5N_2$ (II). Darst. in alkal. Lsg. bei 80°. Gelb, mikrokrystallin. aus verd. A., Zers. bei 235°. — *Phenolphthaleinoin*, $C_{42}H_{28}O_{10}$. Darst. wie üblich. Gelb, mikrokrystallin. aus verd. A., F. 152°. Reduziert Fehlingsche Lsg. — *Phenolphthaleinal-p-toluidin*, $C_{28}H_{21}O_4N$. Aus I u. p-Toluidin in sd. A. (1 Stde.), in W. gießen, aus NH_4OH + Essigsäure umfällen. Hellorangefarbiges Pulver aus A., F. 140°. — *Phenolphthaleinal-β-naphthylamin*, $C_{31}H_{21}O_4N$, gelb, F. 154°. — *Phenolphthaleinal-aminoazobenzol*, $C_{33}H_{23}O_4N_3$, rot, F. 235° (Zers.). — *Diphenolphthaleinalbenzidin*, $C_{54}H_{36}O_8N_2$, orangefarbig, F. 191°. — *Diphenolphthaleinal-p-phenylendiamin*, $C_{48}H_{32}O_8N_2$, gelbbraun, bei 230° erweichend. — *Diphenolphthaleinal-o-phenylendiamin*, $C_{48}H_{32}O_8N_2$,

gelb, F. 218°. — *Diphenolphthaleinalchrysoidin*, $C_{54}H_{36}O_8N_4$, rot. — *Diphenolphthaleinalsafranin*, $C_{60}H_{42}O_9N_4$, rot. — *Triphenolphthaleinalrosanilin*, $C_{83}H_{57}O_{13}N_3$, violettrot. — *Diresorcinphenolphthaleinein*, $C_{33}H_{20}O_7$. Aus I u. Resorcin mit konz. H_2SO_4 (sd. W.-Bad, 5 Stdn.). Orangefarbiges Pulver aus verd. A. Alkoh. u. alkal. Lsgg. fluorescieren grün. *Tri-K-Salz*, $C_{33}H_{17}O_7K_3$, rot, krystallin., färbt Wolle u. Seide tiefgelb. — *Dihydrochinonphenolphthaleinein*, $C_{33}H_{20}O_7$ (? D. Ref.), grauschwarzes Pulver, F. 250° (Zers.). Alkal. Lsgg. fluorescieren schwach gelbgrün. Färbt hellbraun. *Tri-K-Salz*, $C_{33}H_{17}O_7K_3$. — *Dipyrogallolphenolphthaleinein*, $C_{33}H_{20}O_9$, grauschwarzes Pulver, F. 260° (Zers.). Alkal. Lsgg. fluorescieren nicht. Färbt Al- bzw. Fe-gebeizte Wolle dunkelbraun bzw. grauschwarz. — *Di-β-naphtholphenolphthaleinein*, $C_{41}H_{24}O_5$ (? D. Ref.), graues Pulver, F. 260° (Zers.). Alkal. Lsgg. fluorescieren nicht. Färbt sehr schwach. *K-Salz*, $C_{41}H_{23}O_5K$, rot, krystallin. — *Phenolphthaleinalrhodamin*, $C_{41}H_{38}O_5N_2$ (? D. Ref.). Mit m-Diäthylaminophenol. Violettes Pulver, l. in Säuren u. Alkalien. Färbt rot. — *Di-[dimethylaminophenyl]-phenolphthaleinylmethan*, $C_{37}H_{34}O_4N_2$. Aus I u. Dimethylanilin mit konz. HCl (W.-Bad, 24 Stdn.). Grünlichweiße Platten aus verd. A., bei 187° erweichend. Liefert mit PbO_2 blaugrünes *Phenolphthaleingrün*, l. in Säuren u. Alkalien. Das Hydrochlorid färbt Wolle, Seide u. tanningebeizte Baumwolle blaugrün. — *Di-[methyloxycarboxyphenyl]-phenolphthaleinylmethan*, $C_{37}H_{28}O_{10}$. Aus I u. o-Kresotinsäure mit k. konz. H_2SO_4 (über Nacht). Gelbliche Platten aus verd. A., bei 215° erweichend. Liefert mit Nitrosylsulfat bei 50—60° einen roten Farbstoff, welcher auf Wolle durch Nachchromieren schwarz wird. (Journ. Indian chem. Soc. **6**. 53—63. 28/2. Calcutta, Presidency Coll.) Lindenbaum.

Jakob Meisenheimer und **Walter Theilacker**, *Zur Frage der Konstitution der Oxime.* 10. Mitt. *zur Kenntnis der Oxime und der Beckmannschen Umlagerung.* (9. vgl. C. **1929**. I. 1934.) Das in der 5. Mitt. beschriebene *α-p-Methoxybenzildioxim* (F. 206 bis 207°) ist schon von Ponzio u. Bernardi (C. **1924**. I. 2344) auf anderem Wege dargestellt u. als *„β"-Phenyl-p-anisylglyoxim* bezeichnet worden. Genannte Autoren fanden allerdings F. 223°, u. Ponzio (C. **1928**. II. 356) schließt aus dieser F.-Differenz ohne weiteres, daß auch die Existenz der anderen 3 p-Methoxybenzildioxime (5. Mitt.) fraglich sei. Vff. haben daher beide Darst.-Verff. wiederholt. Nach obigen Autoren erhielten sie ein Präparat von F. 221° (Zers.), bei schnellem Anheizen 226°. Beim Nacharbeiten des eigenen Verf. wurde schon für *α-4'-Methoxybenzil-7-monoxim* (3. Mitt.) der etwas höhere F. 95—96° gefunden. Das daraus gewonnene Dioxim schmolz roh bei 199—200°, aber nach 4-maligem Krystallisieren aus A. bei 218°, nach Reinigung über das Ni-Salz (F. 265°) bei 221° u. war mit dem Ponzioschen Präparat ident. Das Rohprod. lieferte 90% Reinprod. Das *Diacetylderiv.* zeigte wie früher F. 108°. Durch diese Berichtigung wird das frühere Ergebnis, daß p-Methoxybenzildioxim in 4 Isomeren auftritt, in keiner Weise erschüttert, denn diese Isomeren verhalten sich chem. total verschieden. Die FF. der labilen Verbb. werden leicht zu niedrig gefunden. Übrigens haben auch die Unterss. in der Methylbenzilreihe (9. Mitt.) von neuem gezeigt, daß tatsächlich unsymm. substituierte Benzildioxime — der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechend — in 4 Isomeren auftreten können. — Ponzio (l. c.) ist der Ansicht, daß jene Theorie die Rkk. seiner 3 isomeren *Methylarylglyoxime* nicht zu erklären vermag, u. nimmt daher für seine „α"- u. „γ"-Dioxime Strukturisomerie an der einen Oximinogruppe an, während die „β"-Dioxime Gleichgewichte zwischen „α" u. „γ" sein sollen („ " bedeutet im folgenden stets Ponziosche Bezeichnung). Letzteres ist jedoch unmöglich, da eine einheitlich krystallisierende f e s t e Substanz kein Gemisch sein kann u. die „β"-Dioxime in essigsaurer Lsg. wl. rote Ni-Salze geben, während die Ni-Salze von „α" u. „γ" gelblichgrün u. in Essigsäure ll. sind. Dagegen macht die Formulierung dieser Dioxime als Stereoisomere keine Schwierigkeiten. Die „β"-Dioxime gleichen durchaus den α-Dioximen (anti-Formen) der Benzilreihe: höchste FF., in Essigsäure unl. rote Ni-Salze, Diacylderivv. n. verseifbar, Bldg. von 2 isomeren Dehydrierungsprodd. Ob letztere 2 Furoxane oder 1 Furoxan u. 1 Peroxyd (Ponzio) sind, ist belanglos, da die Dehydrierung eines α-Dioxims immer mit Umlagerung verbunden sein muß u. also keinen Rückschluß auf die Konfiguration des Dioxims gestattet. Den „β"-Dioximen ist Formel I zu erteilen. Die „α"-Dioxime entsprechen den γ- u. δ-Dioximen der Benzilreihe: labiler als „β" (α), in neutraler Lsg. gelbgrüne Ni-Salze, Verseifung der Acylderivv. zu Furazanen, Dehydrierung zu nur e i n e m Furoxan. Sie besitzen also amphi-Konfiguration, u. zwar entsprechend Formel II. Die noch nicht rein erhaltenen „γ"-Dioxime stehen, soweit ein Urteil möglich, ebenfalls den amphi-Dioximen

der Benzilreihe nahe; denn daß sie β(syn)-Dioxime sein sollten, ist mit der Bldg. von Ni-Salzen nicht vereinbar. Die Raumformeln I u. II für die beiden stabilsten Formen sind auch mit der Erfahrung im Einklang, daß CH_3 auf das Oxim-OH stark anziehend wirkt u. die amphi-Formen labiler sind als die anti-Formen.

I $CH_3 \cdot C(=N \cdot OH) \cdot C(=N \cdot OH) \cdot Ar$ II $CH_3 \cdot C(=N \cdot OH) - C(=N \cdot OH) \cdot Ar$ III $HC(=N \cdot OH) \cdot C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_5$

IV $HC(=N \cdot OH) - C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ V $HC(=N \cdot OH) - C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_5$

Analoge Formeln ergeben sich für die *Monoarylglyoxime*, nämlich für „*β*"-*Phenylglyoxim* die anti-Formel III u. für „*α*-"*Phenylglyoxim* die amphi-Formel IV oder V. Mit III stimmt überein, daß das Dioxim ein in Essigsäure wl. Ni-Salz bildet u. mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ in α-Benzildioxim übergeht, nicht dagegen, daß es nur ein Dehydrierungsprod. liefert u. aus diesem durch Red. zurückgebildet wird (vgl. Ponzio, C. **1926**. I. 950). Es ist wohl anzunehmen, daß das bei dieser Red. zuerst entstehende Dioxim sich in das stabilere III umlagert. Mit IV oder V steht nach Ponzio im Widerspruch, daß das Dioxim mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ nicht *γ*-, sondern *β*-Benzildioxim liefert. Offenbar ist der Eintritt des zweiten C_6H_5 mit Umlagerung verbunden. Kuppelungen mit (o u. m) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$, bei denen stabilere amphi-Formen zu erwarten gewesen wären, versagten leider völlig oder verliefen sehr unglatt. Ein wenig besser verlief die Kuppelung mit (p) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$. Es konnten nachgewiesen werden: 14% *β*-, 0,7% α- u. 0,5% amphi-Dioxim. Da letzteres nicht aus *β* oder α entstanden sein kann, muß es das primäre Kuppelungsprod. sein, d. h. auch „*α*"-Phenylglyoxim besitzt amphi-Struktur. — „*α*"-*Phenylglyoxim*. Darst. nach Wieland u. Semper (Liebigs Ann. **358** [1908]. 57). Nach Auskochen mit Chlf. F. 167—168°, nach Umkrystallisieren aus Aceton 176°. Wird durch HCl-Gas in Ä. nicht in „*β*" umgelagert (Russanow), sondern die zurückgewonnene Substanz von F. 180° war unverändertes, reinstes „*α*". Kuppelung mit $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ ergab außer *β*- auch Spuren *γ*-Benzildioxim, mit (p) $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$ nur *β*-p-Methoxybenzildioxim. — „*β*"-*Phenylglyoxim*. Aus „*α*" in sd. wss. A. + etwas Eg. Nach Reinigung über das Ni-Salz aus Chlf., F. 180°. *Diacetylderiv.*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, mit Acetanhydrid unter Eiskühlung, Nadeln aus A.-W., dann Lg., F. 71—72°. Wird n. verseift.

Minunni (C. **1928**. II. 2094) hat das Ponziosche „*β*"-Phenyl-p-anisylglyoxim ohne weitere Prüfung den in der 5. Mitt. beschriebenen 4 isomeren Dioximen zugezählt u. sieht in der so erreichten Fünfzahl eine Stütze für seine Hypothese von der Strukturisomerie der Oxime. Diese Hypothese ist abzulehnen. — Es ist mehrfach versucht worden, die physikal. Eigg. der stereoisomeren Oxime zur Konfigurationsbest. auszunutzen. Vff. kommen jedoch zu dem Schluß, daß dieselben vorläufig noch eine zu unsichere Grundlage bilden u. die chem. Verff. den Vorzug verdienen. (Liebigs Ann. **469**. 128—46. 3/4. Tübingen, Univ.) Lindenbaum.

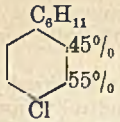
Herbert Charles Gull und **Eustace Ebenezer Turner**, *Orientierungswirkungen in der Diphenylreihe*. VII. *Die Wirkung von Substituenten in einem Kern auf das Verhältnis der Ortho- und Paranitrierung im anderen. Die Nitrierung von 2- und 4-Nitro- und von 2,4- und 2,4'-Dinitrodiphenyl und von Diphenyl-4-carbonsäure*. (VI. vgl. Le Fèvre u. Turner, C. **1928**. II. 43.) Die in der VI. Mitt. geäußerte Ansicht, daß die beiden Kerne des Diphenyls unabhängig voneinander konjugiert sind, findet in den vorliegenden Resultaten ihre Bestätigung. Bei der Mononitrierung gibt *4-Nitrodiphenyl* 37% 2'- u. 63% 4'-Deriv., *2-Nitrodiphenyl* 39% 2'- u. 61% 4'-Deriv. In keinem Falle entsteht 2,4-Dinitrodiphenyl, dessen Bldg. auch angesichts des bekannten verzögernden Einflusses von NO_2 auf weitere Substitution im selben Kern nicht zu erwarten ist. 2,4-Dinitrodiphenyl wird zu 45% in 2', zu 55% in 4' nitriert, ein drittes Prod. entsteht zu weniger als 1%. Das Verhältnis 2' : 4' bei der Nitrierung von 4-Nitro-, 2-Nitro- u. 2,4-Dinitrodiphenyl steht im Verhältnis 59 : 64 : 82; nimmt man an, daß das Verhältnis 2' : 4' wie das o : p-Verhältnis bei den Monohalogenbenzolen durch die Elektropositivität des Substituenten bestimmt wird, so ist im 4-Nitrodiphenyl das C-Atom 1 des substituierten Kernes schwächer positiv als das im 2-Nitrodiphenyl, u. dieses wieder schwächer als im 2,4-Dinitrodiphenyl; dies ist eine Folge der polarisierenden Wrkg. der NO_2-Gruppen. Diese Theorie erklärt auch die Befunde von Blakey u. Scarborough (C. **1928**. I. 805) über die Nitrierung von *3*-Nitrodiphenyl u. die der Vff. über die *Dinitrierung von Diphenyl*. — *Diphenyl-4-carbonsäure* gibt

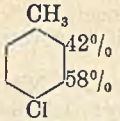
2,4'- u. 2,2'-Dinitrodiphenyl-4-carbonsäure in ungefähr gleichen Mengen; ein Mononitroderiv. läßt sich nicht isolieren. Der substitutionsverzögernde Einfluß von NO_2 ist erheblich größer als der von CO_2H.

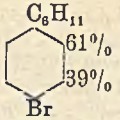
Versuche. Alle F.-Angaben sind korrigiert. — Nitrierung von *4-Nitrodiphenyl* mit HNO_3 (D. 1,448) bei 40—50°; die Prodd. lassen sich nicht einwandfrei trennen. — *4,4'-Dinitrodiphenyl* bildet 29,8% des aus Diphenyl u. HNO_3 (D. 1,448) bei 35—50° entstehenden Gemisches von Dinitrodiphenylen; aus der Menge läßt sich berechnen, daß 47% des angewandten Diphenyls in 4-Stellung zuerst nitriert worden sind. — Beim Kochen von 4,4'-Dinitrodiphenyl mit HNO_3 (D. 1,5) entsteht *2,4,4'-Trinitrodiphenyl*, $C_{12}H_7O_6N_3$ (schwach gelbe Würfel aus Eg. oder HNO_3, F. 176°), das mit HNO_3 (D. 1,5) + H_2SO_4 bei 100° in *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl* (Nadeln aus Eg., F. 165°) übergeht. — *2-Nitrodiphenyl*. Man gießt die bei der Nitrierung von Diphenyl nach Bell u. Kenyon (C. **1926**. II. 1030) erhaltenen essigsauren Mutterlaugen vom 4-Nitrodiphenyl in W., dest. das erhaltene Öl bei 20 mm durch eine kurze Kolonne, löst im Spiritusvorlauf zu einer gesätt. Lsg. u. kühlt auf 0° ab. F. 37—38°. Zur Nitrierung wird die Suspension in HNO_3 (D. 1,420) bei 35° langsam mit HNO_3 (D. 1,5) versetzt. — *2,4'-Dinitrodiphenyl*. F. 92,5—93,5° (aus A.). — *2,2'-Dinitrodiphenyl*, F. 123,6° (aus A.). Gemische der beiden mit 0, 21,5, 47,5, 59,9, 60,8, 69,6, 78,2 u. 88,7% 2,4'-Verb. schm. bei 123,6, 109,2, 85,6, 70,4, 69,1, 74,2, 79,2, 85,4°. — *2,4-Dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8O_4N_2$. Aus Jodbenzol, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. Kupferpulver bei 210—230°. Goldgelbe Tafeln. F. 110°. Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,5) in Eg. bei 100° liefert ein bei 139,5° schm. Gemisch von Trinitrodiphenylen. Gemische von *2,4,2'-Trinitrodiphenyl* (F. 150,5°) mit 50,6, 53,9, 55,6, 65,1, 80,7 u. 90,1% *2,4,4'-Trinitrodiphenyl* (F. 175,5°) schm. bei 134,6, 138,0, 140,8, 148,7, 162,4, 169,2°. — *2,2'-Dinitrodiphenyl* (F. 124°) wird durch HNO_3 (D. 1,5) bei 75—80° zu 80—85% in *2,4,2'-Trinitrodiphenyl*, $C_{12}H_7O_6N_3$ (schwach gelbe Prismen aus Eg., F. 150—151°), übergeführt, das bei Einw. von HNO_3 (D. 1,5) in H_2SO_4 bei 100° *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl* (F. 165°) liefert. — *2,4'-Dinitrodiphenyl* (F. 93,5°) gibt mit HNO_3 (D. 1,5) bei 100° ein Gemisch (F. 136,9°) von 52,5% 2,4,4'-Trinitro- u. 47,5% 2,4,2'-Trinitrodiphenyl. — *2,4,6-Trinitrodiphenyl*, $C_{12}H_7O_6N_3$. Aus Pikrylchlorid, Jodbenzol u. Kupferpulver bei 195—205°. Schwach gelbliche Nadeln aus A. F. 130°. Hexanitrodiphenyl entsteht hierbei nicht. — *4-Acetyldiphenyl*. Aus Diphenyl, Acetylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2. F. 120,5° (aus A.). — *Diphenyl-4-carbonsäure*. 4-Aminodiphenyl liefert nach Sandmeyer nur sehr wenig 4-Cyandiphenyl. Man erhält die Carbonsäure in guter Ausbeute aus Acetyldiphenyl u. $KMnO_4$ in W.; Oxydation mit NaOCl ist weniger geeignet. F. 228°. Nitrierung mit HNO_3 + H_2SO_4 liefert Sulfierungsprodd. HNO_3 (D. 1,5) gibt bei —15° *2,4'-Dinitrodiphenyl-4-carbonsäure* (Nadeln aus A. + Eg., F. 265° [korr.]) u. *2,2'-Dinitrodiphenyl-4-carbonsäure* (F. 194—195°), deren Konst. durch Decarboxylierung (mit $NaHCO_3$ u. Cu-Bronze bei 305°) zu 2,4'- u. 2,2'-Dinitrodiphenyl ermittelt wurde. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 491—500. März.) Ostertag.

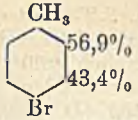
Horace Alfred Mayes und **Eustace Ebenezer Turner**, *Die Nitrierung des Phenylcyclohexans und seiner p-Halogenderivate*. Kursanow (Liebigs Ann. **318** [1901]. 309) hat bei der Nitrierung von *Phenylcyclohexan* nur p-Nitrophenylcyclohexan isoliert. Vff. haben nun festgestellt, daß die Rk. 62% p- u. 38% o-Nitroverb. u. anscheinend Spuren einer dritten Substanz liefert. Toluol gibt 56% o-, 3% m- u. 41% p-Nitroderiv. (Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28** [1909]. 408), Diphenyl 53% o- u. 47% p-Nitroderiv. (Gull u. Turner, vorst. Ref.). Das o: p-Verhältnis ist für Cyclohexyl auffallend niedrig, vielleicht infolge ster. Wrkg. Zum Vergleich der am *p-Chlor-* u. *p-Bromphenylcyclohexan* erhaltenen Resultate an den von Holleman (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34** [1915]. 283) bei p-Chlor- u. p-Bromtoluol ermittelten siehe die untenstehenden Formelbilder. Die Ergebnisse lassen sich vorerst noch nicht theoret. deuten. *p-Jodphenylcyclohexan* wird durch HNO_3 zers.; als Hauptprod. tritt p-Jodnitrobenzol auf. — Phenylcyclohexan läßt sich auch zu 2,4-Dinitrophenylcyclohexan nitrieren. Dinitrierung von p-Chlorphenylcyclohexan liefert wahrscheinlich 4-Chlor-2,5-dinitrophenylcyclohexan. *Phenylcyclohexen* ist einer einfachen Nitrierung nicht zugänglich. — Phenylcyclohexan kondensiert sich mit Acetylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ zu 4-Cyclohexylphenylmethylketon.

Versuche. *Phenylcyclohexan*. Aus Cyclohexylchlorid, Bzl. u. $AlCl_3$ (vgl. Kursanow, l. c.); man erwärmt kurze Zeit auf 100°. Ausbeute 76%. $Kp._{15}$ 115°; $Kp._{30}$ 132°. — *Cyclohexylchlorid*. Man löst Cyclohexanol in $1^1/_2$ Vol. konz. HCl, sättigt mit HCl-Gas u. erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß. Ausbeute 60—70%. Als einziges







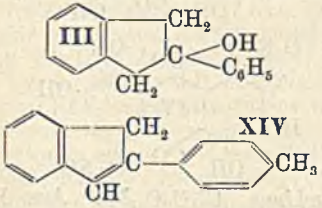


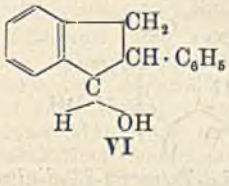
Nebenprod. entsteht etwas Cyclohexen. — *p-Chlorphenylcyclohexan*, $C_{12}H_{15}Cl$. Aus Cyclohexylchlorid, Chlorbenzol u. $AlCl_3$. In geringer Ausbeute aus dem entsprechenden Amin nach Sandmeyer. $Kp._{19}$ 145°; $Kp._{10}$ 134°. $D.^{25}_4$ 1,065. $n_D^{25} = 1{,}5386$. Oxydation mit Bichromat u. H_2SO_4 liefert p-Chlorbenzoesäure. — *p-Bromphenylcyclohexan*, $C_{12}H_{15}Br$. Analog der Bromverb. $Kp._{23}$ 160°. $D.^{25}_4$ 1,283. $n_D^{25} = 1{,}5584$. Oxydation liefert p-Brombenzoesäure. — *p-Jodphenylcyclohexan*, $C_{12}H_{15}J$. Aus diazotiertem p-Aminophenylcyclohexan u. KJ. $Kp._{21}$ 185°; $Kp._{11}$ 174°. $D.^{19}_4$ 1,448. $n_D^{25} = 1{,}5900$. — *Nitrierung des Phenylcyclohexans* mit HNO_3 (D. 1,5) bei 0° mit oder ohne Zusatz von Eg. *p-Nitrophenylcyclohexan.* Schwach gelbe Tafeln (aus A.). F. 57,5 bis 58,5°. Oxydation liefert p-Nitrobenzoesäure. *2,4-Dinitrophenylcyclohexan.* Schwach gelbe Täfelchen (aus A.). F. 57°. Wurde nur bei der Nitrierung ohne Eg.-Zusatz erhalten. Oxydation liefert 2,4-Dinitrobenzoesäure. *o-Nitrophenylcyclohexan*, $C_{12}H_{15}O_2N$. $Kp._{16}$ 174°. $D.^{23}_4$ 1,111. $n_D^{25} = 1{,}5472$. Oxydation zerstört die Verb. völlig; läßt sich zur 2,4-Dinitroverb. nitrieren. Unters. der Nitrierungsprodd. durch Best. der bei der Oxydation erhaltenen p-Nitrobenzoesäure oder durch therm. Analyse. Gemische von o- u. p- mit 100, 77,8, 67,7, 65,4,u. 60,5% p schm. bei 56,7, 44,3, 38,3, 35,7 u. 32,0°. — *p-Aminophenylcyclohexan.* Aus der Nitroverb. mit Fe u. HCl. F. 55°. *Acetylverb.*, $C_{14}H_{19}ON$. F. 129°. — *2-Nitro-4-aminophenylcyclohexan*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Aus 4-Aminophenylcyclohexan mit HNO_3 (D. 1,5) u. konz. H_2SO_4 bei 0°. Gelbe Blättchen aus A. F. 66°. *2,4-Diaminophenylcyclohexan*, $C_{12}H_{18}N_2$. Aus 2,4-Dinitro- oder 2-Nitro-4-aminophenylcyclohexan mit Fe u. HCl. Nadeln aus A. F. 108°. *Diacetylverb.*, Täfelchen aus A. F. 268°. — *4-Chlor-2,5-dinitrophenylcyclohexan*, $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl$. Man setzt p-Chlorphenylcyclohexan bei 0° bis —5° langsam zu 8 Teilen HNO_3 (D. 1,5). Fast farblose Tafeln aus A. F. 92°. Gibt mit Piperidin *2,5-Dinitro-4-piperidinophenylcyclohexan*, $C_{17}H_{23}O_4N_3$. Orangegelbe Tafeln aus Essigsäure. F. 108°. — *p-Chlorphenylcyclohexan* wird durch HNO_3 (D. 1,42) nicht nitriert, sondern langsam dunkel gefärbt. HNO_3 (D. 1,48) bei 0° oder HNO_3 (D. 1,5) in Eg. bei 5—10° bewirkt fast quantitative Mononitrierung zu *4-Chlor-2-* u. *-3-nitrophenylcyclohexan*; beim Schütteln mit Piperidin reagiert nur das 3-Nitroderiv.; das auf diese Weise isolierbare 2-Nitroderiv. wird durch HNO_3 (D. 1,5) zum oben beschriebenen 2,4-Dinitroderiv. weiter nitriert. Ermittlung des Mengenverhältnisses der beiden Isomeren durch Best. des unverändert bleibenden Piperidins. Ebenso wurde die Nitrierung von *p-Bromphenylcyclohexan* mit HNO_3 (D. 1,475) bei 0° untersucht. — *p-Jodnitrobenzol.* Bei der Einw. von HNO_3 (D. 1,48) auf p-Jodphenylcyclohexan bei 0°. Schwach gelbe Nadeln aus A. F. 172°. — *p-Acetylphenylcyclohexan.* Aus Phenylcyclohexan, Acetylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2. Tafeln aus A. F. 68—69°. Gibt mit $KMnO_4$ in verd. H_2SO_4 Terephthalsäure. *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{24}N_2$. Gelbe Tafeln aus A. F. 105°. Wird beim Aufbewahren schwarz. — *p-Cyclohexylbenzoesäure.* Aus Acetylphenylcyclohexan u. NaOBr-Lsg. oder aus p-Aminophenylcyclohexan durch Diazotieren, Umsetzen mit CuCN u. Verseifen des Nitrils mit alkoh. KOH. Tafeln aus A. F. 199°. $NaC_{13}H_{15}O_2$. Nadeln. — *4-Chlor-2,5-diaminophenylcyclohexan*, $C_{12}H_{17}N_2Cl$. Aus 4-Chlor-2,5-dinitrophenylcyclohexan mit Eisenfeile, W. u. etwas Essigsäure. Fast farblose Nadeln aus PAe. F. 95—96°. Reagiert nicht mit Phenanthrenchinon. Die Diazoverb. gibt mit β-Naphthol einen purpurroten Azofarbstoff. Beim Erwärmen des Diamins mit MnO_2 oder $K_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 tritt Chinongeruch auf. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 500—08. März. Univ. of London. East London Coll.) Ostertag.

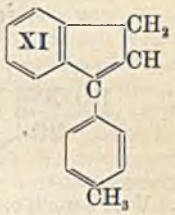
Leslie George Groves und **Eustace Ebenezer Turner**, *Die Nitrierung von 4-Chlor-4'-brombenzophenon und -diphenylsulfon und die versuchte Nitrierung von 4-Chlor-4'-bromdiphenyl. 4-Chlor-4'-brombenzophenon* wird zu 51% in 3, zu 49% in 3', *4-Chlor-4'-bromdiphenylsulfon* zu 34% in 3, zu 66% in 3' nitriert. Die Resultate stehen offenbar in Beziehung zu den bekannten Tatsachen, daß Benzophenon leicht, Diphenylsulfon schwer nitriert wird, u. daß Brombenzol sich rascher nitrieren läßt als Chlorbenzol u. ein höheres o: p-Verhältnis hat als dieses. — *4-Chlor-4'-brombenzophenon*, $C_{13}H_8OClBr$. Aus Chlorbenzol, p-Brombenzoylchlorid u. $AlCl_3$ in CS_2. Schwach bräunliche Tafeln aus A. F. 150° (korr.). Nitrierung mit $KNO_3 + H_2SO_4$ bei —5°. Best. der isomeren Nitroprodd. durch Umsatz mit Piperidin u. Best. von Cl: Br im so erhaltenen Prod. —

4-Chlor-4'-bromdiphenylsulfon, $C_{12}H_8O_2ClBrS$. Aus p-Chlorbenzolsulfochlorid, Brombenzol u. $AlCl_3$. Nadeln aus A. F. 157° (korr.). Mononitrierung wie oben. Mit HNO_3 (D. 1,5) + H_2SO_4 auf dem Wasserbad entsteht *4-Chlor-4'-brom-3,3'-dinitrodiphenylsulfon*, $C_{12}H_6O_6NClBrS$. Schwach gelbe Prismen aus Eg.; F. 219° (korr.); gibt mit sd. Piperidin *3,3'-Dinitro-4,4'-dipiperidinodiphenylsulfon*. — *4-Chlor-4'-bromdiphenyl*, $C_{12}H_8ClBr$. Man erwärmt das aus diazotiertem 4-Chlor-4'-aminodiphenyl mit Br + HBr entstehende Perbromid mit Eg. Schwach bräunliche Nadeln aus Eg. F. 147° (korr.). Nitrierung liefert undefinierbare Prodd. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 509—11. März. Univ. of London. East London Coll.) Ostertag.

Julius v. Braun und **Gottfried Manz**, *Über Benzopolymethylenverbindungen*. XVI. *Wärmeumlagerung von α-Arylindenen in β-Arylindene*. (XV. vgl. C. **1929**. I. 887.) Die von F. Mayer u. a. (C. **1921**. III. 313) aus α-*Phenylinden* bei Rotglut erhaltene Verb. erkennen Vff. als *β-Phenylinden*. Das von denselben aus *2-Phenylindanon* über das Carbinol VI erhaltene Prod. ist bestimmt nichts anderes als α-Phenylinden. — Für den Übergang von α- in β-Phenylinden genügt die kurze Wrkg. einer höheren Temp., u. er besteht in einem einfachen Platzwechsel zwischen C_6H_5- u. H, ohne daß sich eine Zwischenphase einschiebt. — Ebenso wurde aus XI die Verb. XIV erhalten. — Diese Verschiebung von Arylresten ist nicht umkehrbar.



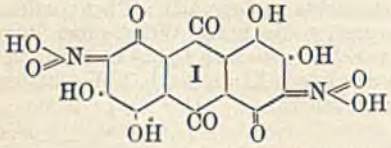


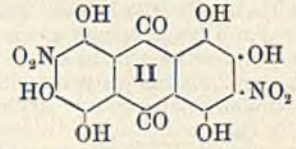


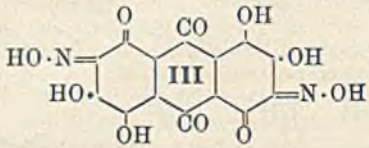
Versuche. *β-Phenylinden*, aus α-Phenylinden bei Rotglut, gibt in CH_3OH mit Pd u. H *Verb.* $C_{15}H_{14}$; Kp.$_{10}$ 162—163°; D.$^{16}_4$ 1,0821; n_D^{15} = 1,5955; Mol.-Refr. ber. für $C_{15}H_{14}$ 62,07; gef. 62,38. — β-Phenylinden gibt in CS_2 mit Br *Verb.* $C_{15}H_{12}Br_2$; Krystalle, aus Bzl., F. 130—131°. — Gibt mit einem weiteren Mol. Br in CS_2 unter Abspaltung von HBr *Verb.* $C_{15}H_{11}Br_3$, F. 133—137°; ist anscheinend ein Gemisch von Isomeren. — β-Hydrindon gibt mit Mg u. Brombenzol in Ä. das *Carbinol* $C_{15}H_{14}O$ (**HI**); Kp.$_{0,5}$ 160—165°. — Dieses gibt mit sd. 20%ig. H_2SO_4 *β-Phenylinden*, F. 167°. — *β-Phenylindanonoxim*, F. 157°, gibt in CH_3OH + 20%ig. Essigsäure + 5%ig. Na-Amalgam *α-Amino-β-phenylhydrinden* $C_{15}H_{15}N$, Kp.$_{10}$ 180—184°. — *Pikrat*, F. 121 bis 123° (Zers.). — Gibt in wss. Alkali bei 0° mit Dimethylsulfat u. Behandlung mit KJ u. konz. NaOH das quartäre Jodid, das mit sd. 50%ig. KOH *β-Phenylinden* gibt. — *α-p-Tolylinden*, $C_{16}H_{14}$ (XI), Bldg. aus α-Hydrindon + Mg-Verb. des p-Bromtoluols; Kp.$_{11}$ 184—188°. — Gibt beim Leiten über Bimssteinstücke bei Dunkelrotglut (wie beim α-Phenylinden) *β-p-Tolylinden*, $C_{16}H_{14}$ (XIV); Blättchen von schwach bläulicher Fluorescenz, F. 183—184°. — Mg-p-bromtoluol u. β-Hydrindon gibt *β-Oxy-β-p-tolylhydrinden*; Kp.$_{0,2}$ 155—160°. — Gibt mit sd. 20%ig. H_2SO_4 den KW-stoff vom F. 184°. — *β-m-Tolylinden*, $C_{16}H_{14}$, aus β-Hydrindon + Mg-m-bromtoluol u. Kochen des so entstehenden Carbinols, Kp.$_{0,5}$ 165—170°, mit H_2SO_4; farblose Blättchen, aus CH_3OH, F. 99—100°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1059—65. 3/4. Frankfurt a. M.) Busch.

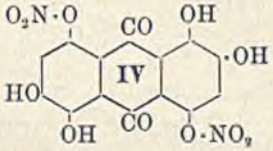
Gustav Heller, **Erhard Mertz** und **Alfred Siller**, *Über oxydierende Nitrierung und Chinonnitronsäuren*. An einigen Beispielen wurde die oxydierende Wrkg. stark O-haltiger Säuren, wie H_2SO_4 u. HNO_3, auf Verbb. der Anthrachinonreihe erläutert u. dann die von Brasch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24** [1891]. 1610) untersuchte Wrkg. von HNO_3 auf Alizarin angeführt, bei der eine als Pseudonitropurpurin bezeichnete Verb. entstand, die sich leicht in Nitropurpurin umlagern ließ. Bei der Behandlung von Rufiopin (1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon) (vgl. C. **1929**. I. 2182) mit konz. HNO_3 gelang es Vff., eine dem Pseudonitropurpurin analoge Substanz in reinem Zustande zu isolieren, bei der neben 2 Nitrogruppen noch 2 O-Atome in das Mol. eingetreten waren u. der die Formel einer *Di-*[*chinonnitronsäure*] (**I**) zuerteilt wurde. Bei Einw. von Mineralsäuren fand eine langsame, aber nicht einheitlich verlaufende Isomerisierung von **I** zu *Dinitrohexaoxyanthrachinon* (**II**) statt, das durch starke HNO_3 oder Alkali glatt in **I** zurückverwandelt wurde. Die als stabile Moll. erhaltenen Verbb. verhielten sich auch beim vorsichtigen Auffärben gegen Wolle u. Baumwolle charakterist. verschieden; die Nitronsäure zeigte zu gebeizter Baumwolle nur geringe, **II** dagegen

eine sehr gute Affinität. Bei gelinder Red. von I entstand unter Abspaltung von doppelt gebundenem O ein *Chinondioxim* III oder 3,7-Dinitroso-1,2,4,5,6,8-hexaoxyanthrachinon. Der Rk.-Mechanismus bei der Bldg. von I verlief wahrscheinlich so, daß wie bei der oxydierenden Sulfurierung eine Dehydrierung vor sich ging u. der Rest der HNO_3 zweimal mit dem O in das Mol. eintrat, entsprechend Formel IV unter Bldg. eines Salpetersäureesters, worauf dann Umlagerung erfolgte. Bei der Nitrierung des Rufiopins oder beim Eintragen von I in HNO_3 wurde noch eine dritte Form der Nitronsäure beobachtet, die als schwach gelbe Substanz erhalten wurde, in W.-freien Solventien unl. war u. bei vorsichtigem W.-Zusatz zunächst rot u. dann violett wurde. Durch gelinde Nitrierung konnte aus Rufiopin auch die 3,6-Dinitroverb. erhalten werden, die sich ebenfalls in die Di-[chinonnitronsäure] überführen ließ. Beim *1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon* fanden sich ganz analoge Verhältnisse. Es wurden das *3,6-Dinitroderiv.* u. die *4,3,5,6-Di-*[*chinonnitronsäure*] hergestellt.





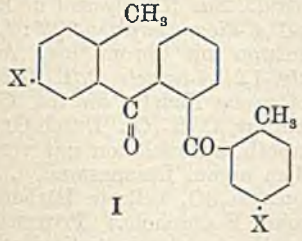




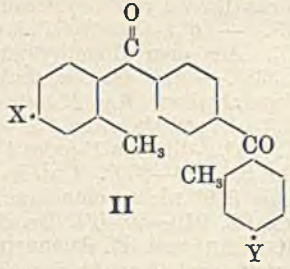
Versuche. *1,2,5,6-Tetraoxy-3,7-dinitroanthrachinon*, $C_{14}H_6O_{10}N_2$. Aus Rufiopin mit HNO_3 in Eg. unter guter Kühlung. Zur Reinigung Überführung in ein schwarzes *Pyridinsalz*, das mit HCl zerlegt wurde. Aus h. Eg. hellbraune Nadeln, die sich von 225° allmählich dunkler färbten, aber bis 300° nicht schmolzen. In konz. H_2SO_4 swl. mit rötlicher Farbe, mit Alkali wl. dunkelblaue Salze. Gebeizte Baumwolle wurde braun bis schwarzviolett, chromgebeizte Wolle rotbraun angefärbt. — *1,2,5,6-Tetraoxy-3,7-diaminoanthrachinon*, $C_{14}H_{10}O_6N_2$. Durch Red. der Na-Verb. von II mit Schwefelnatrium oder in Eg. mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. Braunviolette Nädelchen. *Acetylverb.*, $C_{26}H_{22}O_{12}N_2$. — *1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon-4,3,8,7-di-*[*chinonnitronsäure*], $C_{14}H_6O_{12}N_2$ (I). Aus Rufiopin durch Nitrierung mit einem Gemisch von rauchender HNO_3 u. H_2SO_4. Aus Eg. in dunkelblauen Nadeln mit 2 Moll. Eg. Verpuffen gegen 265° nach vorherigem Sintern. L. in 120 Teilen W. mit violetter Farbe, auch in h. A., Aceton, Essigester, swl. in Bzl. Konz. H_2SO_4 löst dunkelblau, NH_3 blau, mit Alkali u. Na_2CO_3 swl. blaue Salze. Gebeizte Baumwolle wurde schlecht angefärbt, chromgebeizte Wolle dunkel rotstichig violett. Mit Mg unter H-Entw. blaues Salz. I bildete sich auch durch Einw. von HNO_3-Dämpfen auf Rufiopin u. durch Nitrieren von 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon in schwefelsaurer Lsg. Aus 1,2,5,6-Tetraoxy-3,7-dinitroanthrachinon mit Nitriersäure bildete sich die gelbe Form der Nitronsäure. *Phenylhydrazinsalz*, $C_{26}H_{22}O_{12}N_6$. Aus A. rote Nadeln, die bis 290° nicht schmolzen. *Hydroxylaminsalz.* — *3,7-Dinitro-1,2,4,5,6,8-hexaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_6O_{12}N_2$ (II). Aus I durch 2-tägiges Stehenlassen mit verd. H_2SO_4 in W. Aus Essigester lange Nadeln oder viereckige Blättchen, die gegen 290° verpufften. In H_2SO_4 rotstichig blau. Gebeizte Baumwolle wurde blau bis dunkelblau, chromgebeizte Wolle tiefdunkelbraun angefärbt. Mit Alkali oder bei Behandlung einer Eg.-Suspension von II mit HNO_3 glatte Umlagerung in I, während die Bldg. von II aus I durch verd. Mineralsäuren nicht glatt vonstatten geht. — *Gelbe Form von I*, $C_{14}H_6O_{12}N_2$. Aus der Nitronsäure mit überschüssiger HNO_3. Wird von W.-freien Agentien nicht verändert, l. in HNO_3, mit W. Violettfärbung. — *1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon-4,3,8,7-di-*[*chinonoxim*] (III) oder *3,7-Dinitroso-1,2,4,5,6,8-hexaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_6O_{10}N_2$. Aus I in W. mit NaOH u. überschüssigem Natriumsulfid. Über das *Pyridinsalz* (F. 224°) mit HCl die freie Substanz in dunkelbraunen Nadeln, die bis 300° nicht schmolzen. Mit HNO_3 beim Erwärmen Rückbldg. von I. — *3,7-Diamino-1,2,4,5,6,8-hexaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_{10}O_8N_2$. Aus II oder I mit KOH u. Na_2S u. Erhitzen auf dem Wasserbad oder durch katalyt. Red. von I (+ Pd-$BaSO_4$). Aus Pyridin braune Nadeln. In konz. H_2SO_4 kirschrot, in verd. Alkali violett. — *1,2,7,8-*

Tetraoxy-3,6-dinitroanthrachinon, $C_{14}H_6O_{10}N_2$. Durch langsames Nitrieren von 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon in Eg. mit 100%ig. HNO_3. Hellrote Nadeln, die sich von 260° an verfärbten u. bei 295—296° unter Zers. schmolzen. In konz. H_2SO_4 gelbrot, in verd. NH_3 karminrot, in Alkali rotbraun. — *1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon-4,3,5,6-di-[chinonnitronsäure]*, $C_{14}H_6O_{12}N_2$. Aus dem Anthrachinon mit H_2SO_4 u. konz. HNO_3 unter Kühlung u. Rühren. Aus Eg. blauviolette Nadeln mit 2 Moll. Eg. In W. karminrot, in konz. H_2SO_4 tiefblau, in Alkali u. NH_3 blaugrün. Gegen 246° Verpuffen. — *1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-3,6-dinitroanthrachinon*, $C_{14}H_6O_{12}N_2$. Aus vorigem durch Stehenlassen in W. nach Zugabe von verd. H_2SO_4. Aus Eg. oder Pyridin dunkelbraune Nadeln, die bei 285° verpufften. In konz. H_2SO_4 rotviolett, in verd. Alkalien u. NH_3 dunkelviolett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 928—37. 3/4. Leipzig, Univ.) Poetsch.

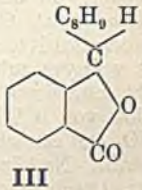
E. Clar, Fr. John und **B. Hawran**, *Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge.* II. Mitt. *Das [Naphtho-2',3': 1,2-anthracen], seine Homologen und Oxydationsprodukte.* (I. vgl. C. **1929**. I. 1341.) Die Methode zur Herst. mehrkerniger KW-stoffe aus aromat. Ketonen mit einer CH_3-Gruppe in Nachbarstellung zum CO wurde auf Di-o-toluylbenzole angewandt, die durch doppelten Ringschluß unter W.-Abspaltung in Naphtho-2',3': 1,2-anthracene übergingen. *1,2-* u. *1,4-Di-o-toluylbenzol* (I bzw. II, x = H, y = H) ließen sich durch Einw. von o-Tolyl-MgBr auf symm. o-Phthalylchlorid u. Terephthalylchlorid erhalten; ebenso bildeten sich *Bis-[2',4'-dimethobenzoyl]-1,4-* u. *-1,3-benzol* leicht aus den Chloriden der Tere- u. Isophthalsäure mit m-Xylol (+ $AlCl_3$), während zur Darst. des *Bis-[2',5'-dimethobenzoyl]-1,2-benzols* das bisher unbekannte *3-p-Xylylphthalid* (III) in *1,3-Di-p-xylyl-isobenzofuran* (IV) übergeführt u. dieses zum o-Diketon oxydiert wurde. Aus allen Diketonen entstanden beim Erhitzen unter Abspaltung von 2 Moll. W. das *angular. [Naphtho-2',3': 1,2-anthracen]* (V) oder seine Methylhomologen. Die angulare Struktur wurde dadurch bewiesen, daß aus dem 1,2- u. 1,4-Di-o-toluylbenzol derselbe KW-stoff entstand, der nicht mit dem linearen 2,3,6,7-Dibenzanthracen ident. war u. bei der Oxydation das von Scholl u. Neumann (C. **1922**. I. 693) erhaltene *angular. 1,2-o-Phthalylanthrachinon* lieferte. Ebenso entstand aus dem Bis-[2',5'-dimethobenzoyl]-1,2-benzol u. dem Bis-[2',4'-dimethobenzoyl]-1,4-benzol dasselbe Methylderiv. u. weiter lieferte der aus Bis-[2',4'-dimethobenzoyl]-1,3-benzol gebildete KW-stoff bei der Oxydation ein Dichinon, das mit Hydrazinhydrat in ein Azin überzuführen war. Der doppelseitige Ringschluß der o-methylierten Diketone verlief höchstwahrscheinlich über zunächst nur durch einseitigen Ringschluß entstehende Anthracenketone, da bei allen diesen Rkk. die Bldg. von Anthracen bzw. bei den Dixyloylbenzolen β-Methylanthracen u. beim Bis-[2',5'-dimethobenzoyl]-1,2-benzol auch Isoxylylsäure beobachtet wurde. Das synthetisierte V unterschied sich von seinen Methylhomologen weder durch Aussehen, noch durch F., Löslichkeit u. Fluorescenz. Auch die Absorptionskurven zeigten den gleichen Verlauf. Bei der Oxydation der Naphthoanthracene zu



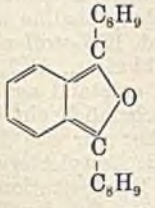
I



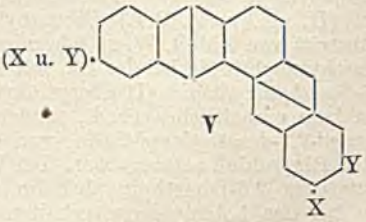
II



III



IV



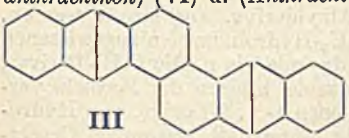
V

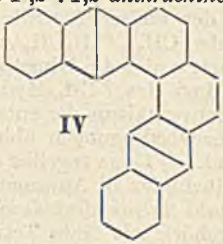
den entsprechenden Dichinonen traten als Zwischenstufen sehr beständige angular. Phthalylanthrone auf.

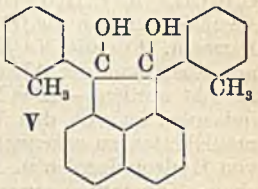
Versuche. *1,4-Di-o-toluylbenzol*, $C_{22}H_{18}O_2$ (II, x u. y = H). Aus Terephthalylchlorid mit o-Bromtoluol u. Mg-Spänen bei —10°. Nach Zerlegung mit verd. HCl neben p-[o'-Toluyl]-benzoesäure u. Terephthalsäure das rohe, dickfl. Diketon. Aus A. Prismen, F. 82°. In konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe l. — *1,2-Di-o-toluylbenzol* (I, x = H). Aus symm. Phthalylchlorid u. o-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$. Nicht krystallisierende M. — *o-Dibenzoylbenzol*. Aus Phthalylchlorid u. $C_6H_5 \cdot MgBr$. F. 146°. — *p-[o'-Toluyl]-benzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_3$. Als Nebenprod. bei der Herst. des 1,4-Diketons. Aus Xylol F. 177°. Mit Thionylchlorid das *Chlorid*. — *Benzophenon-2,4'-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_5$. Aus vorigem durch Oxydation mit alkal. Permanganat. Aus Xylol F. 234°. — *Bis-[2',4'-dimethobenzoyl]-1,3-benzol*, $C_{24}H_{22}O_2$. Aus Isophthalylchlorid u. m-Xylol (+ $AlCl_3$). Bei Dest. im Vakuum (Kp.$_{12}$ 243°) erstarrt es zu einer glasigen, zähen M. Ll. in Bzl., A., Ä. u. Eg. In konz. H_2SO_4 orangerote Lsg. — *Bis-[2',4'-dimethobenzoyl]-1,4-benzol*, $C_{24}H_{22}O_2$ (II, x u. y = CH_3). Aus A. Prismen, F. 128°. Gut l. in den üblichen Lösungsmitteln, in konz. H_2SO_4 orangerote Färbung. — *[2',5'-Dimethobenzoyl]-2-benzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_3$. Aus Phthalsäureanhydrid u. p-Xylol (+ $AlCl_3$). Aus Toluol F. 147,5°. — *3-p-Xylylphthalid*, $C_{16}H_{14}O_2$ (III). Durch Erhitzen von p-Xyloyl-2-benzoesäure mit Zn in Essigsäure. Aus A. Blättchen, F. 112°. — *1,3-Di-p-xylylisobenzofuran* (IV). Aus III in Bzl. mit dem Grignard-Reagens aus Brom-p-xylol u. Mg. — *Bis-[2',5'-dimethobenzoyl]-1,2-benzol*, $C_{24}H_{22}O_2$. Durch Oxydation von IV mit Chromsäureanhydrid. Aus A. F. 138,5°, in konz. H_2SO_4 braungelb mit schwach roter Fluorescenz. — *1,4-Di-p-xylylphthalazin*, $C_{24}H_{22}N_2$. Aus vorigem mit Hydrazinhydrat. Aus A. F. 136,5°. — Zur Kondensation wurden die Diketone in Retorten zum gelinden Sieden erhitzt. Dabei schieden sich zunächst Destillate ab, die aus *Anthracen* bzw. *β-Methylanthracen* (aus A. u. Eg. F. 202; Oxydation zu β-Methylanthrachinon, F. 172°) bestanden. Nach Entfernen dieser Prodd. wurden die KW-stoffe mit starker Flamme schnell übergetrieben u. durch Krystallisation aus Xylol oder Bzl. (unter Zusatz von Pikrinsäure) gereinigt. — *Naphtho-2',3' : 1,2-anthracen*, $C_{22}H_{14}$ (V, x u. y = H). Aus 1,2- oder 1,4-Di-o-toluylbenzol. Aus Bzl. mit Pikrinsäure u. folgender Vakuumdest. Blättchen vom F. 265°, in konz. H_2SO_4 schmutzig braune Lsg. L. in Bzl. u. seinen Homologen, swl. in A., Ä. u. Eg. In verd. Lsgg. blauviolette oder blaugrüne Fluorescenz, sublimiert bei 230° (12 mm) in Blättchen. — *6',7-Dimethyl-[naphtho-2',3' : 1,2-anthracen]*, $C_{24}H_{18}$ (V, y = CH_3, x = H). Aus Bis-[2',4'-dimethobenzoyl]-1,3-benzol, F. 265—266°. — *7,7'-Dimethyl-[naphtho-2',3' : 1,2-anthracen]*, $C_{24}H_{18}$ (V, x = CH_3, y = H). — *6',7-Dimethyl-1',4'-dihydro-1'- (oder 4') -oxo-[naphtho-2',3' : 1,2-anthrachinon*, $C_{24}H_{16}O_3$. Durch Oxydation des 6',7-Dimethylnaphthoanthracens mit Chromsäureanhydrid. Aus Pyridin (+ Tierkohle) gelbe Prismen vom F. 323°. Mit konz. H_2SO_4 tief smaragdgrüne Färbung. — *7,7'-Dimethyl-1',4'-dihydro-1' (oder 4') -oxo-[naphtho-2',3' : 1,2-anthrachinon]*, $C_{24}H_{16}O_3$. F. 332°. — *1,2-Phthalylanthrachinon*, $C_{22}H_{10}O_4$. Aus Naphthoanthracen mit Chromsäureanhydrid. Aus Nitrobenzol u. Eg. Prismen, F. 322—323°. — *6',7-Dimethyl-1',4'-dihydro-1',4'-dioxo-[naphtho-2',3' : 1,2-anthrachinon]*, $C_{24}H_{14}O_4$. Aus dem Dimethylphthalylanthron mit Chromsäure. Aus Nitrobenzol Nadeln, F. 338°. — *Azin des Dimethyldiphthalyl-1,2,3,4-benzols*, $C_{24}H_{14}O_2N_2$. Aus vorigem mit Hydrazinhydrat. Aus Nitrobenzol rotbraune Nadeln, die bis 380° nicht schmelzen. — *1,2,3,4-Diphthalylbenzol-4',4''-dicarbonsäure*, $C_{24}H_{10}O_8$. Durch Oxydation von 6',7-Dimethyl-1',4'-dihydro-1'-(oder 4')-oxonaphthoanthrachinon mit verd. HNO_3 im Einschlußrohr bei 190—200°. Unl. in fast allen organ. Lösungsmm., l. in Pyridin. Nadeln, die bis 380° nicht schmelzen. In konz. H_2SO_4 hellrote Färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 940—50. 3/4. Dresden, Techn. Hochschule.) Poetsch.

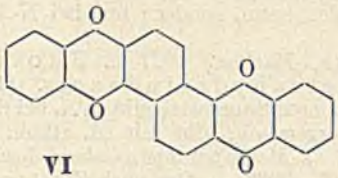
E. Clar, H. Wallenstein und **R. Avenarius**, *Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge*. III. Mitt. *Anthracenoanthracene und ihre Chinone*. (II. vgl. vorst. Ref.) Dibenzoyldimethylnaphthaline wurden durch Erhitzen unter Austritt von 2 Moll. W. zu 6-kernigen aromat. KW-stoffen kondensiert. Während 2,6-Dimethylnaphthalin bei der Rk. mit Benzoylchlorid u. $AlCl_3$ leicht in das *1,5-Dibenzoyl-2,6-dimethylnaphthalin* (I) übergeführt wurde, entstand aus dem 2,7-Dimethylnaphthalin kein einheitliches Prod., sondern wahrscheinlich ein Gemisch von *1,5-* u. *1,8-Dibenzoyl-2,7-dimethylnaphthalin*, von denen aber nur das 1,8-Deriv. (II) zu einem doppelten Ringschluß befähigt war. Bei Verss., mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid aus dem 2,6-Dimethylnaphthalin analoge Disubstitutionsprodd. herzustellen, konnte nur das 1-Acetylderiv. erhalten werden. — Bei der Kondensation

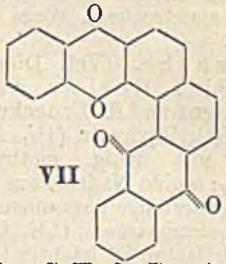
der Diketone I u. II durch Erhitzen entstanden *Anthraceno-2',1' : 1,2-anthracen* (III) u. *Anthraceno-1',2' : 1,2-anthracen* (IV), wobei die Diketone infolge der hohen Rk.-Temp. zum großen Teil zu Benzaldehyd u. Benzoesäure zers. wurden. Verss., durch Kondensation von *1,8-Di-o-toluylnaphthalin*, das aus *9,10-Di-o-tolylacenaphthenglykol* (V) dargestellt wurde, IV zu synthetisieren, führten infolge zu starker Zersplitterung des 1,8-Diketons zu keinem Ziel. Mit Chromsäureanhydrid konnten die KW-stoffe III u. IV leicht zum *1,2,5,6-* u. *1,2,7,8-Diphthalylnaphthalin* (*Anthrachinono-2',1' : 1,2-anthrachinon*) (VI) u. (*Anthrachinono-1',2' : 1,2-anthrachinon*) (VII) oxydiert werden.





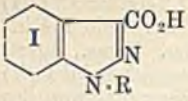


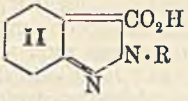




Versuche. *1,5-Dibenzoyl-2,6-dimethylnaphthalin*, $C_{26}H_{20}O_2$ (I). Aus 2,6-Dimethylnaphthalin u. Benzoylchlorid (+ $AlCl_3$) in CS_2-Lsg. Aus Xylol oder Nitrobenzol Prismen, F. 262,5—264°. Swl. in niedrigsd., besser l. in höhersd. Lösungsmm. In konz. H_2SO_4 hellrote Lsg. — *1-Acetyl-2,6-dimethylnaphthalin*, $C_{14}H_{14}O$. Analog mit Essigsäureanhydrid. Aus A. Blättchen vom F. 70—71°. *Pikrat*, $C_{20}H_{17}O_8N_3$. Nadeln, F. 139—140°. — Bei der Einw. eines Überschusses von Benzoylchlorid auf 2,7-Dimethylnaphthalin Bldg. eines rotbraunen, öligen Rohprod., das bei Vakuumdest. bei 300° (12 mm) eine glasige M. bildete, aus der kein krystallisiertes Diketon, wohl aber geringe Mengen IV gewonnen wurden. — *9,10-Di-o-tolyl-9,10-dioxyacenaphthen* (*9,10-Di-o-tolylacenaphthenglykol*), $C_{26}H_{22}O_2$ (V). Aus Acenaphthenchinon u. o-Tolyl-MgBr. Aus A. derbe Krystallwarzen vom F. 164°. In konz. H_2SO_4 gelbe Färbung. — *Di-o-toluyl-1,8-naphthalin*, $C_{26}H_{20}O_2$. Aus V durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eg. Aus Eg. Nadeln, F. 238°. In konz. H_2SO_4 carminrot. — Zur Kondensation der Diketone zu den KW-stoffen wurden dieselben zum gelinden Sieden erhitzt, wobei aus dem öligen Vorlauf *Benzaldehyd* u. *Benzoesäure* gewonnen wurden. — *Anthraceno-2',1' : 1,2-anthracen*, $C_{26}H_{16}$ (III). Aus Xylol oder Nitrobenzol Blättchen oder Sternchen, die bei etwa 400° schmolzen. In Lsg. tiefblaue Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 erst braun, dann grün. — *Anthraceno-1',2' : 1,2-anthracen*, $C_{26}H_{16}$ (IV). Aus Xylol goldgelbe Blätter, F. 308°. In Lsg. grünlichblaue Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l. — *Anthrachinono-2',1' : 1,2-anthrachinon* (*1,2,5,6-Diphthalylnaphthalin*), $C_{26}H_{12}O_4$ (VI). Aus III mit Chromsäureanhydrid in Eg. Aus Nitrobenzol goldgelbe Blättchen, F. ca. 395°. In konz. H_2SO_4 braunrote Lsg. — *Anthrachinono-1',2' : 1,2-anthrachinon* (*1,2,7,8-Diphthalylnaphthalin*), $C_{26}H_{12}O_4$ (VII). Analog VI. Aus Eg. oder Nitrobenzol grünstichiggelbe Blättchen, die nicht bis 360° schmolzen u. sich in konz. H_2SO_4 orangegelb lösten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 950—55. 3/4. Dresden, Techn. Hochschule.) Poetsch.

K. v. Auwers, J. Conrad, A. Ernecke und **B. Ottens**, *Über N-Alkyl- und Aryltetrahydroindazole*. Für eine Anzahl früher (C. **1924**. I. 2132 u. **1925**. II. 1861) dargestellter N-Alkyl- u. Phenylderivv. einiger Tetrahydroindazole werden neue Konst.-Beweise erbracht. Die Unterscheidung der 1- u. 2-Alkylderivv. der Säuren I u. II beruht darauf, daß von Säuren I u. II sich die ersten ohne Schwierigkeit mit 3%ig. methyl- oder äthylalkoh. HCl esterifizieren lassen, die anderen dagegen nicht. — Zur





prakt. Durchführung wurde Cyclohexanon oder eines seiner Homologen mit Oxalester kondensiert u. die entstandene Verb. mit Alkyl- oder Arylhydrazin in ein Gemisch der 1- u. 2-N-Derivv. des betreffenden Tetrahydroindazol-3-carbonsäureesters übergeführt, oder man konnte sie zunächst durch Hydrazin in die am N nicht substituierten Hydroindazolcarbonsäureester verwandeln u. diese dann nachträglich alkylieren. Der erste Weg konnte bei den CH_3-, $C_6H_5CH_2$- u. C_6H_5-Derivv., der andere für alle N-Alkylderivv. angewandt werden. Bestätigt wurden die früher den CH_3-, $C_6H_5CH_2$- u. C_6H_5-Hydroindazolen zugewiesenen Formeln. Für die N-CH_3-Derivv. des 4,6-Dimethylhydroindazols u. die C_2H_5-Derivv., mit Ausnahme der Abkömmlinge des 7-CH_3-Hydroindazols, müssen die Formeln vertauscht werden. — Das Mengenverhältnis der entstandenen 1- u. 2-Derivv. von Hydroindazolen ist von den Versuchsbedingungen abhängig, ohne daß bestimmte Gesetzmäßigkeiten zu erkennen sind. — Ganz regellos erscheint vorläufig die Wechselwrkg. von Hydroindazolen u. Alkylhaloiden in Abwesenheit von Alkali. — Aus den spektrochem. Konstanten einer Anzahl *Tetrahydroindazole* (Tabelle im Original) geht hervor, daß im allgemeinen die Zugehörigkeit eines Tetrahydroindazols zur 1- oder 2-Reihe nicht auf spektrochem. Wege ermittelt werden kann, sondern nur bei N-Arylhydroindazolen.

Versuche. (Vgl. Diss. A. Ernecke, Marburg 1927 u. J. Conrad, Marburg 1928.) I. Derivv. des 4,5,6,7-Tetrahydroindazols. (Bearbeitet von **B. Ottens** und **A. Ernecke**.) Cyclohexanonoxalsäureester gibt in A. bei 0° + essigsaurem Methylhydrazin ($1^1/_{10}$ Mol.), ein Estergemisch; gibt mit sd. alkoh. NaOH u. Erhitzen mit 3%ig. methylalkoh. HCl *2-Methyltetrahydroindazol-3-carbonsäure*, $C_9H_{12}O_2N_2$; weiße Nadeln, aus CH_3OH, F. 205—206°. — Der nach Zusatz von Alkali aus der Mutterlauge gewonnene Ester des 1-CH_3-Deriv. gibt beim Verseifen *1-Methylhydroindazolcarbonsäure*, $C_9H_{12}O_2N_2$, weiße Nadeln, aus verd. CH_3OH, F. 207,5—208,5°; die 1-Methylsäure ist leichter l. als das Isomere, auch in h. W. — *2-Methyltetrahydroindazol*, Bldg. durch Schmelzen der Säure; Pikrat; F. 166—167°. — *1-Methyltetrahydroindazol*, $C_8H_{12}N_2$; aus der Säure durch trockene Dest.; Kp.$_{11}$ 109—110°; Pikrat, hellgelbe Nadeln, aus A., F. 141—142°. — *Tetrahydroindazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, aus Cyclohexanonoxalester u. Hydrazinhydrat-oder -acetat in A. + W.; Krystalle, aus Schwerbenzin, F. 106—107°. — Gibt in sd. absol. A. + 1 Atom Na u. $1^1/_2$ Mol. C_2H_5Br das entsprechende Estergemisch. — *2-Äthyltetrahydroindazol-3-carbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Nadeln, aus Bzn., F. 148—149°. — *1-Äthylderiv.*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, farblose Nadeln, aus Bzl., F. 183—186°. — *Methylester des 1-Äthylderiv.*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, F. 108—109°. — *2-Äthyltetrahydroindazol*, aus der Säure vom F. 148—149°; *Pikrat*, F. 103—104°; ident. mit dem früheren als 1-Pikrat angesehenen Prod. — *1-Äthyltetrahydroindazol*, aus der Säure vom F. 183—186°; *Pikrat*, F. 150—151°; ident. mit dem früher als 2-Äthylderiv. angesehenen Prod. — *2-Benzyltetrahydroindazol-3-carbonsäure*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$; weiße Nadeln, aus Schwerbenzin, F. 187—187,5°. — *2-Benzyltetrahydroindazol, Pikrat*, F. 132—133°. — *1-Benzyltetrahydroindazol-3-carbonsäure*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$; weiße Krystalle, aus Bzl., F. 157,5—158,5°. — *Methylester*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, Nadeln, aus Bzn., F. 69—70°. — *1-Benzyltetrahydroindazol, Pikrat*, F. 128—129°.

II. Derivv. des 5-Methyltetrahydroindazols. (Bearbeitet von **A. Ernecke**.) *1-Methylcyclohexanon-4-oxalsäureäthylester-3*, Bldg. aus 1,4-Methylcyclohexanon, Oxalester u. Na in absol. A. bei —10°. — Gibt in A. mit Hydrazinhydrat *5-Methyltetrahydroindazolcarbonsäure-3-äthylester*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$; Kp.$_{14}$ 208—210°; Krystalle, aus Schwerbenzin, F. 110—111°. — Die *freie Säure*, $C_9H_{12}O_2N_2$, Plättchen, aus Eg., F. 274°. — *2,5-Dimethyltetrahydroindazolcarbonsäure-3*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, aus Methylcyclohexanonoxalester u. essigsaurem Methylhydrazin; aus Bzl., F. 195—195,5°. — Bei der Kondensation bei 0° mit schwefelsaurem Methylhydrazin entsteht fast nur der *Methylester der 1,5-Dimethyltetrahydroindazolcarbonsäure-3*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$; Krystalle aus Schwerbenzin, F. 114—115°. — Die *freie Säure* $C_{10}H_{14}O_2N_2$: Nadeln, aus Bzl., F. 185—186°. — 5-Methylhydroindazolcarbonsäureester gibt mit CH_3J u. Alkali das 1- u. 2-Deriv. in ungefähr gleicher Menge nebeneinander. — Die Säure (195°) gibt nach Abspaltung von CO_2 *2,5-Dimethyltetrahydroindazol*, Kp.$_{12}$ 112°; *Pikrat*, hellgelbe Nadeln, aus A., F. 171—172°. — Die isomere Säure gibt *1,5-Dimethyltetrahydroindazol*, $C_9H_{14}N_2$; Kp.$_{12}$ 115—116°; *Pikrat*, gelbe Nadeln, aus A., F. 155°. — *2-Äthyl-5-methyltetrahydroindazolcarbonsäure-3*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Nadeln, aus verd. A., F. 184—185°. — *Methylester*

des 1-Äthylderiv., $C_{12}H_{18}O_2N_2$, aus PAe., F. 44,5—45,5°. — Die *freie Säure* $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Nadeln, aus Schwerbenzin, F. 147,5—149,5°. — Die FF. der Pikrate von den aus den Säuren gewonnenen Basen 113—114° u. 152—153° entsprechen den früheren Beobachtungen, doch gehört das erste zum *2-Äthyl-*, das zweite zum *1-Äthyl-5-methyltetrahydroindazol.* — *2-Benzyl-5-methyltetrahydroindazolcarbonsäure*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, Nadeln, aus A., F. 186—187°. — *Methylester des 1-Benzylderiv.*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, weiße Nadeln, aus Schwerbenzin, F. 98—99°. — Die *freie Säure* $C_{16}H_{18}O_2N_2$, Nadeln, aus Schwerbenzin, F. 142,5—143,5°. — *2-Benzyl-5-methyltetrahydroindazol*, $C_{15}H_{18}N_2$, *Pikrat*, F. 135—136°. — *1-Benzyl-5-methyltetrahydroindazol*, $C_{15}H_{18}N_2$, aus der Säure vom F. 143°; Kp.$_{12}$ 191 bis 192°. *Pikrat*, Prismen, aus A., F. 128—129°. — *1-Phenyl-5-methylhydroindazolcarbonsäureäthylester*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, Bldg. aus Methylcyclohexanonoxalester, Phenylhydrazin, A. u. Eg.; Nadeln, aus Schwerbenzin, F. 128—129°. — Die *Säure* $C_{15}H_{16}O_2N_2$, weiße Prismen, aus Bzl., F. 196,5—198,5°. — *Methylester*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, weiße Nadeln, aus Bzn., F. 119—120°. — Aus der Mutterlauge des 1-Phenylprod. erhält man *2-Phenyl-5-methylhydroindazolcarbonsäure*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$, hexagonale Prismen, aus Bzl., F. 202 bis 203°. — Bei dieser Kondensation waren ca. 80% 1- u. 20% 2-Phenylderiv. entstanden. — Kondensation mit salzsaurem Phenylhydrazin verlief ähnlich. — Die Säure vom F. 197—198° gibt nach Abspaltung von CO_2 *1-Phenyl-5-methyltetrahydroindazol*; F. 61—63°; Kp.$_{11}$ 187—188°; Kp.$_{15}$ 193—194°. — *2-Phenylderiv.*, Kp.$_{10}$ 188—189°.

III. Derivv. des 7-Methyltetrahydroindazols. (Bearbeitet von **J. Conrad.**) *7-Methyltetrahydroindazol-3-carbonsäureäthylester*, Kp.$_{11}$ 182°. — Freie Säure $C_9H_{12}O_2N_2$, Nadeln, aus verd. A., F. 212—214°. Gibt mit sd. A. u. konz. H_2SO_4 den *Äthylester* $C_{11}H_{16}O_2N_2$ zurück; aus Lg., F. 87—88°. — Der Ester gibt mit CH_3J u. Na-Methylat ein Estergemisch. — *1,7-Dimethylhydroindazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Kp.$_{11}$ 185—187°. — Säure $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Nadeln, aus W., F. 169,5 bis 170,5°. — *2,7-Dimethylsäure*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, Krystalle, aus Bzn., F. 128—130°. — *1,7-Dimethyltetrahydroindazol*, $C_9H_{14}N_2$, Kp.$_{11}$ 111—112°. *Pikrat*, hellgelbe Nadeln, aus A., F. 155,5°. — *2,7-Dimethyltetrahydroindazol*, Kp.$_{11}$ 111—112°. *Pikrat* aus CH_3OH, F. 127°. — *7-Methyl-1-äthylhydroindazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{18}O_2N_2$, Kp.$_{10}$ 182—183°; D.$^{57,6}_{4}$ 1,0899; $n_\alpha = 1{,}504\,85$, $n_{He} = 1{,}508\,55$, $n_\beta = 1{,}518\,28$ bei 57,6°; ber. für $C_{12}H_{18}OO'N''^{n-}N^{=C}$⊨ $M_\alpha = 60{,}01$; $M_D = 60{,}36$; $M_\beta - M_\alpha = 1{,}19$; gef. 60,44; 60,82; 1,35. — Die zugehörige *1-Äthylsäure*, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot H_2O$: krystallin. Pulver, aus wss. Aceton, F. ca. 94°, wasserfrei F. 127,5—128,5°. — Die isomere *2-Äthylsäure*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, wurde nur unrein gewonnen, F. 43—49°. — *1-Äthyl-7-methyltetrahydroindazol*, $C_{10}H_{16}N_2$, aus der Säure vom F. 128°; farbloses Öl, Kp.$_{10}$ 111—111,5°; riecht charakterist.; *Pikrat*, hellgelbe Blättchen, aus A., F. 136—137°. — *2-Äthyl-7-methyltetrahydroindazol*, Kp.$_{12}$ 110—110,5°; *Pikrat*, F. 105°; 0,0946 g l. in 20 ccm Ä. bei 34°. — *1-Benzyl-7-methylhydroindazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, Kp.$_{11}$ 242 bis 246°. — Die zugehörige *Säure* $C_{16}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O$: weiße Tafeln, aus verd. A., F. 119—121°. — Die isomere *2-Benzylsäure*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, weiße Krystalle, aus verd. A., F. 154—154,5°. — *1-Benzyl-7-methyltetrahydroindazol*, $C_{15}H_{18}N_2$, aus der Säure, F. 120°; Kp.$_{11}$ 188—191°. — *2-Benzyl-7-methyltetrahydroindazol*, $C_{15}H_{18}N_2$, aus der Säure, F. 154°; Kp.$_{12}$ 189 bis 190°. — Methylcyclohexanonoxalester gibt in A. mit Phenylhydrazin u. verd. HCl 65% 1-Deriv. u. 35% 2-Deriv. — In essigsaurer Lsg. wurde ein Gemisch gleicher Zus. (64% + 36%) erhalten. — *1-Phenyl-7-methylhydroindazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, Kp.$_{12}$ 238—240°. — Die freie *Säure* $C_{15}H_{16}O_2N_2$, rhomb. Tafeln, aus A., F. 177—178°. — Die isomere *2-Phenylsäure*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, Tafeln, aus verd. A.; anscheinend mit Krystallwasser; nach Trocknen über $CaCl_2$, F. 180—181°. — *1-Phenyl-7-methyltetrahydroindazol*, Kp.$_{12}$ 182°; *Perchlorat*, F. 215—216°. — *2-Phenyl-7-methyltetrahydroindazol*, Kp.$_{12}$ 188°.

IV. Derivv. des 4,6-Dimethyltetrahydroindazols. (Bearbeitet von **J. Conrad.**) *3,5-Dimethylcyclohexanon-1-oxalester-(2)*, aus den Komponenten u. Na-Äthylat bei —10°, gibt mit Hydrazinhydrat *4,6-Dimethyltetrahydroindazol-3-carbonsäureäthylester*, Kp.$_{12}$ 197°. — Die freie *Säure* $C_{10}H_{14}O_2N_2$, weißes, krystallin. Pulver, aus Eg., F. 269—270°. — *Methylester*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Kp.$_{12}$ 197°; weißes, krystallines Pulver, aus Bzn., F. 90—91°. — Bei der Kondensation entsteht 83% 1-Deriv. u. 17% 2-Deriv. — *1,4,6-Trimethylhydroindazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{18}O_2N_2$; aus PAe., F. 73—75°. — Die freie *Säure* $C_{11}H_{16}O_2N_2$, farbloses, krystallin. Pulver, aus A., F. 176—177°. — Das isomere *2,4,6-Trimethylderiv.*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$; krystallines Pulver, aus verd. A., F. 179—180°. — *1,4,6-Trimethyltetrahydroindazol*, aus der Säure vom F. 176—177°; Kp.$_{12}$ 125—126°. — *Pikrat*, schwach grünlichgelbe Blättchen, F. 175

bis 176,5°; ident. mit dem früher als 2,4,6-Trimethylderiv. aufgefaßten Prod. — *2,4,6-Trimethyltetrahydroindazol*, aus der Säure, F. 180—181°; Kp.$_{12}$ 122—123°; *Pikrat*, F. 145—146°. — *1-Äthyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_{13}H_{20}O_2N_2$; weißes Pulver, aus Leichtbzn., F. 64,5—65,5°; Kp.$_{11}$ 188—189°. — Die *Säure* $C_{12}H_{18}O_2N_2$, weißes Pulver, aus Eg., F. 141—141,5°. — Die isomere *2-Äthylsäure*, $C_{12}H_{18}O_2N_2$: aus verd. A., F. 145—146,5°. — *1-Äthyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, $C_{11}H_{18}N_2$; Kp.$_{11}$ 126°. — *Pikrat*: rhomb. Blättchen, F. 137—138°. Ident. mit dem früher als 2-Pikrat aufgefaßten Prod. — *2-Äthyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, Kp.$_{11}$ 125°; *Pikrat*, Blättchen, aus CH_3OH, F. 117—118°. Ident. mit dem früher als 1-Pikrat aufgefaßten Prod. — *1-Benzyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_{18}H_{22}O_2N_2$, Kp.$_{11}$ 242—243°; Nadeln, aus Bzn., F. 112—113°. — Die freie *Säure* $C_{17}H_{20}O_2N_2$, Tafeln, aus 75%ig. Essigsäure, F. 137—138°. — Die isomere *2-Benzylsäure*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, weiße Nadeln, aus 80%ig. Essigsäure, F. 159,5—160,5°. — *1-Benzyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, $C_{16}H_{20}N_2$; aus der Säure vom F. 137—138°; Kp.$_{10}$ 188°. — *2-Benzyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, aus der Säure vom F. 160°; *Pikrat*, F. 172°. — *1-Phenyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol-3-carbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{20}O_2N_2$; Kp.$_{11}$ 240°; Nadeln, aus PAe., F. 87—88°. — Die zugehörige *Säure* $C_{16}H_{18}O_2N_2$, Nadeln, aus Eg., F. 192,5—193,5°. — Die isomere *2-Phenylsäure*, $C_{16}H_{18}O_2N_2$, Nadeln, aus Eg., F. 223° (Zers.). — *1-Phenyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, Kp.$_{10}$ 187°; F. 71—72°. — *Perchlorat*, F. 183—184°. — *2-Phenyl-4,6-dimethyltetrahydroindazol*, Kp.$_{10}$ 191°. — *Perchlorat*, F. 200—202°.

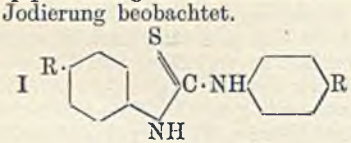
V. Spektrochem. Beobachtungsmaterial. In einer Tabelle werden die unter Mitarbeit von **Ottens, Heincke** u. **Conrad** gefundenen spektrochem. Daten der alkylierten u. arylierten Tetrahydroindazole gegeben. (Liebigs Ann. **469**. 57—83. 28/2. Marburg, Univ.) Busch.

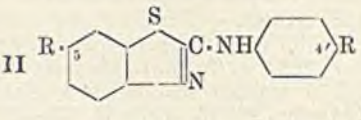
K. v. Auwers, J. Conrad und **A. Ernecke**, *Über Aufbau und Spaltung quartärer Tetrahydroindazoliumsalze.* Für den Aufbau dieser Substanzen gilt allgemein das Schema: $R\begin{matrix}N\\NR'\end{matrix} + R''X \longrightarrow \left[R\begin{matrix}NR''\\NR'\end{matrix}\right]X \longleftarrow R'X + R\begin{matrix}NR''\\N\end{matrix}$. Die in vorst. Arbeit richtiggestellten Formeln von 1- u. 2-Alkylhydroindazolen klärte frühere (l. c. in vorst. Arbeit) Widersprüche in dieser Beziehung auf. — *Derivv. des Tetrahydroindazols.* Aus *1-* u. *2-Methylhydroindazol* u. CH_3J wurde das gleiche zweifach methylierte Salz, F. 150 bis 151°, erhalten; ebenso aus *1-* u. *2-Äthylhydroindazol* mit C_2H_5J das diäthylierte Salz, F. 98—99°. — Das früher als *1-Äthyl-1-benzylhydroindazoliumjodid* beschriebene Salz vom F. 127—128° ist das *1-Benzyl-2-äthylderiv.*, $C_{16}H_{21}N_2J = C_7H_9{\cdot}N^1(C_7H_7)N^2{\cdot}(C_2H_5)J$. Hellgelbes Pulver, F. 125—127°, u. entsteht aus 1-Benzylhydroindazol u. C_2H_5J, sowie aus der 2-Äthylbase u. $C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}J$. Entsprechend ist das vermeintliche *2,2-Äthylbenzylderiv.*, F. 138—139°, die *1-Äthyl-2-benzylverb.* — *1,2-Dibenzylderiv.* $C_{21}H_{23}N_2J = C_7H_9{\cdot}N^1(C_7H_7)N^2(C_7H_7)J$, weißes Krystallpulver, F. 153°. — *Derivv. des 5-Methyltetrahydroindazols* (vgl. **W. Wittekindt**, Diss., Marburg 1923). $C_{10}H_{17}N_2Br = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(CH_3)N^2(CH_3)Br$; Öl. — $C_{10}H_{17}N_2J = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(CH_3)N^2{\cdot}(CH_3)J$; aus dem 2-Methylderiv. u. CH_3J; farblose Prismen, F. 137,5—138,5°. — C_2H_5J gibt mit den beiden N-C_2H_5-Derivv. dasselbe Salz; $C_{19}H_{21}N_2J = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1{\cdot}(C_2H_5)N^2(C_2H_5)J$; farblose Krystalle, F. 115—117°. — $C_{11}H_{19}N_2J = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(CH_3)N^2(C_2H_5)J$; Bldg. aus dem 1-$CH_3$-Deriv. + C_2H_5J; hellgelbes Pulver, F. 84—86°. — $C_{11}H_{19}N_2J = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(C_2H_5)N^2(CH_3)J$; Bldg. aus dem 2-$CH_3$-Deriv. mit C_2H_5J; weißes Pulver, F. 67—69°. — $C_{16}H_{21}N_2J = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(CH_3)N^2(C_7H_7)J$; aus dem 1-$CH_3$-Deriv. + C_7H_7J oder dem 2-C_7H_7-Deriv. + CH_3J; weißes Pulver, F. 139 bis 140°. — $C_{16}H_{21}N_2J = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(C_7H_7){\cdot}N^2(CH_3)J$, aus der 2-$CH_3$-Verb. + C_7H_7J; farblose Krystalle, F. 175—176°. — $C_{17}H_{23}N_2J = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(C_2H_5){\cdot}N^2(C_7H_7)J$; aus der 1-$C_2H_5$- bzw. 2-$C_7H_7$-Verb. mit C_7H_7J bzw. C_2H_5J; farblose Krystalle, F. 167—168°. — $C_{17}H_{23}N_2J = (CH_3)^5{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(C_7H_7)N^2(C_2H_5)J$, aus dem 2-$C_2H_5$-Deriv. + C_7H_7J; farblose Krystalle, F. 142—144°. — *Derivv. des 7-Methyltetrahydroindazols.* $C_{10}H_{17}N_2J = (CH_3)^7{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(CH_3)N^2(CH_3)J$, aus dem 1- oder 2-$CH_3$-Deriv. mit CH_3J; weißes Pulver, F. 121—123°; färbt sich an der Luft braun. — $C_{12}H_{21}N_2J = (CH_3)^7{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(C_2H_5)N^2(C_2H_5)J$; schwach gelbes Öl. — Die früher als *Jodmethylat des 2-Äthyl-7-methylhydroindazols* beschriebene Verb., F. 102—103°, ist in Wirklichkeit das *quartäre 1-Äthyl-2-methylderiv.* — $C_{16}H_{21}N_2J = (CH_3)^7{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(CH_3)N^2{\cdot}(C_7H_7)J$, aus 1,7-Dimethylderiv. + C_7H_7J; F. 175°. Ident. mit dem früher beschriebenen Jodmethylat des 2-Benzylderiv. — $C_{16}H_{21}N_2J = (CH_3)^7{\cdot}C_7H_8{\cdot}N^1(C_7H_7)N^2(CH_3)J$, schwach gelbes Öl. — *Derivv. des 4,6-Dimethyltetrahydroindazols* (vgl. **L. v. Sass**,

Diss., Marburg 1924). *1,2,4,6-Tetramethylhydroindazoliumjodid.* $C_{11}H_{19}N_2J$ = $(CH_3)^{4,6}{}_2 \cdot C_7H_7 \cdot N^1(CH_3)N^2(CH_3)J$, aus beiden N-Methylverbb. + CH_3J; weißes Pulver, F. 155—156°. — $C_{12}H_{21}N_2J = (CH_3)_2{}^{4,6} \cdot C_7H_7 \cdot N^1(CH_3)N^2(C_2H_5)J$, rötlichgelbes Öl. — $C_{12}H_{21}N_2J = (CH_3)_2{}^{4,6} \cdot C_7H_7 \cdot N^1(C_2H_5)N^2(CH_3)J$, aus dem 1-$C_2H_5$-Deriv. + CH_3J; weiße Krystalle, F. 116—118°. — $C_{17}H_{23}N_2J = (CH_3)_2{}^{4,6} \cdot C_7H_7 \cdot N^1(CH_3)N^2(C_7H_7)J$, gelbliches Öl. — $C_{17}H_{23}N_2J = (CH_3)_2{}^{4,6} \cdot C_7H_7 \cdot N^1(C_7H_7)N^2(CH_3)J$, aus 1-$C_7H_7$-Deriv. + CH_3J oder aus 2-CH_3-Deriv. + C_7H_7J; weiße Pulver, F. 119,5—120,5°. — Zur Darst. der beschriebenen quarternären Salze wurden die Komponenten 3—12 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. — Zur Spaltung wurden die Salze im Vakuum über ihren F. erhitzt, dest., in die Pikrate übergeführt u. getrennt. Einzelheiten vgl. Diss. von Ernecke, Marburg 1927, u. Conrad, Marburg 1928. Bei Zers. der Verb. $(CH_3)_2{}^{4,6} \cdot C_7H_7 \cdot N^1(CH_3) \cdot N^2(C_2H_5)J$ wurden schließlich 3 Fraktionen Pikrate erhalten: I. 173—175°; reines 1-CH_3-Deriv., F. 176—177°; II. 135—137°, reines 1-Äthylderiv., F. 138°; III. 114—118°; reines 2-Äthylderiv., F. 117—118°. Die Gewichte der 3 Fraktionen verhielten sich wie 2 : 1 : 3. — Das bei der Spaltung von $(CH_3)_2{}^{4,6} \cdot C_7H_7 \cdot N^1(C_2H_5)N^2(CH_3)J$ entstandene Rk.-Gemisch ergab zwei scharf bei 175—176° u. 136—138° schm. Fraktionen (Pikrate), die sich als 1-CH_3- u. 1-C_2H_5-Deriv. erwiesen; eine dritte, F. 123—131° (unscharf), blieb unrein u. mußte zu einem 2-Alkylderiv. gehören (2-CH_3-Deriv. ?). Das Mengenverhältnis der 3 Pikrate war wie 3 : 3 : 1. — Sämtliche quartären Jodide von der allgemeinen Formel $R\begin{matrix}N \cdot CH_3 \\ N \cdot CH_3\end{matrix}|J$ lieferten Gemische von 1- u. 2-Deriv. In manchen Fällen entstanden die beiden Isomeren in ungefähr gleicher Menge, in anderen überwog die 2-Verb. — Ähnliches wurde bei den entsprechenden C_2H_5- u. C_7H_7-Derivv. festgestellt. Aus Substanzen mit ungleichen Substituenten wird vorzugsweise das von geringerem Affinitätsverbrauch abgespalten. Befindet sich Benzyl neben CH_3- oder C_2H_5-, so tritt es bei der Zers. der Salze allein aus, gleichgültig, ob es sich in 1- oder 2-Stellung befand. — Daß die Haftfestigkeit des CH_3- am N im Vergleich zu der des C_2H_5- über Erwarten gering ist, wurde bei den Hydroindazoliumsalzen erneut festgestellt. — Bei manchen Spaltungen wurden Wanderungen von Alkylen nachgewiesen. — Bei der Spaltung des *1-Benzyl-2,7-dimethylhydroindazoliumjodids* entstand neben dem zu erwartenden 2,7-Dimethylderiv. in geringer Menge die 1,7-Verb. — Deutlicher war der Vorgang bei gewissen Salzen, die sich vom 4,6-Dimethylhydroindazol ableiten. Beim N_1-CH_3-N_2-C_7H_7-Deriv. ist der Rk.-Verlauf einheitlich: C_7H_7 wird abgespalten u. das CH_3 hat keinen Anlaß zum Wandern, da es sich in begünstigter Stellung befindet. Bei dem Isomeren, in dem beide Gruppen vertauscht sind, tritt auch C_7H_7 allein aus, aber zur Hälfte findet Umlagerung statt; da CH_3 zum 1-N strebt. — Aus der 1-CH_3-2-C_2H_5-Verb. wird zum Teil CH_3, zum Teil C_2H_5 abgespalten; in einem Teil des Materials wandert das C_2H_5 zum Nachbar-N. — Beim 1-C_2H_5-2-CH_3-Deriv. findet man die gleiche Wanderung des CH_3. — Im ganzen stimmen die Erfahrungen, die man über Haftfestigkeit u. Wanderfähigkeit von Alkylen in den Gruppen der Indazole, Pyrazole u. Tetrahydroindazole gesammelt hat, gut zusammen, doch macht sich die Eigenart jeder Gruppe geltend. (Liebigs Ann. **469**. 82—92. 28/2.) Busch.

George Malcolm Dyson, Robert Fergus Hunter und **Charles Soyka**, *Aminobenzthiazole. XI. Die Synthese von 5,4'-disubstituierten 1-Anilinobenzthiazolen aus kernsubstituierten Thiocarbaniliden.* (X. vgl. C. **1929**. I. 654.) Zur Prüfung der retardierenden Wrkg. von Br-Substituenten im Kern auf den Ringschluß von Carbamiden zum Thiazol wurde die Bromierung von di-p-substituierten symm. Diphenylthiocarbamiden (I) u. den entsprechenden 5,4'-disubstituierten 1-Anilinobenzthiazolen (II) untersucht. Bei der Behandlung von symm. Di-[p-bromphenyl]-thiocarbamid (I, R = Br) mit Br in Chlf. entstand ein *Perbromid* der hypothet. $(R \cdot NH)_2CBr \cdot SBr$-Additionsverb., das beim Erhitzen in ein *Hydropentabromid* des 5,4'-Dibrom-1-anilinobenzthiazols (II, R = Br) überging. Die Red. dieses Hydropentabromids führte zum *5,4'-Dibrom-1-anilinobenzthiazol* (II, R = Br), das ebenfalls durch Kondensation von 1-Chlor-5-brombenzthiazol mit p-Bromanilin oder durch Zers. der Br-Additionsprodd. aus 1-Anilinobenzthiazol u. 4'-Brom-1-anilinobenzthiazol erhalten wurde. Durch Bromierung der symm. Di-p-chlor- u. Di-p-fluorphenylthiocarbamide wurden nur Hydrotribromide erhalten, während das symm. Di-p-carbäthoxyphenylthiocarbamid (I, R = $COOC_2H_5$) ein unbeständiges Hydropentabromid des entsprechenden Benzthiazols lieferte. — Bei der Unters. der Bromierung des Acetyldiphenylthiocarbamids erwies sich das von Hugershoff u. König (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34** [1901]. 3136) erhaltene Tribromid $C_6H_5 \cdot NBr \cdot CS(Br_2) \cdot N \cdot C_6H_5(COCH_3)$ als ein Hydrotribromid

des 1-Acetylanilinobenzthiazols. Die Bromierung des Anilinobenzthiazols selbst führte zu unbeständigen Br-Additionsverbb. Bei der Prüfung des Einflusses eines einzelnen Halogenatoms im Kern auf die Bromierung der Thiocarbanilide ergab sich, daß die symm. p-Brom- u. p-Chlordiphenylthiocarbamide Basen lieferten, die mit denen ident. waren, die bei der Kondensation von 1-Chlorbenzthiazol mit den entsprechenden p-halogenierten Anilinen entstanden. Die Tendenz des Substituenten, die p,p'-Stellung im 1-Anilinobenzthiazol zu besetzen, wurde auch bei der Nitrierung u. Jodierung beobachtet.

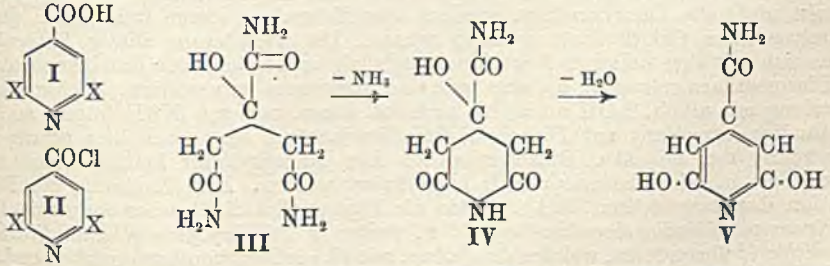




Versuche. *5,4'-Dibrom-1-anilinobenzthiazol*, $C_{13}H_8N_2Br_2S$ (II, R = Br). Aus symm. Di-p-bromphenylthiocarbamid durch Behandlung mit Br in Chlf. Das aus der h. Lsg. in orangeroten Nadeln abgeschiedene *Hydropentabromid*, $C_{13}H_8N_2Br_2S$, $HBr(Br_4)$, vom F. 170° (Zers.) gab nach Behandlung mit SO_2 u. Versetzen mit NH_3 die freie Base. Aus A.-Äthylacetat Nadeln, F. 221°. *Acetylderiv.*, $C_{15}H_{10}ON_2Br_2S$. Aus A.-Äthylacetat Nadeln, F. 205—206°. *Hydrobromid*, $C_{13}H_8N_2Br_2S$, HBr. Aus der Base mit trockenem HBr, kleine Nadeln, F. 250° (Zers.). Zerfiel beim Umkrystallisieren u. bei Behandlung mit k. W. in die Komponenten, bei Behandlung mit HBr bildete sich das Hydropentabromid. — Wurde ein Gemisch von symm. Di-p-bromphenylthiocarbamid u. Br in Chlf. geschüttelt, entstand ein *Perbromid* (F. 164° [Zers.]), das mit SO_2 das Carbamid regenerierte u. mit KOH ein Prod. lieferte, das aus A.-Äthylacetat in Plättchen vom F. 275° krystallisierte. — *1-Chlor-5-brombenzthiazol*, $C_7H_3NClBrS$. Durch Erhitzen von p-Bromphenylthiocarbimid mit PCl_5. Aus Ä. kleine, weiße Krystalle, F. 89°. Liefert mit p-Bromanilin II (R = Br). — *4'-Brom-1-anilinobenzthiazol*, $C_{13}H_9N_2BrS$. Aus symm. Phenyl-p-bromphenylthiocarbamid u. Br über das *Hydrotribromid*, $C_{13}H_9N_2BrS$, $HBr(Br_2)$, vom F. 148° (Zers.) oder aus 1-Chlorbenzthiazol u. p-Bromanilin. Aus A.-Äthylacetat Nadeln, F. 214—215°. Liefert mit Br ein Bromadditionsprod., das beim Umkrystallisieren in II (R = Br) überging. — 1-Anilinobenzthiazol lieferte mit Br ein *Hexabromid*, $C_{13}H_{10}N_2Br_6S$, vom F. 140°, das beim Lösen in sd. absolutem A. ebenfalls II (R = Br) bildete. Das von Hugershoff (l. c.) erhaltene Dibromanilinobenzthiazol vom F. 195° schien in der Hauptsache aus II (R = Br) zu bestehen, da ein Gemisch mit der Dibrombase bei 198—200° schmolz. — Bei der Bromierung von II (R = Br) in Chlf. Bldg. eines unbeständigen *Hexabromids*, $C_{13}H_8N_2Br_8S$, vom F. 254°, das in h. alkoh. Lsg. ein unreines *Tetrabromsubstitutionsprod.*, $C_{13}H_6N_2Br_4S$, vom F. 196—198° lieferte. — *5,4'-Dichlor-1-anilinobenzthiazol*, $C_{13}H_8N_2Cl_2S$ (II, R = Cl). Aus symm. Di-p-chlorphenylthiocarbamid, Chlf. u. Br über das *Hydrotribromid*, $C_{13}H_8N_2Cl_2S$, $HBr(Br_2)$, Nadeln, F. 165—167° (Zers.). Aus A.-Äthylacetat seidige Plättchen, F. 224°. *Acetylderiv.*, $C_{15}H_{10}ON_2Cl_2S$, Nadeln, F. 186—187°. *Hydrobromid*. Gelbe Plättchen, F. 217°. Beim Konzentrieren einer Lsg. der Dichlorbase u. Br in Chlf. bei 15° (30 mm) Bldg. eines *Hexabromids*, $C_{13}H_8N_2Cl_2Br_6S$, das in orangeroten Prismen vom F. 253° (Zers.) krystallisierte. — *4'-Chlor-1-anilinobenzthiazol*, $C_{13}H_9N_2ClS$. Aus symm. Phenyl-p-chlorphenylthiocarbamid, Chlf. u. Br, oder durch Kondensation von 1-Chlorbenzthiazol mit p-Chloranilin. Aus A.-Äthylacetat seidige Nadeln, F. 196°. — *5,4'-Dijod-1-anilinobenzthiazol*, $C_{13}H_8N_2J_2S$. Aus symm. Di-p-jodphenylthiocarbamid, Chlf. u. Br über ein rotes Bromid vom F. 185°, neben einem anderen Bromid, das in gelben Nadeln vom F. 211° krystallisierte. Bei Red. aus beiden Bromiden die Base, Nadeln, F. 193° (Zers.), die ebenfalls durch Einw. von Jodmonochlorid auf 1-Anilinobenzthiazol in Eg. entstand. — *5,4'-Difluor-1-anilinobenzthiazol*, $C_{13}H_8N_2F_2S$. Aus symm. Di-p-fluorphenylthiocarbamid, Chlf. u. Br über das *Hydrotribromid*, $C_{13}H_8N_2F_2S$, $HBr(Br_2)$, das in Nadeln vom F. 150—152° krystallisierte. Aus CH_3OH-Äthylacetat Nadeln, F. 227—228°. — *5,4'-Dinitro-1-anilinobenzthiazol*, $C_{13}H_8O_4N_4S$. Aus symm. Di-p-nitrophenylcarbamid, Chlf. u. Br u. Red. mit SO_2 oder durch Nitrieren von 1-Anilinobenzthiazol. Aus A.-Äthylacetat glänzende gelbe Blättchen, F. 280°. — *5,4'-Dicyan-1-anilinobenzthiazol*, $C_{15}H_8N_4S$. Aus Dicyandiphenylthiocarbamid, Chlf. u. Br über die *Br-Additionsverb.* $C_{15}H_8N_4Br_6S$, HBr (Blättchen, F. 159—160° [Zers.]). Daraus die Base, aus A.-Äthylacetat kleine Nadeln, F. 222°. Bei Hydrolyse mit 25%ig. HCl Bldg. von 1-Anilinobenzthiazol-5,4'-dicarbonsäure. — *1-Anilinobenz-*

thiazol-5,4'-dicarbonsäureäthylester, $C_{19}H_{18}O_4N_2S$. Aus symm. Di-p-carbäthoxyphenylthiocarbamid, Chlf. u. Br über das *Hydropentabromid*, $C_{19}H_{18}O_4N_2S$, $HBr(Br_4)$ (F. 110° [Zers.]), das bei der Red. die Base lieferte. Aus A.-Äthylacetat Blättchen, F. 190—192°. Bei der Hydrolyse mit HCl die *freie Säure*, $C_{15}H_{10}O_4N_2S$. Aus A. Blättchen, die bei 290° noch nicht geschmolzen waren. — *Dibrom-5,4'-dimethoxy-1-anilinobenzthiazol*, $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2S$. Aus dem Dianisylthiocarbamid u. Br in Chlf. über ein Bromid (F. 137°). F. 240°. — Acetyldiphenylthiocarbamid lieferte mit Br in Chlf. ein *Hydrotribromid*, $C_{15}H_{12}ON_2S$, $HBr(Br_2)$, in Nadeln vom F. 167° (Zers.), das dem aus 1-Acetanilinobenzthiazol erhaltenen Hydrotribromid in Aussehen u. F. ähnelte. Beim Konzentrieren der aus Acetanilinobenzthiazol erhaltenen Lsg. bildete sich eine *Hexabromadditionsverb.*, $C_{15}H_{12}ON_2Br_6S$, die in Nadeln vom F. 163° (Zers.) krystallisierte. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 458—66. März. London SW 7, Imp. Coll. of Science and Technology.) Poetsch.

W. H. Levelt und **J. P. Wibaut**, *Beitrag zur Kenntnis der 2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäure und der 2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäure und einiger ihrer Derivate.* Die zuerst von Skraup u. Vortmann (Monatsh. Chem. **4** [1882]. 592) beschriebene Oxydation des *4,4'-Dipyridyls* mit $KMnO_4$ zu *Pyridin-4-carbonsäure* (*Isonicotinsäure*) lieferte sowohl in alkal. als auch in saurer Lsg. nur geringe Mengen der gewünschten Säure. — Die für die Darst. von substituierten Pyridin-4-carbonsäuren in Betracht kommende *2,6-Dioxypyridin-4-carbonsäure* (*Citrazinsäure*) (**I**, X = OH) (Behrmann u. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17** [1884]. 2687) wurde wegen ihrer Schwerlöslichkeit in die bereits bekannte *2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäure* (**I**, X = Cl) u. in die noch unbekannte *2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäure* (**I**, X = Br) überführt. Die entsprechenden Säurechloride (**II**, X = Cl, bzw. Br) wurden mittels $SOCl_2$ erhalten. Das *2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäurechlorid* ist bereits von Sell u. Dootson (Journ. chem. Soc., London **71** [1897]. 1076) beschrieben. Verss., das Cl-Atom in diesen Säurechloriden nach der Methode von Rosenmund u. Zetsche (C. **1921**. I. 1017) durch H zu ersetzen, um so zu Aldehyden der Pyridinreihe zu gelangen, die die Aldehydgruppe in 4-Stellung enthalten, führten unter Abspaltung von HCl u. CO zu geringen Mengen *2,6-Dichlorpyridin* bzw. zu *2,6-Dibrompyridin*. Letztgenannte Verb. konnte auch durch Spaltung des *Silbersalzes der 2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäure* gewonnen werden. — Die aus den Säurechloriden erhaltenen Säureamide ließen sich nach der Methode von Hutchinson (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24** [1891]. 173) mittels Na-Amalgam nicht zu den entsprechenden Alkoholen red. Auch ein Vers., den *2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäureäthylester* nach Bouveault u. Blanc (Bull Soc. chim. France [3] **31** [1904]. 666) zu dem entsprechenden Pyridylalkohol zu reduzieren, scheiterte. — Bei der Umwandlung von Citrazinsäure in 2,6-Dichlorpyridincarbonsäure durch Erhitzen mit $POCl_3$ wurde als Nebenprod. *2,6-Dichlor-4-cyanpyridin* gebildet. Dieses Nitril dürfte aus dem in dem Citrazinsäurepräparat vorhanden gewesenen *Citrazinsäureamid* entstanden sein, denn beim Erhitzen von gereinigter Citrazinsäure mit $POCl_3$ wurde die Bldg. des Nitrils nicht beobachtet. 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin konnte auch durch Erhitzen von *2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäureamid* mit $SOCl_2$ nach H. Meyer (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **1902**. 717) bereitet werden. Bei der Darst. von 2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäure aus unreiner Citrazinsäure unter ähnlichen Bedingungen wurde *2,6-Dibrom-4-cyanpyridin* als Nebenprod. erhalten. — Die Bldg. des Citrazinsäureamids aus *Citronensäuremethylester* mit NH_3 wird durch die Formelbilder **III**—**V** veranschaulicht.

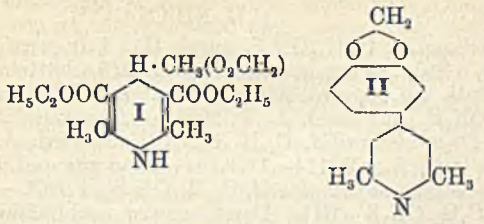


Versuche. Die Oxydation von *4,4'-Dipyridyl* mit $KMnO_4$ lieferte nur geringe Mengen *Isonicotinsäure*. Durch CrO_3 in Eg. oder in H_2SO_4, durch h. HNO_3 oder durch ein Gemisch von HNO_3 u. $KClO_3$ auf dem Wasserbad wird das 4,4'-Dipyridyl nicht

angegriffen, ebenso bleibt H_2O_2 ohne Einw. Im Laufe dieser Verss. erhielten Vff. eine *Doppelverb. des 4,4'-Dipyridyls mit 1 Mol. Kupferacetat* vom F. 249° u. ein *chromsaures Salz* dieser Base, das aus h. W. in rotgelben Nadeln krystallisiert. — *2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäure* (I, X = Cl), aus *Citrazinsäure* (I, X = OH) beim Erhitzen mit $POCl_3$ im Autoklaven auf 200°; Krystalle, F. 208—209° (Sintern). In geringer Menge entstand daneben das *Nitril der 2,6-Dichlorisonicotinsäure* (*2,6-Dichlor-4-cyanpyridin*), $C_6H_2N_2Cl_2$, Nadeln aus A., F. 95,5—96,5°. Durch Erhitzen des Nitrils mit 30%ig. HCl entsteht Dichlorisonicotinsäure. Das 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin konnte auch aus dem *Amid der 2,6-Dichlorisonicotinsäure* durch 3-std. Erhitzen mit $SOCl_2$ im Rohr auf 120° gewonnen werden. Das Amid bildet sich beim Erhitzen des *2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäurechlorids* (II, X = Cl) mit $(NH_4)_2CO_3$ auf dem Wasserbad; Krystalle aus sd. W., F. 207—208° (Sell u. Dootson, l. c., fanden den F. 200°). Das Säurechlorid wurde aus Dichlorisonicotinsäure u. $SOCl_2$ dargestellt; Kp.$_{760}$ 243—246°, F. 25—27°. — *2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäure*, $C_6H_3O_2NBr_2$ (I, X = Br), aus Citrazinsäure durch $3^1/_2$-std. Erhitzen mit $POBr_3$ im Autoklaven auf 170°; bräunlich gefärbte Nadeln aus h. W., F. 184—185° (Zers.). Als Nebenprod. wurde *2,6-Dibrom-4-cyanpyridin*, $C_6H_2N_2Br_2$ gewonnen; Nadeln aus A., F. 139—140°. Durch Erhitzen vorst. Verb. mit 25%ig. HCl wird 2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäure gebildet. — *2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäurechlorid* (II, X = Br) aus der entsprechenden Säure mit der 5-fachen Menge $SOCl_2$ auf dem Wasserbad; Krystallmasse, F. 9—11°; Kp.$_{21}$ 160°, Kp.$_{760}$ 256—258°. Das Chlorid wird durch W. rasch zers. — *2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäureamid*, $C_6H_4ON_2Br_2$, aus dem Chlorid mit $(NH_4)_2CO_3$ auf dem Wasserbad; Nadeln aus h. W., F. 202—204°. Erhitzen der vorst. Verb. mit $SOCl_2$ während 5 Stdn. auf 140° lieferte nicht das erwartete 2,6-Dibrom-4-cyanpyridin, sondern 2,6-Dichlor-4-cyanpyridin vom F. 94—95°. — *2,6-Dichlorpyridin*, aus 2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäurechlorid in Xylol durch Einleiten von sorgfältig gereinigtem H in Ggw. von $BaSO_4$-Pd-Katalysator bei 150—160°. Die Hauptmenge des Chlorids war unverändert geblieben. Das Dichlorpyridin wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt u. schm. dann bei 84—86°. Die Verb. hat einen süßlichen Geruch. Auch beim Leiten des 2,6-Dichlorpyridin-4-carbonsäurechlorids mit H über auf 300° erhitzten Ni-Asbest blieb die Hauptmenge des Chlorids unverändert. — *2,6-Dibrompyridin*, $C_5H_3NBr_2$, aus 2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäurechlorid in Xylol in Ggw. von wenig „geschwefeltem Chinolin" mit H u. $BaSO_4$-Pd-Katalysator bei 140—150°. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials blieb auch hier unverändert. In etwas besserer Ausbeute wurde das 2,6-Dibrompyridin durch Erhitzen des *Silbersalzes der 2,6-Dibrompyridin-4-carbonsäure* in CO_2-Atmosphäre auf 226° erhalten; Nadeln aus A., F. 118—119°. Auch dieses Prod. zeigt einen süßlichen Geruch. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**. 466—73. 15/4. Amsterdam, Univ.) Hillger.

A. Stein und **F. Ulzer**, *Über das γ-Piperonyllutidin*. Es sollte gezeigt werden, welchen Einfluß der Piperonylrest auf die dargestellten Pyridinderivv. ausübt. Als Ausgangsmaterial diente der Methylenäther des Protocatechualdehyds. Aus äquivalenten Mengen Acetessigester (2 Mol.) u. Piperonal (1 Mol.) mit alkoh. NH_3 (1 Mol.) in der Wärme entsteht der *Dihydropiperonyllutidindicarbonsäurediäthylester* (I), kaum l. in Lg., reagiert nicht bas., zersetzt sich beim Kochen mit HCl, fluoresciert in festem Zustande bläulich, zeigt nach dem Schmelzen die Erscheinung der Unterkühlung. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die in A. suspendierte Substanz wird der um 2 H-Atome ärmere *Piperonyllutidindicarbonsäurediäthylester* erhalten, welcher die typ. Eigg. einer tertiären Ammoniumbase zeigt. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entsteht nicht die Dicarbonsäure, sondern eine Estersäure, deren freie Verb. durch Hydrolyse ihres Chlorhydrats erhalten wurde. Die Veresterung dieser Estersäure erwies sich mit den üblichen Reaktionsmitteln als unmöglich, erst durch Anwendung des Diazomethans gelang es, die eine freie Carboxylgruppe zu verestern. Ließ man der Verseifung mit alkoh. KOH noch eine mehrstd. Einw. von wss. KOH folgen, so trat vollständige Verseifung zur *Piperonyllutidindicarbonsäure* ein. Auch hier gelang die Veresterung nur mit äth. Diazomethanlsg. Der Dimethylester konnte durch sein Chlorhydrat u. sein Platindoppelsalz identifiziert werden. Zum Nachweis der Konstitution der dargestellten Verbb. wurde die Piperonyllutidindicarbonsäure mit PCl_5 in *Piperonyllutidindicarbonsäuredichlorid* u. weiter in *Dichlorpiperonyllutidindicarbonsäuredichlorid* übergeführt, welches durch Zers. mit W. die Dicarbonsäure ergab u. endlich durch Kochen mit W. unter HCl u. CO_2-Abspaltung die *Protocatechulutidindicarbonsäure* lieferte. Es wurden die Phenolgruppen sowie die Carboxylgruppen durch charakterist. Rkk. identifiziert und somit bewiesen, daß die Aufspaltung der Methylenäther-

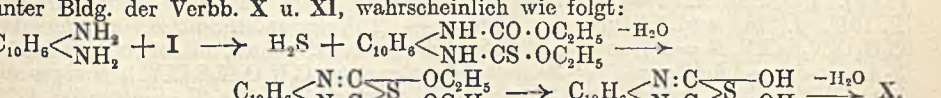
gruppe gelungen ist. Die unveränderte Existenz der Methylendioxygruppe in der Piperonyllutidindicarbonsäure u. den vorher beschriebenen Pyridinderivv. ist daher mit Bestimmtheit anzunehmen. Die Abspaltung der beiden Carboxylgruppen der Dicarbonsäure durch Dest. des salzsauren Salzes mit Natronkalk im Vakuum führte zum *Piperonyllutidin*, welches ausgesprochen bas. Eigg. besitzt u. durch Analysen u. durch sein Platindoppelsalz identifiziert wurde. Der Verlauf der Synthese berechtigt zur Annahme des symm. Baues. Die Anwesenheit der Methylendioxygruppe im γ-ständigen Benzolkern geht aus der Umsetzung der Dicarbonsäure mit PCl_5 hervor, mithin kommt dem Piperonyllutidin die Formel II zu. (Wissenschaftl. Mitt. Österreich. Heilmittelstelle **1928**. 15—16. **1929**. 1—5.) Jung.

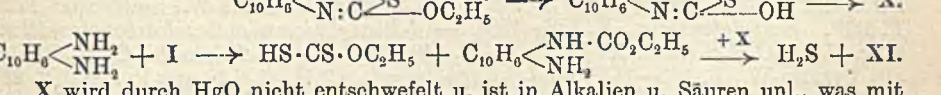


Praphulla Chandra Guha und **Devendra Nath Dutta**, *Bildung heterocyclischer Verbindungen aus Äthylxanthogenameisensäureäthylester*. Vff. haben die Rkk. des von Holmberg (Journ. prakt. Chem. [2] **71** [1905]. 264) dargestellten *Äthylxanthogenameisensäureäthylesters* (I) mit Aminen, Hydrazinen, Diaminen, Semi- u. Thiosemicarbaziden untersucht, besonders bzgl. der Bldg. heterocycl. Verbb. — Mit primären Aminen liefert I leicht Amide vom Typus II, welche Diacetylderivv. bilden, von Oxydationsmitteln wie $FeCl_3$, J u. K-$FeCy_6$ nicht angegriffen u. durch sd. starke HCl in $R \cdot NH_2$, CO_2, COS u. H_2S gespalten werden. — Die Rk. zwischen I u. Phenylhydrazin verläuft ganz anders u. läßt sich so formulieren:

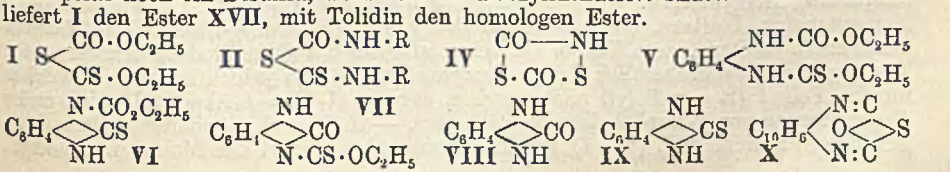
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + I = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5 \text{ (III)} + HS \cdot CO \cdot OC_2H_5.$$

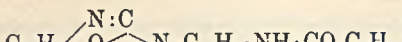
Der Thiokohlensäureester wird weiter zers. III liefert beim Erhitzen für sich nur teerige Prodd., wird durch sd. 20%ig. KOH in $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, A. u. K-Thiocarbonat gespalten u. durch konz. HCl in IV übergeführt. Formel IV ergibt sich daraus, daß die Verb. durch HgO nicht entschwefelt u. durch J nicht zu einem Disulfid oxydiert wird. p-Nitrophenyl- u. unsymmetr. Äthylphenylhydrazin liefern mit I die betreffenden Derivv. von III, welche durch HCl ebenfalls in IV übergeführt werden. — Die Einw. von o-Phenylendiamin auf I führt zu den 3 Verbb. VI, VII u. VIII. Als primäres Rk.-Prod. ist V anzunehmen, aus welchem durch Abspaltung von A. nach der einen oder anderen Richtung VI u. VII entstehen. VIII bildet sich durch Verseifung von VII u. Abspaltung von COS. Die Richtigkeit der Formeln VI u. VII folgt aus der alkal. Verseifung zu IX u. VIII. — Mit 1,2-Naphthylendiamin reagiert I ganz anders, nämlich unter Bldg. der Verbb. X u. XI, wahrscheinlich wie folgt:



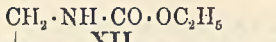


X wird durch HgO nicht entschwefelt u. ist in Alkalien u. Säuren unl., was mit der Formel im Einklang ist. — Mit Äthylendiamin liefert I die Verbb. XII u. XIII. XII kann auch nachträglich in XIII übergeführt werden (Ringschluß unter A.-Abspaltung u. Eliminierung des $CO_2C_2H_5$). — Mit Semicarbazid reagiert I unter Bldg. des Esters XIV, dagegen mit Thiosemicarbazid u. seinen 4-Arylderivv. unter Bldg. der Ester XV, vielleicht weil die Gruppe $NH_2 \cdot CO$ negativer ist als $NH_2 \cdot CS$. Durch sd. konz. HCl wird XIV in Semicarbazid, A. u. COS gespalten, XV (R = H) dagegen in XVI übergeführt (aus 2 Moll. Abspaltung von A. u. Thiosemicarbazid, dann Verseifung). Formel XVI ist dadurch bewiesen, daß die Verb. nicht entschwefelt werden kann u. weder Mercaptide noch ein Disulfid, wohl aber ein Benzylidenderiv. bildet. — Mit Benzidin liefert I den Ester XVII, mit Tolidin den homologen Ester.



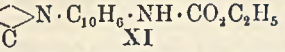


XI

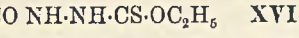


XII

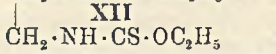
XIII



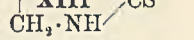
XIV

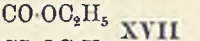


XV



XVI





XVII

Versuche. *Thiodicarbomonothiodianilid*, $C_{14}H_{12}ON_2S_2$ (nach II). I in wenig A. bei 0° allmählich mit Anilin versetzen, 3 Stdn. stehen lassen, mit verd. HCl schütteln. Aus verd. A., F. 63—64°, l. in verd. Alkali, unl. in verd. Säure. Liefert mit $FeCl_3$ ein grünes Fe-Salz. — *Di-o-toluidid*, $C_{16}H_{16}ON_2S_2$, aus absol. A., F. 205°. — *Di-p-toluidid*, $C_{16}H_{16}ON_2S_2$, aus verd. A., F. 85°. — *Di-m-nitroanilid*, $C_{14}H_{10}O_5N_4S_2$, aus verd. A., F. 105°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, aus A., F. 114—115°. — *Di-p-nitroanilid*, $C_{14}H_{10}O_5N_4S_2$, aus verd. A., F. 95—96°. — *Di-β-naphthylamid*, $C_{22}H_{16}ON_2S_2$, F. 90°. — *Monothiophenylcarbazinsäureäthylester*, $C_9H_{12}ON_2S$ (III). Darst. analog, schließlich ½ Stde. kochen. Aus verd. A., F. 73—74°, l. in Alkali, unl. in Säure. — *Verb.* $C_2HO_2NS_2$ (IV). Aus III mit sd. konz. HCl (½ Stde.). Aus W., F. 135°, l. in Alkali. — *Monothio-p-nitrophenylcarbazinsäureäthylester*, $C_9H_{11}O_3N_3S$, aus A., F. 108—109°. — *Monothioäthylphenylcarbazinsäureäthylester*, $C_{11}H_{16}ON_2S$, aus A., F. 242°. — *Phenylenthioharnstoff-N-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ (VI). Komponenten in A. bei 0° mischen, bei Raumtemp. 2—3 Stdn. stehen lassen. Aus W., F. 93—94°, l. in verd. Säure u. Lauge, unl. in verd. NH_4OH. — *Phenylenharnstoff*, $C_7H_6ON_2$ (VIII). Aus dem Filtrat von VI nach Durchblasen von W.-Dampf. Aus A., F. 306°, l. in verd. Alkali, unl. in Säure. — *Phenylenharnstoff-N-thiocarbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ (VII). Darst. ohne Lösungsmittel bei Raumtemp., mit verd. HCl schütteln. Aus verd. A., F. 122—123°. Liefert mit h. 20%ig. KOH VIII. Aus dem Filtrat von VII fällt verd. NH_4OH VI. — *Phenylenthioharnstoff*, $C_7H_6N_2S$ (IX). Aus VI mit sd. 20%ig. KOH. Aus verd. A., F. 301—302°. Gibt mit J ein *Disulfid*, F. 230°. — *4,5-Naphthylen-2,7-endooxy-1,3,6-heptathiodiazin*, $C_{12}H_6ON_2S$ (X). Vermischen unter Eiskühlung, nach 15 Min. mit A. verd., 3—4 Stdn. stehen lassen. Aus Pyridin, F. 250°. — *1-[Carbäthoxyaminonaphthyl]-4,5-naphthylen-2,7-endooxy-1,3,6-heptatriazin*, $C_{25}H_{18}O_3N_4$ (XI). Wie vorst., aber 2 Stdn. kochen. Aus Pyridin, F. 304°, unl. in Säure u. Alkali. — *Äthylenmonothiodiurethan*, $C_8H_{16}O_3N_2S$ (XII). Vermischen in A. unter Eiskühlung, 2—3 Stdn. stehen lassen, nach Zusatz von W. mit HCl schütteln. Aus verd. A., F. 110—111°, unl. in verd. Säure u. Alkali. — *Äthylenthioharnstoff*, $C_3H_6N_2S$ (XIII). 1. Ebenso ohne Lösungsm. bei Raumtemp. 2. Aus XII mit sd. konz. HCl (½ Stde.), verdampfen, in wenig W. lösen, Na-Acetat zugeben. Aus verd. A., F. 193—194°, l. in Alkali. Liefert Mercaptide u. ein Disulfid. *Hydrochlorid*, F. 304—305°. — *Semicarbazidmonothiocarbonsäureäthylester*, $C_4H_9O_2N_3S$ (XIV). Darst. in A. (2—3 Stdn. bei Raumtemp., ½ Stde. kochen). Nadeln aus W., F. 161°, l. in verd. Säure u. Alkali. — *Thiosemicarbazidcarbonsäureäthylester*, $C_4H_9O_2N_3S$ (XV, R = H), aus W., F. 155—156°, l. in verd. Alkali, unl. in verd. Säure. — *2-Amino-5-oxo-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazol-4-carbonsäure*, $C_3H_3O_3N_3S$ (XVI). Voriges mit konz. HCl ½ Stde. kochen, nach Zusatz von W. verdampfen. Aus W., Sintern bei 179°, F. 189°. *Benzylidenderiv.*, F. 158—159°. — *4-Phenylthiosemicarbazidcarbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_2N_3S$ (nach XV), aus A., F. 149—150°. — *4-p-Tolylverb.*, $C_{11}H_{15}O_2N_3S$, aus Pyridin-W., F. 183—184°. — *4-β-Naphthylverb.*, $C_{14}H_{15}O_2N_3S$, aus Pyridin, F. 287 bis 288°. — *Benzidin-N,N'-monothiodicarbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{20}O_3N_2S$ (XVII), aus Eg., F. 211—212°, l. in verd. Alkali, unl. in verd. Säure. — *Tolidin-N,N'-monothiodicarbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{24}O_3N_2S$, aus Eg., F. 125—126°. (Journ. Indian chem. Soc. **6**. 65—82. 28/2. Dacca, Univ., u. Bangalore, Indian Inst. of Sc.) Lindenbaum.

Praphulla Chandra Guha und **Tarini Kanta Chakraborty**, *Ringschluß von Hydrazomonothiodicarbonamiden mittels Essigsäureanhydrid: Bildung von Iminothiobiazolidonen und Iminomercaptotriazolinen.* Im Anschluß an eine frühere Unters. (Guha, C. **1923**. III. 1085) wurde der Ringschluß von substituierten *Hydrazomonothiodicarbonamiden* mittels Acetanhydrid untersucht. Solche vom Typus I liefern unter NH_3-Abspaltung Acetylderivv. von Verbb. der Formel $R{\cdot}C_2H_2ON_3S$, u. da diese keine Mercaptaneigg. besitzen, so muß ihnen die Konst. IV von *R-Iminothiobiazolidonen* zukommen. Neben diesen Verbb. entstehen aber noch andere Prodd., u. zwar unter W.-Abspaltung wahrscheinlich *Iminomercaptotriazoline* (V); jedoch konnte ein solches nur im Falle I (R = p-Tolyl) nachgewiesen werden. I (R = β-Naphthyl) wird unter Regenerierung von β-Naphthylsenföl völlig zers. — II (R = C_6H_5) spaltet unter milden Bedingungen nicht NH_3 (wie I), sondern Anilin ab u. liefert das Mono- u. Diacetyl-

deriv. von IV (R = H). Unter stärkeren Bedingungen erfolgt Zers. zu $C_6H_5 \cdot NCO$ u. Thiosemicarbazid (isoliert als Diacetylderiv., F. 92—93°); daneben wurde ein Prod. von F. 115° beobachtet. — II (R = α-Naphthyl) wird ebenfalls wieder in die Komponenten gespalten. — III spaltet unter milden Bedingungen W. ab unter Bldg. von VI; bei längerem Kochen mit Acetanhydrid wird es zers. — *Hydrazodicarbonamid* wird von sd. Acetanhydrid nicht angegriffen, im Rohr bei 200° zers., wobei sich u. a. CO_2 u. *symm. Diacetylhydrazin* (F. 139°) bilden.

I $R \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ II $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot R$

III $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

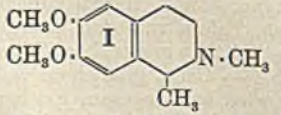
IV $RN : C \cdot S \cdot CO$ (NH—NH) V $HS \cdot C \cdot NR \cdot C : NH$ (N——NH) VI $HS \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot C : N \cdot C_6H_5$ (N————NH)

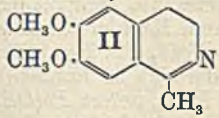
Versuche. *Hydrazomonothiomethyldicarbonamid*, $C_3H_8ON_4S$ (I, R = CH_3). Semicarbazidhydrochlorid in sehr wenig W. mit Soda versetzen, konz. alkoh. Lsg. von $CH_3 \cdot NCS$ zugeben, kurz erhitzen. Aus A., F. 212°. — *2-Methylimino-3-acetyl-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_5H_7O_2N_3S$ (nach IV). Voriges mit Acetanhydrid (schwacher Überschuß) erhitzen, in W. gießen, kochen, 24 Stdn. stehen lassen. Aus A., F. 197°. Wird durch Alkali zers. (Isonitrilgeruch). — *Freie Base*, $C_3H_5ON_3S$. Mit sd. starker HCl. Aus W., F. 232°. — *Hydrazomonothioallyldicarbonamid*, $C_5H_{10}ON_4S$, aus A., F. 202°. — *2-Allylimino-3-acetyl-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_7H_9O_2N_3S$. Hier nur auf W.-Bad erhitzen. Aus 60%ig., dann reinem A., F. 171°. Aus der Mutterlauge wurde wenig Prod. von F. 269° erhalten. — *Freie Base*, $C_5H_7ON_3S$, Krystalle, F. 210°. — *Hydrazomonothiophenyldicarbonamid*, dargestellt nach Arndt u. Mitarbeitern (C. **1922**. I. 749), liefert: *2-Phenylimino-3,4-diacetyl-* u. *2-Phenylimino-3-acetyl-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{12}H_{11}O_3N_3S$ u. $C_{10}H_9O_2N_3S$, FF. 213 u. 173°. Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. — *Freie Base*, $C_8H_7ON_3S$, aus verd. A., F. 206°. — *Hydrazomonothio-o-tolyldicarbonamid*, $C_9H_{12}ON_4S$, aus A., F. 201° (Zers.). — *2-o-Tolylimino-3-acetyl-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{11}H_{11}O_2N_3S$. Darst. unter Zusatz von etwas Na-Acetat. Aus A., F. 183°. — *Freie Base*, $C_9H_9ON_3S$, aus verd. A., F. 210°. — *Hydrazomonothio-p-tolyldicarbonamid*, $C_9H_{12}ON_4S$, aus A., F. 192°. — Dieses liefert: 1. *Freies 2-p-Tolylimino-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_9H_9ON_3S$, aus A., F. 247°, unl. in Alkali. 2. *1-p-Tolyl-2-imino-3-acetyl-5-mercapto-2,3-dihydro-1,3,4-triazol*, $C_{11}H_{12}ON_4S$ (nach V), aus A., F. 154°, ll. in Alkali, durch $FeCl_3$, H_2O_2 u. J oxydierbar. — *Hydrazomonothioxylyldicarbonamid*, $C_{10}H_{14}ON_4S$, aus A., F. 200° (Zers.). — *2-Xylylimino-3-acetyl-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_{12}H_{13}O_2N_3S$, aus A., F. 218°. — *Freie Base*, $C_{10}H_{11}ON_3S$, aus A., F. 232°, langsam l. in k. verd. Alkali mit rötlicher Farbe. — *Hydrazomonothio-β-naphthyldicarbonamid*, $C_{12}H_{12}ON_4S$, aus viel A., F. 210° (Zers.). — *Hydrazomonothiophenyldicarbonamid* (nach II) liefert: *2-Imino-3-acetyl-* u. *2-Imino-3,4-diacetyl-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,3,4-thiodiazol*, $C_4H_5O_2N_3S$ u. $C_6H_7O_3N_3S$ (nach IV, R = H), ersteres aus A., letzteres aus verd. A., FF. 275 u. 160°. Das Diacetylderiv. wird aus dem wss. Filtrat des rohen Monoacetylderiv. durch Abblasen der Essigsäure u. Eindengen erhalten. — *Symm. Hydrazomonothiodiphenyldicarbonamid* (III) liefert *1-Phenyl-2-phenylimino-5-mercapto-2,3-dihydro-1,3,4-triazol*, $C_{14}H_{12}N_4S$ (VI), aus A., F. 208°, l. in Alkali. — *Hydrazomonothio-α-naphthyldicarbonamid*, $C_{12}H_{12}ON_4S$ (nach II). Aus Thiosemicarbazid u. α-$C_{10}H_7 \cdot NCS$. Aus A., F. 213°. (Journ. Indian chem. Soc. **6**. 99—110. 28/2. Dacca, Univ., u. Bangalore, Indian Inst. of Sc.) Lindenbaum.

James Cooper Duff und **Edwin John Bills**, *Basische Chloride und Additionsverbindungen aus Metallchloriden und Hexamethylentetramin. Abweichendes Verhalten von Nickelchlorid.* Es werden Umsetzungen von *Metallchloriden* mit *Hexamethylentetramin* beschrieben. *2 $C_6H_{12}N_4$ + $MgCl_2$ + 10 H_2O.* Man setzt eine 15%ig. Lsg. von $MgCl_2$ (1 Mol.) zu einer sd. 20%ig. Lsg. von Hexamethylentetramin (3 Mol.) in W. Nadeln. — $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ u. $CrCl_3$ liefern unter diesen Bedingungen mit Hexamethylentetramin die entsprechenden Hydroxyde. $SnCl_2$ liefert zunächst $Sn(OH)_2$, das bei längerem Kochen in schwarze glänzende Tafeln von SnO übergeht. — $BiCl_3$ gibt $BiOCl$. — $HgCl_2$ gibt Hg als Endprod.; zuerst tritt ein gelber, bas. Nd. von wechselnder Zus. auf, der sich im Sonnenlicht grau färbt. — $CdCl_2$ gibt einen weißen Nd. von $Cd(OH)Cl$. — $PbCl_2$ liefert $Pb(OH)Cl$; der Nd. wird bei längerem Kochen braun, verliert das Cl u. geht in ein amorphes Prod. über; auch die Lsg. färbt sich braun. $CuCl_2$ liefert $CuCl_2 + 3\ Cu(OH)_2$ (schwach blauer Nd.). — $CoCl_2$ liefert $CoCl_2 + 3\ Co(OH)_2$, rötlicher Nd. — $MnCl_2$ gibt bei Ausschluß von Luft in konz. Lsg. das bas. Chlorid

3 $Mn(OH)_2$ + $MnCl_2$ (weißer Nd.; wird an der Luft braun) u. die schwach rötliche Additionsverb. *$MnCl_2$ + 2 $C_6H_{12}N_4$ + 10 H_2O.* — *$FeCl_2$* liefert in H_2-Atmosphäre einen weißen Nd. von 3 $Fe(OH)_2$ + $FeCl_2$, der sich an der Luft rasch braun färbt. — *Verb. von Trioxytrimethylamin mit Nickelhydroxyd,* $N(CH_2 \cdot OH)_3$ + 3 $Ni(OH)_2$. Bei Zusatz von $NiCl_2$-Lsg. zu einer sd. wss. Lsg. von Hexamethylentetramin. Entsteht auch (in unvollständiger Rk.) beim Kochen von frisch gefälltem $Ni(OH)_2$ mit Hexamethylentetraminlsg. Schwach grünes sandiges Pulver. Geruchlos. Unl. in W. Reagiert nicht mit sd. NaOH. Red. mit Na + A. u. mit $Na_2S_2O_4$ wurde vergeblich versucht. n-HCl wirkt in der Kälte etwas ein; beim Kochen mit Mineralsäuren entstehen NH_3, Formaldehyd u. Nickelsalze. Bei Einw. von H_2S auf eine wss. Suspension entstehen $(NH_4)_2S$ u. ein graues Prod., das NiS enthält u. unangenehm nach polymerem Thioformaldehyd riecht. — *Bishexamethylentetraminstannochlorid,* $SnCl_2$ + 2 $C_6H_{12}N_4$. Aus $SnCl_2$ u. Hexamethylentetramin in k. absol. A. Mkr. Tafeln. Gibt mit k. W. $Sn(OH)_2$. Verkohlt beim Erhitzen u. gibt dabei NH_3, Formaldehyd u. Sn. — *Tetrakishexamethylentetraminstannichlorid,* $SnCl_4$ + 4 $C_6H_{12}N_4$. Gibt mit W. α-Zinnsäure. Verhält sich beim Erhitzen wie die vorst. Verb. — *Trishexamethylentetraminantimontrichlorid,* $SbCl_3$ + 3 $C_6H_{12}N_4$. Gibt mit W. $Sb(OH)_3$. — *Hexakishexamethylentetraminantimonpentachlorid,* $SbCl_5$ + $C_6H_{12}N_4$. Wird durch W. (erst beim Kochen vollständig) unter Bldg. von $HSbO_3$ zers. Obwohl beim Kochen von $SbCl_5$ mit $C_6H_{12}N_4$ viel Formaldehyd entsteht, erfolgt keine nennenswerte Red. zu Sb^{III}-Verbb. — *Hexamethylentetramindicadmiumchloridpentahydrat,* 2 $CdCl_2$ + $C_6H_{12}N_4$ + 5 H_2O. Aus den Komponenten in konz. wss. Lsg. Mikrokrystallin. Pulver. Gibt mit n-HCl Nadeln von *$CdCl_2$ + $C_6H_{12}N_4$ + HCl + H_2O.* — *Bishexamethylentetramintrizinkchloridhexahydrat,* 3 $ZnCl_2$ + 2 $C_6H_{12}N_4$ + 6 H_2O. Mikrokrystallin. Gibt mit W. ein bas. Zinkchlorid von undefinierter Zus. — *Bishexamethylentetramincalciumchloriddekahydrat,* $CaCl_2$ + 2 $C_6H_{12}N_4$ + 10 H_2O. Kleine, nicht zerfließliche Krystalle. Beständig beim Kochen. Das von Vanino u. Schinner (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **252**. 449 [1914]) beschriebene Hexahydrat konnten Vff. nicht erhalten. — *Bishexamethylentetraminstrontiumchloridnonahydrat,* $SrCl_2$ + 2 $C_6H_{12}N_4$ + 9 H_2O. Kleine Krystalle. Beständig gegen sd. W. — *Bishexamethylentetraminferrochloridnonahydrat,* $FeCl_2$ + 2 $C_6H_{12}N_4$ + 9 H_2O. Aus frischer $FeCl_2$-Lsg. u. konz. Hexamethylentetraminlsg. in H_2-Atmosphäre. Schwach grüne mkr. Tafeln. Wird an der Luft rasch braun u. zerfließt in eigenem W. — Bei Verss., die Verb. 2 CuCl + $C_6H_{12}N_4$ von Vanino u. Schinner darzustellen, erhielten Vff. *bas. Hexamethylentetramincuprichloriddihydrat,* Cu(OH)Cl + $CuCl_2$ + $C_6H_{12}N_4$ + 2 H_2O, (braun, anscheinend amorph), das mit W. das schwach blaue bas. Cuprichlorid 3 $Cu(OH)_2$ + $CuCl_2$ liefert. — *Hexamethylentetramindicuprisulfatdihydrat,* 2 $CuSO_4$ + $C_6H_{12}N_4$ + 2 H_2O. Grasgrüne mkr. Krystalle. Gibt mit W. schwach blaues bas. Cuprisulfat 3 $Cu(OH)_2$ + $CuSO_4$. — *Hexamethylentetramindicupriacetat,* 2 $Cu(C_2H_3O_2)_2$ + $C_6H_{12}N_4$ (vgl. Vanino u. Schinner). Dunkelgrüne, mkr. Nadeln. (Journ. chem. Soc., London **1929**. 411—19. März. Birmingham, Central Technical College.) Ostertag.

Ernst Späth, *Über das Carnegin.* (Zum Teil mitbearbeitet von **Josef Passl**.) Vf. hat die Konst. des kürzlich von Heyl (C. **1929**. I. 1698) entdeckten Alkaloids *Carnegin,* $C_{13}H_{19}O_2N$, aufgeklärt. Seine Vermutung, daß dasselbe die Konst. I besitzo u. damit in naher Beziehung zu den vom Vf. untersuchten Anhaloniumbasen stehe, hat sich durch die Synthese als richtig erwiesen. Die kürzlich von Späth u. Polgar (C. **1929**. I. 2539) aus N-Acetylhomoveratrylamin synthetisierte Base II wurde in ihr Jodmethylat übergeführt u. dieses zu I reduziert. Das Red.-Prod. erwies sich selbst u. in seinen Derivv. als ident. mit Carnegin. Allerdings konnte der Isochinolinringschluß auch nach der anderen o-Stellung verlaufen, so daß die beiden OCH_3 in 7 u. 8 ständen. Diese Möglichkeit ließ sich jedoch ausschließen, denn das synthet. Dihydroisochinolinderiv. lieferte, mit $KMnO_4$ oxydiert, m-Hemipinsäure, entsprechend Formel II, u. nicht Hemipinsäure. — Auffallend ist, daß Carnegin trotz eines asymm. C inakt. auftritt.

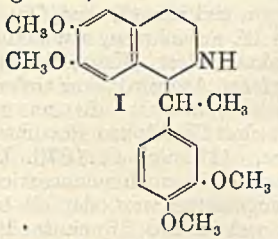




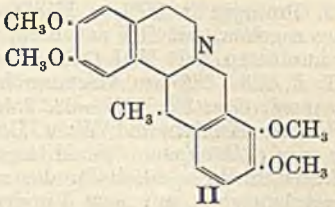
Versuche. *1 - Methyl - 6,7 - dimethoxy - 3,4 - dihydroisochinolinjodmethylat,* $C_{13}H_{18}O_2NJ$. Aus II u. CH_3J (100°, 1/2 Stde.), h. wss. Lsg. mit KJ versetzen, bei 0° stehen lassen. Krystalle mit 3 H_2O, F. 100—102°, wasserfrei (bei 110° u. 1 mm) F. 176

bis 178°. — *Synthet. Carnegin*, $C_{13}H_{19}O_2N$ (I). Voriges mit gefälltem Sn u. 20%ig. HCl 15 Stdn. erhitzen, stark alkalisieren, im App. ausäthern. Dickes Öl, bei 1 mm u. 170° Luftbadtemp. übergehend. — *Hydrochlorid*. Mit HCl verdampfen. Krystalle aus Chlf. + Ä., F. 210—211°. — *Pikrat*, $C_{19}H_{22}O_9N_4$, aus den Komponenten in h. CH_3OH direkt rein, F. 212—213° (Zers.). — *2,4,6-Trinitro-m-kresolat*, $C_{20}H_{24}O_9N_4$, aus CH_3OH, F. 169—170°. — *Jodmethylat*, $C_{14}H_{22}O_2NJ$. Darst. bei 100° (½ Stde.). Aus CH_3OH, F. 210—211°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1021—24. 3/4.) Lindenbaum.

Ernst Späth und **Erich Kruta**, *Über eine Synthese der racemischen Corydaline*. Im Anschluß an die kürzlich (C. **1929**. I. 756) ausgeführte Synthese des Tetrahydropalmatins ist Vff. auf ähnlichem Wege auch die Synthese der beiden *rac. Corydaline* gelungen. Methylenpapaverin (vgl. Späth u. Polgar, C. **1927**. I. 1320) wurde zum Methylpapaverin u. dieses weiter zum *Tetrahydromethylpapaverin* (I) reduziert. Aus dem Rohprod. (wahrscheinlich Gemisch der beiden rac. Basen) wurde die eine Verb. rein isoliert. Nach Verseifung der OCH_3-Gruppen wurde mit H·CHO kondensiert u. zurückmethyliert. Aus dem erhaltenen Basengemisch konnten, obwohl mit großen Schwierigkeiten, die beiden rac. Corydaline (II) isoliert u. identifiziert werden.



I

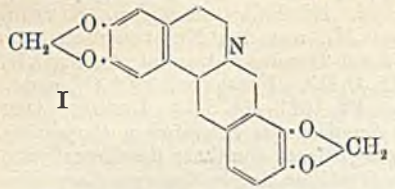


II

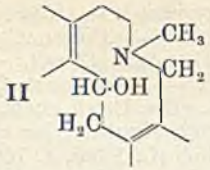
Versuche. *Methylenpapaverin*. Papaverin mit 40%ig. Formalin im Rohr 25 Stdn. auf 125° erhitzen, mit überschüssigem NH_4OH erwärmen. Aus verd. A., F. 154—155°. — *Tetrahydromethylpapaverin*, $C_{21}H_{27}O_4N$ (I). Voriges wie früher (l. c.) zum Methylpapaverin u. dieses in 25%ig. H_2SO_4 an Pb-Kathode elektrolyt. weiter reduzieren, alkalisieren, ausäthern. Glasig erstarrendes Öl, dessen äth. Lsg. bei —10° Krystalle abschied. Diese enthielten nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ä., schließlich absol. Ä. ½ H_2O u. zeigten F. 93—95°. *Pikrat*, $C_{27}H_{30}O_{11}N_4$, orangegelbe Krystalle, F. 215—216° (Zers.). — *Tetrahydromethylpapaverolinhydrochlorid*, $C_{17}H_{20}O_4NCl$. I (Rohprod.) mit rauchender HCl 1½ Stde. auf 150—155° erhitzen, filtrieren, einengen. Krystalle mit 1 H_2O aus verd. HCl, F. 238—240°. — Das rote Hydrochlorid wurde mit verd. wss. H·CHO-Lsg. im Rohr ca. 6 Stdn. auf 100° erhitzt, W. im Vakuum entfernt, mehrfach mit absol. CH_3OH verdampft, absol. CH_3OH u. die berechnete Menge $NaOCH_3$ zugesetzt u. mit äth. Diazomethanlsg. behandelt. Wegen weiterer Verarbeitung sei auf das Original verwiesen. Zuerst wurde *Mesocorydalin*, $C_{22}H_{27}O_4N$ (II), isoliert, Krystalle aus absol. Ä., F. 163—164°, aus den Mutterlaugen auch etwas *rac. Corydalin* (II), Krystalle aus CH_3OH, F. 132—133°. Ausbeuten sehr gering. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1024—29. 3/4.) Lindenbaum.

Ernst Späth und **Robert Posega**, *Synthese des Coptisins*. Die Synthese des von Kitasato (C. **1926**. II. 2727. **1927**. II. 1962) entdeckten u. konstitutionell erkannten *Coptisins* wurde zuerst vom Palmatin aus versucht, dessen Synthese auf verschiedenen Wegen durchgeführt worden ist (vgl. Späth u. Mitarbeiter, C. **1922**. I. 873. **1929**. I. 756). Palmatiniumchlorid wurde mit HCl (D. 1,19) im Rohr (140°, 2 Stdn.) entmethyliert, das Prod. (orangerote Nadeln) mit CH_2J_2 in $NaOC_2H_5$-Lsg. mit H-Strom gekocht u. das amorphe Rk.-Prod. mit Zinkstaub u. HCl in A. reduziert. Das zu erwartende Tetrahydrocoptisin wurde jedoch nicht erhalten. Ebenso negativ waren Verss. mit Methylensulfat statt CH_2J_2. *Methylensulfat* besitzt übrigens nach Mol.-Gew.-Bestst. in Aceton die trimere Formel $[CH_2SO_4]_3$. Es ist als Methylenierungsmittel einigermaßen geeignet u. gab mit Brenzcatechin in alkal. Lsg. im H-Strom 15% Methylenäther. — Erfolgreicher war die Entmethylierung u. darauffolgende Methylenierung des Tetrahydropalmatins. Aus dem Rk.-Gemisch konnten kleine Mengen von *Tetrahydrocoptisin* (I) isoliert werden, dessen Identität mit dem natürlichen Prod. nicht zweifelhaft sein dürfte, obwohl ein direkter Vergleich nicht möglich war. — Dieses Ergebnis konnte durch Überführung von Protopin (dessen Konst. u. Synthese vgl. Haworth u. Perkin, C. **1926**. II. 2169) in I gesichert werden. Protopin wurde zum Alkohol II reduziert, welcher sich durch Verdampfen seiner salzsauren Lsg. zum quar-

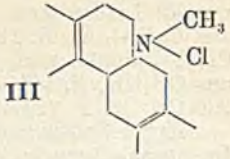
tären Salz III cyclisierte. Ersatz von Cl durch J u. Abspaltung von CH_3J lieferte I. Durch Erhitzen mit J in verd. A. wird I leicht in *Coptisiniumjodid* übergeführt.



I



II



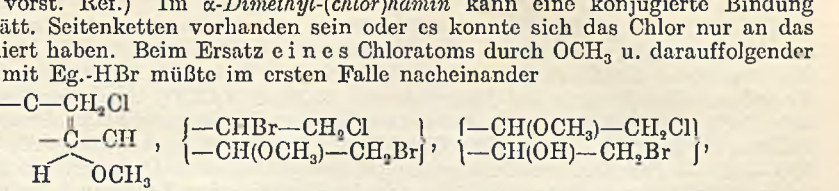
III

Versuche. *Hydrochlorid* $C_{17}H_{18}O_4NCl$. Aus Tetrahydropalmatin oder Tetrahydrojatrorrhizin mit HCl (D. 1,19) im Rohr (145°, 2½ Stdn.), Prod. in h. W. lösen, mit konz. HCl versetzen, bei 0° krystallisieren lassen. — *Tetrahydrocoptisin*, $C_{19}H_{17}O_4N$ (I). 1. Voriges im Rohr mit CH_2Cl_2 u. absol. CH_3OH versetzen, nach Kühlen auf ca. —80° $NaOCH_3$-Lsg. zugeben, zuschmelzen, 12 Stdn. auf 100° erhitzen, dieselben Operationen noch 2-mal wiederholen, alkalisieren, mit h. Chlf. ausschütteln, Prod. im Hochvakuum dest. 2. Protopin in 10%ig. H_2SO_4 mit Na-Amalgam reduzieren, $NaHCO_3$ bis zur Trübung zugeben, mit HCl ansäuern, verdampfen, in W. aufnehmen, mit Soda alkalisieren, ausäthern, mit NaJ fällen, Jodid im Hochvakuum dest. Krystalle aus Chlf.-CH_3OH, F. 228—229° im Vakuumröhrchen, sonst infolge Autoxydation tiefer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 1029—33. 3/4. Wien, Univ.) Lindenbaum.

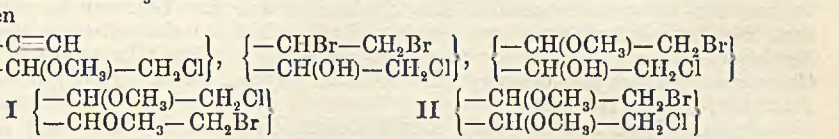
William Küster und **W. v. Degenfeld**, *Über den Chemismus der Porphyrinbildung aus β-Häminen*. 18. Mitt. *über Porphyrine*. (17. vgl. C. **1929**. I. 1222.) Nach früheren Verss. blieb für das *α-Dimethyl-(chlor-)hämin* noch unentschieden, ob sein Acetylenrest A mit dem Vinylrest V zusammengetreten war oder ob bei noch freiem V eine unbekannte Bindung von A vorlag, welche die Bromaufnahme verhinderte, aber die Addition von 2 HBr bei der Porphyrinspaltung erlaubte. Die Bindung des A im Eg.-Hämin selbst addiert nur 1 HBr (Lactonbindung mit dem reinen Carboxyl!), da Eg.-Hämin Hämatoporphyrin oder dessen Dimethyläther liefert — allerdings nur bei Verwendung von frischen Präparaten. Ältere Proben geben ein Nebenprod. mit 7,1% Brom. Die Annahme lag nahe, daß beim Lagern des Hämins eine allmähliche Trennung der Lactonbindung u. Freilegung von A eintritt. Jedoch wurde auch bei einem nach Mörner aus Pferdeblut gewonnenen Hämin bei der Spaltung nach Nencki beobachtet, daß nur ein Teil des Prod. nach der Enteisenung als HBr-Salz in die wss. Lsg. ging (Hämatoporphyrin-Nencki), während der Rest (infolge von Hydrolyse) ein in W. unl., in A. ll. Porphyrin war. Der Formel $C_{34}H_{37}O_6N_4Br$ nach konnte es sich um ein *β*-Brom-*α,α'*-dioxymesoporphyrin handeln (Addition von 2 HBr an A, von 1 HBr an V, so daß die Seitenketten statt A bzw. V CHOH—CH_2Br bzw. CHOH—CH_3 vorlagen). (Bei Verwendung von CH_3OH an Stelle von W. tritt natürlich eine analoge Trennung des Prod. nicht ein.) Das verwendete Hämin weist große Ähnlichkeit mit dem von Küster u. Fleischmann (C. **1928**. I. 1424) aus dem Blut eines rotzkranken Pferdes gewonnenen auf.

Versuche. Das verwandte Rohhämin wurde mit Chlf. zerlegt in (78%) Unverestertes, das pro Doppelmol. nur ein Methyl (mit Diazomethan), nach dem Lösen in Py. aber 2 Äthyle (mit äthylalkoh. Salzsäure) aufnahm, u. in (22%) monoäthyliertes Rohhämin, nur in h. Soda langsam l. — Bei der Nencki-Spaltung wurde erhalten: *Hämatoporphyrin*, $C_{34}H_{36}O_6N_4$, u. *Bromdioxymesoporphyrin*, $C_{34}H_{37}O_6N_4Br$, aus A. mit W. gefällt. Spektrum wie Hämatoporphyrin. — *Dimethylderivat*, $C_{36}H_{41}O_6N_4Br$. Aus dem vorigen mit Diazomethan in Chlf.-Suspension. Metall. glänzendes Pulver, ohne F., l. in A., unl. in Soda. — *Dichlorhydrat*, $C_{34}H_{37}O_6N_4Br \cdot 2\,HCl$. Aus dem Bromdioxymesoporphyrin durch Auflösen in 3%ig. HCl u. Eindunsten über Natronkalk. Nadeln, ll. in A. Wird durch W. bei Zimmertemp. völlig zerlegt. — *Komplexes Cu-Salz*, $C_{34}H_{35}O_6N_4BrCu$. Aus dem Porphyrin in essigsaurer Lsg. Kleine Rhomboeder, ll. in Chlf., Alkoholen, Soda. — *Komplexes Zn-Salz*, $C_{34}H_{35}O_6N_4BrZn$. Aus dem Porphyrin in Methylalkohol. Hellrote Krystalle, ll. in Chlf. — *Komplexes Hydroxyferrisalz*, $C_{34}H_{36}O_7N_4BrFe$. Aus dem Porphyrin in Eg. mit essigsaurem Fe-(2)-acetat u. Erhitzen bis zum Farbumschlag. Blauschwarzes Pulver, unl. in Alkoholen u. HCl, l. in Soda (Häminspektrum!). — *Dimethylester des Bromdimethoxymesoporphyrins*, $C_{38}H_{45}O_6N_4Br$. Aus dem Bromdioxymesoporphyrin durch Schütteln mit Eg.-HBr, Eindampfen im Vakuum u. Digerieren mit absol. CH_3OH bei 60°. (Ztschr. physiol. Chem. **180**. 259—69. 4/2. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Bergmann.

William Küster und **Karl Schlayer**, *Über den Chemismus der Porphyrinspaltung bei substituierten Häminen und die Konstitution des Hämins.* 19. Mitt. *über Porphyrine.* (18. vgl. vorst. Ref.) Im *α-Dimethyl-(chlor)hämin* kann eine konjugierte Bindung der ungesätt. Seitenketten vorhanden sein oder es konnte sich das Chlor nur an das Vinyl addiert haben. Beim Ersatz e i n e s Chloratoms durch OCH_3 u. darauffolgender Spaltung mit Eg.-HBr müßte im ersten Falle nacheinander



im zweiten



entstehen, wenn Eg.-HBr die ursprünglich vorhandene OCH_3-Gruppe nur verseift. Ersetzt es sie dagegen durch Br, so entsteht im ersten Fall I (Wiedereinw. des CH_3OH auf das sek. Brom!), im zweiten II. In Fall I könnte bei der Aboxydation nur das chlorhaltige, in Fall II nur das bromhaltige Imid entstehen. — Aus Dimethyldichlorhämin u. sd. Methylalkohol entsteht neben dem Chlormethoxydimethylhämin durch HCl-Abspaltung ein Prod., das mit Eg.-HBr u. a. Chlorbromdimethoxymesoporphyrin gab. Die HCl-Abspaltung kann wohl nur zwischen dem Chlor am sek. C der Seitenkette u. einem Methin-C erfolgen, wonach bei der Spaltung die Seitenkette als $—CHBr—CH_2Cl$ [bzw. $—CH(OCH_3)—CH_2Cl$] erhalten wird, woraus man keine Entscheidung über die beiden eingangs erörterten Möglichkeiten treffen kann. — Aus dem Chlormethoxydimethylhämin ließ sich das Eisen sehr schwer herausnehmen; es entstand Chlorbromdimethoxymesoporphyrin u. der in der Vinylgruppe chlorsubstituierte Hämatoporphyrindimethyläther (Küster u. Fleischmann, C. **1928**. I. 1424). Die ungesätt. Seitenketten liegen als $—CH=CHOCH_3$ u. $—CH(OCH_3)—CH_2Cl$ vor, was besagt, daß im Chlormethoxydimethylhämin die Substitution sich nur an der Vinylgruppe abspielt, während der Acetylenrest so gebunden ist, daß er nur ein Mol. HBr aufnehmen kann. α-Dimethylhämin addiert also Chlor nur am Vinyl. Der Acetylenrest wird erst durch Eg.-HBr zur Aufnahme, nämlich von 2 HBr, befähigt. Diese Bindung des Acetylens ist also andersartig als im Eg.-Hämin, das e i n Mol. HBr zum Hämatoporphyrin addiert.

V e r s u c h e. *Chlormethoxydimethylhämin*, $C_{37}H_{37}O_5N_4FeCl_2$. Aus Dichlordimethylhämin durch Kochen mit absol. Methylalkohol u. Fällen mit wss. Na-Acetat. Ll. Aceton, Chlf., Eg., wl. Ä. Das Spektrum (in Chlf. 600—590; 525—495) zeigt, daß bei der Darst. aus dem (vierbandigen) Dichlordimethylhämin eine Umlagerung eingetreten ist. — *Monochlorhämatoporphyrindimethyläther*, $C_{36}H_{39}O_6N_4Cl$. Aus dem vorigen mit Eg.-HBr, dann Methylalkohol u. Ä., Auswaschen des Alkohols u. Überführen aus dem Ä. in 10%ig. HBr. Schöne Prismen aus Ä. — *Komplexes Zn-Salz*, $C_{36}H_{37}O_6N_4ClZn$, in k. CH_3OH; roter Nd., ll. in Chlf. u. Soda, unl. in Ä. — *Zinksalz des komplexen Zinksalzes*, $C_{70}H_{68}O_{12}N_8Cl_2Zn_3$. Wie das vorige, nur in sd. CH_3OH. Dunkelroter Ausfall. — *Komplexes Cu-Salz*, $C_{36}H_{37}O_6N_4ClCu$. Aus dem Porphyrin in Eg. mit essigsaurem Cu-Acetat u. Erhitzen bis zum Umschlag nach braunschwarz. Nädelchen, l. in Chlf. — *Komplexes Chlorferrisalz*, $C_{36}H_{37}O_6N_4Cl_2Fe$. Aus dem Porphyrin in NaCl-gesätt. Essigsäure mit Fe-(2)-acetat. Nädelchen, l. in Chlf., unl. in Ä. Spektrum in Chlf. 640—620, 550—530, 520—495. — *Dimethylester*, $C_{38}H_{43}O_6N_4Cl$. Aus dem Porphyrin mit 1%ig. methylalkoh. HCl. Sinterung 63°, F. 112°. — *Komplexes Chlorferrisalz des Dimethylesters*, $C_{38}H_{41}O_6N_4Cl_2Fe$. Darst. wie oben. Sinterung 131°, F. 177°. — *Methyl-(chlormethoxy)-äthylmaleinimid*, $C_8H_{10}O_3NCl$. Aus dem Chlorhämatoporphyrindimethyläther mit CrO_3 in H_2SO_4 neben Hämatinsäure. F. 65°. — *Verb.* $C_{36}H_{33}O_4N_4FeCl$. Aus Dichlordimethylhämin mit Methylalkohol neben Chlormethoxydimethylhämin. Unl. in Methylalkohol u. Ä., wl. in Eg., ll. in Chlf. Spektrum in Chlf. 640—620, 550—530, 520—490. Bei der Porphyrinspaltung entstand ein in Methylalkohol unl., noch Fe enthaltendes bromwasserstoffsaures Salz u. das in Methylalkohol u. Ä. l. Chlorbromdimethoxymesoporphyrin. — Bei der Behandlung von Chlormethoxydimethylhämin mit Eg.-HBr entstand in geringer Menge ein Cl u. Br, aber kein OCH_3 enthaltendes Porphyrin u. ein wasserunl. Prod., das nach der Ent-

bromung mit 5%ig. Na_2HPO_4 ein *chlorsubstituiertes Hämatoporphyrin*, $C_{34}H_{35}O_6N_4Cl$, ll. in Chlf., CH_3OH, Eg., unl. in A., darstellte. — *Dimethylester des vorigen*, $C_{36}H_{39}O_6N_4Cl$. Aus dem vorigen mit 1%ig. h. methylalkohol. HCl. — *Komplexes Zn-Salz des Dimethylesters*, $C_{36}H_{37}O_6N_4ClZn$. Aus dem Ester mit Zn-Acetat in Aceton. Amorph, l. in Chlf., CH_3OH, unl. in Ä. — *Komplexes Cu-Salz des Dimethylesters*, $C_{36}H_{37}O_6N_4ClCu$. Aus dem Ester mit Cu-Acetat in Eg. Feine Nadeln, ll. in Chlf., wl. in CH_3OH, Eg. — *Komplexes Chlorferrisalz des Dimethylesters*, $C_{36}H_{37}O_6N_4Cl_2Fe$. Aus dem Ester in Eg. mit NaCl u. Fe-(2)-Acetat u. Erwärmen bis zum Farbenumschlag. Braunschwarze Nadeln; ll. in Chlf., wl. in Eg., CH_3OH, Ä. Spektrum in Ä.: 640—620, 560—535, 520—490. — Die Lsg. des Chlormethoxydimethylhämins in Py. zeigte nach 20 Stdn. Stehen ein hämochromogenähnliches Spektrum; aus der Lsg. wurde mit HCl ein dem Dichlordimethylhämin opt. gleicher Stoff gefällt, so daß offenbar Pyridin eine Veränderung bewirkt. Bei der folgenden Spaltung mit Eg.-HBr entstand daher (?) Chlorbromdimethoxymesoporphyrin. (Ztschr. physiol. Chem. **180**. 270—85. 4/2. Stuttgart, Techn. Hochsch.) Bergmann.

Gunnar Blix und **Gerhard Löwenhielm**, *Über die Oxydation von Cholesterin durch molekularen Sauerstoff*. Vff. stellten fest, daß die Bldg. von Oxycholesterin beim Erhitzen von Cholesterin an der Luft auf Tempp., die wenig über dem F. desselben liegen, oder beim Erhitzen von Cholesterinsuspensionen der Wrkg. des atmosphär. O_2 zuzuschreiben ist. Sie bestätigen den Befund von Robertson (Austral. Journ. Exp. Biol. Med. Sci. **2**. 83), daß Suspensionen von reinem Cholesterin selbst bei 90—100° beständig sind. Die Bldg. von Oxycholesterin beim Erhitzen an der Luft wird durch die katalyt. Wrkg. gewisser Verunreinigungen des Cholesterins, wie sie dem aus Gallensteinen gewonnenen, nicht ganz sorgfältig gereinigten Prod. anhaften, bedingt. Nach Versss. der Vff. begünstigen Alkaliseifen die Oxydation in hohem Grade. Bei einer Reihe anderer hydrophiler Kolloide, wie Proteine u. hochmolekularer Kohlenhydrate war kein Einfluß nachzuweisen; ebensowenig wirkten höhere Fettsäuren, Triglyceride u. Schwermetallsalze. Die Wrkg. der Seifen wird in der Hauptsache als eine peptisierende betrachtet. Die bei den Versss. gemachten Beobachtungen ließen die hohe Bedeutung des Kolloidzustandes des Cholesterins, besonders seines Dispersitätsgrades für die Oxydierbarkeit der Substanz durch molekularen Sauerstoff erkennen. (Biochemical Journ. **22**. 1313—22. 1928. Upsala, Univ.) Murschhauser.

Mona Spiegel-Adolf, *Neue Beiträge zur Frage der Eiweißdenaturierung*. I. Mitt. *Alkoholdenaturierung*. (Vgl. C. **1927**. II. 2316.) Hitzeverändertes *Pseudoglobulin* kann nur in sehr beschränktem Maße durch die Bedingungen, die die Veränderungen des hitzeveränderten Serumalbumins zum Verschwinden bringen, wieder wasserl. gemacht werden. Bei *Serumalbumin* ist erst bei einer Endkonz. von 90% A. das Filtrat eiweißfrei, bei *Eialbumin* u. Pseudoglobulin genügen niedrigere A.-Konzz. Die bei 6-wöchentlicher A.-Einw. u. bei einer solchen von wenigen Tagen beobachteten Veränderungen der Proteine stimmen qualitativ u. quantitativ weitgehend überein. Diese Veränderungen sind bei den einzelnen Proteinen verschieden. Während es nicht gelang, mehr als $^2/_3$ des gesamten Serumalbumins zu denaturieren u. auch der denaturierte Teil durch Behandlung mit verd. Lauge wieder vollständig l. gemacht werden konnte, war es prakt. nicht möglich, das durch Einw. von A. gefällte Eialbumin wieder wasserl. zu machen. Pseudoglobulin scheint eine Mittelstellung einzunehmen, der überwiegende Teil desselben ist aber wahrscheinlich bzgl. seiner Löslichkeit in W. irreversibel verändert. Ggw. von Säuren kann u. U. die Menge des bei Einw. von A. wasserl. bleibenden Serumalbumins verdoppeln, Ggw. von NaCl das Wiederlöslichwerden des gefällten Serumalbumins prakt. vollständig verhindern. A.- u. Hitzedenaturierung weisen bei den untersuchten Proteinen verschiedene Ähnlichkeiten auf. Die Wrkg. des A. besteht wahrscheinlich hauptsächlich in einer Entziehung von Hydratwasser, die dann die Ursache sekundärer Veränderungen in der Eiweißlsg. sein kann. Die Tatsache, daß die durch Hitze oder A.-Einw. hervorgerufenen Veränderungen bei Serumalbumin durch verd. Lauge rückgängig gemacht werden können, spricht gegen Hydrolyse u. für die Deutung durch Anhydridbldg., vielleicht unter Ringschluß. (Biochem. Ztschr. **204**. 1—13. 1/1. Wien, Univ.) Krüger.

Hans H. Weber und **D. Nachmannsohn**, *Die Unabhängigkeit der Eiweißhydratation von der Eiweißionisation*. Vff. untersuchen die Abhängigkeit der *Eiweiß*hydratation von der Eiweißionisation mittels folgender Methoden, die nur Hydratationsvorgänge, aber keine osmot. W.-Aufnahme anzeigen: 1. Best. des Hydratationsvol. von isoelektr. u. ionisiertem Eiweiß durch vergleichende Messung des „nichtlösenden

Raumes"; 2. Best. der Änderung der Hydratationskräfte durch Messung der Vol.-Änderung des Gesamtsystems Eiweiß + W. bei der Ionisierung u. Entionisierung; 3. Best. der Änderung der Hydratationsenergie durch Messung der Ionisierungs- bzw. Entionisierungswärme. — 1. Hydratationsvergleiche mit Hilfe schwach adsorbierbarer Krystalloide sind einwandfrei, falls der nichtlösende Raum für so hohe Krystalloidkonzz. gemessen wird, daß seine Größe konzentrationsunabhängig ist. Verss. an *Eialbumin* oder *Globulin* + Glucose ergibt Unabhängigkeit des nichtlösenden Raumes vom Ionisationsgrad; der nichtlösende Raum beträgt für 1 g Eialbumin (Eigenvol. 10,72 ccm) 1 ccm, für 1 g Globulin 1,3 ccm; der größere Wert beim Globulin spricht dafür, daß die geringere Löslichkeit desselben nicht auf einer geringeren Affinität zum W., sondern auf einer höheren Affinität der Globulinteilchen zueinander beruht. Der nichtlösende Raum scheint für alle Eiweißkörper von derselben Größenordnung zu sein. 2. Messung der Vol.-Änderungen beim Mischen von *Glykokoll*-Lsgg. mit Lsgg. von *Na_2SO_4*, *NH_4SCN*, *NaCl* bzw. *$NaNO_3$* verschiedener Konzz., von NH_4SCN-Lsgg. mit *HCl*-, NaCl, Na_2SO_4- bzw. $NaNO_3$-Lsgg., von Na_2SO_4-Lsgg. u. *NaOH*-, NaCl- bzw. HCl-Lsgg., von *Glycerin*lsgg. mit NH_4SCN-, HCl-, $NaNO_3$-, NaOH- bzw. Na_2SO_4-Lsgg., von *Glucose*lsgg. mit NH_4SCN-, HCl-, NaCl-, $NaNO_3$- bzw. Na_2SO_4-Lsgg., von wss. *A.* mit NH_4SCN-, HCl-, NaCl- bzw. Na_2SO_4-Lsgg., von Glykokollchloridlsgg. in HCl mit Lsgg. von NH_4SCN, HCl, NaCl, von Na-Glykokollat bzw. Na-Albuminat in NaOH mit Lsgg. von NH_4SCN, NaOH, Na_2SO_4 u. von Albuminlsg. mit Lsgg. von NH_4SCN, NaCl, Na_2SO_4 u. Diskussion der Resultate im Anschluß an die Tammansche Theorie des „inneren Druckes". Bei der Ionisation von Albumin, Globulin, Glykokoll oder *Alanin* wird keine Vol.-Kontraktion erhalten, wie bei starker Hydratationssteigerung zu erwarten wäre, sondern eine Dilatation; diese beträgt bei der Bldg. von 1-n. Äquivalent Ampholytsäuresalz 7—9 ccm, bei der Bldg. von Ampholytalkalisalz 16—23 ccm. Die Vol.-Änderung ist also charakterist. für die reagierende Gruppe (NH_2- oder COOH-Gruppe) u. nicht wesentlich abhängig vom Bau des Mol. Diese grundsätzliche Gleichheit der Vol.-Änderung bei der Ionisation hochmolekularer Proteine u. einfachster Aminosäuren spricht sehr deutlich gegen die von Pauli angenommene Sonderstellung der Hydratationsfähigkeit von Eiweißionen. Die Vol.-Änderung ist unabhängig von der Art der verd. Säure bzw. Lauge (HCl, HNO_3, NaOH, $Ba(OH)_2$). Werden die ionisierten Ampholyte durch Neutralisierung der sauren bzw. alkal. Lsgg. wieder entionisiert, so tritt in dem gesamten Kreisprozeß die der Bldg. von 1 Mol. W. aus $H^{\cdot}$ u. OH' entsprechende Vol.-Zunahme von 22 ccm pro n. Äquivalent auf. Da die W.-Bldg. der einzige chem. Vorgang in der Summenformulierung des Kreisprozesses ist, muß offenbar am Schluß die Lyophilie der Ampholyte dieselbe sein wie am Anfang. Die Tatsache, daß beim Globulin trotz Flockung die Vol.-Änderung bei der Ionisation durch die Entionisierung vollständig rückgängig gemacht wird, spricht dafür, daß die Flockung nicht auf einer Abnahme der Affinität des Globulins zu W., sondern auf einer Zunahme der Affinität der Globulinteilchen zueinander beruht. 3. Deutet man, was wahrscheinlich zutrifft, die Wärmetönung bei der Ionisierung von Eiweißstoffen als die Wärmetönung der eigentlichen chem. Ionisierungsrk., so bleibt keine mit der Ionisierung verbundene Hydratationswärme übrig; deutet man dagegen die gesamte Ionisationswärme als Hydratationswärme, so beträgt die mit der Ionisation verbundene Steigerung der Hydratationsenergie selbst bei maximaler Ionisierung nur ca. 3% der Hydratationsenergie des elektroneutralen Eiweiß. — Das W.-Anziehungsvermögen der ganzen Eiweißlsg. (osmot. Druck) u. die gesamte W.-Aufnahme durch die einzelnen Eialbuminteilchen zeigen die bekannte starke p_H-Abhängigkeit. Aus der Viscosität läßt sich nach der Einsteinschen Formel das Vol. von 1 g Albumin in Lsg. dann recht einwandfrei berechnen, wenn das Vol. der dispersen Phase 12% des Gesamtvol. der Lsg. nicht überschreitet. Es ergibt sich dabei, daß das Vol. der dispersen Phase für 1 g Albumin mit der Ionisation auf fast das 10-fache wächst (von ca. 2,0 ccm bei 1 g isoelektr. Eialbumin auf ca. 15 ccm beim Viscositätsmaximum). — Die Ergebnisse der Vff. liefern keine Anhaltspunkte für eine Abhängigkeit der Eiweißhydratation von der Eiweißionisation. Dadurch wird auch allen Hydratationstheorien vitaler Arbeitsleistungen die entscheidende Grundlage entzogen. (Biochem. Ztschr. **204**. 215—52. 1/1. Berlin, Univ. u. Münster [Westf.], Univ.) Krüger.

James B. Conant, Organic syntheses. By various authors. London: Chapman & Hall 1929. (108 S.) 8°. 8 s. 6 d. net.

E. Biochemie.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

C. Kucera, *Neue Untersuchungen über die Verminderung des Vitamin-B-Gehaltes in Getreide und Leguminosen im Lauf der Keimung.* (Vgl. C. **1929**. I. 2065.) Im Roggen ist Vitamin B nach 6-tägigem Keimen, in Weizen u. Gerste nach 18-tägigem Keimen nicht mehr nachzuweisen. Leguminosen besitzen noch nach 28-tägiger Keimung 15% ihres ursprünglichen Vitamingehaltes. (Zeitschr. Tierzüchtung u. Züchtungsbiol. **13**. 387—390. Sep.; Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 429—30. 15/2.) Wadehn.

Fr. Simonik, *Gehalt der Leguminosen an Vitamin C während der Keimung.* Die Leguminosen bilden Vitamin C während der Keimung schneller als die Getreidearten. Bereits 6 Stdn. nach Befeuchtung der Körner ist in ihnen Vitamin C nachzuweisen. Die Vitaminmenge steigt in 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 Tagen auf das 1-, 2-, 3-, 4-, 8-, 20- u. 25-fache der nach 12-std. Keimung entstandenen Menge. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 431—32. 15/2.) Wadehn.

Ruth E. P. Patten und **Sylvia B. Wigoder**, *Wirkung von Röntgenstrahlen auf Saaten.* Bestrahlung von trockenen Samen wie auch von solchen, die wenige Stunden bis zu einer Woche gepflanzt worden waren, mit Röntgenstrahlen ergab Verkümmerungserscheinungen an den wachsenden Pflanzen, am ausgeprägtesten bei großen Bohnen, weniger bei Senfsamen u. Gerste. (Nature **123**. 606. 20/4. Dublin, Trinity Coll.) Behrle.

W. Lange, *Über die bakterizide Wirkung des Silargels und die Möglichkeit seiner Verwendbarkeit zur inneren Desinfektion in der Veterinärmedizin.* Kultur- u. Tierverss. mit *Silargel* (Herst. Heyden). Silargel entfaltete eine entwicklungshemmende u. bei längerer Einwirkungsdauer abtötende Wrkg. auf Coli, Typhus, Paratyphus, Rotlauf, Abortus-Bang, Streptokokken u. Staphylokokken. Trotz häufiger Verabreichung verhältnismäßig großer Mengen Silargel war eine sichtliche Schädigung der betreffenden Schleimhäute u. Gewebszellen nicht eingetreten. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. **37**. 200—04. 30/3. Hannover, Bakteriolog. Lab.) Frank.

E_4. Tierchemie.

Margaret Me Dowell, *Glykogen der eßbaren Muschel, Mytilus edulis, L.* Mytilus-Glykogen wird nach der Methode von Pflüger unter häufiger Umfällung präpariert. Dieses hatte einen Aschengeh. von 0,25% u. einen P_2O_5-Geh. von 0,717%. Die Asche bestand aus Ca u. Fe u. P. Das Glykogen wird weiter durch Dialyse u. Elektrodialyse gereinigt. Der Aschengeh. ging auf 0,0467—0,0827% zurück, P_2O_5-Geh. betrug 0,0343, 0,0365%. Dies Glykogen war nicht mehr fällbar mit A., nur nach Zusatz von NH_4OOC-CH_3. In der Glykogenlsg. kann P_2O_5 nicht mit Strychninmolybdat gefällt werden, trotzdem 70% durch Elektrodialyse entfernt werden können. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine **25**. 85—86. 1927. Stanford Univ. Dep. of Chem. and the Food Res. Inst. Sep.) Meier.

Hans Popper und **Oskar Wozasek**, *Zur Kenntnis des Glykogengehaltes der Leichenleber.* Chem. u. histolog. Unterss. von Lebern an verschiedenen Krankheiten Gestorbener. Angabe des Glykogengehalts der einzelnen Fälle. (Wien. med. Wchschr. **79**. 456—58. 30/3. Wien, Univ.) Frank.

Milos Mladenovic und **Hans Lieb**, *Über den Einfluß der Formalinfixierung von Organen auf die Extrahierbarkeit der Lipoide.* Bei Unters. von n. Lebern im nativen u. im formalinfixierten Zustand erwies sich, daß die Formalinfixierung für die Extrahierbarkeit der Lipoide nachteilig ist. Sowohl der ätherlösliche, als auch der alkohollösliche Anteil ist bei den nativen Lebern größer als bei den mit Formalin behandelten. Darüber hinaus ist der im Rückstand nach Verdunsten des Ä. bestimmte Geh. an N, P, Cholesterin u. Neutralfett bei nativen Lebern höher als bei mit Formalin behandelten Lebern. Während der aus formalinbehandelten Lebern erhaltene Rückstand der Ätherextraktion restlos in warmem Aceton löslich war, ist der gleiche Rückstand aus nativen Lebern in warmem Aceton bis zu 10% unl. Es scheint, daß in erster Linie die Phosphatide durch Spaltung geschädigt sind. (Ztschr. physiol. Chem. **181**. 221—26. 2/4. Zagreb u. Graz, Univ.) Hesse.

Otto Geßner, *Über Amphibiengifte.* Nach der Art ihrer Giftsekretion lassen sich die in Deutschland heim. Amphibien in 2 Gruppen einteilen. Gruppe I umfaßt diejenigen Amphibien, die außer den über die ganze Haut verstreuten Drüsen besondere

Drüsensammlungen am Kopf — die Parotiden — besitzen. Hierher gehören die Kröten: Bufo vulgaris, Bufo calamita, Bufo viridis u. die Landsalamander. Die Giftstoffe der Kröten sind bis auf das in nur geringer Menge vorkommende Alkaloid Bufotenin N-freie geninartige Substanzen mit allen pharmakolog. Eigg. der Digitalisgruppe. Die wirksamen Bestandteile des Salamandergiftes sind dagegen Alkaloide mit ausgesprochener Krampfwrkg. Gruppe II umfaßt die Frösche u. Krötenfrösche; sie alle besitzen keine Parotiden. Das Hautsekret dieser Lurche zeichnet sich durch seine örtlich stark reizende, entzündungserregende hämolyt. Wrkg. aus. Am isolierten Herz erzeugt es systol. Stillstand. Es ist äußerst empfindlich u. wird durch Erhitzen auf 56° oder Eintrocknen zerstört. (Sitzungsber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg. **61**. 138—250. 1927.) WADEHN.

E_5. Tierphysiologie.

T. Takahata, T. Muto und **Y. Uchida**, *Zur Beeinflussung der Fermentbildung durch Hormone.* Die Ureaseproduktion steigt bei Bazillen nach Zusatz von Schilddrüsen- u. Keimdrüsenpräparaten beträchtlich an, nach Hypophysenvorderlappen Thymus- u. Zirbeldrüsenzufuhr nur unwesentlich. Leicht hemmend oder gar nicht wirken Pankreas-, Hinterlappen-, Nebennierenauszüge, ebenso Vitamine. (Folia endocrinologica Japonica **3**. Nr. 5. 36. 1927. Fukuoka, Japan, Kiushu Univ.) WAD.

David I. Macht, A. E. Stickels und **D. L. Seckinger**, *Einfluß von Corpus-luteum- und Ovarialextrakten auf den Oestrus des Meerschweinchens.* Mit PAc. u. Ä. erschöpftes Corpus-luteum-Pulver wird 24 Stdn. mit der 4-fachen Menge einer wss. Lsg., die 0,1% NaCl u. 0,1% $NaHCO_3$ enthält, maceriert u. diese Extraktion 4-mal wiederholt. Die wss. Auszüge werden mit A. bis zu einem Geh. von 60% u. mit Bleiacetat versetzt u. der Überschuß an Pb durch $NaHCO_3$ entfernt; die Lsg. wird filtriert, neutralisiert u. eingeengt. Wird diese Lsg. Meerschweinchen injiziert, so setzt der sonst regelmäßige Zyklus aus; der Diöstrus verlängert sich von durchschnittlich 13 auf 27 Tage. Diese brunsthindernde Wrkg. ist nur Corpus-luteum- u. ähnlich bereiteten Placentarextrakten eigen; gleichbereite Auszüge aus Muskel, Schilddrüse u. Nebennierenrinde waren ohne Einfluß auf den Zyklus. Follikelextrakt erzeugte in der bekannten Weise Brunst. Auszüge aus ganzen Ovarien u. Ovarien nach Entfernung der Corpus-luteum-Körper hatten keine ausgesprochene Wrkg. — In den Ovarien der gespritzten Tiere war die Zahl der reifenden Follikel vermindert, es bestand Neigung zur Atresie. (Amer. Journ. Physiol. **88**. 65—76. 1/2. Hynson, Chemic. a. Pharm. Res. Lab., Westcott and Dunning.) WADEHN.

S. Igura, *Einfluß des Adrenalins auf die innersekretorischen Organe.* Ratten erhielten täglich 3 Wochen lang auf 100 g Körpergewicht 0,05—0,1 ccm einer 1‰ Adrenalinlsg. injiziert. Nach dieser Zeit histolog. Unters. der innersekretor. Organe. Die Schilddrüse war schwerer als n. u. zeigte das Bild des parenchymatösen Hyperthyreoidismus. Das Gewicht des Thymus war verringert, die Zahl der HASSALschen Körperchen vermindert. Atrophie der Pankreaszellen. Die eosinophilen Zellen des Vorderlappens der Hypophyse waren an Umfang u. Zahl geschrumpft, die Hauptzellen vermehrt. (Folia endocrinologica Japonica **3**. Nr. 4. 36. 1927. Kyoto, Japan, I. Med. Kl., Univ.) WADEHN.

Hans-Joachim Arndt, *Untersuchungen über Insulinwirkung, mit besonderer Berücksichtigung des Zell- und Gewebsstoffwechsels.* Auswertung morpholog. Befunde. — Der Glykogenauf- oder -abbau nach Insulin ist weitgehend abhängig von der verabfolgten Insulindosis, der gleichzeitigen Zuführung von Traubenzucker u. dem Ernährungszustand des Versuchstieres. Im allgemeinen überwiegt beim Skelettmuskel die Glykogenverminderung, bei der Leber die Glykogenvermehrung nach Zuführung von Insulin, der Glykogengeh. des Herzmuskels wird nicht nennenswert beeinflußt. — Werden Kaninchen über Monate hin täglich mit kleinen Insulinmengen ($^2/_{10}$ bis $^4/_{10}$ E.) behandelt, so steigt anfänglich bei vermehrter Nahrungsaufnahme das Körpergewicht stark an. Nach etwa 3 Monaten tritt Gewichtsstillstand ein, die Tiere sind allmählich überempfindlich gegenüber Insulin geworden u. reagieren bei der früher gut vertragenen Insulininjektion mit Krämpfen. Sie magern ab u. ihr Glykogenvorrat vermindert sich wieder. — Das schwangeren Tieren zugeführte Insulin wirkt auch auf den Stoffwechsel des Fötus. (Sitzungsber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **61**. 116—33. 1927.) WADEHN.

Erik Forsgren, *Über die Einwirkung des Insulins auf die Leber.* Die Leber n., gleichmäßig genährter Kaninchen enthalten nach 5—6-std. Hunger sehr verschiedene

Mengen Glykogen, 1,8—9,3%. Es scheint der Glykogengeh. von der Funktion der Leber insofern abhängig zu sein, daß der Glykogengeh. in der Phase der Gallensekretion sinkt. Bekommen die Kaninchen Insulin injiziert, so wird eine ähnliche Schwankungsbreite der Glykogenkonz. 1,3—12,2% gefunden, der wiederum vom Funktionszustande nicht aber von der Insulinsufuhr abhängig erscheint. (Acta med. Scandinavica **70**. 139—49. 28/2. Stockholm, Histol. Abt. Karol. Institut.) Meier.

S. Igura, *Über die histologischen Veränderungen der Schilddrüse, Bauchspeicheldrüse und der Hypophysis nach Insulininjektionen.* Nach Insulininjektionen zeigt die Schilddrüse das Bild der Kolloidstruma, an der Bauchspeicheldrüse fanden sich Ansammlungen des Sekrets der außersekretor. Drüse. Die Hypophyse war vergrößert, die cosinophilen Zellen vermehrt. (Folia endocrinologica Japonica **3**. Nr. 5. 41. 1927.) Wadehn.

S. Igura, *Über die Veränderungen der innersekretorischen Organe nach Choininjektionen, insbesondere die gegenseitigen Beziehungen zwischen Adrenalin und Cholin.* Nach einer Reihe von Choininjektionen waren folgende Veränderungen bei Ratten festzustellen: die Thymusdrüse war hyperplast.; in der Hypophyse Vermehrung der cosinophilen Zellen des Vorderlappens u. Drüsenhypertrophie; am Pankreas, Genitalien u. Nebennieren keine Veränderung. (Folia endocrinologica Japonica **3**. Nr. 4. 37—38. 1927. Kyoto, Japan, I. Med. Kl., Univ.) Wadehn.

J. Olivet, *Histohämorenale Verteilungsstudien.* VIII. Mitt. *Indol- und Indicanverteilung.* Von 50 mg Hunden injiziertem *Indol* ließen sich nur etwa der 7. bis 10. Teil als *Indican* in den Geweben u. im Blute nachweisen, die Hauptmenge im Blute mit etwa 5—8 mg. Als Bildungs- u. Ausscheidungsstätten des Indicans spielen Leber u. Niere die maßgebende Rolle. Von einer Speicherungstendenz im Organismus kann nicht gesprochen werden. (Ztschr. klin. Med. **110**. 195—206. 12/3. Berlin, Augusta-Hospital.) Frank.

E. S. Guzman Barron und **George A. Harrop jr.**, *Untersuchungen über den Stoffwechsel der Blutzellen.* II. *Die Wirkung von Methylenblau und anderen Farbstoffen auf die Glykolyse und die Milchsäurebildung der Erythrozyten von Säugetieren und Vögeln.* (I. vgl. Journ. exp. Med. **48**. 207.) Wenn man minimale Mengen *Methylenblau* in isoton. Salzlsg. zu Blut tut, das sich in Glykolyse befindet, so ändert sich der Kohlehydratstoffwechsel derart, daß die Umwandlung des Zuckers schneller geht, während die Milchsäurebldg. sich verlangsamt. Wenn man das Verhältnis von Schnelligkeit der Bldg. von Milchsäure in Millimol zu der doppelten Menge Millimol an verschwundenem Traubenzucker den glykolyt. Quotienten nennt, so ist dieser hoch bei n. Säugetier-Erythrozyten eines Erwachsenen, bei denen fast keine Oxydationsprozesse in Betracht kommen, dagegen bei kernhaltigen Erythrozyten, wie denen von Vögeln, bei denen oxydative Prozesse vorliegen, niedrig. — Durch Methylenblau nimmt also der glykolyt. Quotient ab. — Die Wrkg. des Methylenblau beginnt, nachdem die Glykolyse entstanden ist. Die Oxydation scheint in einem früheren Stadium der Dissoziation Platz zu greifen, bevor Traubenzucker weiter verändert wird, vermutlich während der Entstehung von Hexosediphosphorsäureester. Sie braucht anscheinend die Ggw. von O_2, wenn auch Blausäure diese Oxydationsprozesse nicht stört. — Vff. nehmen an, daß Methylenblau als Katalysator wirkt, der das Hexosephosphatmol. oxydationsempfindlicher macht. (Journ. biol. Chemistry **79**. 65—87. 1928. Baltimore, Johns Hopkins Univ. Med. Clinic. chem. Div.) F. Müller.

E. S. Guzman Barron, *Untersuchung über den Stoffwechsel der Blutzellen.* III. *Die Wirkung von Methylenblau auf den Sauerstoffverbrauch der Eier des Seeigels und Sternfisches. Der Mechanismus der Wirkung von Methylenblau auf lebende Zellen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Durch Zusatz von *Methylenblau* zu den lebenden Zellen wird der O_2-Verbrauch gesteigert. Cyanide in Mengen, die vollkommene Hemmung der Zellatmung bewirken, beeinflussen den O_2-Verbrauch unter der Wrkg. des Methylenblaus nicht. Dagegen hemmen ihn Narkotica. — Die Zunahme des O_2-Verbrauchs durch Methylenblau bei den lebenden Zellen ist proportional dem Stand des anaeroben Stoffwechsels. Sie ist stark bei den roten Blutzellen der Säugetiere u. gering oder fehlt vollkommen bei den roten Blutkörpern der Vögel u. bei Leukocyten, denn die ersten haben einen starken anaeroben Stoffwechsel, die zweiten einen sehr geringen. — Die oxydative Wrkg. des Methylenblaus auf die lebenden Zellen gehört zum Typus der oxydativen Dehydrierung. Dabei spielt der Farbstoff die Rolle des Katalysators, indem er reversibel u. spontan durch den O_2 des Mol. oxydiert wird. (Journ. biol. Chemistry **81**. 445—57. Febr. Baltimore, The Johns Hopkins Univ. Lab. of Res. Med., Med. Clinic.) F. Müller.

J. Bucek, *Vitamingehalt von Getreide und Leguminosen.* 0,75—1,0 g Weizen oder Roggen, Gerste, Hafer, Mais, Bohne oder Wicke genügen, um VitaminB-frei ernährte Tauben vor polyneurit. Erscheinungen zu bewahren u. ihr Gewicht zu erhalten. Dies ist etwa $^1/_{10}$ des Gewichtes von dem bisher für notwendig erachteten. Die Tauben erhielten als Grundnahrung Getreide, das 24 Stdn. auf 120° erhitzt worden war. Diese Ernährung ist der mit poliertem Reis vorzuziehen, da sich im polierten Reis nicht alle zur Erhaltung der Körpersubstanz notwendigen Eiweißstoffe befinden. (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 427—28. 15/2.) Wadehn.

Yajiro Emori, *Der Einfluß des fettlöslichen A auf die Regeneration der Knochengewebe der Ratte.* Mangel an fettlöslichem Vitamin A beeinflußt die Ossifikation wesentlich, verzögert die Apposition u. führt zur Atrophie der cartilaginären Proliferationszone. Es erfolgt eine verlangsamte Regeneration direkt proportional dem Alter der Versuchstiere. Dysfunktion der Osteoblasten u. Atrophie der Knochengewebe werden gleichfalls beobachtet, Aschen- u. Ca-Geh. bleiben unverändert. Der Blutcalciumspiegel erscheint etwas erniedrigt. (Japanese Journ. of med. Sciences IV. Pharmacology 2. 43—76. 1927. Tokyo, Imperial University, Institute of Pharmacology. Sep.) Hirsch-Kauffmann.

C. A. Mills, *Diabetesbehandlung mit einem Säurealkoholextrakt aus Vitamin-B-reichen Pflanzen.* In 7 Diabetesfällen wurde eine Herabsetzung des Urinzuckers durch einen Säurealkoholextrakt aus Vitamin B-reichen Pflanzen beobachtet. 30 ccm der Vitaminlsg. oral sind etwa 30 Insulineinheiten äquivalent. Vf. ist der Ansicht, daß mit Hilfe dieser Vitaminlsg. dem Pankreas Gelegenheit zu funktioneller Erholung gegeben wurde u. daß eine Kombination dieser Therapie mit Insulin zu besonders günstigen Resultaten führen dürfte. (Amer. Journ. med. Sciences **175**. 376—83. 1928. Sep.) Hirsch-Kauffmann.

C. A. Mills, *Wirkung eines Säurealkoholextraktes aus Vitamin-B-reichen Pflanzen auf den Kohlehydratstoffwechsel.* Unter Mitarbeit von **Chang Chu-Pin u. Hsü Sü-En**. Ein Säurealkoholextrakt aus Vitamin B-reichen Pflanzen blieb ohne Einfluß auf den normalen Nüchternblutzucker, setzte jedoch die Hyperglykämie bei Diabetikern herab u. vermehrte den Glykogenvorrat in der Leber. Die Wrkg. ist insofern nicht insulinähnlich, als pankreaslose Hunde unbeeinflußt bleiben. Es scheint eine direkte Wrkg. auf das Pankreas zu erfolgen. (Amer. Journ. med. Sciences **175**. 384—86. 1928. Sep.) Hirsch-Kauffmann.

E. Freudenberg, *Untersuchungen zur Rachitisfrage.* Rachitis ist meist von Hypophosphatämie begleitet. Der erste Schritt jeder Glykolyse ist die Phosphorylierung. Es war zu prüfen, ob die Verminderung des Phosphorsäurespiegels im Rachitikerblut eine Verminderung der Glykolyse zur Folge hat. Zu defibriniertem Blut wurde eine Glykoselsg. gefügt u. Zuckerbestimmungen in der Probe vor u. nach dem Verweilen im Thermostaten vorgenommen. Die Glykolyse bei n. Säuglingen betrug 17—48% des zugefügten Zuckers, bei Rachitikern 0—21%. Bei experimenteller Rattenrachitis ist die gleiche Glykolysehemmung festzustellen. Hexosephosphat wurde von rachit. Blut stets gut glykolysiert. — Im Gewebe rachit. Tiere ist die Glykolyse ebenfalls gehemmt. (Sitzungsber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **61**. 83—96. 1927.) Wad.

Samuel Karelitz, *Aktiviertes Cholesterin in der Rachitisbehandlung.* Zusammenfassende Darst. der bisherigen Ergebnisse der Rachitisbehandlung mit Ergosterin unter Berücksichtigung eigener Fälle. (Am. Journ. of Diseases of Children **36**. 1108 bis 1120. 1928. Sep.) Hirsch-Kauffmann.

Arthur Knudson und **Chester N. Moore**, *Vergleich der antirachitischen Wirksamkeit von Ergosterin nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und Kathodenstrahlen.* (Vgl. hierzu Knudson u. Coolidge, C. **1927**. II. 1721.) Das ultraviolett bestrahlte Ergosterin war schon in Tagesdosen von 0,000 02 mg wirksam, das mit Kathodenstrahlen vorbehandelte erst in Dosen von 0,0005 mg, 15 Sek. Ultraviolettbestrahlung erzeugte eine stärkere Wirksamkeit als eine solche von 30 Min. (Journ. biol. Chemistry **81**. 49—64. Jan. Albany, Medic. College, Albany, Lab. of Biolog. Chemistry, Medic. Departm. of Union Univ., and General Electric Company, Schenectady, Research Lab.) Hirsch-Kauffmann.

Irwin J. Klein, *Wirkungen von massiven Dosen bestrahlten Ergosterins.* Vorläufige Mitteilung. Junge Ratten werden durch Zufuhr der 20 000—100 000-fachen Mengen der rachitisheilenden Rattendosis an Ergosterin geschädigt. Zwar heilt die Rachitis der Knochen, doch bekommen die Tiere Appetitlosigkeit, verlieren an Gewicht, wachsen langsamer. Der Blut-Ca-Geh. ist 50% höher als der der Normaltiere (16,1 mg-% gegen

10,9 mg-% der PO_4-Gch. ist gleich. Gegenüber den Tieren mit Lebertranzulage ist der Eiweißgeh. im Serum geringer, Albumin: Globulin Quotient höher. (Journ. Amer. med. Assoc. **92**. 621—22. 23/2. Brooklyn, Jewish Hosp. Ped. Dep.) Meier.

Alfred T. Shohl, Helen B. Bennett und **Katharine L. Weed**, *Rattenrachitis. V. Vergleich der Wirkung von bestrahltem Ergosterin und Lebertran.* (Vgl. auch C. **1929**. I. 553.) Eine Heilung der Rattenrachitis wurde bei Lebertranzugabe bzw. 0,1 mg bestrahltem Ergosterin täglich gesehen. (Proc. Soc. for exp. Biologie and Medicine **25**. 551—54. 1928. Yale Univ., Laboratory of Physiologic. Chem. Sep.) Hirsch-Kauffm.

Alfred T. Shohl, Helen B. Bennett und **Katharine L. Weed**, *Rattenrachitis. VI. Wirkung von Phosphatzusatz zur Kost nichtrachitischer Ratten.* (V. vgl. vorst. Ref.) Während Phosphatzugabe zur Kost bei rachit. Ratten zur Tetanie u. hohem Blutphosphor, niedrigem Blutcalcium führt, zeigen gleichzeitig mit antirachit. Vitaminen gefütterte Tiere keinerlei derartige Veränderungen. (Proc. Soc. for exp. Biology and Medicine **25**. 669—71. 1928. Yale Univ., Laboratory of Physiologic. Chemistry. Sep.) Hirsch-Kauffmann.

L. S. Fridericia, P. Freudenthal, S. Gudjonnsson, G. Johansen und **N. Schoubye**, *„Refektion", eine Veränderung im Intestinaltraktus, die Ratten zu Wachstum und Gedeihen bringt, ohne Vitamin B in der Nahrung.* Als „Refection" wird die Fähigkeit gewisser junger Ratten bezeichnet, trotz Vitamin B-Mangel in der Kost zu wachsen u. sich zu vermehren. Auffallend ist bei diesen Tieren der große, weiße Stuhl. Verfütterung dieser Faeces an andere, ebenfalls Vitamin-B-arm ernährte Ratten, führt auch bei diesen zu einer Monate bis Jahre anhaltenden „Refection". Es handelt sich hierbei um ein hitzestabiles Virus, daß die Poren eines Berkefeld-Filters nicht passiert. Bemerkenswert erscheint, daß bei den „refected" Ratten eine mangelhafte Stärkeverdauung statthat. (Journ. of Hygiene **27**. 70—102. 1927. Copenhagen, Univ. Inst. of Hygiene. Sep.) Hirsch-Kauffmann.

Harold Hanson Mitchell, *Notiz über die quantitativen Methoden zur Bestimmung des Nährwertes der Eiweißstoffe.* Es werden zwei Methoden zur Best. des Nährwertes der verschiedenen Eiweißkörper besprochen. Bei der einen vom Vf. bearbeiteten Methode wird der Nährwert eines Proteins aus dem prozentualen Verhältnis des retinierten zum resorbierten Stickstoff ermittelt. Die zweite Methode von Osborne, Mendel u. Ferry (C. **1919**. III. 62) basiert auf der Körpergewichtszunahme des wachsenden Versuchstieres pro g konsumierten Eiweißes. – Nach Ansicht des Vf. sind beide Methoden für den genannten Zweck verwertbar, aber nicht als gleichwertig zu betrachten. Die Ergebnisse der beiden Methoden brauchen einander nicht parallel zu laufen. Die zweite Methode eignet sich nur für Tiere gleicher Größe, gleichen Geschlechts bei vergleichbarer Nahrungsaufnahme. Sie erfordert die Berücksichtigung einer Anzahl von Faktoren, die das Ergebnis wesentlich beeinflussen können. Der von Kon (C. **1928**. I. 2958) erhobene Einwand, daß die Feststellung des Stickstoffumsatzes zu einer höheren Bewertung eines Eiweißkörpers führen könne, wenn die Hauptperiode sich unmittelbar an eine Periode mit stickstoffreier oder -armer Ernährungsweise anschließt, wird an Hand eigner u. fremder Vers.-Ergebnisse widerlegt. (Biochemical Journ. **22**. 1323—26. 1928. Univ. Illinois, Urbana Ill. U. S. A., Abteilung Tierfütterung.) Murschhauser.

Erich Schneider und **Ernst Widmann**, *Der Milchsäurespiegel. II. Mitt. der Untersuchungen über den Kohlenhydratumsatz und den Abbau des Traubenzuckermoleküls.* (I. vgl. C. **1929**. I. 2204.) Die gleichfalls an Kaninchen ausgeführte Unters. ergab, daß ein erhöhter *Milchsäure*zustrom allein von der *Leber* beseitigt wird. Ein Umsatz des Dioxyacetons zu Milchsäure u. umgekehrt ist nicht nachweisbar. Im ruhenden Gewebe ist der venöse Milchsäurespiegel nicht höher als der arterielle. *Methylglyoxal* kann auch in *Dioxyaceton* umgewandelt werden. Von der Vena portae aus dem Organismus zugeführt, ruft es im Gegensatz zu den früher mitgeteilten Befunden keine Erhöhung des Milchsäurespiegels hervor. (Klin. Wchschr. **8**. 646—48. 2/4. Freiburg i. Br., Chirurg. Univ.-Klin.) Ohle.

Carl F. Cori und **Gerty T. Cori**, *Die Beziehung zwischen Aufnahme und Ausnutzung der Galaktose.* (Vgl. C. **1927**. I. 766.) Vff. verfüttern an Ratten Galaktose, Gemische von Glucose u. Galaktose, sowie Lactose u. bestimmen die mit dem Harn ausgeschiedene Galaktosemenge. Es ergab sich, daß die Lactose am besten ausgenutzt wird, dann folgt die Galaktose-Glucose-Mischung, während Galaktose allein am schlechtesten ausgenutzt wird, bezogen auf den gleichen Galaktosegeh. der verfütterten Zucker. Dies wird auf eine verschiedene Resorptionsgeschwindigkeit der 3 Zucker zurück-

geführt, die bei der Lactose am geringsten ist, bei der Galaktose dagegen am größten. Während der Resorption der Galaktose findet keine Erhöhung des Blutzuckerspiegels statt. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine **25**. 402—06. 1928. Sep.) OHLE.

Carl F. Cori und **Gerty T. Cori**, *Die Geschwindigkeit der Galaktoseausscheidung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Geschwindigkeit der Ausscheidung u. Ausnutzung der Galaktose bleibt konstant ,sobald die Induktionsperiode, während der die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt, durchlaufen ist. Die in der Zeiteinheit ausgenutzte Galaktosemenge steigt mit zunehmender Resorptionsgeschwindigkeit. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine **25**. 406—08. 1928. Buffalo, Inst. for the Study of Malignant Disease Sep.) OHLE.

I. Snapper und **A. Grünbaum**, *Über die Milchsäureausscheidung in Harn und Schweiß während Fußballwettkämpfen.* (Vgl. auch C. **1929**. I. 1710.) (Biochem. Ztschr. **206**. 319—33. 9/3. Amsterdam.) PAAL.

J. Goldberger, *Harnsäureausscheidung und Urinreaktion.* Bei Gicht, urat. Diathese u. Steinbldg. wird die Alkalisierung des Harns am besten durch eine an Basenüberschuß reiche Ernährung durchgeführt. Wenn diese nicht durchführbar ist, empfiehlt Vf. das Präparat *Basika* (RANGNA BERG), welches K, Na, Ca, Fe, Mn an organ. Säuren, wie Äpfelsäure, Milchsäure u. Citronensäure gebunden, enthält. (Medizin. Welt **3**. 135—36. 26/1. Karlsbad.) FRANK.

Emerich Polák, *Über die Möglichkeit des Kaliumersatzes durch radioaktive Strahlung verschiedener Herkunft.* In seiner Wirksamkeit auf das isolierte Froschherz kann das K durch Rb, Uranylnitrat u. Radiumemanation ersetzt werden. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit denen von ZWAARDEMAKER. Nur das Rb kann jedoch, wie das K dem Herzen nicht nur die automat. Tätigkeit wiedergeben, sondern auch Veränderungen oder Störungen in der Tätigkeit des Herzens ausgleichen. Durch radioakt. Strahlung, auch die des Poloniums u. Uran X, kann die automat. Tätigkeit des Herzens sicher wiedererweckt werden, die Pulsation ist jedoch häufig nicht so regelmäßig, wie die durch K erzeugte. Auf eine Möglichkeit zur Erklärung des ZWAARDEMAKERschen Paradoxons durch die Inhomogenität der Strahlung einzelner radioakt. Elemente wird hingewiesen. (Ztschr. čech. Ärzte **1928**. 38—39. Prag, Staatl. radiolog. Inst. u. II. chir. Klin. d. Karls-Univ. Sep.) MAUTNER.

Helmut Petow und **Hans Kosterlitz**, *Zur Frage des „aktiven" Eisens.* Vff. prüften die von BAUDISCH u. anderen betonte Bedeutung der Benzidinaktivität als Unterscheidungsmerkmal „aktiver" Fe-Verbb. nach. Sie fanden, daß alle untersuchten Fe-Verbb., außer Ferriionen, unter günstigen Bedingungen eine größere Menge Benzidinblau bilden, als ihrer molekularen Konz. entspricht. Die von BAUDISCH als „aktiv" bezeichneten komplexen Fe-Verbb., *Natriumpentacyanoaquoferroat* u. *Natriumpentacyanoaquoferriat*, geben unter optimalen Bedingungen den etwa 27—37-fachen, iosinierte Ferrosalze nur den ca. 7-fachen Umsatz, während das *Hämoglobin* einen ca. 490-fachen Umsatz seiner molekularen Fe-Konz. ergibt. Die Größe des Umsatzes ist in jedem Fall abhängig von der [H^+], das Optimum liegt für alle untersuchten Verbb. etwa bei $p_H = 5{,}0$. Bei der Rk. mit den Komplexsalzen steigt der Umsatz ebenso wie beim Hämoglobin mit der H_2O_2-Konz. in erheblichem Maße, der durch Ferrosalze bedingte Umsatz ist dagegen von der H_2O_2-Konz. nahezu unabhängig. Die Fe-haltigen Mineralwässer des Handels verhalten sich qualitativ u. quantitativ wie ionisierte Ferrosalze. Die Komplexsalze verhalten sich demnach in ihrem Reaktionstyp im Gegensatz zu den ionisierten Ferrosalzen ähnlich wie das Hämoglobin, bleiben aber quantitativ weit hinter dessen Wirksamkeit zurück. Die quantitative Benzidinblaurk. reicht zur Klassifizierung der Fe-Salze nicht aus. Eine biolog. Aktivität der Fe-Salze war in Verss. an Bakterien nicht feststellbar. Vff. prüften ferner gemeinsam mit **Probst** die therapeut. Wirksamkeit eines „aktiven" Fe-Salzes, des Ferroferricarbonats (Herst. VAN EWEYK u. TENNEBAUM) im Vergleich mit der des Ferrum reductum. Die *Blutregeneration* bei Hunden war bei dem Fe-Carbonat erheblich größer u. von längerer Nachwrkg., als beim Ferrum reductum. (Klin. Wchschr. **8**. 600—01. 26/3. Berlin, Charité.) FRANK.

H. J. Stander, *Wirkung von intravenöser Zufuhr von Magnesiumsulfat. Experimentelle Untersuchung.* Hunden wurde $MgSO_4$ in Dosen injiziert, intravenös oder intramusculär, wie sie bei der Behandlung der menschlichen Eklampsie angewandt werden, 0,05—0,5 g pro kg Körpergewicht. Es wird dann ermittelt im akuten Vers.: Rest-N, Harnsäure, Zucker, CO_2, Harnstoff-N im Blut. Es sind keine Änderungen dieser Faktoren festzustellen. Bei den großen $MgSO_4$-Dosen wurden zwei Hunde getötet. Auch bei verträglichen Dosen zeigt histolog. Unters. degenerative Erscheinungen,

besonders Fettinfiltration in Leber u. Niere. (Journ. Amer. med. Assoc. **92**. 631—36. 23/2. Baltimore, Johns Hopkins Univ. Dep. of Obstetr.) Meier.

Ernst Ziemke, *Über den Durchgang des Arsens durch den Placentarkreislauf.* Bei einem Selbstmordfalle eines 19-jährigen graviden Mädchens mit As_2O_3 konnte Vf. den exakten Beweis liefern, daß das As mit dem Placentarkreislauf auf die Frucht übergeht. Es zeigte sich ferner, daß ein großer Teil des Giftes in der Placenta zurückgehalten wird, die dem Fötus gegenüber gewissermaßen einen Giftschutz ausübt, so daß, während dieser Schutz funktioniert, die auf die Frucht übergehenden Giftmengen nur gering sind. Die Verteilung des übergetretenen As erstreckt sich auf die Organe, die auch sonst bei akuten As-Vergiftungen das Gift aufzunehmen pflegen. Auch an der Frucht ist eine Speicherung des As in der Leber u. eine Elimination des Giftes durch den Verdauungskanal zu beobachten. Als Mittel zur Unterbrechung der Schwangerschaft ist As ungeeignet, da infolge des erwähnten Giftschutzes meist nur sehr geringe Mengen des As auf die Frucht übergehen u. sie nicht so schwer schädigen, daß Tod u. Abgang der Frucht erfolgen. Wird As in einer die Mutter nicht schädigenden Dosis genommen, so geht es vermutlich überhaupt nicht auf die Frucht über, bei einer letalen Dosis tritt fast immer der Tod der Schwangeren ein, ohne daß die Frucht abgestoßen wird. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. **13**. 217—25. 25/3. Kiel.) Frank.

A. und **B. Chauchard** und **N. Kleitman**, *Veränderungen in der Reizbarkeit der Iris durch Urethan.* (Compt. rend. Soc. Biologie **100**. 398—99. 15/2.) Wadehn.

H. Hoff und **P. Wermer**, *Klinische Untersuchungen über den Angriffspunkt der Analgetica.* Nach intravenöser Injektion von *Atophanyl* u. nach oraler Darreichung von *Pyramidon* steigt die Schmerzreizschwelle beim Gesunden auf beiden Körperhälften gleichmäßig an, ebenso bei zahlreichen Nervenkranken. Bei 5 Fällen von ausgedehnten Thalamusläsionen stieg die Schmerzschwelle nach Pyramidon u. Atophanyl nur auf der gesunden Seite in n. Weise an, während sie auf der kranken Seite sich nicht veränderte. Bei einzelnen Thalamusfällen, die auch auf ihre Rk. auf *Morphin* untersucht wurden, war die Schmerzschwelle nach Morphin beiderseits gleichmäßig höher geworden. Vff. nehmen an, daß der Angriffspunkt des Atophanyls u. des Pyramidons im Thalamus, der des Morphins in der Hirnrinde liegt. (Klin. Wchschr. **8**. 488—91. 12/3. Wien, Psychiatr.-neurolog. Klinik.) Frank.

Ernst F. Müller, **C. N. Myers** und **E. Marples**, *Einfluß der vegetativen Nerven auf die Verteilung von Arsen nach Salvarsaninjektionen.* II. *Mit Pilocarpin behandelte Tiere.* Die Verteilung von Salvarsan wird durch vorhergehende Injektion von Adrenalin (I. Mitt. Proceed. Soc. exp. Biol. and Med. **24**. [1927] 689) u. Pilocarpin geändert. Unter Adrenalinwrkg. bleibt fast das gesamte As im Blut, nur ein kleiner Teil geht in Gehirn u. Leber. Unter Pilocarpinwrkg. bleibt auch ein großer Teil im Blut (Konz. ca. 5—6-mal so hoch als bei Kontrolltieren ohne Pilocarpin); der Geh. der Leber ist etwa gleich hoch wie bei Kontrollen, der des Gehirns ist ähnlich wie bei Adrenalinwrkg. sehr niedrig. Veränderungen im vegetativen Nervensystem beeinflussen also die Verteilung von Arzneimitteln auf die Organsysteme erheblich. (Proceed. Soc. exp. Biology and Medicine **24**. 939—41. 1927. New York, Columbia Univ. Dep. of Dermatol. and Syphil. Sep.) Meier.

Henry H. Hazen, *Der geringe therapeutische Index von Neoarsphenamin.* Während bei einer größeren Zahl von Fällen mit Primäreffekt nach Injektion von Arsphenamin keine Spirochäten mehr gefunden. wurden, konnten bei gleichartiger Anwendung von Neoarsphenamin in einem ziemlich hohen Prozentsatz solche nachgewiesen werden. Die geringere Wrkg. von Neoarsphenamin dürfte zum Teil auf der leichte Zerstörbarkeit seiner Lsg. beruhen. (Journ. Amer. med. Assoc. **92**. 696—97. 2/3. Washington.) Meier.

C. Pak und **B. E. Read**, *Vergleichende Untersuchungen über Ephedrin, racemisches Ephedrin und Pseudoephedrin.* II. *Toxizitätsvergleich.* (I. vgl. C. **1928**. I. 1054.) Im Tiervers. erwies sich Ephedrin tox. als Ephetonin u. letzteres wiederum tox. als Pseudoephedrin. (Chinese Journ. Physiol. **3**. 81—92. Jan. Peking, Peking Union Medical College.) Hirsch-Kauffmann.

Tse King and **Chubyung Pak**, *Vergleichende Untersuchungen über Ephedrin, racemisches Ephedrin und Pseudoephedrin.* III. *Wirkung auf die Nasenschleimhaut.* (II. vgl. vorst. Ref.) Der vasokonstriktor. Effekt der drei Isomeren ist folgender: Ephedrin: Ephetonin: Pseudoephedrin = 1 : 0,76 : 0,38, der Dauer nach: Ephedrin: Ephetonin: Pseudoephedrin = 1 : 0,8 : 0,7. (Chinese Journ. Physiol. **3**. 95—108. Jan. Peking, Peking Union Medic. College.) Hirsch-Kauffmann.

Erwin E. Nelson, *Der Antagonismus zwischen Chinin, Chinidin und Adrenalin.* Die Blutdruckerhöhung durch Adrenalin u. durch Sympathikusreizung wird durch Chinin u. Chinidin vermindert. Der isolierte Uterus des Kaninchens u. der Katze werden in ihrer Kontraktilität gehemmt. Es scheint, daß Chinin u. Chinidin einen depressiven Einfluß auf alle sympath. Muskelrkk. hat. (Journ. Pharmac. and exp. Therapeutics **31**. 1 Seite. 1927. Univ. of Michigan. Sep.) Meier.

W. Wiechowski, *Über die neuen sogenannten Campherersatzmittel* (*Cardiazol, Coramin und Hexeton*). 2. Teil. (I. vgl. C. **1929**. I. 1371.) (Therapie d. Gegenwart **70**. 57—61. Prag, Univ.) Frank.

A. R. Majumder, *Einige Beobachtungen über Plasmochin.* Bei Anwendung von *Plasmochin*präparaten findet man weniger allgemein-nervöse u. Magenstörungen, als nach *Chinin*. Ebensowenig wird der schwangere Uterus beeinflußt. Plasmochin ist wenig giftig, da ein $2^1/_2$-jähr. Kind innerhalb 2 Stdn. 1 g ohne Störungen vertrug. — Es wurde intramuskuläre Injektion mit Eingabe per os kombiniert. (Journ. trop. Medicine Hygiene **32**. 47—49. 15/2. Calcutta, Bengal Med. Service.) F. Müller.

W. Kikuth, *Über die Behandlung der menschlichen Schlafkrankheit mit „Tryparsamid."* In fortgeschrittenen Fällen, besonders im letzten Stadium der Schlafkrankheit ist *Tryparsamid* (n-Phenylglycinamid-p-arsensaures Na) allen anderen Mitteln weit überlegen. Fälle, bei denen auch *Germanin* nicht mehr half, konnten mit Tryparsamid noch geheilt werden. Tox. Nebenerscheinungen ließen sich bei regelrechter Dosierung fast vollkommen vermeiden. Die Maximaldosis beträgt bei fortgeschrittenen Fällen etwa 2 g wöchentlich für einen erwachsenen Menschen, die Dosierung ist wegen der individuellen Verträglichkeit des Mittels schwieriger als bei allen anderen chem. Medikamenten u. bedarf großer Erfahrung u. Sorgfalt. Je größer die Dosis, desto größer ist die Gefahr von Sehstörungen u. Erblindungen. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hygiene **33**. 50—57. Jan. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenhygiene.) Frank.

Wilhelm Müller, *Neues chemotherapeutisches Heilverfahren bei der Lungentuberkulose. Tebeform*, ein Guajacoltetrajodmethandithymoldijodid, wird nach Angaben des Vfs. hergestellt aus Dithymoljodid durch Zugabe von Guajacoltetrajodmethan. Die Mischung wird dann noch mit Eucalyptol u. Campher versetzt. Das Mittel wird intramuskulär appliziert, die Erfolge bei Tuberkulose sollen gut sein. (Wien. med. Wchschr. **78**. 1534—37. 24/11. 1928. Tátraháza, Lungenheilstätte.) Frank.

Alfred Waegner, *Die Bekämpfung des Röntgenkaters. Colsil* (Herst.: Chem. Fabrik Grünau), ein Cholesterin-Lecithinpräparat, bewährte sich bei der Verhütung des Entstehens von Röntgenkater. Die Anwendung erfolgt peroral. (Dtsch. med. Wchschr. **55**. 316. 22/2. Charlottenburg, Krankenh. Westend.) Frank.

Carey P. Mc Cord, *Straßenteervergiftung.* Straßenteer enthält im wesentlichen über 210° sd. Stoffe, Karbolöl, Kreosotöl, Anthracenöl. Ein Arbeiter war kurze Zeit durch Beschädigung des Schmelzofens den Dämpfen ausgesetzt. Er bekam akute Vergiftungserscheinungen: Krämpfe, Benommenheit, dann folgte Lungenoedem mit starken Schleimhautblutungen, Nephritis, anschließend Anämie von mehreren Monaten. Im späteren Verlauf entwickelten sich schwere Störungen von seiten des Zentralnervensystems, die durch Blutungen bedingt sind, u. nach längerer Zeit zu weitgehender Lähmung u. Geistesstörung geführt haben. (Journ. Amer. med. Assoc. **92** 695—96. 2/3. Cincinnati.) Meier.

T. Shimoda, *Über die pharmakologische Wirkung des Teers von Reisschalen.* (Vgl. C. **1929**. I. 2325.) Der Teer wird in einen flüchtigen u. nicht flüchtigen Anteil durch Dest. getrennt. Der flüchtige Anteil ist giftiger als Petroleum für Moskitos, ruft bei lokaler Anwendung Entzündung hervor, resorptiv treten nach Inhalation an der Maus Krämpfe mit nachfolgender Lähmung ein. Der isolierte Froschmuskel wird in seiner Kontraktilität schon durch kleine Konzz. geschädigt. (Acta Dermatologica **1927**. 393—404. Kyoto, Imp. Univ. Dermatol. Inst. Sep.) Meier.

Hans Much, *Lipoide und Morphine.* Inhalt eines Vortrages. Es ist Vf. gelungen, eine zelldisperse Lsg. von Lipoiden herzustellen. Die entgiftende Wrkg. einer derartigen wss. Lsg. auf Morphin u. andere Alkaloide wird geschildert. (Münch. med. Wchschr. **76**. 6—10. 4/1.) Frank.

W. Blair Bell, *Die gegenwärtige Lage der Bleitherapie bösartiger Geschwülste.* Die geübte Therapie ist die intravenöse Injektion von kolloidalem Bleijodid in einer Gesamtdosis von 0,5 g Pb. Von 303 Fällen verschiedenartiger bösartiger Geschwülste wurden 65 Fälle vollkommen geheilt, eine Reihe von Patienten lebte noch 4—5 Jahre nach der Behandlung ohne Anzeichen der Erkrankung. Da es sich meist um schwere

inoperable Fälle gehandelt hat, ist eine Heilung von 21% ein Beweis für die Wirksamkeit der Therapie. (Brit. med. Journ. **1929**. I. 431—37. 9/3. Liverpool, Univ. Div. of Gynaecol. and Obstetr.) Meier.

Helen Miller Noyes, Kanematsu Sugiura und **K. George Falk**, *Studien über Enzymwirkung.* XLIV. *Vergleich der Lipasewirkung einiger überpflanzungsfähiger Ratten-, Mäuse- und Hühnertumore.* (XLIII. vgl. C. **1927**. I. 2557.) Unter Anwendung der früher mitgeteilten Methodik haben Vff. große Ähnlichkeit in der esterspaltenden Wrkg. verschiedener Rattentumore bzw. verschiedener Mäusetumore gefunden. — Hiervon abweichend ist der Einfluß von Hühnersarcom, welcher auch absolut schwächer ist. — Übersichtliche Kurven u. Tabellen sind beigefügt. (Journ. Cancer research **10**. 422—34. 1926. New York, Roosevelt Hosp. Sep.) Nord.

Mario Monacelli, *Über die Autolyse der Haut.* I. Mitt. Vf. berichtet über Ergebnisse, die er bei der Unters. von der ascpt. Autolyse in vitro bei 37° überlassenen Hautstreifen mit histochem. Färbemethoden gewonnen hat. Er konnte das Auftreten von Körnchen im Protoplasma der Malpighischen Zellen beobachten, die sich in ihren färber. Eigg. am ähnlichsten den Phosphatiden u. zwar den Monoamidodiphosphatiden verhielten u. führt dasselbe auf autolyt. Zers. präexistierender Lipoproteide zurück. (Arch. Dermat. Syphilis **157**. 31—44. 20/1.) v. Trossel.

A. Kotzareff und **Roger Fischer**, Les cancers et la physico-chimie. Paris: Vigot frères 1927. (VIII, 336 S.) 8°. 50 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

James Grier, *Baldrian: seine Geschichte, Bestandteile und Anwendung.* (Pharmac. Journ. **122**. 302—04. 30/3.) Harms.

Fritz Eichholtz, *Prinzipielle Gedanken über moderne Arzneistoffe.* Übersichtsreferat. (Dtsch. med. Wchschr. **55**. 45—49. 11/1. Königsberg, Univ.) Frank.

D. B. Dott, *Die Zersetzung wäßriger Lösungen von acetylsalicylsaurem Natrium. Acetylsalicylsäure* l. sich in Na_2CO_3-Lsg. sehr leicht. Die durch HCl gleich wieder ausgefällte u. ausgeätherte Säure schm. bei 137° u. gibt keine Fe-Rk. In $NaHCO_3$-Lsg. geht die Lsg. langsamer vor sich. Die nach dem Ausfällen mit Ä.-Chlf. quantitativ extrahierte Säure gab nur sehr geringe Fe-Rk. In der dreifachen theoret. Menge $NaHCO_3$-Lsg. gel. u. nach 2 Stdn. ausgefällt, hatte die Säure den F. 136°. Deutliche Fe-Rk. (Pharmac. Journ. **122**. 302. 30/3.) Harms.

Henry Dryerre, *Enzyme in pharmazeutischen Zubereitungen.* (Pharmac. Journ. **122**. 279—82. 23/3. Edinburgh, Univ.) Harms.

W. Nipperdey, *Therapeutische Notizen. Kamillosept, Ephetonin, Aspirin. Kamillosept*, ein Extrakt der lipoid-l. Bestandteile der Kamille, enthält einen salicylsauren Phenylester u. stellt eine ölige Lsg. dar, die schmerzlos injiziert werden kann. Das Präparat bewährte sich bei Behandlung von entzündlichen Erscheinungen an Nierenbecken u. Uretheren. *Ephetonin* wurde mit Erfolg außer bei dem Hauptindicationsgebiet, dem Asthma u. verwandten Erkrankungen, auch bei solchen Krankheitserscheinungen verwendet, bei denen eine verstärkte Sympathicuswrkg. erwünscht ist, so bei bronchiolit. Katarrhen. Ein weiteres Anwendungsgebiet des Ephetonin bieten die akuten u. chron. Exantheme. *Aspirin* wird, außer bei den bekannten Indicationen für dieses Präparat, bei Behandlung entzündlicher Erkrankungen der Gallenwege, bei Thrombophlebitiden empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. **55**. 402—04. 8/3. Charlottenburg, Paulinen-Haus.) Frank.

Zernik, *Neue Arzneimittel. Eisonal* (Temmler-Werke, Berlin-Johannisthal): Fl. Fe-Mn-Peptonat. A.-freies Fe-Präparat. (Dtsch. med. Wchschr. **55**. 316 bis 317. 22/2. Würzburg.) Harms.

Zernik, *Neue Arzneimittel. Klimova* (Organotherapeut. Werke G. m. b. H., Osnabrück) enthält je Tablette Ovariensubstanz entsprechend 1 g frischer Drüse, Animasa 0,03 g, an Eiweiß gebundenes Br 0,015 g, Yohimbin 0,001 g. Gegen klimakter. Ausfallserscheinungen. (Dtsch. med. Wchschr. **55**. 536. 29/3.) Harms.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Dorschky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zum Extrahieren von in Wasser schwer oder nicht löslichen Stoffen aus Pflanzen oder Pflanzenteilen für medizinische, kosmetische oder technische Zwecke*, dad. gek., daß man die Extraktion mit wss. Lsgg. von *Sulfonsäuren*

von hohem Netzvermögen oder deren Salzen, gegebenenfalls in der Wärme, vornimmt. — Man verrührt z. B. zerkleinerte Pflanzenteile, wie *Kümmel, Fichtennadeln, Zedernholzabfälle*, innig mit einer 10%ig. Lsg. von *isopropylnaphthalinsulfonsaurem Na*, wäscht u. gewinnt aus dem durch mehrfache Extraktion angereicherten Extrakt die wertvollen Stoffe durch W.-Dampfdest. (**D. R. P. 469 494** Kl. 30h vom 15/7. 1926, ausg. 14/12. 1928.) Radde.

Kenkei Inaba, Tokio, *Öle enthaltende Kieselsäure*. Man löst in einem organ. SiO_2-Sol Öle auf u. gewinnt durch Verdampfen ein Öle enthaltendes SiO_2-Gel, das getrocknet u. zerkleinert wird. Die Prodd. sind als *Arzneimittel* u. für andere Zwecke verwendbar. — Z. B. mischt man 1000 g eines 26% SiO_2 enthaltenden A.-Sols mit 100 g Ä. u. 200—250 g Öl (*Tran*), verdampft das Lösungsm. im Vakuum bei 50°, trocknet u. pulvert das entstandene *SiO_2-Gel*. Die pulverige M. läßt sich auch zu Tabletten verarbeiten u. ist haltbar. Oder man vermischt 250—300 g *Ricinusöl* mit 1000 g eines 6%ig. SiO_2-Alkoholsols u. behandelt wie oben. Das erhaltene Prod. findet als *Abführmittel* Verwendung. (**Japan. P. 79 145** vom 4/8. 1927, ausg. 15/12. 1928.) Radde.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines geruch- und reizlosen Rettichpräparates* nach dem D. R. P. 432 053, dad. gek., daß man die frische zerkleinerte Wurzel des *Rettichs* oder den daraus hergestellten Saft mit *Adsorptionskohle* vermischt u. das so erhaltene Prod. trocknet. — Z. B. werden die ganzen Rettichwurzeln in dünne Scheiben geschnitten u. mit etwa 5% ihres Gewichtes mit einer medizinal. Adsorptionskohle gleichmäßig bestäubt. Der scharfe Geruch verschwindet augenblicklich, das Material wird bei 40—50° scharf getrocknet, bis es so spröde ist, daß es fein gemahlen werden kann. Man kann auch nur den Rettichsaft mit Kohle behandeln. Wird das Pulver in w. W. aufgeschwemmt, so tritt der Rettichgeruch wieder auf, was sich bei Einnehmen des Präparats erst im Magendarmkanal abspielt, wodurch die gewünschte langsame Wrkg. der Droge zur Geltung kommt. (**D. R. P. 472 079** Kl. 30h vom 29/6. 1927, ausg. 22/2. 1929. **Zus. zu D. R. P. 432 053; C. 1926. II. 1550.**) Radde.

Walter Straub, München, *Verfahren zur Gewinnung eines terpenartigen Kohlenwasserstoffs aus Wacholderbeeröl*, darin bestehend, daß man dieses mit 65%ig. A. auszieht u. aus dem Rückstand des alkoh. Extraktes durch fraktionierte Dest. den bei etwa 163° sd. Anteil abscheidet. — Z. B. wird *Oleum Juniperi* mehrmals mit 65%ig. A. ausgeschüttelt, u. zwar jeweils mit dem halben Volumen. Die gesammelten alkoh. Extrakte werden im CO_2-Strom dest., die Destillate werden mit W. versetzt, wobei die wirksamen Anteile abgeschieden werden, die nach dem Trocknen durch Dest. bei 163° unter Einleiten von CO_2 in einer Ausbeute von 2% des Rohprod. gewonnen werden. Die Substanz, die in Dosen von 3 mg/kg Tier eine 100%ig. *Diuresesteigerung* ausmacht, ist auch in Dosen von 2 g am gleichen Versuchstier nicht nierenreizend, also ungiftig. Der wirksame Bestandteil wird bei dem Verf. von den Hauptbestandteilen des Öles, Pinen, Camphen, Cadinen, abgetrennt. (**D. R. P. 472 540** Kl. 12o vom 18/12. 1927, ausg. 5/3. 1929.) Radde.

Otto Hahn, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Herstellung von in festem Zustand dauernd hochemanierenden Radiumpräparaten*, 1. dad. gek., daß *Radiumsalz*lsgg. mit Lsgg. solcher Stoffe, die mit einem gemeinsamen Fällungsmittel Ndd. großer innerer Oberflächenausbildung ergeben u. nicht nur ihre äußere sichtbare Oberfläche, sondern auch ihr inneres oberflächenreiches Gefüge dauern behalten, vermischt u. gemeinsam ausgefällt werden. — 2. dad. gek., daß zur gemeinsamen Ausfällung solche Fällungsmittel verwendet werden, welche amorphe (z. B. *Zirkonhydroxyd*) oder mikrokrystallin. (z. B. *Bariumchromat*) bzw. kolloidale (z. B. *Lanthanfluorid*) Ndd. ergeben. — 3. dad. gek., daß zwecks gemeinsamer Ausfällung schwer l. Träger (z. B. *Hydroxyde*) u. wl. Radiumsalze (z. B. *Radiumsulfat*) als Fällungsmittel ein Gemisch aus solchen Fällungsmitteln verwendet wird, welches sowohl den Träger als auch das Radiumsalz quantitativ niederschlägt, z. B. Ammoniak bzw. Ammoniumsulfat. — 4. dad. gek., daß Radiumverbb. mit beim Erhitzen eine große schwammartige Oberfläche annehmenden u. ihr oberflächenreiches Gefüge dauernd behaltenden Stoffen vermischt u. auf Tempp. unterhalb der Sinterungstemp. der letzteren erhitzt werden. — Z. B. wird eine Lsg. von 1 mg *Radiumbromid* mit einer Lsg. von 25 mg *Lanthannitrat* vermischt, auf 30 ccm aufgefüllt u. tropfenweise bei gewöhnlicher Temp. mit reiner 10%ig. *HF* versetzt, bis die Fällung beendet ist. Das mit dem Lanthanfluorid quantitativ ausgefallene *Radiumfluorid* wird filtriert, gewaschen u. getrocknet. Man kann auch

eine Mischung von $FeCl_3$ u. $RaBr_2$ durch $(NH_4)_2SO_4$-haltiges NH_3 ausfällen, bzw. den Trockenrückstand einer Lsg. von Radiumbromid u. *Thoriumnitrat* durch Erhitzen auf 500—550° in *radiumhaltiges Thoriumoxyd* überführen, aus dem die Emanation entweicht. Durch die erzielte feine Verteilung des Ra werden dauernd stark emanierende Präparate erhalten. (**D. R. P. 472 857** Kl. 30h vom 16/8. 1924, ausg. 6/3. 1929.) Radde.

E. Merck, Darmstadt (Erfinder: **Wilhelm Welke**, Darmstadt), *Verfahren zum Konservieren von reinem Äther*, dad. gek., daß man diesem sehr geringe Mengen von organ. Gerbstoffen, etwa 1,0 mg auf 1 l Ä., hinzusetzt. — Als Gerbstoffe finden Verwendung sowohl die natürlichen, wie *Tannin*, *Katechugerbstoff*, *Myrobalanengerbstoff* u. a., als auch die synthet. Prodd., wie z. B. *Dinaphthylmethandisulfonsäure* u. *Dikresylmethandisulfonsäure*. (**D. R. P. 468 020** Kl. 12o vom 17/10. 1926, ausg. 1/11. 1928.) Ra.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: **Edmund Birschel**, Biebrich-Wiesbaden), *Herstellung haltbarer, leicht löslicher Verbindungen von essigsaurer Tonerde*, dad. gek., daß man Lsgg. von essigsaurer Tonerde mit l. Kohlenhydraten versetzt u. die erhaltenen Lsgg. schnell zur Trockne verdampft. — Z. B. werden 12 Teile *Rohr-* oder *Rübenzucker* in 40 Teilen *Liquor Aluminii acetici* gel. u. im Vakuum bei etwa 60° zur Trockene verdampft oder auf einem Walzentrockner getrocknet. Man kann auch eine Lsg. von 30 Teilen *Milchzucker* in 400 Teilen Liquor Aluminii acetici in einem Zerstäuberapp. trocknen. Die Prodd. sind in W. u. verd. Essigsäure gut l. u. jahrelang haltbar. Ihre Lsgg. lassen sich kochen u. sterilisieren. Durch die zugesetzte Kohlehydratkomponente wird die Wrkg. der essigsauren Tonerde noch verstärkt. Auch ist die baktericide Wrkg. gegenüber Bacterium Coli, Pyocyaneus u. Staphylokokken größer als die von Liquor Aluminii acetici. (**D. R. P. 469 235** Kl. 12o vom 4/9. 1924, ausg. 6/12. 1928.) Radde.

Chemisch-pharmazeutische Akt.-Ges. Bad Homburg, Bad Homburg, *Verfahren zur Herstellung eines Wismutalkalitartrats*, dad. gek., daß man in konz. Lsg. molekularer Mengen von *Natriumditartrat*, *Kaliumditartrat* u. *Kaliumnatriumtartrat* 2 Moll. frisch gefälltes *Wismuthydroxyd* löst u. aus dieser Lsg. die neue Verb. in festem Zustand in üblicher Weise durch Eindampfen, Auskrystallisieren oder Fällen mit organ. Lösungsmm. gewinnt. — Die nach dem Verf. erhaltene Verb. der Bruttoformel: $C_{12}H_{12}O_{20}Na_2K_2Bi_2$ mit 4,52% Na, 7,69% K u. 40,90% Bi ist bei großer Wirksamkeit frei von Nebenwirkungen bei der *Syphilis*behandlung. (**D. R. P. 469 554** Kl. 12o vom 26/7. 1923, ausg. 15/12. 1928.) Radde.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung einer lange Zeit klar bleibenden, konzentrierten, intramuskulär ohne Gewebereizung injizierbaren Calciumlösung*, dad. gek., daß man eine konz. Lsg. von *Calciumgluconat* h. abfüllt u. unter völligem Abschluß (z. B. in zugeschmolzenen Ampullen), gegebenenfalls in Abständen wiederholt so lange erhitzt, bis keine Krystallisation mehr eintritt. — Das Verf. ermöglicht die Herst. genügend konz. Ca-Lsgg., die sich auch intramuskulär injizieren lassen, wodurch die parenterale *Ca-Therapie* vereinfacht u. erweitert wird. Das normalerweise nur zu 3,3% in W. l. Ca-Gluconat kann überraschenderweise durch ein der Dampfsterilisation entsprechendes Verf. in übersättigte Lsgg. von großer Beständigkeit übergeführt werden. — Z. B. werden 100 g Ca-Gluconat in 500 g dest. W. auf dem Dampfbade gel. u. nach dem Abkühlen auf 15° mit dest. W. auf 1 l verd. Die Lsg. wird rasch filtriert u. nach dem Erwärmen auf 50—60° in einem vorgewärmten App. in Ampullen abgefüllt. Die zugeschmolzenen Ampullen werden in Abständen von je 2—3 Tagen in strömendem W.-Dampf dreimal je eine halbe Stde. erhitzt. So behandelte Ampullen mit der stark übersätt. 10%ig. Ca-Gluconatlsg. sind viele Monate haltbar. (**D. R. P. 472 346** Kl. 30h vom 27/11. 1926, ausg. 27/2. 1929.) Radde.

Akt.-Ges. chemischer Werte, Berlin (Erfinder: **Franz Keysser**, Berlin), *Verfahren zur Erzeugung von Schutzstoffen gegen Geschwülste* unter Verwendung von Geschwulstemulsionen, 1. dad. gek., daß man natürlich oder nach Impfung an Geschwülsten erkrankte Tiere systemat. mit Emulsionen entsprechender Geschwülste behandelt u. während oder nach Angehen von Tochtergeschwülsten (Metastasen) die Ausschwitzungen in die Pleura- oder Bauchhöhle oder das *Serum* in üblicher Weise gewinnt. — 2. dad. gek., daß zur künstlichen Impfung der Tiere vorzugsweise lebensfähige humane Geschwülste verwendet werden. Z. B. wird ein Tier künstlich mit menschlichem Geschwulstmaterial infiziert. Danach werden Emulsionen der gleichen Geschwulstart, z. B. in die Blutbahn nachgeimpft. Die dadurch bewirkten starken Ausschwitzungen in die Pleurahöhle u. die Bauchhöhle, sowie das Blutwasser werden

durch Teilblutungen oder Entblutung des Tieres gewonnen u. nach bekannten Verff. gereinigt u. konz. (Elektroosmose), so daß hochwertige *Antikörper*lsgg. entstehen, die, unheilbar *Krebs*kranken eingespritzt, zur Auflsg. der Geschwülste u. weitgehender Besserung, event. auch zur Heilung führen. Durch systemat. Wiederholung der Einspritzungen kann die geschwulstwidrige Fähigkeit der Ausschwitzungen u. des Blutserums noch beträchtlich gesteigert werden. (**D. R. P. 472 220** Kl. 30h vom 3/7. 1926, ausg. 25/2. 1929.) Radde.

Ernst Friedberger, Berlin-Lichterfelde, *Verfahren zur Isolierung von invisiblen Viris*, z. B. des Pockenerregers, von den Begleitbakterien, dad. gek., daß man das mi Bakterien unvermeidlich verunreinigte Material in Dochten aus Filtrierpapier oder ähnlichen porösen Körpern emporsteigen läßt, wobei die Fl. die Bakterien viel weniger hoch mitnimmt als das betreffende Virus. — Die mit Glycerin versetzte käufliche Pockenlymphe enthält z. B. immer Bakterien (Staphylokokken), die bei der Impfung Eiterungen veranlassen können. Durch Einstellen eines sterilen Filtrierpapierstreifens senkrecht in die Lymphe gelingt es, den etwa bis zu 10 cm hochsteigenden Impfstoff von den nur 2—4 cm hochsteigenden Bakterien zu trennen. (**D. R. P. 471 105** Kl. 30h vom 8/6. 1927, ausg. 5/2. 1929.) Radde.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. (Erfinder: **G. Deycke**, Lübeck), *Verfahren zur Gewinnung der toxischen Komponente aus den Aufschlüssen von Bakterien in reinem Zustande*, dad. gek., daß man die Filtrate der Aufschlüsse mit Trichloressigsäure oder Tannin versetzt u. die entstandenen Ndd. von der Lsg. trennt, worauf die Ndd. in Lsg. gebracht werden. Z. B. werden 90 Teile Filtrat vom Milchsäureaufschluß der *Tuberkelbacillen* nach D. R. P. 254 769 (C. **1913**. I. 361) mit 10 Teilen 10%ig. Tanninlsg. gefällt. Der Nd. wird abgetrennt, gewaschen u. mit ganz schwacher Sodalsg. im Verhältnis 1: 100 in Lsg. gebracht. Die 1%ig. Lsg. hat mindestens die tox. Stärke des Alttuberkulins Kochii. Statt Tannin wird Trichloressigsäure verwendet, wobei man nur gerade den Beginn der Flockenbldg. abwartet, sofort abschleudert, mit wenig Aceton wäscht u. den Nd. nach dem Trocknen im Achatmörser mit ganz wenig W. zerreibt. Nach dem Verdünnen auf 60 ccm für 1 g Trockensubstanz u. dem Abfiltrieren geringer Trübung wird der klare Abguß mit 40 ccm eines Gemenges von reinem Glycerin, das mit 1,5% Phenol versetzt ist, auf 100 ccm aufgefüllt. In ähnlicher Weise kann man auch Aufschwemmungen von *Bact. Coli* verarbeiten. (**D. R. P. 472 221** Kl. 30h vom 1/4. 1924, ausg. 25/2. 1929.) Radde.

Rolf Griesbach, Bad Homburg, *Verfahren zur Herstellung von spezifischen Antistoffen gegen Tuberkelbacillen*, dad. gek., daß man tuberkuloseempfindlichen Tieren, z. B. Meerschweinchen, eine Glycerinemulsion virulenter, lebender Tuberkelbacillen in bestimmten Zeitabständen u. steigenden Dosen percutan durch zweckentsprechende Pirquetierung in die enthaarte Bauchhaut einreibt, worauf man am zehnten Tage nach der dritten Pirquetierung das Tier in Chlf.-Narkose tötet, die *Nebennieren* möglichst steril herausnimmt, zu einem feinen Brei zerschneidet u. in einer dunklen Flasche mit einer wss. Glycerinlsg. extrahiert u. schließlich das erhaltene Extrakt nach Aufbewahrung an einem kühlen Orte u. häufigem Umschütteln nach drei Tagen vorsichtig 20 Min. lang im Wasserbade erhitzt, zentrifugiert, bis zur völligen Klärung filtriert u. mit einigen Stäubchen krystallin. *Thymols* versetzt. (**D. R. P. 472 080** Kl. 30h vom 29/3. 1927, ausg. 20/2. 1929.) Radde.

Alberto Giosia, Lezioni di chimica farmaceutica e tossicologica. Vol. I. Chimica organica; parte generale (Ist. di chimica farmaceutica della r. università di Padova). Padova: Cedam, A. Milani 1928. (X, 387 S.) 8°. L. 48.—.

G. Analyse. Laboratorium.

G. Aeckerlein, *Über eine neue Methode der optischen Temperaturmessung in Öfen*. Vf. gibt ein Verf. an, wie sich bei ungleichmäßiger (nicht schwarzer) Strahlung in einem Ofen durch pyrometr. Anvisieren einer Fläche von bekanntem unregelmäßigem u. diffusem Reflexionsvermögen unter zwei verschiedenen Winkeln eine Best. der von der Fläche ausgehenden Eigen- u. Fremdstrahlung durchführen läßt, so daß hieraus die wahre Temp. der Fläche ermittelt werden kann. Die Abweichungen der nach der beschriebenen Methode ermittelten Tempp. betrugen gegenüber der mit dem Pt-Pt-Rh-Thermoelement gemessenen 0,6% nach unten u. 1,5—1,8% nach oben. (Ztschr. techn. Physik **10**. 129—36. 8/4. Freiberg, Bergakademie.) Aschermann.

—, *Temperaturmessungen in der Technik.* Die in der Technik an eine einwandfreie Temp.-Messung gestellten Anforderungen werden erörtert. Es wird ein Winkelthermometer der Glasbläserei V. L. B. Berlin N 65 beschrieben. Dieses Thermometer in Spezialhülse mit abgedichtetem offenem Schenkel entspricht allen Anforderungen der Regeln über die Ableitung u. den Austausch der Wärme. (Ztschr. Spiritusind. **52**. 131—32. 18/4.) Jung.

Hans Schmick, *Über die Bestimmung von Gastemperaturen mittels Druckdifferenzmessung.* Beim Hindurchtreten einer bestimmten Gasmenge in der Zeiteinheit durch eine Drosselstelle ist der entstehende Differenzdruck nahe proportional der absol. Temp. Bei gegebenem Druck u. gegebener Menge eines Gases von bekanntem Mol.-Gew. ändern sich die Druckdifferenzen im gleichen Verhältnis wie die Tempp. Vf. beschreibt eine auf diesem Prinzip beruhende Anordnung mit dem meßtechn. Vorteil, daß das zu untersuchende Gas selbst als Meßelement dient. Durch Verwendung einer Magnesiadüse konnten nahezu die theoret. Werte erreicht werden. (Ztschr. techn. Physik **10**. 146—47. 8/4. Düsseldorf, Kaiser Wilh.-Inst. f. Eisenforsch.) Aschermann.

W. T. Astbury, *Photographie und Photometrie im Dienste der Krystallanalyse mit Röntgenstrahlen. Ein neues integrierendes Röntgenstrahlenmikrophotometer.* Vf. beschreibt neuen App. zur genauen Messung der Schwärzung in Debye-Scherrer-Aufnahmen u. damit zur Best. der Intensität der Röntgenstrahlen, die an jeder Stelle des Diagramms wirksam war. Die Schwärzung wird nicht am Originalnegativ gemessen, sondern an einer Kohledruckkopie desselben. Das Mikrophotometer benutzt an Stelle einer gewöhnlichen Lichtquelle Polonium. Die von diesem ausgehenden α-Strahlen durchdringen den Kohledruck u. treten in eine Ionisationskammer. Ihre Reichweite u. damit der Betrag der Ionisation der Luft in der Kammer ist abhängig von der Dicke des Kohledrucks. Der Ausschlag des Goldblattelektroskops wird so indirekt zu einem Maß für die D. des ursprünglichen Negativs an der gemessenen Stelle. Beispiel einer Best. u. Auswertung durchgeführt. (Photographic Journ. **68**. 500—507. Dez. 1928. London, Davy Faraday Research Laboratory.) Leistner.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Nathan und **Fr. Stern**, *Über den Mineralgehalt der Haut unter normalen und pathologischen Verhältnissen.* I. Mitt. *Mikromethode zur quantitativen Bestimmung des Kalium- und Calciumgehaltes der Haut.* Nach Veraschung von ca. 0,5 g schweren Hautstückchen mit HNO_3 u. H_2O_2 werden Ca u. K nach den üblichen Mikromethoden bestimmt. Die K- u. Ca-Werte, die an Leichenhaut ermittelt wurden, zeigen erhebliche Schwankungen: für K von 53 mg-% bis 145 mg-%, für Ca 5,96—17,81 mg-%. Bei dem Einzelindividuum schwanken die Werte von verschiedenen Hautpartien auch in weiten Grenzen. (Dermatol. Ztschr. **53**. 451—56. 1928. Nürnberg, Dermatol. Abt. Städt. Krankenhaus. Sep.) Meier.

N. Bezssonoff, *Eine neue Methode zur Charakterisierung der sofortigen physiologischen Wirkung der wasserlöslichen Vitamine.* Bei der Avitaminose *C* ist die Ausscheidung von Phenol- u. Kresolkörpern im Urin vermindert, weiterhin fehlt eine Blaufärbung mit Monomolybdänphosphorwolframsäure. Die Prüfung auf Vitamin *C* gegeschieht in der Weise, daß Serien von Tauben 48 Stdn. eine Nahrung mit ausreichender Vitaminmenge bekommen, darauf vitaminfreie Nahrung u. zum Schluß Nahrung mit der auf Vitaminwrkg. zu prüfenden Substanz. Es wird dann in allen Serien das Gewicht der Tiere, die Nahrungsaufnahme, die Ausscheidung von Phenolkörpern u. die Farbrk. geprüft. Die Methoden der Phenolkörperbest. durch Bromierung u. die Farbrk. werden genau beschrieben. (Bull. Soc. Chim. biol. **10**. 1179—98. Nov. 1928. Colombes, Lab. de Chim. biolog.) Meier.

Philip B. Hawk, *Lebertran und die Antimontrichloridreaktion für Vitamin A.* Vf. hält die Antimontrichloridreaktion für unzuverlässig zur Vitamin A-Best. (Science **69**. 200. 15/2.) Kirsch-Kauffmann.

Arthur Scheunert und **Martin Schieblich**, *Über eine auf dem Schutzversuch beruhende Methode zur Wertbestimmung von Vitamin D-Präparaten.* Nach Feststellung der ungefähr wirksamen Grenzverdünnungen in einem Tastvers. werden Versuchsreihen mit verschieden gestaffelten Dosen des betreffenden Präparats angestellt, u. diejenige Dosis ermittelt, welche gerade noch junge wachsende Ratten, die 14 Tage auf der Rachitisdiät nach Mc Collum gehalten werden, vor Rachitis schützt. Die Diagnose, ob Schutz erfolgt ist, wird mit der Röntgenmethode gestellt. Es läßt sich am Bilde des Kniegelenks sehr genau feststellen, ob am Schluß des 14-tägigen Vers.

Rachitis oder Schutz besteht, also n. Entw. erfolgt ist. Eine Gruppe (10 Ratten) wird dann als geschützt anerkannt, wenn mindestens 8 Tiere = 80% sich einwandsfrei als geschützt erweisen. Die niedrigste Dosis, die dies erzielt, wird als Maßstab der Wertbest. zugrunde gelegt, sie enthält dann eine antirachit. Schutzeinheit. Die Methode arbeitet mit ziemlicher Schärfe u. führt bei sorgfältiger Durchführung u. gutem Rattenmaterial zu befriedigenden Ergebnissen. Beispielsweise ist *Vigantol* nach Angabe der Firma eine 1%ig. Lsg. von bestrahltem Ergosterin, 0,1 ccm davon enthalten also 1 mg = 1000 γ. Ein Schutz wurde im Tiervers. durch 0,4 γ erzielt, 0,4 würden somit einer antirachit. Schutzeinheit entsprechen. Bei vergleichenden Prüfungen mit *Radiostol* u. *Präformin* konnte deren wesentlich größere Verdünnung festgestellt werden. Wenn Vigantol in 1 ccm Handelspräparat demnach 25 000 Schutzeinheiten für Vitamin D enthält, so enthält Radiostol 2000, Präformin 800—1000 solcher Einheiten in 1 ccm. (Klin. Wchschr. **8**. 699. 9/4. Leipzig, Univ., Tierphysiolog. Inst.) Frank.

H. Forschner und **A. Hottinger**, *Zur Frage der spezifischen Reaktion auf D-Vitamin mit Phosphorpentoxyd.* Die von Stöltzner beschriebene Rk. auf D-Vitamin mit P_2O_5 ist nicht spezif. Auch für Hormone kann die Rk. nicht spezif. sein. (Münch. med. Wchschr. **76**. 156—57. 25/1. Basel, Univ.) Frank.

E. Christensen, *Zur Frage der Reaktion auf D-Vitamin mit Phosphorpentoxyd.* Entgegnung auf Forschner u. Hottinger (vgl. vorst. Ref.). (Münch. med. Wchschr. **76**. 322. 22/2. Saarbrücken, Inst. f. Mikrobiologie.) Frank.

Francesco Paolo Tinozzi, *Refraktometrische Untersuchungen von Blutserum, besonders bei Kranken mit bösartigen Geschwülsten.* Bei bösartigen Geschwülsten ist der Brechungsindex im Serum im Beginn der Krankheit in n. Grenzen, sinkt mit der Ausbreitung besonders im Stadium der Kachexie ab, manchmal zu extrem niedrigen Werten. Nach Röntgen- bzw. Radiumbestrahlung steigt der Brechungsindex meist an. Das Verh. des Brechungsindex zeigt bei Carcinomkranken also kein charakterist. Verh. Niedrige Werte werden auch bei anderen chron. Erkrankungen gefunden. (Ztschr. f. Krebsforschung **26**. 254—59. 1928. Berlin, Inst. für Krebsforschung an der Charité. Sep.) Meier.

Francesco Paolo Tinozzi, *Untersuchungen über den praktischen Wert der interferometrischen Methode für die Krebsdiagnose.* Bei einer großen Zahl von Personen wird die interferometr. Methode des Organabbaus durch Serum geprüft, es werden untersucht 30 Gesunde, 113 Kranke mit bösartigen Tumoren, 71 mit anderen Krankheiten. Bei Krebs wird ein stärkerer Abbau von Krebsgewebe in ca. 60% der Fälle beobachtet, bei n. Menschen wird allerdings auch in 17% Krebsgewebe stärker abgebaut. Die Methode scheint also nur zum Teil von spezif. Faktoren abhängig zu sein, so daß keine sichere Diagnose aus ihr gestellt werden kann. (Ztschr. f. Krebsforschung **26**. 286—303. 1928. Sep.) Meier.

H. Treves Brown, *Isotonische Lösungen.* Beispiele für die Berechnung *isoton. Lsgg.* pharmazeut. gebräuchlicher Substanzen nach der Formel $(n \times m) : M = (2 \times 0{,}9 \times V) : 100 \times 58{,}5$; worin n die Zahl der von jedem Mol. gelieferten Ionen, m des Gewichts der gel. Substanz, M deren Mol.-Gew. u. V das Vol. der Lsg. bedeutet. (Pharmac. Journ. **122**. 324—25. 6/4.) Harms.

K. R. Dietrich und **H. Jeglinski**, *Die Fuselölreaktion des D. A.-B. 6 für absoluten Alkohol und Spiritus.* Vff. prüften die Methode von Kreis (Chem.-Ztg. **31**. 999 [1907]) u. v. Fellenberg (Chem.-Ztg. **34**. 791 [1910]) zur Zerstörung von Aldehyden usw. in *A.* bzw. Spiritus vor Anstellung der Komarowskyschen Rk. auf *Fuselöl* an fuselölfreiem, mit Form-, Acet-, Propyl- u. Butylaldehyd (0,05—0,1 Vol.-%) sowie Acetal versetztem A. nach. Die genannten Methoden führten nicht zu einer völligen Beseitigung der Fremdstoffe. Dagegen führte $^1/_2$-std. Erhitzen (Rückflußkühlung) von 10 ccm Probe mit 10 ccm n-Hydroxylaminchlorhydratlsg. bzw. mit 10 ccm dest. W. + 0,5 g m-Phenylendiaminchlorhydrat u. Abdestillieren auf ca. 2 ccm zum Ziel, ohne daß die Probe auf Fuselöl gestört wurde. Zur Prüfung wurden 10 ccm Destillat verwendet. (Pharmaz. Ztg. **74**. 436—37. 30/3. Berlin.) Harms.

Max Biechele, Anleitung zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches, zugl. e. Leitf. f. Apothekenrevisoren. Auf Grund d. 6. Ausg. d. Deutschen Arzneibuches neubearb. von **Richard Brieger**. 16. Aufl. ⟨2. Aufl. d. Neubearb.⟩. Berlin: J. Springer 1929. (IV, 754 S.) kl. 8°. Lw. M. 17.40; mit Schreibpap. durchschossen M. 19.50.

M. Boll et J. Leroide, Précis d'analyse chimique T. III. Anions. Paris: Dunod 1929. (X, 468 S.) Br.: 67 fr.; rel.: 77 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Erik Rotheim, Oslo, *Verfahren und Vorrichtung zum Ausspritzen oder Verteilen von Flüssigkeiten oder halbflüssigen Massen*, dad. gek., daß man die in einem geschlossenen, mit Ablauföffnung versehenen Behälter untergebrachten Massen aus dem Behälter mittels eines gleichzeitig im Behälter untergebrachten Druckmittels heraustreibt (z. B. mittels eines unter Druck kondensierten Gases oder Gasgemisches), das bei gewöhnlicher Temp. bei einem Druck unter 40 at, vorzugsweise unter 10 at, kondensierbar ist. — 2. dad. gek., daß als Druckmittel *Dimethyläther* oder ein anderes Gas angewendet wird, dessen Dampftension bei 20° unter 6 at liegt. — 3. dad. gek., daß den Massen, die ausgespritzt, zerstäubt oder verteilt werden sollen, vor der Einfüllung in den Behälter unter Druck ein kondensiertes Gas, z. B. Dimethyläther, zugesetzt wird. — 4. dad. gek., daß feste bzw. fl. Stoffe, z. B. Bestandteile eines *Lackes, Firnisses* o. dgl., unmittelbar in Dimethyläther aufgelöst u. in dieser Lsg. eingefüllt u. ausgespritzt werden. — Weitere 7 Ansprüche betreffen die Vorr. zur Durchführung des Verf. Außer Dimethyläther finden noch Verwendung: CH_3Cl, niedrigsd. *Petroleumdeststs.* (Rigolen oder Cymogen vom Kp. 0°), *Methylnitrit* (Kp. —12°), *Vinylchlorid* (Kp. —15—18°). Durch Zusatz von nicht brennbaren flüchtigen Stoffen, wie CCl_4, kann man die Entzündungstemp. der gebildeten Dämpfe herabsetzen. Die Erfindung findet Verwendung zur Ausspritzung oder Verteilung z. B. von *Ölen, Fetten, fl. Seifen, Harzen, Paraffinen, Wachsarten, Farben, Anstrichmitteln*, Firnissen, Lacken (*Celluloselacke*), *Kautschuk, Leim, Desinfektionsmitteln, Imprägnierungsmitteln*, Schutzmitteln, *Putzmitteln, Düngemitteln, Feuerlöschmitteln, kosmet. Präparaten*, organ. oder anorgan. Fll. Die Löslichkeit des Dimethyläthers ist größer als die des A. Mittels der beschriebenen Ausspritzvorr. lassen sich z. B. *Eau de Cologne* u. andere Parfümlsgg., aber auch zähe u. schwierig aufzutragende Präparate, wie *Skischmieren* aus Kautschuk u. rohem *Holzteer*, leicht aufstäuben. (**D. R. P. 471 705** Kl. 75c vom 8/10. 1927, ausg. 27/2. 1929. N. Prior. 8/10. 1926.) RADDE.

Silica Gel Corp., *Vorrichtung zur Entfernung von Wasser und anderen Dämpfen aus Gasen mittels Absorptionsstoffen* u. Regenerierung derselben mit h. Gasen, gekennzeichnet durch mehrere in einer Kammer zueinander geneigt angeordnete Horden zur Aufnahme der Absorptionsstoffe, wobei die Kammer mit Klappen versehen ist, wodurch beim Betätigen der Klappen die Absorptionsstoffe durch die h. Verbrennungsgase regeneriert u. die absorbierten Dämpfe abgeführt werden. (**Russ. P. 6030** vom 25/3. 1926, Auszug veröff. 31/8. 1928.) RICHTER.

Hermann Blau, Deutschland, *Trennung von Gas- und Dampfgemischen*. Die Trennung wird aus der Lsg. der Gase oder Gase u. Dampf vorgenommen, u. zwar wird diese Lsg. in üblicher Weise in einer Absorptionskolonne erhalten, die in freier Verb. mit einer kolonnenartigen Verlängerung steht. Dann wird die Lsg. in dieser letzteren Kolonne einer Rektifikation bei dem Absorptionsdruck unterworfen. Die Lsg. wird beim Durchgang durch den unteren Teil der Verlängerung der Kolonne erwärmt. (**F. P. 654 161** vom 7/9. 1927, ausg. 3/4. 1929. D. Prior. 5/10. 1926.) KAUSCH.

American Blower Corp., V. St. A., *Gasentstaubung*. Man läßt das Staub enthaltende Gas in einen für die Abscheidung der gröberen Staubteile geeigneten Behälter unter Druck eintreten u. wäscht es dann mit W., worauf man staub- u. wasserfreies Gas erhält. (**F. P. 653 406** vom 25/4. 1928, ausg. 21/3. 1929. A. Prior. 22/9. 1927.) KAUSCH.

Ges. für Industriegasverwertung, Berlin-Britz, *Flüssige Luft*. Bei der Herst. komprimierter Gase werden diese auf den Kp. durch mittels Verdampfungskälte gekühlte Gele herabgekühlt. (**E. P. 305 974** vom 23/11. 1927, Auszug veröff. 10/4. 1929. Prior. 24/11. 1926.) KAUSCH.

Hans Harter, Würzburg, *Vorrichtung zur Ausführung katalytischer Reaktionen zwischen Gasen oder Dämpfen oder zwischen Gasen und Dämpfen* mit einem sich drehenden, die Gase u. Dämpfe mischenden u. mit katalyt. Material an der Oberfläche überzogenen Förderorgan. (**Schwz. P. 128 986** vom 13/5. 1927, ausg. 16/11. 1928.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Hydrierungskatalysatoren*. Zu den kurzen Reff. über E. PP. 281218, 282410; C. **1928**. II. 703 ist nachzutragen: Besonders wirksame Katalysatoren werden erhalten, wenn die verwendeten Metalle, wie *Ni, Co, Cu*, zweckmäßig unter Zusatz von Trägersubstanzen,

wie *Kieselgur, Silicagel, Kohle,* aus ihren Lsgg., die durch Zusatz von Basen, wie *NH_3, Pyridin, Harnstoff, Methylamin, Triäthanolamin, Anilin, Piperidin, Hexahydroanilin,* zu den wss. Lsgg. der Salze hergestellt sind, mit Hilfe elektropositiverer Metalle, deren Oxyde aktivierend wirken, abgeschieden werden. Die so erhältlichen Katalysatoren erlauben die Hydrierung organ. Verbb. bei niedrigen, meist unter 100° liegenden Tempp. — Z. B. wird *$NiCl_2$* in W. gel., *NH_4Cl* u. *NH_3* zugesetzt, worauf nach Zugabe von *Kieselgur* bei etwa 90° *Al*-Pulver eingetragen wird. Nach kurzem Nachrühren wird abgesaugt u. ausgewaschen. — An Stelle des NH_3 wird *Pyridin* verwendet, wobei mit *Zn*-Staub gefällt wird. Der Katalysator wird hierauf 1 Stde. mit 2-n. Na_2CO_3-Lsg. auf 90—100° erhitzt u. gut ausgewaschen. — *$CoSO_4$* wird in wss. Lsg. mit *Harnstoff* versetzt u. bei 60—70° *Zn*-Staub eingetragen, worauf auf 90—95° erwärmt wird. — *$CoCl_2$* wird in W. gel., *Kieselgur* zugesetzt u. nach Zugabe von *Anilin Zn*-Staub eingetragen. Das entstandene *Anilin-$ZnCl_2$*-Doppelsalz wird mit h. W. ausgewaschen. Der Katalysator ist unmittelbar zur Hydrierung in wss. oder alkoh. Lsg. gebrauchsfertig. — In gleicher Weise wird *$CuCl_2$* bei Ggw. von *Triäthanolamin* oder *Toluidin* mit *Zn*-Staub reduziert. — Auch durch Abscheiden von *Ni* aus *$NiCl_2$*-Lsg. mit *Zn*-Staub unter Zusatz von *Kieselgur* ohne Ggw. einer Base wird ein brauchbarer Katalysator erhalten. Ferner lassen sich die Metalle aus ihren mit Verwendung bas. Verbb. hergestellten Lsgg. durch Behandlung mit H_2 bei 100° unter 30—35 at in geeigneter Form abscheiden. (**E. P. 286 123** vom 6/5. 1927, ausg. 22/3. 1928. **Zus. zu E. P. 281 218; C. 1928. II. 703. F. P. 631 474** vom 26/3. 1927, ausg. 21/12. 1927. D. Prior. 27/11. 1926. **Schwz. P. 127 516** vom 26/3. 1927, ausg. 1/9. 1928. D. Prior. 27/11. 1926. **Schwz. PP. 128 110, 128 111** [Zus.-Patt.] vom 26/3. 1927, ausg. 1/10. 1928. D. Prior. 27/11. 1926.) Altpeter.

[russ.] **M. Ssitnikow,** Die Ionenprozesse und einige ihrer technischen Anwendungen. Moskau: Wissenschaftl.-techn. Verlag 1929. (104 S.) Rbl. 2.25.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

—, *Entflammbarkeit und Explosionsfähigkeit industrieller Gase und Dämpfe.* Vf. berichtet über die Arbeiten von Coward u. Jones (Bulletin des amerikan. Bureau of Mines Nr. 279 u. C. **1928.** II. 525) u. Richardson u. Sutton (C. **1928.** I. 2015). (Rev. Produits chim. **32.** 109—14. 28/2.) Jung.

Wilcke, *Gesundheitsgefährdung und Feuergefährlichkeit beim Spritzverfahren für Anstrichstoffe.* Aus Verss. wird abgeleitet, daß durch die Einführung des Spritzverf. in den Lackierhallen keine höhere Feuers- u. Zerknallgefahr zu befürchten ist als bei dem bisher üblichen Pinselverf. (Vgl. auch C. **1929.** I. 1248.) (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. **16.** 82—86. März. Limburg a. L., Reichsbahn.) Splittg.

Franz Roll, *Der Flußspat als Schmelzmittel in Graugießereien, betrachtet vom gewerbehygienischen Standpunkte aus.* Bei Graugießereien, die CaF_2 als Schmelzmittel verwenden, enthalten die Gichtgase SiF_4 u. SF_6. Bei übermäßigem Zusatz ist ein schädlicher Einfluß auf tier. u. pflanzliche Lebewesen der Umgebung festzustellen. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. **16.** 78—80. März. Mannheim.) Splittg.

B. Koiransky, *Die Streckerschwäche bei Saturnismus.* Teilweise Bestätigung der Befunde von Vigdortschik (C. **1928.** I. 1214 u. 2526), daß bei Bleiarbeitern Streckerschwäche der rechten Hand beobachtet wird. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. **16.** 65—71. März. Leningrad, Inst. für Gewerbehygiene u. Unfallverhütung.) Splittgerber.

André Kling und **Daniel Florentin,** *Der Kampf gegen den Rauch in den Großstadtzentren.* Abhandlung über die Schäden, die in den Großstädten durch den starken Rauchgeh. der Luft entstehen, sowohl in gesundheitlicher Beziehung als auch an Materialschaden u. die Maßnahmen, die zur Bekämpfung in England, den Vereinigten Staaten u. in Frankreich ergriffen worden sind. (Chim. et Ind. **21.** 473—77. März. Paris.) Jung.

A. Segitz, *Moderne chemische Feuerbekämpfung.* Besprochen werden das Löschen mit CO_2-haltigen Mitteln u. das ausgezeichnete *Schaumlöschverf.,* bei dem der Schaum durch Einw. ganz feiner Wasserstrahlen auf ein pulveriges Gemisch von $NaHCO_3$ u. $Al_2(SO_4)_3$ erzeugt wird. (Ztrbl. Zuckerind. **37.** 53. 55. 12/1. Leipzig.) Grószfeld.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Reizstoff für giftige Gase und Dämpfe.* Besonders geeignet erwies sich *Chlorpikrin*, das im Gegensatz zu bekannten Reizmitteln die Reizwrkg. sofort bei Freimachen oder anderer Verwendung des Giftgases (z. B. *HCN*) entfaltet. (**Oe. P. 112 343** vom 18/7. 1925, ausg. 25/2. 1929.) RADDE.

[russ.] **F. Michailow**, Die chemischen Handfeuerlöscher. Moskau: Volkskommissariat des Innern 1929. (224 S.) Rbl. 2.—.

III. Elektrotechnik.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Sidney Marion Hull**, Waukesha, Wisconsin, *Herstellung von Isoliermassen.* Man löst einen Celluloseester, wie Celluloseacetat, mit einem Kunstharz, vorteilhaft einem Phenolformaldehydkondensationsprod., in Furfurol. Man löst 30 Teile Celluloseacetat, 10 Teile Phenolaldehydkondensationsprod. u. 300 Teile Furfurol. Die Mischung dient zum Überziehen von Metalldrähten u. elektr. Leitern. (**A. P. 1 697 870** vom 21/9. 1923, ausg. 8/1. 1929.) FRANZ.

Ontario Gypsum Co. Ltd., Paris, Canada, übert. von: **Harold S. Ashenhurst**, Chicago, V. St. A., *Isolierstoffe.* Hydraul. Stoffe, besonders Gips, werden mit W., einem Kolloid, einer fl. Säure u. einem Stoff, vorzugsweise $CaCO_3$, gemischt, welcher mit der Säure unter Entw. eines Gases reagiert. (**Can. P. 270 189** vom 21/3. 1925, ausg. 26/4. 1927.) KÜHLING.

Panchapagesa Krishnamurthy, Calcutta, Britisch-Indien, *Synthetische Harze aus aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Man behandelt halogensubstituierte aromat. KW-stoffe, wie Benzylchlorid, oder ihre Homologen in einem geeigneten Lösungsm., wie CS_2, mit kleinen Mengen von wasserfreiem $ZrCl_4$ oder $FeCl_3$. Als Katalysator wird $AlCl_3$ benutzt. Wenn man die so gewonnenen *Harze*, Kautschuk oder Guttapercha einverleibt, erhält man *Isoliermittel.* (**E. P. 298 939** vom 6/2. 1928, Auszug veröff. 12/12. 1928. Ind. Prior. 17/10. 1927.) ENGEROFF.

Osa Participations Industrielles (Société anonyme), Schweiz, *Glühlampenkitt.* Man benutzt Kunstharze u. setzt diesen bis zu 2% Hexamethylentetramin oder Calciumphenolat zu. (**F. P. 649 670** vom 24/2. 1928, ausg. 26/12. 1928. D. Prior. 21/4. 1927.) THIEL.

Westinghouse Lamp Co., übert. von: **Albert Ferdinand Lindstrom**, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Überzugsmitteln.* Das Mittel besteht aus annähernd 100 g SnO_2, 75 g *Kaolin* u. über 700 ccm Na_2SiO_3-Lsg., D. 1,2; man kann noch ein durchsichtiges Füllmittel der M. zusetzen. (**Can. P. 269 836** vom 14/4. 1924, ausg. 12/4. 1927.) SCHÜTZ.

Twin Dry Cell Battery Co., Cleveland, übert. von: **Cyril P. Deibel**, Lakewood, V. St. A., *Papier für Trockenelemente.* Dünnes ungeleimtes Papier wird durch ein Walzenpaar geleitet u. dabei mit einem geeigneten dünnen Brei beladen, dann durch eine Trockenvorr. gezogen, zwischen Druckwalzen geglättet u. aufgewickelt. (**Can. P. 270 389** vom 10/10. 1925, ausg. 3/5. 1927.) KÜHLING.

Canadian National Carbon Co., Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **Don. O. Walden**, Fremont, V. St. A., *Primärelemente.* In alkal. Elektrolyten verwendete Zinkelektroden werden zwecks Vermeidung eines unregelmäßigen Verlaufes der Stromerzeugung mit einer Schutzschicht, vorzugsweise Wasserglas, bedeckt, welche in dem Elektrolyten l. ist. (**Can. P. 270 533** vom 22/10. 1925, ausg. 10/5. 1927.) KÜHLING.

International Western Electric Co. Inc., übert. von: **Western Electric Co. Inc.**, übert. von: **Mervin J. Kelly**, New York, *Entladungsröhren.* Die Nickelteile, welche die Gitter u. Anoden der Röhren bilden sollen, werden entkohlt, um die Entstehung gasförmiger Kohlenstoffverbb. zu verhindern. (**Can. P. 270 392** vom 22/4. 1925, ausg. 3/5. 1927.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

H. J. Bush und **Arthur Grounds**, *Eine Bemerkung über die Funktion des Schmiedel-Apparates bei der Schwefelsäureherstellung.* (Vgl. auch C. **1927**. II. 1501.) Zuerst werden die Verss. in den chem. Fabriken von SCHUY & Co., Nürnberg, u. der Mitterberg Kupfer Akt.-Ges., Außerfelden in Österreich, eingehend besprochen, dann die

engl. Erfolge mit diesem App. In 6 der H_2SO_4-Fabriken Englands u. Wales sind 33 App. aufgestellt worden. 2 reine Schmiedel-Fabriken sind in Metallhütten errichtet worden, wo Zinkblende geröstet wird. In der einen dieser Fabriken, die eingehend beschrieben wird, sind 8 App. aufgestellt. Durchschnittlich 23 t 77%ig. Säure werden dort täglich gewonnen; die durchschnittliche Konz. des Röstgases beträgt 6,5% SO_2. Dann folgt eine Beschreibung der 2. Fabrik. Jedenfalls folgt aus den Betriebsergebnissen dieser Fabriken, daß eine Reihe App. nicht vollkommen die Kammern ersetzen kann, wie die Erfinder früher annahmen. Andererseits haben die Ergebnisse einer kombinierten Fabrik bei Rendsburg gezeigt, daß die optimalen Bedingungen erreicht werden, wenn die Schmiedel-App. mit Rk.-Türmen kombiniert werden, u. der Wert der Schmiedel-App. liegt darin, daß die Gase in einen Zustand gebracht werden, in dem sie sehr stark in einer darauffolgenden Einheit reagieren. Diese Tatsache konnte auch in einer engl. Fabrik festgestellt werden. Die höchste Konz., die in der 1. Kammer beim n. Arbeiten erreicht werden konnte, war rund 118—120° Tw. Wurden jedoch die Gase durch 3 parallel liegende Schmiedel-App. vorher geschickt, so stieg die Konz. — trotzdem die Kammer an SO_2 schwächere Gase erhielt — auf 136° Tw. Aus neuesten Betriebsergebnissen kann jetzt als feststehend betrachtet werden, daß die Schmiedel-App. für die Behandlung auch sehr armer Gase, von in der Konz. schnell schwankenden u. von k. Gasen neben der bestehenden Anlage sehr wertvoll sind. Vorteilhaft ist dabei die Aufstellung der App. so, daß — soweit der Gaslauf in Frage kommt — ein Rk.-Turm auf die App. folgt. In Fabriken, wo der H_2SO_4-Bedarf schwankend ist, bildet der Schmiedel-App. eine wertvolle Einheit, indem er augenblicklich in den Kreislauf ein- u. ausgeschaltet werden kann u. Säure darstellt, ohne daß das k. Gas erwärmt werden muß. (Trans. Institution chem. Engineers **5**. 34—41. 1927.) Wilke.

R. Guillier, *Beschreibung der Arbeitsweise auf dem Werk „A“*. Krit. Besprechung einer Unters. der Arbeitsweise auf einem Werk der chilen. Salpeterindustrie. Der eigentliche Löseprozeß wird mit 12 täglichen Füllungen der 16 Shanks, welche mit den groben Anteilen der gemahlenen Caliche beschickt sind, durchgeführt. Die Gesamtzeit beträgt 36 Stdn. pro Füllung, davon 28 für die Auslaugung. Das Feingut (9%) wird in zwei täglichen Füllungen von Shanks etwas modifizierter Art unter Verwendung von Waschlaugen ausgelaugt u. die Schlämme werden durch Pressen von der Lauge befreit. Die nach der Kühlung auf 32° neben $NaNO_3$ erhaltenen Mutterlaugen sollen nach Zusatz von $^1/_5$ ihres Volumens an Waschlauge einen Salpeter mit einem Geh. von 25% an $KClO_4$ liefern. (Caliche **10**. 149—52. 1928.) Friedrich.

Reizo Fukushima, Tokio, *Aktive Kohle*. Pflanzliche *Faserstoffe* (z. B. 50 Teile *Torf* oder Sägespäne) werden mit konz. Alkalilauge (100 Teile NaOH, D. 1,4) auf 200 bis 300° erwärmt, wobei NaCN entsteht. Dazu werden weiter Sägespäne (400—500 Teile) u. entfettete *Milch* oder zerkleinerte *Sojabohnen*aufschwemmung (400—500 Teile) gegeben u. im Vakuum bis 600° erhitzt, wobei vollständige Verkohlung u. Zers. eintritt. Danach wird mit HCl behandelt, neutral gewaschen u. getrocknet. Man erhält eine harte, bröcklige Kohle mit hoher Anfangswrkg. (**Japan. P. 79 052** vom 25/5. 1927, ausg. 12/12. 1928.) Imada und Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges, Frankfurt a. M., *Kieselsäuregel*. Man geht von Silicaten in Form von Gallerten oder festen Massen oder von leicht durch Hydrolyse zersetzbaren Si-Verbb. (SCl_4, SiF_4, SiS_2 usw.) aus. (**F. P. 651 151** vom 23/3. 1928, ausg. 15/2. 1929. D. Prior. 29/3. 1927.) Kausch.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Erdalkali-, Erd- und Schwermetallmolybdaten, insbesondere von Kaliummolybdat*, dad. gek., daß man abgerösteten Molybdänglanz mit Oxyden oder Oxyde liefernden Verbb. der Metalle, deren Molybdate man herstellen will (z. B. CaO, $CaCO_3$, Fe_2O_3, $FeCO_3$ u. dgl.), auf mittlere bis starke Rotglut erhitzt. (**D. R. P. 473 991** Kl. 40a vom 7/4. 1925; ausg. 23/3. 1929.) Kühling.

Hiroshi Tanaka, Tokio, *Behandlung von Alaunstein mit Ammoniak*. Alaunstein wird bei erhöhter Temp. mit NH_3 behandelt, wobei Rk. nach der folgenden Gleichung eintritt:

$$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O + 6NH_4OH + aq = 3Al_2O_3 + K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + aq.$$

Das erhaltene Al_2O_3 ist leicht säurelöslich. — Z. B. wird Alaunsteinpulver im Autoklaven mit 10—15%ig. NH_3 unter Druck auf 150—200° erhitzt u. filtriert. Aus der Lsg. kann $(NH_4)_2SO_4$ u. K_2SO_4 getrennt oder auch gemeinsam gewonnen werden. Der Al_2O_3-Rückstand läßt sich leicht durch Säurebehandlung (SO_2) reinigen. Ver-

wendet man ein vorher bei 500—700° geröstetes Mineral, so kann die NH_3-Behandlung bereits bei 50—100° durchgeführt werden. (**Japan. P. 79 044** vom 13/1. 1928, ausg. 12/12. 1928.) Imada und Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chromhydroxyd.* Chromgrün u. Alkali- oder Erdalkaliformiate werden gleichzeitig durch Red. von Alkali- oder Erdalkalichromat in Lsg. mittels CO oder solches enthaltenden Gasen gebildet. (**E. P. 305 588** vom 6/2. 1929, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 7/2. 1928.) Kausch.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

—, *Das Löseproblem.* Die Besonderheiten des Lösens in der Salpeterindustrie werden aus den Eigenheiten der sehr konzentrierten Lsgg. abgeleitet, welche die allmähliche Verdrängung dieser durch schwache Lsgg. notwendig machen. Der besser als Auslaugen bezeichnete Prozeß wird in beheizten Kästen, welche nach Art der Shanks den Übertritt der Lsg. von einem zum anderen Kasten gestatten, durchgeführt, in denen das Material auf Siebböden verlagert ist. Eine Vorbedingung für glatten Löseprozeß ist nicht zu feine Mahlung, weil sonst Schlämme auftreten, welche die weitere Arbeit erschweren oder unmöglich machen. In vielen Fällen trennt man auch noch das Feinmaterial durch Sieben ab u. unterzieht dasselbe einer Sonderbehandlung. Die Schlämme, welche beim h. Löseprozeß in Erscheinung treten, bilden eines der unangenehmsten Kapitel in der Salpeterindustrie. Über ihre Art, ihren Zustand, Unterdrückung u. techn. Verwertbarkeit ist sehr wenig bekannt. Zweifellos spielt eine große Rolle tonartiges Material von kolloidalem Charakter, das durch Leim etc. gefällt wird, während als weitere Bestandteile auch während des Löseprozesses ausgeschiedene, schwerlösliche feinkrystalline Salze wie Gips etc. vorkommen. Prakt. werden beim Löseprozeß 80—85% ausgelaugt (früher oft 60%). (Caliche **10**. 433—37. Jan.) Friedr.

Masao Harada, Tokio, *Düngemittel* Nach dem Verf des Japan. P. 61 017 gewonnenes kolloides *Mg-Silicat* wird mit geeigneten Mengen *Ca-* u. *K-Silicat* vermischt, getrocknet u. gemahlen. Z. B. setzt man zu einer $CaCl_2$-Lsg. Wasserglaslsg. hinzu, wobei das gallertartige Ca-Silicat sich bildet, rührt dazu krystallisiertes $MgSO_4$, filtriert den Nd. ab u. vermischt ihn mit K-Silicat. Das nach dem Trocknen erhaltene Prod. läßt sich durch Anrühren mit W. fast vollständig wieder in den gallertartigen Zustand überführen. Es hat eine große Düngwrkg. (**Japan. P. 79 138** vom 23/12. 1927, ausg. 15/12. 1928.) Imada und Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Wesche**, Dessau, und **Werner Ext**, Kronshagen-Kiel), *Mittel zum Beizen von Saatgut auf nassem oder trockenem Wege* gemäß D. R. P. 397 836, dad. gek., daß Mischungen von alkalilöslichen organ. Verbb., welche Hg komplex gebunden enthalten, mit Salzen der *Rhodanwasserstoffsäure* oder *Fluorwasserstoffsäure* zur Anwendung gelangen. — Z. B. mischt man 64 Teile 18 Teile Hg enthaltendes *mercuriertes Kresolnatrium* mit 9,5 Teilen KCNS bzw. NaF. Die Mischungen lassen sich sowohl als Naßbeize, event. unter Zusatz eines Netzmittels, als auch als Trockenbeize (Zusatz eines Haftmittels, wie Talkum o. dgl.) verwenden. (**D. R. P. 467 213** Kl. 45l vom 20/5. 1927, ausg. 20/10. 1928. **Zus. zu D. R. P. 397 836**; **C. 1925. I. 2724.**) Radde.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur Schädlingsbekämpfung*, insbesondere zur Behandlung landwirtschaftlicher Prodd. aller Art mit Giftgasen, Dämpfen o. dgl., dad. gek., daß die Giftgase auf das unter Vakuum stehende, während der Einwirkungszeit der Giftgase in ständiger Bewegung gehaltene Gut zur Einw. gebracht werden. — In 3 weiteren Ansprüchen wird die drehbare, im Innern mit Mitnehmerorganen versehene Vakuumkammer, die abwechselnd mit dem Giftgasbehälter u. der Evakuierungsvorr. verbunden werden kann, beschrieben. Durch die ständige Bewegung des unter Vakuum stehenden Gutes dringen einerseits die Giftgase leichter in die Poren des Gutes ein, andererseits wird die Behandlungsdauer herabgesetzt u. eine sichere Wrkg. gewährleistet. (**D. R. P. 472 885** Kl. 45l vom 1/2. 1925, ausg. 7/3. 1929.) Radde.

Hans Schenk, Kilchberg b. Zürich, Schweiz, *Herstellung einer p-Dichlorbenzol enthaltenden Emulsion.* Eine 45%ig. benzol. Lsg. von p-Dichlorbenzol (35 Teile) wird mit einem Emulgierungsmittel (5,5 Teile) u. W. (59,5 Teile) emulgiert. Verdünnt man 1 Teil dieser Emulsion mit ca. 99 Teilen W., so wirkt das Mittel auf die Mehrzahl der Wurzel-, Knollen-, Blatt- usw. *Schädlinge* u. hält im Gegensatz zu trockenem p-Dichlor-

benzol fast alle tier. Schädlinge, auch Mäuse, längere Zeit fern. Als *Emulgierungsmittel* dient z. B. ein organ. Öl, das sulfuriert, gewaschen u. neutralisiert worden ist. (**Schwz. P. 130 100** vom 21/6. 1928, ausg. 16/1. 1929.) Radde.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Schädlingsbekämpfungsmittel* mit fungicider u. insekticider Wrkg., bestehend aus *Methylenäthern des Brenzcatechins*, welche durch den Allyl-, Propenyl- oder Propylrest substituiert sind, gegebenenfalls unter Zusatz der in der Beschreibung genannten Stoffe. — Besonders das *Safrol*, *Isosafrol* u. *Dihydrosafrol* finden Verwendung. Man emulgiert sie zunächst in Seifenlsg., event. unter Zusatz anderer ähnlich wirkender Stoffe, u. verspritzt sie. Man kann auch pulverförmige Substanzen mit dem Öl tränken u. die Pflanzen mit den erhaltenen Pulvern bzw. Pasten behandeln. Die Stoffe lassen sich auch gut als *Saatgutbeize* verwenden. (**D. R. P. 465 136** Kl. 45l vom 17/11. 1925, ausg. 6/9. 1928.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Mittel gegen tierische Schädlinge* in Abänderung des D. R. P. 443 391, gek. durch die Verwendung von N-Aldehydopiperidinen. Verwendung finden z. B. der *N-Piperidoacetaldehyd* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31** [1898]. 2542), u. besonders der *Piperidoacetaldehyd* aus dem an sich schon giftigeren *2-Methyl-5-äthylpiperidin*, das unter anderem auch durch Oxydation des Einwirkungsprod. von *Äthylenchlorhydrin* auf *2-Methyl-5-äthylpiperidin* erhalten werden kann. Die Anwendung erfolgt entsprechend dem Hauptpatent, indem man die Aldehydbasen oder deren Salze (gerbsaure, harzsaure Salze usw.) in W. bzw. Seifenlsg. löst u. die Gewächse damit bespritzt. (**D.R.P. 470 513** Kl. 45l vom 11/1. 1922, ausg. 19/1. 1929. **Zus. zu D. R. P. 443 391; C. 1927. II. 487.**) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Steindorff**, **Robert Voss**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Paul Igler**, Hochheim a. M., und **Otto Weickert**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Mittel gegen tierische Schädlinge* nach dem Patent 443 391, gek. durch die Verwendung von *N-Nitrosopiperidinen*, welche z. B. durch Einw. von Nitrit auf Piperidinsalze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15** [1882]. 421) erhalten werden können. (**D. R. P. 470 514** Kl. 45l vom 1/2. 1922, ausg. 19/1. 1929. **Zus. zu D. R. P. 443 391; C. 1927. II. 487.**) Radde.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Pulverförmiges Schädlingsbekämpfungsmittel enthaltendes, nicht hygroskopisches Gemisch von vorzüglicher Verstäubungsfähigkeit und Haftfestigkeit.* Als Haftmittel dient ein wasserunl. Harzpräparat (*Kolophonium, Fichtenharz, Scharrharz, Stocklack* usw.). Man kann auch das Schädlingsbekämpfungsmittel einer Harzlsg. vermischen u. es dann in der erhaltenen M. wasserunl. machen. Z. B. eine Scharrharzseifenlsg. mit $CuSO_4$ gefällt u. der Nd. unter das Schädlingsbekämpfungsmittel gemischt. In gleicher Weise durch Verseifen von Stocklack hergestellte Lsg. wird in eine Aufschlämmung von feinverteiltem *Ca-Arseniat* u. $CaCO_3$, dem man vorher Kalkmilch zugesetzt hatte, gebracht. Man kann auch alkoh. oder benzol. Lsgg. der Harze mit den Mitteln vermischen. (**Schwz. P. 126 358** vom 26/2. 1927, ausg. 1/6. 1928. D. Prior. 16/4. 1926. **F. P. 630 733** vom 11/3. 1927, ausg. 8/12. 1927. D. Prior. 16/4. 1926.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Wissing**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Insektenvertilgungsmittel*, bestehend aus *Kresolphosphaten* oder deren Homologen, gegebenenfalls in Mischung mit anderen, gleichartig wirkenden Stoffen. Z. B. kann reines *Trikresylphosphat* bei Schweinen unmittelbar auf den von *Läusen* befallenen Hautstellen verrieben werden. Zur Bekämpfung der *Kopflaus* beim Menschen dient eine dünnflüssigere Lsg. von 80 Teilen Trikresylphosphat u. 20 Teilen Aceton. Zur Erzielung nachhaltigerer Wrkg. benutzt man eine aus gleichen Teilen Trikresylphosphat u. Vaseline bestehende Salbe. Ebenso geeignet sind die Homologen, wie *Phenylphosphat* oder die *Xylenylphosphate*. Die Verbb. besitzen gute Benetzungs- u. Durchdringungsfähigkeit u. sind reiz- u. geruchlos. (**D. R. P. 462 688** Kl. 45l vom 22/1. 1925, ausg. 16/7. 1928.) Radde.

Adam Rempel, Magdeburg, *Mittel zur Vertilgung schädlicher Nagetiere, insbesondere Ratten*, gek. durch eine Mischung von mit Kresolseifenlsg. versetztem Ricinusöl mit in Weinessig gel. $NaHCO_3$ u. Farnkrautextrakt. — Die Wrkg. des Mittels besteht darin, daß unmittelbar nach dem ersten Bissen sich Würgeerscheinungen einstellen, die das Tier ins Freie treiben, so daß die verendeten Tiere leicht gefunden u. beseitigt werden können. Das Mittel wird irgendeinem Köder zugesetzt, zweckmäßig in Pastenform aus Mehl u. Fettstoffen verwendet u. wirkt in hohem Maße anziehend auf die Nagetiere, während es für andere Tiere unschädlich ist, da sie es meiden. (**D. R. P. 470 777** Kl. 45l vom 16/3. 1927, ausg. 28/1. 1929.) Radde.

Jean Schneebeli, Höngg b. Zürich, *Herstellung eines Mittels zur Vertilgung des Unkrauts.* Durch Elektrolyse wird eine hochprozentige wss. Lsg. von $NaClO_3$ hergestellt, die unter Fortlassung der bisher üblichen Krystallisation u. des Mahlens neutralisiert u. unmittelbar verwendet wird. (**Schwz. P. 129 209** vom 1/6. 1928, ausg. 1/12. 1928.) RADDE.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Max Blau, *Erfahrungen mit dem Lurgi-Sinterapparat.* Die Fe-Mn-Erze der Grube Dr. GEIER haben bei 100° getrocknet etwa 25—27% Fe, 16—17% Mn, 13—15% SiO_2, 8% Al_2O_3 u. 8—10% Hydratwasser; sie kommen mit rund 24% Feuchtigkeit aus der Grube u. sind zu reichlich 85% erdig u. mulmig. Durch Sinterung werden die Nässe u. das Hydratwasser vollständig ausgetrieben, u. man erhält ein stückiges, sehr poriges Erzeugnis, das in seinem Fe-Geh. um 8—10% angereichert ist, während die übrigen Bestandteile nur unwesentliche Veränderungen erfahren. Die Durchführung der Sinterung wird dann eingehend beschrieben. Noch heute ist der Einfluß nicht ganz geklärt, den Schichthöhe, Luftmenge, Metallgeh. des Roherzes u. Art der Beschickung auf den Sintergang haben. Weiter werden behandelt: die schwierige Vorbereitung der Erze für den Sintervorgang, der Lurgi-Hand-Sinterapp. u. seine Arbeitsweise, der Ersatz des ursprünglich eingebauten Braunkohlen-Halbgasgenerators durch einen Deutzer Anthrazit-Gaserzeuger mit Gasometer, Betriebsergebnisse u. Selbstkosten. (Stahl u. Eisen **49**. 388—92. 21/3. Waldalgesheim.) WILKE.

V. Charrin, *Mitteilungen über die mechanische Aufbereitung von Erzen.* Beschreibung u. Abbildungen von Zerkleinerungs- u. Aufbereitungsanlagen. (Science et Ind. **13**. 79—86. Febr.) SALMANG.

F. Rapatz, *Das Einsetzen in Cyansalzbädern.* Die Verss. beziehen sich auf den sog. Durferrit-Cyanhärtefluß. Mit diesem Salz wurden an einem weichen Flußstahl mit 0,12% C Einsatzverss. bei 850 u. 950° u. verschiedener Einsatzdauer gemacht u. die in den einzelnen Schichten des Stahlstückes aufgenommenen C- u. N_2-Mengen bestimmt. Dünne Einsatzschichten werden danach in verhältnismäßig kurzer Zeit erreicht, über 0,6 mm starke Schichten jedoch selbst bei verhältnismäßig langer Einwirkungsdauer nicht. Die günstigste Einsatztemp. liegt bei etwa 850°. Die erzeugten Schichten sind leicht härtbar u. entsprechen den Anforderungen an einsatzgehärtete Stücke. Bei kleineren Teilen der Massenfertigung scheint das Verf. wirtschaftlich zu sein. Nützlich ist es auch bei der Härtung von Werkzeugen aus Stählen mit höherem C-Geh., wenn eine sehr dünne Oberflächenschicht erforderlich ist oder eine eingetretene geringe Entkohlung wieder aufgehoben werden soll. (Stahl u. Eisen **49**. 427—29. 28/3. Düsseldorf.) WILKE.

F. Rapatz, *Wärmebehandlung und Prüfung von Schnellarbeitsstahlwerkzeugen.* Anschließend an eine frühere entsprechende Arbeit (C. **1926**. II. 2221) über Drehmesser wurde ermittelt, daß auch für Spiralbohrer, Fräser, Reibahlen usw. aus Schnellarbeitsstahl die beste Härtung erzielt wird durch Härten von 1280—1320° u. Anlassen bei 500—600°. Der bei der hohen Härtetemp. bestehenden Gefahr eines Anschmorens der Kanten u. einer Oberflächenentkohlung kann durch Härten aus Salzbädern begegnet werden; $BaCl_2$-Bad verhindert die Entkohlung nicht, wohl aber Borax, der allerdings Zustellung u. Elektroden stark angreift. Die durch Anlassen auf 550—600° vollzogene Umwandlung des Restaustenits in Martensit verläuft träge u. bedingt daher je nach Zus. u. Größe des Werkzeugs eine Anlaßdauer von $^1/_4$—2 Stdn. Die Prüfverff. für gehärtete Werkzeuge werden besprochen. — In der Diskussion wird die Verwendung des Hochfrequenzofens zum Erhitzen für die Härtung angeregt. (Stahl u. Eisen **49**. 250—55. 21/2. Düsseldorf, Werkstoffausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.) SCHULZ.

E. Piwowarsky, *Die chemische Zusammensetzung ein unzulänglicher Maßstab der Qualität.* Die Gründe für das verschiedene Verh. von Roheisensorten gleicher chem. Zus. werden an Hand des bisherigen Schrifttums unter Berücksichtigung der neuesten Forschungen dargelegt. Dem Einfluß der Graphitausbildung kommt ein wesentlicher Anteil an dem Verh. des Roh-Fe beim Umschmelzen zu. Für die Entstehung des grob- bzw. feinbrüchigen Roh-Fe im Hochofen kommen außer Temp., Schlackenmenge, Gase noch andere Faktoren in Frage, wie vorübergehende stärkere Abkühlung des Gestells, die Reihenfolge der Silizierung gegenüber der Aufkohlung in Rast u. Gestell, erhöhter Schrottzusatz im Hochofen usw. Die Eisensorten von SCHALKE, BUDERUS,

Meiderich usw. gelten als weichmachend, das Amberger Eisen ist manchmal als härtend bezeichnet, in anderen Fällen gibt es allein zufriedenstellende Ergebnisse. (Gießerei **16**. 318—21. 5/4. Aachen.) Wilke.

C. H. Herty jr. und **J. M. Gaines jr.**, *Untersuchung der nichtreduzierten Oxyde in Roheisen.* Aus den Verss. ergibt sich, daß allgemein eine bestimmte Menge Oxyde meistens SiO_2, FeO, MnO u. Al_2O_3 im Roh-Fe des Hochofens vorhanden ist. Der Gesamtbetrag schwankte bei den Unterss. von einer Spur bis 0,13 Gew.-% des Fe. Der höchste Geh. an Silicaten war in Zeiten festzustellen, in denen der Ofen ungleichmäßig arbeitete. Eine verhältnismäßig schnelle Änderung der Herdtemp., ganz gleich ob kälter oder wärmer, oder eine Erhöhung des herabkommenden Einsatzes verursachen ein plötzliches Anwachsen des Silicatgeh. im Fe. Das Fe, das zu den 5 Schmelzungen im Siemens-Martinofen verwandt wurde, hat einen Si-Geh. von 1,11—0,20%. Wie erwartet, schmolzen die wenig Si-haltigen Chargen weich u. boten einige Schwierigkeiten beim Behandeln, jedoch war kein großer Unterschied in der Qualität des Endstahles festzustellen. Die Barren aus den Chargen wurden mit keinem Unterschied in der Qualität der einzelnen Chargen in Bleche gewalzt u. verzinkt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß niedrig C-haltige gasende Stähle zur Unters. benutzt wurden, um Schwierigkeiten zu vermeiden, die sich durch die Si-Einführung in hoch-C-Chargen ergeben. Alles in allem ergibt sich, daß bei ungleichmäßigem Arbeiten des Hochofens, auch im fertigzumachenden Stahl Schwierigkeiten auftreten. Es scheint sehr wahrscheinlich zu sein, daß ein Hochofen mit geringen unterschiedlichen physikal. u. mechan. Eigg. bei einer gegebenen Si-Änderung einen größeren oder kleineren Silicatgeh. im Prod. hervorruft. Es ist unmöglich, eine bestimmte Grenze des Silicat-Geh. im Fe festzusetzen, da dies von den besonderen Bedingungen des Stahlwerkes abhängt. Die zu gestattende Si-Änderung im Roh-Fe, oberhalb der das Fe verunreinigt wird, ist am besten am fraglichen Ofen selbst zu bestimmen. Wird aber solch ein Prod. einmal gewonnen, so ist es ratsam, folgendes zu tun: Solange wie möglich im Mischer belassen, damit die Silicatteilchen zur Schlacke emporsteigen oder die Charge nur in kleinen Mengen im Siemens-Martinofen verwenden. Oft kommt es vor, daß ein Roheisen mit wenig Si u. viel Silicaten in den Siemens-Martinofen gelangt, ehe die genaue Analyse bekannt ist. In diesem Falle muß man die Schlacke möglichst fl. halten, da dann diese Schlacke die Silicate schneller absorbiert als eine dickere. (Blast Furnace Steel Plant **17**. 418 bis 424. 435. März. Pittsburgh, Experiment Station.) Wilke.

D. Hanson, *Die Beschaffenheit der Silicium-Kohlenstoff-Eisen-Legierungen und eine neue Theorie des Gußeisens.* Vf. untersuchte die Konst. von Fe-Legierungen mit 0—2% Si u. 0—4% C durch Aufnahme von Abkühlungskurven, mkr. Schliffe u. Wärmebehandlung der Legierungen. Die durch Si hervorgerufenen Änderungen des Systems Fe-C sind in Tabellen u. Diagrammen dargestellt. Auf Grund dieser Unterss. entwickelt Vf. weiterhin eine neue Theorie über die Gesetze, die die Ausscheidung des C in Form von Graphit oder als Fe_3C bedingen. Dabei teilt er im System Fe-C das Gebiet zwischen den Tempp. 700 u. 1200° u. den Konzz. 1 u. 5% C in verschiedene Felder, in denen die Krystallart in verschiedener Weise mit Graphit, u. mit Zementit im Gleichgewicht ist. Der Unterschied von stabilem u. metastabilem System wird hierdurch unnötig. Schliffbilder, Diagramme u. Zahlentafeln erläutern das Ganze. (Gießerei **15**. 148—58. 1928. Sep. Düsseldorf.) Lüder.

H. T. Wensel und **W. F. Roeser**, *Temperaturmessung von geschmolzenem Gußeisen.* Nach einer Besprechung des Schrifttums werden die Verss. geschildert, die zur Best. der Korrektionen angestellt werden, die beim Ablesen opt. Pyrometer beim Gießen von Gußeisen notwendig sind unter besonderer Berücksichtigung der Gleichmäßigkeit dieser Korrektionen bei einer bestimmten Temp. Ni- u. Ni-Cr-Fe werden in diese Verss. mit einbeschlossen, da gerade bei diesen besondere Schwierigkeiten bei Benutzung des opt. Pyrometers festgestellt worden war. Die Temperaturbereiche der Verss. in den Betrieben waren nicht groß, da sie nur die des Fe, das aus dem Kupolofen kommt, sind. Es ergab sich dabei, daß das Strahlungsvermögen des Stromes aus gewöhnlichem Gußeisen unter 1375° viel höher war als oberhalb dieser Temp. 7 verschiedene Arten Gußeisen wurden dann zur Unters. in der Versuchsgießerei des Instituts herangezogen. Die unkorrigierten Ablesungen beim opt. Pyrometer sind rund 40° tiefer als die wahre Temp. unterhalb 1375°, wenn die leuchtende, wahrscheinlich oxydierte Oberfläche beobachtet wird. Dies entspricht einer 0,7-Emission in diesem Bereich. Oberhalb dieses Gebietes ist die Emission rund 0,4, entsprechend einer Korrektion von 110° bei 1400° u. 140° bei 1600° wahrer Temp. Die Änderung des Strahlungsvermögens wird auf die

Eisenoxydbldg. unterhalb 1375° zurückgeführt. Oberhalb dieser Temp. entspricht der Unterschied zwischen wahrer u. scheinbarer Temp. den im Laboratorium gefundenen Strahlungsvermögen für reines Fe. (Foundry **57**. 184—87. 245—48. 1/3. u. 15/3. Washington, Bureau of Standards.) WILKE.

Rudolf Stotz, *Die Festigkeitseigenschaften von Temperguß.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der Festigkeitswerte von Temperguß-Chargen aus einem längeren Betriebsabschnitt u. befürwortet eine Herabsetzung der Mindestwerte von Festigkeit u. Dehnung für die Normung von hochwertigem weißen Temperguß u. zwar auf 38 kg/qmm bzw. 4%. (Gießerei-Ztg. **15**. 145—48. 1928. Düsseldorf. Sep.) LÜDER.

J. G. Pearce, *Die Anwendung und Auslegung des Biegeversuchs beim Gußeisen.* Der C. **1929**. I. 292 wiedergegebene Vortrag mit umfangreichem Meinungsaustausch. (Journ. Iron Steel Inst. **118**. 73—108. 1928. British-Cast Iron Research Association.) WILKE.

H. C. Dews, *Gießen von Kanonenmetall.* Zuerst werden alle Erscheinungen beim Erkalten des Gusses ausführlich behandelt. Die besten Ergebnisse werden in einem engen Temperaturbereich erhalten, u. Gußstücke, die bei höherer oder niedrigerer Temp. als der günstigsten hergestellt werden, haben sehr schlechte Eigg. Die Beobachtung der Temp. ist deshalb besonders wichtig, u. nur Thermoelemente können eine richtige Best. gewährleisten, da bei den hohen Tempp. die Zn-Dämpfe eine andere Bestimmungsart unmöglich machen. Eine sehr gute Unters. des Gusses besteht in der Feststellung des Bruchaussehens. Rote Flecken zeigen eine falsche Gießtemp. an, u. ohne Änderung beim Mischen u. Schmelzen kann der richtige Bruch durch bessere Gießtemp. erreicht werden. Zu große Krystalle zeigen eine zu hohe Gießtemp. an usw. (Metal Ind. [London] **34**. 219—20. 243—44. 252. 8/3.) WILKE.

C. A. Edwards und **Taketo Yokoyama**, *Der Einfluß der verschiedenen Zugbeanspruchungen und Anlaßtemperaturen auf das Wachstum von Ferritkrystallen in Flußeisen.* Der ungekürzte Vortrag (vgl. C. **1929**. I. 288). (Journ. Iron Steel Inst. **118**. 141—65. 1928. Swansea, Univ. College, u. Tokio.) WILKE.

L. B. Pfeil, *Die Änderung in der Zugfestigkeit, die durch das Altern von kaltgewalztem Eisen und Stahl hervorgerufen wird.* (Journ. Iron Steel Inst. **118**. 167—94. 1928. Swansea, Univ. College. — C. **1929**. I. 289.) WILKE.

Joaquin Orland, *Der Einfluß der Perlitbildung unterhalb des Ar_1-Punktes auf die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstoffstähle.* (Journ. Iron Steel Inst. **118**. 131—40. 1928. Madrid. — C. **1929**. I. 290.) WILKE.

S. H. Rees, *Einige Eigenschaften von kaltgezogenen und von wärmebehandelten Stahldrähten.* (Journ. Iron Steel Inst. **118**. 195—210. 1928. Woolwich, Research Department. — C. **1929**. I. 290.) WILKE.

J. P. Gill, *Hochkohlenstoff-hochchromhaltige Stähle.* Nach einer geschichtlichen Einleitung über die Entw. dieser Stahlsorte werden die Eigg. der folgenden 6 Stähle, die in den letzten Jahren sehr viel gebraucht worden sind, verglichen: *A*: 2,38% C, 0,42% Si, 0,71% Mn, 0,010% S, 0,030% P, 12,48% Cr u. 0,24% Ni. *B*: 2,12% C, 0,24% Si, 0,31% Mn, 0,020% S, 0,021% P, 13,20% Cr, 0,81% V u. 0,12% Ni. *C*: 1,38% C, 0,35% Si, 0,26% Mn, 0,006% Si, 0,015% P, 12,20% Cr, 3,45% Co u. 0,54% Mo. *D*: 2,17% C, 0,19% Si, 0,46% Mn, 0,009% S, 0,015% P, 13,43% Cr u. 0,51% Ni. *E*: 1,60% C, 0,09% Si, 0,30% Mn, 0,011% S, 0,026% P, 16,95% Cr u. 0,31% Ni. *H*: 2,19% C, 0,24% Si, 0,39% Mn, 0,012% S, 0,018% P, 12,01% Cr, 0,72% V u. 0,66% Co. Die untersuchten Stähle bestehen im wesentlichen aus einer Grundmasse, die reich an gel. Cr, C u. Chromcarbiden ist, mit einem eutekt. Segregat u. einem ausgeschiedenen Chromcarbid. Die Carbide scheiden sich beim langsamen Abkühlen oder beim Wiedererwärmen des Gusses aus. Durch langsames Auflösen in verd. HCl wurden Rückstandsanalysen vorbereitet u. ausgeführt. Es wurden Erwärmungs- u. Abkühlungskurven von den 6 Stählen aufgenommen. Die therm. Änderungen sind denen eines 18%ig. W-Schnelldrehstahles ähnlich u. eine Auslegung, was bei jeder Transformation stattfindet, ist schwierig. Die erste Transformation beim Erwärmen ist der A_1-Punkt u. die 2. die Lsg. der Carbide. Von da ab beginnt etwas von dem eutekt. Segregat sich zu lösen u. die Lsg. schreitet mit steigender Temp. bis zum Schmelzen fort; die Lsg. wird wahrscheinlich nicht durch einen bestimmten Punkt angezeigt. Auch die Härte- u. Temperkurven der 6 Stähle wurden aufgenommen. In den meisten Fällen widerstanden die Probestücke, die von der Temp. gehärtet wurden, die die maximale Härte beim Abschrecken liefert, auch der Temperwrkg. besser ohne eine 2. Härte zu zeigen. Alle Stähle bildeten bei höheren Tempp. viel Span, aber der

Stahl *C* verhielt sich in dieser Beziehung am besten von allen Stählen. Bei tieferen Tempp. bildeten die Stähle nur wenig Span u. Stahl *C* gar keinen. Die Stähle *C* u. *E* mit dem niedrigsten C-Geh. von den 6 Stählen erforderten die längste Zeit, um die maximale Härte bei der bestimmten Temp. zu erreichen; *E* erforderte beträchtlich mehr Zeit als *C*. Die Stähle *B* u. *H* mit einem hohen V-Geh. härteten am gleichmäßigsten. Die Stähle *C* u. *E* sind die einzigen Stähle dieser Gruppe, die in mittleren u. großen Querschnitten bei Lufthärtung zufriedenstellend härten. Ähnlich haben die Stähle *C* u. *E* scheinbar nicht annähernd so gute Abnutzungseigg. wie die 4 anderen Stähle entsprechend ihrem geringeren Carbid- u. Eutektikumgeh. Alle Stähle widerstehen, wenn sie gehärtet u. poliert werden, einigermaßen der Verfärbung an der Luft. Die Stähle *H* u. *B* können am weichsten angelassen werden; *H* wird dabei etwas weicher als *B*. Die Stähle *H* u. *B* können mit den üblichen Härtemethoden am stärksten gehärtet werden, während die bei den Stählen *C* u. *E* erreichten maximalen Härten die niedrigsten der Gruppe sind. Stahl *A* hatte die größte Neigung zur 2. Härtung nach der Austenitbldg.; diese 2. Härte beträgt rund 65,5 Rockwell C. Alle Stähle haben ausgezeichnete „Nichtdeformierungs"-Eigg. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **15**. 387—428. März. Latrobe [Pa.], Vanadium-Alloys Steel Co.) WILKE.

O. W. Boston und **M. N. Landis**, *Schneideigenschaften eines Legierungsstahles, die durch die Wärmebehandlung beeinflußt werden.* Die Ergebnisse einer Versuchsreihe werden mitgeteilt, die unternommen wurde, um den Wert von 4 Bestimmungsmethoden der Maschinenarbeit eines S. A. E. 6140-Stahls mit verschiedener Wärmebehandlung zu ermitteln. Die Zus. der verschiedenen Stahlstücke lag zwischen 0,41—0,48% C, 0,60—0,76% Mn, 0,014—0,016% P, 0,014—0,023% S, 0,93—1,06% Cr u. 0,15 bis 0,17% V. Die Schneideigg. sind auf 4 Arten ausgedrückt: der Schneidbetrag, Bohrer-Eindringung, Bohrer-Dehnungskraft u. Bohrerdruck. Auf die Verss. kann nicht weiter eingegangen werden. Als Ergebnis der Arbeit ist festzustellen, daß das bloße Anlassen nicht die besten maschinellen Bearbeitungseigg. gibt. Vielmehr liegt die beste Eig. zur maschinellen Bearbeitung dann vor, wenn der Perlit vollkommen in seine Bestandteile zerfallen ist, d. h. wenn die Stahlstruktur kugelig geworden ist. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **15**. 451—74. März. Ann Arbor [Mich.], Univ. Michigan.) WILKE.

Carl E. Swartz und **Francis C. Krauskopf**, *Bildung und Zersetzung von Zinkferrit.* Metallurgen unterscheiden sich sehr in ihren Meinungen über die Wrkg. kleiner Mengen Eisenpyrits oder anderer Fe-Verbb. auf ZnS-Erze während des Röstens. Das Schrifttum weist viele gegenteilige Meinungen auf. Das durch 1 mm-Sieb geschickte Erz trocknet in Röstöfen u. verliert sein W. bis 200 oder 300°. Bei 150° beginnt Eisenpyrit seinen S zu verlieren. Mit steigender Temp. u. Übergang des Erzes zu den heißeren Teilen des Ofens verbrennt der S zu SO_2 u. hinterläßt ZnO u. Fe_2O_3, die zusammen Zinkferrit bilden, eine Verb. von gelber Farbe u. den allgemeinen Eigg. eines Spinells. Wie Magnetit, ein anderes Spinell, ist Zinkferrit in Alkalien u. verd. Säuren unl. In vorliegender Arbeit sind verschiedene Verbb. durch Erhitzen der oxyd. Bestandteile bei inniger Berührung u. einer Temp. von 650—950° hergestellt worden. *Zinkferrit*, künstlicher *Franklinit*, $Zn(FeO_2)_2$, wurde durch Erhitzen eines gut durchgemischten Pulvers von ZnO u. Fe_2O_3 bei oder oberhalb 650° gewonnen. Die Rk. ist schnell u. ist nach 1 oder 2 Stdn. vollständig. Andauerndes Erhitzen oder höhere Tempp. beeinflussen die Bldg. dieser Verb. nicht. Nach diesem Verf. gewonnenes Zinkferrit ist gelblichbraun u. unmagnet. und in konz. HCl l. *Magnesiumferrit*, $Mg(FeO_2)_2$, kann in analoger Weise hergestellt werden, seine Eigg. sind prakt. mit denen des Zinkferrits ident. *Calciumferrit* wurde ebenso hergestellt, nur daß an Stelle des CaO das Hydroxyd verwendet wurde. Es wird in kochender Säure zersetzt, hat eine rötlichbraune Farbe u. ist unmagnet. Zinkferrit kann durch Mischen mit CaO oder MgO u. Erhitzen auf 850° zersetzt werden. Die Rk. ist jedoch bei dieser Temp. nicht vollständig. Die Tatsache, daß Zinkferrit zersetzt werden kann, zeigt eine Möglichkeit an, um die Wiedergewinnung des Zn durch eine solche Methode zu erhöhen. Außerdem wurden Röntgenstrahlenunterss. mit den Verbb. angestellt. Bei Verwendung von MgO als Zersetzungssubstanz für das Zinkferrit tritt ein einfacher Austausch zwischen Mg u. Zn ein. Bei Anwendung von CaO tritt scheints folgende Zers. ein: $Zn(FeO_2)_2 + CaO \rightleftharpoons ZnO + CaO + Fe_2O_3$. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers **76**. 465—93. 1928. Madison [Wis.], Univ. Wiscousin.) WILKE.

W. W. Loo und **E. F. Kern**, *Reduktion gerösteter Kassiterit-Konzentrate.* Die zur Unters. verwandten Konzentrate hatten folgende Zus.: 68,72% Sn, 2,90% Fe,

0,04% S, 0,35% CaO u. 1,90% SiO_2. Die Arbeiten zerfallen in 2 Teile: eine „direkte" Red. ohne u. mit Anwendung eines Flußmittels zur Bildung von Schlacken. Das geröstete Konzentrat wird schnell mittels fester C-haltiger Brennstoffe u. ohne Flußmittelzusatz zwischen 850 u. 900° reduziert, die höhere Temp. veranlaßt schnellere Red. Bei rund 800° ist die Red. langsam, bei rund 760° ist gar keine festzustellen. Über 1000° ist die Temp. zu hoch, sie verursacht die Red. von viel Fe u. eine Sinterung der Charge, die eine vollständige Sn-Red. verhindert u. seine Zusammenballung als eine Metallm. hintanhält, sofern nicht ein Verzögerer (gewöhnlich Kalk) zugesetzt wird, um das Sintern der Gangart zu verhindern. Durchrühren der Charge während der „direkten Red." zwischen 850 u. 900° verursacht schnelle u. vollständige Sammlung der zerstreuten Sn-Teilchen u. erleichtert eine saubere Trennung des reduzierten Metalles von der trocknen Gangart bei geringer Fe-Red. Konzentrate mit rund 20% Fe_2O_3 u. wenig Sn (rund 55% Sn) können nicht nach dem „direkten Red."-Verf. behandelt werden, da dann eine Neigung zur Bldg. einer Fe-Sn-Legierung besteht, aus der das Sn sich durch Verflüssigung nicht abtrennt. Bei Benutzung eines Flußmittels ergab sich folgendes: Die Menge des Anthracits oder der bituminösen Kohle, die zur wirksamen Red. des Konzentrats notwendig ist, ist geringer als die theoret. zur Bildung von CO notwendige. Zwischen 65—75% der theoret. zur Bldg. von CO notwendigen Menge C geben die beste Sn-Ausbeute. Wird mehr verwendet, so entsteht eine Fe-Sn-Legierung u. umgekehrt geht bei einem geringen Betrag SnO_2 in die Schlacke, so daß in beiden Fällen eine Verminderung der Ausbeute eintritt. Die besten Schlacken für die vorliegende Schmelzoperation hatten folgende Zus.: 41 (41,32 oder 31)% SiO_2, 35 (40, 46, 52)% FeO u. 24 (19, 22, 17)% CaO. Die beiden ersten Schlacken mit mittlerem Fe-Geh. verhindern zu starke Fe-Red. u. ein Übertreten von Sn in die Schlacke. Die beiden anderen Schlacken geben vor allem deshalb gute Sn-Ausbeute, da relativ weniger Schlacke auf je 100 Teile geschmolzenes Erz kommen. Es wird dann erklärt, warum andere Schlacken, die untersucht wurden, versagten. Kassiterit-Konzentrate mit viel Fe (20% Fe_2O_3) u. wenig Sn (rund 55%) können bei Benutzung einer der letzten ähnlichen Schlacke verarbeitet werden. Die Menge der benutzten Flußmittel sollte nicht mehr sein als notwendig ist, um die gewünschte Schlacke hervorzurufen, deren Fl. ein schnelles Niedersetzen des reduzierten Sn gestattet. Ein Überschuß an Flußmittel oder der Zusatz großer Mengen alter Schlacken verursacht Sn-Verlust. Alte Schlacken, die hohen Sn-Geh. haben, müssen gesondert bei Zusatz von genügend Kalk zur Bldg. einer fl. Schlacke, die 18—30% CaO u. 32—36% SiO_2 enthält, geschmolzen werden. Auch der richtige C-Geh. ist dabei notwendig, damit keine überschüssige Fe-Sn-Legierung entsteht. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers **76**. 494—526. 1928. New York [N. Y.], School of Mines, Columbia Univ.) Wilke.

H. C. Boydell, *Die Löslichkeit von Kassiterit.* Für die Zers. u. Bildung von Sn-Erzen kann man auf Grund von Verss. annehmen, daß die anschließende Folge von Prodd. maßgebend ist: kolloidale Stanno- oder (u.) Stannioxyde —> amorphes Stannioxyd —> Holzzinn —> Kassiterit. Der schließliche Kassiterit kann so Holzzinn oder (u.) amorphes Stannioxyd enthalten. Ist dies richtig, so ist die sogenannte Löslichkeit des Kassiterit leicht erklärt u. kann in einigen Fällen sekundäre Anreicherung an Kassiterit hervorrufen. (Bull. Inst. Mining Metallurgy **1929**. Nr. 293. 25—27. Febr.) Wilke.

Friedr. Vogel, *Was sagt uns der Harrisprozeß noch?* (Vgl. C. **1929**. I. 1987.) In den Rkk. des Harrisprozesses sind noch eine ganze Reihe von wertvollen Hinweisen für eine Erweiterung des Verf. feststellbar, aus denen auch andere Industrien Nutzen ziehen können. Die Einbeziehung der Rkk. des sog. Ringprozesses, der die NaOH-Gewinnung über das NaF zur ausschließlichen Grundlage hat, gibt der vorliegenden rein theoret. Unters. Berechtigung, an prakt. Verss. den quantitativen Verlauf der Rkk. zu beweisen, eine Wirtschaftlichkeitsberechnung hierüber aufzustellen u. für den Harrisprozeß als Bleiraffinationsverf. selbst nachzuweisen, ob die Rückgewinnung des NaOH nach dem Ringverf. über das NaF sich nicht noch billiger stellen wird als die bisher geübte Methode der Laugeneindampfung. Zusammenfassend ergibt sich für die Praxis der Weiß- u. Lagermetall verarbeitenden Industrie folgendes: Die Roh-Sn-Pb werden zweckmäßig der Sn-Pb- resp. Pb-Sn-Elektrolyse mit H_2SiF_6 als Elektrolytbildner unterworfen, wobei alles Material der Schacht- oder Flammenofenproduktion diesem Arbeitsgang zugeführt werden kann. Die Rohantimoniatbleie werden einem abgeänderten Harrisverf. zugeführt, wobei das Sn mit dem As u. Zn in den NaOH-Laugen konzentriert wird. Die für die beiden Prozesse erforderlichen Hauptreagentien werden

in chem. Reinheit als Na_2SiF_6 nach dem Ringverf. unter Verwendung der für den Hüttenmann so billig zu habenden H_2SO_4 u. des Kalks gewonnen. Die im Abwasser des letzten Verf. enthaltenen Schwermetalle werden dann durch Kalkmilch ausgeschieden. (Metallbörse **19**. 649—51. 23/3.) Wilke.

S. J. Tungay, *Blei als Konstruktionsmaterial für die chemische Fabrik.* (Trans. Institution chem. Engineers **5**. 22—27. 1927. — C. **1928**. II. 1143.) Wilke.

Friedr. Vogel, *Aufbereitung von armen Kupfererzen durch Laugung oder Flotation.* Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die verschiedenen Verff. zur Laugung von armen Cu-Erzen u. der Gewinnung des Cu aus diesen Laugen. Dann werden die Möglichkeiten erörtert, arme Cu-Erze durch Flotation anzureichern. Maßgebend für die Wirtschaftlichkeit ist die Beschaffenheit der Gangart. (Metallbörse **19**. 537—38. 9/3. 705—06. 30/3. Berlin.) Lüder.

G. L. Oldright und **F. W. Schroeder**, *Vorgeschlagene Verbesserungen des Kupferschmelzens im Flammenofen.* Mathewson (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers **44** [1912]. 781) u. Hayward (in Metallurgy of Copper von H. O. Hofman) haben ausführlich die Fortschritte bis 1912 resp. 1924 behandelt. Zu einem beträchtlichen Teile findet die Staubbldg. sogar in der h. Zone des Ofens statt. Der Geh. an Kalk u. Cu im Ziegel der Grundfläche ist größer als aus der Analyse der Charge gefolgert werden kann u. der Fe-Geh. ist niedriger. Der wahrscheinliche Mechanismus der Bindung des FeO als $x\,FeO \cdot y\,SiO_2$ wird beschrieben; es ist auch wahrscheinlich, daß das Cu ähnlich wirkt. Die Flußwrkg. allgemein kann wie folgt zusammengefaßt werden: Der Porenraum der Ziegel saugt durch Capillarität die schmelzbaren Silicate auf. Wo dieser Vorgang nicht zu schnell ist, erscheinen im Ziegel Zonen. Die prakt. maximale Arbeitstemp. des Ofens wird bestimmt durch den Punkt, bei dem die durch den Staub in Berührung mit dem Dach gebildeten Silicate leicht schmelzbar werden. Die Temp., bei der die Tropfen aus der h. Zone eines Ofens schmolzen, war rund 1430°. Die Verminderung des Staubes vermindert auch die Schnelligkeit der Korrosion an den Ziegeln bei einer bestimmten Temp. Der Betrag bis zu dem der Staub vermindert werden muß, ehe man mit der Temp. emporgehen darf, ist unbekannt. Aus den Ergebnissen des Siemens-Martinofen-Verf. kann man folgern, daß eine Wasserkühlung der Silicasteine ihre Lebensdauer auch nicht viel erhöht. Aus der geschichtlichen Entw. des Flammenofens scheint die größte Aussicht auf Verbesserung der gegenwärtigen Praxis in der Richtung zu liegen, daß höhere Tempp. in der h. Zone angewandt werden, u. eine feuerfeste Auskleidung besserer Qualität ist notwendig, ehe diese Temp. stark gesteigert werden kann. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers **76**. 442—64. 1928. Tucson [Ariz.] u. Rolla [Mo.], U. S. Bureau of Mines.) Wilke.

W. Stahl, *Kupfer-Kupferoxydul-Eutektikum im Kupferraffinierbetrieb.* Die Unters. der stengligen Gefüge, welche der Dichtpolperiode im Kupferraffineriebetrieb entnommen sind, haben bewiesen, daß diese Kupferproben das Heynsche Eutektikum bilden. (Chem.-Ztg. **53**. 137. 16/2.) Jung.

J. Jukow, *Über die Löslichkeit des Kupfersulfids im Kupfersulfür bei hohen Temperaturen.* Chem. u. metallograph. Unterss. von Laboratoriumsschmelzen ließen erkennen, daß in hüttenmänn. Steinen bei ausreichendem S-Geh. neben Cu_2S auch CuS auftreten kann, wodurch der F. des Cu_2S ziemlich stark erniedrigt wird. Die beiden Sulfide bilden in weitem Maße feste Lsgg. miteinander. Bei über etwa 16% CuS in einem Gemisch der beiden Sulfide ist der Dissoziationsdruck bei der Schmelztemp. so groß, daß S stark abdestilliert. (Metall u. Erz **26**. 137—41. März. Wladiwostok. Metallograph. Inst. d. Bergakademie Freiberg i. Sa.) Schulz.

Rudolf Schenck und **Heinrich Klas**, *Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen.* VII. 8. *Kobalt unter einer Methan-Wasserstoffatmosphäre (Mischkrystallgebiet).* (VI. vgl. C. **1928**. II. 634.) Vff. untersuchen das Mischkrystallgebiet Kobalt-Kobaltcarbid. Sie wenden dieselbe Methode wie bei den entsprechenden Unterss. über Eisen an, nämlich die Beobachtung des Methanzementationsgleichgewichtes (Einw. eines CH_4-H_2-Gasgemisches auf feinst verteiltes Co; vgl. C. **1927**. II. 1888). Der Rk.-Verlauf ist neben der katalyt. Zers. des CH_4 durch Co folgender: $n\,Co + CH_4 = Co_nC + H_2$. Die bei verschiedenen Vers.-Bedingungen (Tempp.) erhaltenen Werte sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. Aus diesen Daten werden rechner. die Grenzen des Mischkrystallgebietes gegen das Carbidgebiet u. gegen das Metallgebiet festgelegt. Das so vervollständigte Co-C-Diagramm zeigt, daß das Mischkrystallgebiet hier viel enger ist als beim Eisen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**. 146—56. 22/1. Münster i. W., Univ.) Faber.

William J. Coulter, *Gewinnung, Zerkleinerung und Konzentrierung von Molybdänerz bei Climax, Kolorado.* Nähere Einzelheiten über den Abbau dieses wichtigen Mo-Vork. werden mitgeteilt. Weiter folgt dann die Beschreibung der Zerkleinerung des Erzes, der Transport des Erzes u. seine Konz. zu einem hochwertigen Prod. Die Fabrik verarbeitet monatlich 30 000 t Erz. (Engin. Mining Journ. **127**. 394—400. 476—80. 9/3. 23/3. Climax [Colo.], Climax Molybdenum Co.) WILKE.

—, *Richtlinien für die Bearbeitung von Aluminium.* Eine Übersicht über die Bearbeitung des Al u. seiner Legierungen durch Drehen, Bohren, Feilen, Tiefziehen, Schmieden u. Sägen. (Auto-Technik **18**. Nr. 8. 14—15. 14/4. Berlin.) LÜDER.

—, *Das Tantal und seine Gewinnung.* Vork., Gewinnung u. Eigg. des Ta werden kurz beschrieben. (Metallbörse **19**. 595. 16/3. Berlin.) LÜDER.

G. Malcolm Dyson, *Die Gewinnung und Anwendungen des Tantals.* Nach einer Wiedergabe der Geschichte, des Vork., der Gewinnung u. Eigg. des Metalles werden die Anwendungen eingehender erörtert. (Chem. Age **20**. Monthly Metallurg. Sect, 18—19. 2/3.) WILKE.

L. Sterner-Rainer, *Die Goldlegierungen.* Alles Wissenswerte über Feingold, Au-Ag-Cu-Legierungen, insbesondere 6-, 8-, 12- u. 14-karätiges Au wird mitgeteilt. Im besonderen wird darauf hingewiesen, daß es für den Goldschmied wichtig ist, die Entstehung der Verb. AuCu zu verhindern. Hierzu ist es nur erforderlich, bei der Abkühlung möglichst schnell über die krit. Temp. 367° hinwegzugehen, was der Fall ist, wenn man die Gußstücke nach erfolgter Homogenisierung neuerdings auf etwa 500 bis 600° erhitzt u. bei Dunkelrotglut in k. W. ablöscht. Es werden Diagramme der FF., der Linien gleicher Zugfestigkeit, der Dehnungen u. der Linien gleicher Härte wiedergegeben u. diskutiert. Von den Mehrstofflegierungen sind für den Goldschmied die Lote die wichtigsten. Vf. teilt mit, in welcher Weise sich die Eigg. verändern, wenn die 5 oder 6 Komponenten der Lote vermehrt oder vermindert werden. Hierauf werden die Weißgoldlegierungen u. der Einfluß kleiner Mengen unedler Metalle auf die Au-Legierungen besprochen. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. **32**. 26—30. 51—53. 66—68. 90—92. 128—30. 146—50. 6/4. Budapest, G. A. SCHEIDsche Affinerie.) WILKE.

Edward Wichers, Raleigh Gilchrist und **Wm. H. Swanger**, *Reinigung der sechs Platinmetalle.* Nach einer Besprechung der Behandlung der Platinerze u. der allgemeinen Trennungen durch Anwendung von Königswasserlsgg. wird zuerst auf die Reinigung des *Pt* eingegangen. Bei der Fällung als Ammoniumchlorplatinat bleiben Rh, Ir u. Pd hartnäckig beim Pt, was aber sehr von der Fällungsmethode abhängt. In dem Institut hat sich die folgende Arbeitsweise bewährt: Der rohe Schwamm wird in Königswasser gel., wobei auf 100 g Metall 300—350 ml HCl (1,18), 75—100 ml W. u. 60—70 ml HNO_3 (1,42) kommen. Die Temp. wird langsam erhöht. In einigen Fällen ist noch mehr Königswasser zur vollständigen Lsg. erforderlich. Die Lsg. wird eilig ohne Filtration, bis die Temp. 140—150° ist, eingedampft. Wird der Rückstand vorher pastenförmig, so muß die Verdampfung zur Vermeidung örtlicher Überhitzung unterbrochen werden. Etwas W. wird dann zugesetzt, das ein lebhaftes Kochen u. die Entw. nitroser Dämpfe hervorruft. In diesem Verf. wird jede nitrose Verb. des Pt zersetzt. Hierauf wird mehr W. zugegeben, um die Lsg. unter 100° abzukühlen. Nach einer Digestion von wenigen Min. wird etwas HCl zugesetzt u. die Verdampfung 3- oder 4-mal wiederholt. Der Rückstand kann ungel. Ir oder Rh, wie auch AgCl, Silicate u. a. enthalten. Hierauf folgt die bekannte Fällung. Wenn möglich, so soll das gewonnene Salz in einer reduzierenden Atmosphäre zers. werden, da in Luft Verlust an Pt eintritt, sicher durch Verflüchtigung als Chlorid. Dieses vorstehende Verf. ist sehr zeitraubend, deshalb ist ein Verf. ausgearbeitet worden, das versucht, die Verunreinigungen aus der Pt-Lsg. zu fällen. Es ist kurz wie folgt: Die Lsg. des unreinen Pt in Königswasser wird ein- oder zweimal eingedampft, genug NaCl zugefügt, damit sich Natriumchloroplatinat u. ähnliche Salze der anderen Metalle bilden können, die Lsg. wird eingedampft u. der Rückstand gut getrocknet, um möglichst viel HCl zu entfernen. Der Rückstand wird dann in W. gel. u. so lange W. zugegeben, bis auf 1 l etwa 50 g Pt kommen. Wenn Au vorhanden ist, so wird es mit $FeSO_4$-Lsg. vorsichtig gefällt. Die Lsg. wird hierauf fast zum Sieden erhitzt, $NaHCO_3$ in kleinen Mengen zum Neutralisieren des größten Teils der HCl zugegeben u. weiter 10—12 g $NaBrO_3$ für je 100 g Pt u. weites $NaHCO_3$, bis die Lsg. gerade Lackmuspapier blau färbt. Die Lsg. wird nun schnell zum Sieden gebracht u. erneut mit Lackmuspapier geprüft, was immer wiederholt werden muß. Schließlich wird die Lsg. schnell unter fließendem W. abgekühlt, die über dem Nd. befindliche Fl. abgehebert u. durch ein Filter geschickt. Sollten

Beobachtungen zeigen, daß die Rk. nicht gut gelungen ist, so wird die Lsg. mit HCl angesäuert u. nach Zusatz von $AlCl_3$ das ganze Verf. wiederholt. — Nach einer Besprechung der Best. der Reinheit des Pt wird das *Pd* behandelt. Entsprechend dem Ursprung des Pd sind im handelsüblichen Prod. Cu, Ni, Ag, Au, Pt, auch Pb, Fe usw., wonach sich die Reinigungsmethode zu richten hat, wie gezeigt wird. Soll Pd sehr hoher Reinheit hergestellt werden, so ist es gut, mehrere Fällungen als $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ u. eine oder mehrere als Ammoniumpalladat auszuführen. Auch hier ist es wie beim Pt notwendig, das Salz durch Zers. in H_2-Atmosphäre zu gewinnen. Das Abkühlen führt man in Luft aus, u. die dabei gebildeten Oxydationsprodd. werden durch Anfeuchten des Schwammes mit Essigsäure u. Trocknen bei 100—150° oder auch durch Eintauchen des Schwammes in A. u. Abbrennen entfernt. — Bei der Reinigung von *Rh* sind Pb u. Ir außerordentlich schwer zu entfernen, u. die bisher benutzten Prodd. $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ u. $K_3Rh(NO_2)_6$ sind zur Trennung nicht immer gut geeignet. Eine gute Reinigungsmethode ist wie folgt: Roh-Ir wird mit rund $2^1/_2$ Gewichtsteilen NaCl gut gemischt, im Cl-Strom auf rund 600° erhitzt, der Rückstand in W. gel. u. so weit verd., daß 40 g auf 1 l kommen. Nach Filtrierung u. Erwärmung auf dem Dampfbade werden 500—550 g $NaNO_2$ auf je 100 g Rh zugesetzt, filtriert u. nach Abkühlung etwas Na_2S (zur Pb-Fällung) zugegeben u. über Nacht stehen gelassen. Gewöhnlich genügen 5—10 g Na_2S, bei mehreren 100 g Rh. Das Filtrat von dem gebildeten Nd. wird gekocht, u. das nur wenig gefällte Rh abfiltriert. Nach nochmaligem Zusatz von 30—50 g $NaNO_2$ auf je 100 g Rh wird NH_4Cl zur Bldg. von $(NH_4)_3Rh(NO_2)_6$ zugegeben. Das krystalline Salz wird dann in die Chloridlsg. übergeführt, eingedampft, verd. u. wieder mit $NaNO_2$ behandelt, was je nach dem Fall öfters (5—6-mal) wiederholt werden muß. Das zur Fällung benutzte $NaNO_2$ muß natürlich unter Umständen vorher gereinigt werden. Hierauf führt man das Salz am besten in $(NH_4)_2RhCl_6$ über u. zers. dann in Rh. — Nach Beschreibung der verschiedenen Verff. des Inlösungbringen von Ir wird die Trennung von den anderen Metallen gezeigt. Die bisherige wiederholte Fällung als Ammoniumchloroiridat ist nicht günstig, da sich Schwierigkeiten beim Wiederlösen des Ir-Salzes ergeben. Dies kann besser ausgeführt werden durch Suspension in h. W. u. Sättigen mit SO_2. Diese Methode hat den weiteren Vorteil, daß viel vom Rh gefällt wird, wenn mehr als kleine Mengen vorhanden sind. Ru entfernt man wie folgt: Eine Lsg., die rund 37 g Ir als Chlorid u. 25 ml HCl in 700 ml enthält, wird bei Raumtemp. mit H_2S gesätt., 60 Stdn. stehen gelassen, abfiltriert u. mehrere Stdn. weiter mit H_2S nahe beim Siedepunkt behandelt. Nach einem Stehen über Nacht wurde wieder abfiltriert, u. das Ir so vollkommen frei von Ru gewonnen. Ein Schmelzen des Ir-Schwammes mit Pb ist für die Entfernung von Pt, Pd u. Rh sehr nützlich, da diese Metalle mit Pb Legierungen bilden, die in Königswasser l. sind. — Au ist eins der wenigen Metalle, das flüchtige Verbb. bildet, die aus der Lsg. abdest. werden können. Die Trennung von anderen Metallen, mit Ausnahme von Os, gelingt so auf diesem Wege. Ru u. Os werden in die Tetraoxyde übergeführt, wenn alkal. Lsgg. mit Cl gesätt. werden, u. abdest. Os kann als flüchtiges Tetraoxyd durch Dest. mit HNO_3 entfernt werden, was eingehender beschrieben wird. — Sicherlich das beste Verf. zur Wiedergewinnung von *Os* aus einer alkal. Osmatlsg. ist die Elektrolyse der Lsg., wobei sich OsO_2 an der Kathode abscheidet, oder die genaue Neutralisation mit H_2SO_4. Alle Einzelheiten müssen in der sehr eingehenden Arbeit nachgesehen werden. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers **76**. 602—34. 1928. Washington [D. C.], Bureau of Standards.) Wilke.

J. O. Whiteley und **C. Dietz**, *Raffinieren und Schmelzen einiger Platinmetalle.* Eingehend wird das Raffinieren von Pt-Abfall in der Praxis behandelt. Bei einer hoch Pd-haltigen Legierung ist die Abscheidung des Pd vor der des Pt anzuraten. In allen Fällen, wo Au vorhanden ist, ist dies zuerst zu entfernen, u. zwar mit SO_2. Die Ggw. freier HCl u. H_2SO_4 in der Lsg. während der Au-Fällung verhindert die Fällung von Pt u. anderer Metalle mit dem Au. Lsgg., aus denen die Edelmetalle entfernt worden sind, müssen vor der Vernichtung sorgfältig auf Pt untersucht werden, da besonders Amminlsgg. die üblichen Pt-Nachweise nicht geben. Zu diesem Zwecke dampft man einen Teil der Fl. zur Trockne, glüht u. untersucht den Rückstand. Cl-Gas ist ein wertvolles Hilfsmittel beim Reinigen von Pt. Seine rasche Oxydation der Metalle in Lsg. u. seine Anwendung in Verb. mit NH_4Cl bei der vollständigen Fällung der Pt-Metalle ist von großer Bedeutung. Auf die einzelnen Verff. kann hier nicht eingegangen werden. (Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers **76**. 635—43. 1928. York [Pa.], Dentists' Supply Co. of New York.) Wilke.

Gustav Krebs, *Abdeckungs-, Lösungs- und Desoxydationsmittel bei kupferreichen Legierungen.* Das Zugeben von Schleifspänen beim Erschmelzen einer Cu-Legierung ist als Verschwendung zu betrachten, da der größte Teil verloren geht, u. die in den Spänen enthaltenen Verunreinigungen qualitätsvermindernd auf die Legierung einwirken. Es ist viel richtiger, wenn man die Schleifspäne für sich schm. u. zu Blöcken vergießt. Ein vorzügliches Abdeckungs-, Lösungs- u. Desoxydationsmittel enthält 16 Gewichtsteile Na_2CO_3, 8 Gewichtsteile K_2CO_3, 2 Gewichtsteile phosphorsauren Kalk, 2 Gewichtsteile calcinierte Na_2CO_3, 1 Gewichtsteil Kryolith u. 1 Gewichtsteil entwässertes $CaCl_2$. Damit Cu beim Erhitzen wenig Gelegenheit findet, O_2 aufzunehmen, ist es vorteilhaft, wenn man es in eine Fl. taucht, die aus 8 Teilen W. u. 1 Teil Wasserglas besteht. Handelt es sich um stark verunreinigte Messingblöcke oder sonstigen stark verunreinigten Messingbruch, wo man besonders durch Ggw. von Al Mißerfolge zu befürchten hat, nimmt man auf 100 kg Einsatz 1 kg calcinierte Na_2CO_3 u. 0,5 kg Kryolith. (Metall **1929**. 45—46. 24/3.) Wilke.

W. Sack, *Eine schöne Altbronzefärbung auf Messingwaren.* Die sauber entfetteten Messingwaren werden abwechselnd in kochender Schwefelleberlsg. von etwa 1 : 10 u. in verd. H_2SO_4 oder HCl oder ausgebrauchte Glanzbrenne getaucht, bis der richtige dunkle Altmessington erreicht ist. Ein anderes Verf. besteht darin, daß die Werkstücke in die folgenden Bäder nacheinander abwechselnd getaucht werden: Bad 1. 50 kg W. u. $2^1/_2$ kg Schlippesches Salz, das Ganze auf 80° erwärmt. Bad 2. 50 kg W., $^1/_2$ kg $CuSO_4$, 3 l HCl u. 60 g As_2O_3. Schließlich erfolgt in der Lackiererei die eigentliche Bronzefärbung. Der Bronzelack besteht entweder aus feinem Silberzapon, dem eine Lsg. von Anilinfarben, Corallin u. Goldbraun beigemischt wird, oder man verwendet „Metallin"-Lacke. (Metall **1929**. 43—44. 17/3. Geislingen.) Wilke.

—, *Die Berechnung der zu erwartenden mechanischen Eigenschaften von Messing.* Der Bericht enthält einige Diagramme, in denen die Abhängigkeit der Festigkeit u. Dehnung des Messings von den Gehh. an *Cu*, *Mn*, *Al* u. *Fe* dargestellt ist. Mit Hilfe dieser Schaubilder lassen sich die mechan. Eigg. des Messings bei bekannter Zus. annähernd berechnen. (Metallbörse **19**. 762. 6/4. Berlin.) Lüder.

H. H. Potter, *Röntgenographische Strukturbestimmung und magnetische Eigenschaften von Einkrystallen der Heuslerschen Legierung.* Durch wiederholtes Schmelzen unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gelingt es, *Heuslersche Legierung* mit ca. 2 Atomen Cu, 1 Mn u. 1 Al, F. 900°, in Einkrystallen bis 150 cmm Vol. darzustellen. Das Schichtliniendiagramm des um eine 4-zählige Achse gedrehten Krystalls wird mit Cu u. Mo-Strahlung aufgenommen. Der Elementarwürfel hat 5,9 Å Kantenlänge u. enthält 16 Al-Atome. Aus dem Vorhandensein von Ebenen geringeren Streuvermögens wird auf die Lage der Al-Atome geschlossen; sie bilden ein flächenzentriertes Gitter; der Würfel besteht aus 8 körperzentrierten Würfeln halber Kantenlänge. — Vf. mißt die magnet. Susceptibilität nach einer Torsionsmethode, die Feldstärke beträgt 500 bis 6000 Gauss. Die parallele u. senkrechte Induktion wird für eine Orientierung der 100, 110- u. 111-Ebene parallel zur Feldrichtung ermittelt u. in Kurven mitgeteilt. Die Heuslersche Legierung ist in ihrem magnet. Verh. dem Ni ähnlicher als dem Fe, obgleich sie wie Fe ein raumzentriertes, Ni dagegen ein flächenzentriertes Gitter hat. (Proceed. physical Soc., London **41**. 135—42. 15/2.) Eisenschitz.

W. Sack, *Das Inoxydieren in Verbindung mit Emaillieren.* Vf. beschreibt die Herst. von eisernem Kochgeschirr, das innen mit einem Email, außen mit einer Oxydschicht versehen wird. (Metall **1929**. 51—52. 31/3. Geislingen-Stuttgart.) Lüder.

S. Wernick, *Die elektrolytische Cadmiumfällung zur Verhinderung des Rostens.* Im besonderen wurden die Wrkgg. der Veränderungen in der Badzus. untersucht. Der Cd-Gehalt, der allgemein empfohlen wird, liegt zwischen 5 u. 30 g je l. Zufriedenstellende Ndd. erhält man bei den niedrigeren Konzz. Wie erwartet, trifft allmähliches Fallen in dem Elektrodenwirkungsverhältnis mit steigendem Cd-Gehalt zusammen. Ndd. mit sehr feiner Krystallstruktur werden mit einem Cd-Gehalt über 30 g/l erhalten. Durch Mangel an freiem Cyanid findet das „Faulen" der Anode in Lsgg. mit niedrigem Cd-Gehalt statt, was aber mit steigendem Metallgehalt seltener wird, u. bei 25 g/l bleibt die Anode blank. Erhöht man bei 30 g Cd/l das dazugehörige freie Cyan, so wird das Wirkungsverhältnis der Elektroden nur sehr wenig erhöht, auch wenn man die Konz. auf 125% bringt. Bei höheren Konzz. ist dagegen ein deutliches Anwachsen des Wirkungsverhältnisses feststellbar. Das freie Cyan kann daher innerhalb weiter Grenzen bei verhältnismäßig niedrigen Konzz. schwanken, bei höheren Konzz. muß es jedoch gut kontrolliert werden, da sonst ein rascher Fall im Metallgehalt eintritt.

Bzgl. der Leitfähigkeit des Bades ist zu bemerken, daß sehr deutliches Anwachsen mit steigendem Gehalt an freiem Cyanid eintritt. Dabei findet eine deutliche Verringerung der Korngröße des Nd. statt, auch wird er weiß in der Farbe. Ein weiterer Nachteil eines hohen Gehalts an freiem Cyan ist das erhöhte Gasen, das besonders am Anfang auftritt. Kaust. Alkalien erhöhen den Wirkungsfaktor, u. zwar bei steigendem Gehalt von 1,5—30 g/l, aber wider Erwarten wurde die Leitfähigkeit kaum beeinflußt. Auf die anderen Eigg. hatte ein Zusatz von NaOH meistens einen günstigen Einfluß. Auch der Einfluß der Temp. wurde untersucht. Rund 30—40° scheint die Grenztemp. zu sein, bei der man noch zufriedenstellende Ndd. erhält, wobei man die bessere Leitfähigkeit ausnutzt. Besser ist es aber, bei niedrigeren Tempp. zu arbeiten. Die besten Arbeitsbedingungen, um einen Nd. von kleiner Korngröße, eine Lsg. mit bester Leitfähigkeit u. maximaler Stabilität zu erhalten, sind: relativ hohe Metallkonz., etwa 30 g Cd/l; freier Cyangehalt schwankend, etwa 100% über dem gebundenen Cyanidgehalt, größerer Überschuß ist zu vermeiden; etwa 15—30 g/l kaust. Alkalien, die obere Grenze gibt bessere Resultate; hohe Tempp. sind zu vermeiden, u. eine Stromstärke von 10—15 Amp. je Quadratfuß ist am besten. — Ein Verf., um gleichmäßig starke Ndd. zu erhalten, besteht in der vorherigen Anwendung eines Cd-Bades mit hoher „Schleuder"-Kraft, niedrigem Cd-Gehalt u. sehr hohem Alkaligehalt. Der Gegenstand wird in dieses Bad einige Min. gebracht (30—50 Amp./Quadratfuß), bis er vollständig mit Cd bedeckt ist, u. dann in das eigentliche Cd-Bad übergeführt. Weiter wurde das Verh. von Zn u. Cd gegen chem. Prodd. untersucht. Bei starken Säuren war nach Lsg. des Überzuges der weitere Angriff bei den verzinkten Gegenständen schneller als bei den anderen. Schwache Säuren greifen die mit Cd plattierten Stücke langsamer an als die verzinkten. Alkalien verdunkeln die Cd-Flächen, aber der Angriff ist geringer als beim Zn. NH_3-Lsgg. entfärben Cd, das allmählich gel. wird, was aber beim Zn wiederum zuerst eintritt. Die Korrosion des Grundmetalles ist im letzteren Falle schneller. NH_3-Dämpfe sind für Cd-Flächen prakt. unwirksam, was nicht für verzinkte zutrifft. Die Überlegenheit des Cd zeigt sich auch bei NH_4Cl u. Natriumcitrat. Über kombinierte Ndd. ist zu sagen, daß ein Cd-Ni-Nd. in der schützenden Wrkg. Ni allein überlegen ist, aber nicht die des Cd allein erreicht. Zum Schluß werden die mechan. Eigg. der Ndd. besprochen. (Metal Ind. [London] **34**. 245—48. 8/3.; Chem. Age **20**. Monthly Metallurg. Sect. 17—18. 2/3.) Wilke.

Patent-Aktiebolaget Gröndal-Ramen, Stockholm, *Ausziehen von Arsenik aus arsenikhaltigen Erzen.* Die Erze werden in geneigt angeordneten Drehöfen mit indifferenten Gasen behandelt. Erz u. Gas werden am gleichen Ende des Ofens eingeführt. (**Belg. P. 350 358** vom 7/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928. Schwed. Prior. 9/4. 1927.) Kühling.

Masao Nagaoka und **Choji Akiyama**, Tokio, *Aufschluß von Titanerzen.* Das fein zerkleinerte Erz wird in einem verbleiten Kessel mit starker H_2SO_4 unter Rühren erhitzt u. mit HF-Gas behandelt, wodurch die Silicate zers. werden. Danach wird zwecks Zers. der gebildeten Fluorsalze mit großen Mengen W. verd. u. längere Zeit stehen gelassen. Man erhält so eine reine *Titansulfat*lsg. Das Verf. zeichnet sich durch schnelle u. kontinuierliche Arbeitsweise aus. (**Japan. P. 79 013** vom 15/9. 1927, ausg. 7/12. 1928.) Imada und Radde.

Guardian Metals Co., übert. von: **Henry L. Coles** und **Joseph G. Donaldson**, Hamilton, V. St. A., *Legierungen.* Die Legierungen bestehen aus einem oder mehreren hochschm. Metallen, vorzugsweise W oder Mo, 10—25% eines anderen Metalles, besonders Ni, u. etwa 2—5% C, welcher vorzugsweise als Carbid eines Teiles der vorhandenen Metalle zugegen sein soll. Sie werden z. B. hergestellt durch Erhitzen von Mischungen von WO_3, NiS, $CaSO_4$, CaF_2 u. Kohle. Die Legierungen dienen zur Herst. von Wänden u. Türen von Geldschränken u. dgl. u. werden zu diesem Zweck mit Cu umgossen. (**A. P. 1 702 765** vom 13/6. 1922, ausg. 19/2. 1929.) Kühling.

Mitsui Kosan Kabushiki, Tokio, *Mittel zur elektrischen Verschweißung von Gußeisen*, bestehend aus 10—32% gepulverter *Holzkohle*, 31—64% *Borsäure*pulver, 8 bis 28% KNO_3, 2—12% *CuO*, 6% oder weniger $MgCO_3$. Das Mittel ermöglicht ein gutes Verschweißen, u. gestattet die Herst. von in Härte u. Dichte nicht von den Schweißstücken verschiedenen Schweißungen. (**Japan. P. 79 005** vom 20/4. 1927, ausg. 7/12. 1928.) Imada und Radde.

Engineering Research Ctte., Special reports. 5, The „Creep" strength of a „high nickel high chromium steel", between 600 deg. C. and 800 deg. C. London: H. M. S. O. 1929. 6 d. net.

IX. Organische Präparate.

S. Karpen & Bros, Chicago, V. St. A., *Herstellung von höheren Chlorierungsprodukten des Methans*, bei welchem das Methan chloriert wird, das *Methylenchlorid* u. die noch höheren Chlorierungsprodd. kondensiert u. die unangegriffenen chlorfreien Gase in die Chlorierungsvorr. zurückgeleitet werden, 1. dad. gek., daß das Methan vor der Chlorierung mit *Methylchlorid* gemischt u. nach der Kondensation das verbleibende Gemisch von Methan u. Methylchlorid zusammen mit frischem Chlor u. Methan in die Chloriervorr. zurückgeleitet wird. — 2. dad. gek., daß das durch die Reaktionskammer geleitete Gemisch etwa 10—30% Chlor u. 70—90% des Gemisches aus Methylchlorid u. Methan enthält. — 3. dad. gek., daß das Methan im Überschuß zum Methylchlorid vorhanden ist. — 4. dad. gek., daß in den die Chlorierungsvorr. enthaltenden Kreislauf, der von einem Gemisch von Methan u. Methylchlorid durchströmt wird, ununterbrochen frisches Chlor u. Methan, u. zwar das Chlor im Überschuß zum Methan, eingeleitet wird. — Das Verf. wird an Hand einer Zeichnung eingehend beschrieben. Das zu chlorierende Gasgemisch besteht z. B. aus 100 Vol. Cl, 100 Vol. CH_3Cl u. 200 Vol. CH_4, welche Zus. im Kreisprozeß durch Zuleiten der entsprechenden Gase aufrechterhalten wird. Die Chlorierungstempp. liegen zwischen 350—800°, vorzugsweise bei 400—500°. Methylenchlorid, $CHCl_3$ u. CCl_4 werden in fl. Form gewonnen u. nach bekannten Verff. getrennt. Man erhält bei der oben angegebenen Gaszus. etwa 80% CH_2Cl_2, 15% $CHCl_3$ u. 5% CCl_4. Die Apparatur für den Kreisprozeß besteht z. B. aus einem Mischgefäß, Chlorierungsvorr., Säurewascher, Gasometer für die Chlorierungsprodd., Kompressionsvorr., Verdichtungsvorr. zur Verdichtung der höheren Chloride, Sammelgefäß, Gasometer für das Rückgas, Scheidegefäß, Umlaufpumpe, Vorratsgefäß u. den notwendigen Rohrleitungen u. Hähnen. (**D. R. P. 472 421** Kl. 12o vom 2/5. 1925, ausg. 28/2. 1929.) Radde.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, Dresden (Erfinder: **Rudolf Gebauer**, Dresden-Blasewitz), *Verfahren zur Herstellung methylalkoholfreier Formaldehydlösungen unter Gewinnung von Methylalkohol*, dad. gek., daß man methylalkoholhaltige, wss. Formaldehydlsgg. mit alkoh. Hydroxylgruppen enthaltenden Stoffen, die mit Formaldehyd feste Lsgg. oder in W. l. Additionsverbb. zu bilden vermögen, in geringen, 25% des vorhandenen Formaldehyds nicht wesentlich übersteigenden Mengen versetzt u. darauf zwecks Abscheidung des Methylalkohols fraktioniert. — Z. B. werden 770 ccm Handelsformaldehydlsg. mit 40 g *Glykol* fraktioniert dest., wobei bei 65—95° der gesamte CH_3OH = 108 g zusammen mit etwas W. u. wenig CH_2O übergeht. Der Rückstand, auf 40 Volumprozent verd., polymerisiert sich auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht. Statt Glykol finden *Glycerin*, *Traubenzucker*, *Ca-Lactat* u. ähnliche Verwendung. (**D. R. P. 470 267** Kl. 12o vom 5/5. 1923, ausg. 14/1. 1929.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Wietzel**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Formamid* in Abänderung des durch D. R. P. 460 613 geschützten Verf. zur Herst. von Blausäure, dad. gek., daß man zwecks Darst. von Formamid die Einw. von Ammoniak auf *Alkylformiate* bei erhöhter Temp. in Ggw. von Katalysatoren unter gemäßigten Bedingungen durchführt. — Man kann die nach der Gleichung $HCOO \cdot Alkyl + NH_3 = HCONH_2 + Alkyl \cdot OH$ berechneten Mengen von Ester u. NH_3 verwenden; besser arbeitet man aber mit NH_3-Überschuß. — Z. B. wird NH_3-Gas in einem Vorwärmer auf ca. 200° vorgeheizt u. dann zusammen mit den aus einem besonderen Verdampfer kommenden Methylformiatdämpfen durch ein mit *Bauxit* gefülltes Kontaktrohr bei ca. 150—180° geleitet. Die austretenden Dämpfe werden fraktioniert dest., wobei zunächst das Formamid, darauf der Methylalkohol abgeschieden wird, während das NH_3-Gas in den Kreislauf zurückgeht. (**D. R. P. 463 843** Kl. 12o vom 7/4. 1925, ausg. 6/8. 1928. **Zus. zu D. R. P. 460 613; C. 1928. II. 185.**) Radde.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz i. B., *Verfahren zur Herstellung fettsaurer Salze, z. B. Natriumacetat in fester Form*, 1. dad. gek., daß die Ester mit Carbonaten oder Bicarbonaten, z. B. Soda, unter Durchmischung in Ggw. von wenig W. bei oberhalb des Siedepunktes der Ester liegenden Tempp., zweckmäßig stark erhöhten Tempp., vorteilhaft unter Druck verseift werden. — 2. dad. gek., daß

verd. Säuren, z. B. Rohholzessig, nach üblichen Methoden verestert u. die Ester im Sinne von 1 in fettsaure Salze übergeführt werden. — Z. B. werden 8 Moll. *Methylacetat*, 4 Moll. Soda u. 10 Moll. W. unter Druck u. Rühren bei etwa 125—130° erhitzt, wobei die CO_2 abgeblasen wird. Sobald der Druck (ca. 10 at) trotz weiterer Temp.-Erhöhung fällt, wird das gebildete Methanol abdest. Im Druckgefäß hinterbleibt eine Schmelze von krystallisiertem *Natriumacetat*. Durch Verminderung des W.-Zusatzes kann man ein Salz mit weniger als 3 Moll. Krystallwasser erhalten. In gleicher Weise können andere Fettsäureester, wie *Äthylacetat* usw., verarbeitet werden. Als kohlensaure Salze kommen auch *Bicarbonate* u. *Erdalkalicarbonate* u. dgl. in Betracht. Das Verf. bietet einen einfachen Weg zur Überführung wss. Fettsäuren, z. B. des stark verd. *Rohholzessigs*, in fettsaure Salze, indem die Säuren zunächst nach den üblichen Methoden verestert u. dann wie oben verarbeitet werden. (**D. R. P. 472 123** Kl. 12o vom 31/10. 1926, ausg. 22/2. 1929.) Radde.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz i. B., *Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Salzen der niedrigen Glieder der Fettsäurereihe*, insbesondere der Essigsäure, nach D. R. P. 463 829, dad. gek., daß wasserfreie Ester u. wasserfreie Alkalihydroxyde, zweckmäßig in pulveriger Form, unter Verzicht auf die Zugabe von Lösungsmm. unter guter Durchmischung des Gutes, z. B. durch heftiges Rühren, in Rk. gebracht werden. — Z. B. werden in einem 400 l-Rührkessel 220 kg Essigsäureäthylester u. 100 kg pulverförmiges NaOH unter Rühren vermischt. Man erhält dabei einen krystallinen Brei von 205 kg Na-Acetat u. 115 kg A., welcher durch Zentrifugieren, Dest. oder anderweitig in seine Bestandteile zerlegt werden kann. Man muß für besonders gute Verteilung des Rk.-Gemisches Sorge tragen, um den Fortgang der Rk. behindernde Klumpen- u. Krustenbldg. zu verhüten. (**D. R. P. 472 124** Kl. 12o vom 24/11. 1926, ausg. 26/2. 1929. Zus. zu D. R. P. 463 829; C. 1928. II. 1381.) Radde.

Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz i. B., *Verfahren zur Gewinnung konzentrierter Essigsäure* aus verd. wss. Lsg. mit Hilfe von *Adsorptionsmitteln*, 1. dad. gek., daß das Dampfgemisch über adsorbierende Stoffe geleitet u. nach Beladung der letzteren die Essigsäure durch Dämpfe organ., von Essigsäure leicht trennbarer Fll., zweckmäßig solcher, welche mit W. konstant sd. Gemische bilden, ausgetrieben wird. — 2. dad. gek., daß Austreibemittel, welche, wie z. B. *Äthylacetat*, befähigt sind, die Beladungsfähigkeit des Adsorptionsmittels zu steigern, verwendet werden. — Als Austreibemittel kommen in Frage: *Ester*, wie *Äthylacetat*, *Methylpropionat*, *Ketone*, wie *Methyläthyl-* u. *Diäthylketon*, *Acetale*, z. B. der *Methylenglykoldiäthyläther*, u. *gechlorte Verbb.*, wie $CHCl_3$, *Äthylenchlorid* usw., die alle in dem Bereich von etwa 60 bis 100° sd. müssen, u. befähigt sind, mit W. konstant sd. Gemische zu bilden. Durch die Verwendung organ. Austreibemittel wird erreicht, daß die von der Kohle adsorbierte Säure restlos wiedergewonnen wird. — Wss. Essigsäure wird z. B. verdampft u. der Dampf nacheinander durch zwei mit Aktivkohle beschickte Filter geleitet (Temp. etwa 125°). Der Abdampf enthält nur noch höchstens 0,25% Essigsäure. Ist das erste Filter voll beladen, so wird es mit dem Austreibemittel bei bis zu 200° ausgeblasen. Dabei wird bei einer Beladung von ca. 25% des Kohlegewichts beim Austreiben eine z. B. 85%ig. Säure gewonnen, die bei Verwendung von mit W. konstant sd. Gemische bildenden Austreibemitteln beim Abdest. des letzteren noch weiter konz. wird. Bei Verwendung von Austreibemitteln, die, wie Äthylacetat, die Beladungsfähigkeit des Adsorptionsmittels zu steigern vermögen, leitet man den Essigsäuredampf vorteilhaft durch ein unmittelbar vorher mit dem Austreibemittel ausgeblasenes Kohlefilter. (**D. R. P. 472 399** Kl. 12o vom 9/12. 1924, ausg. 27/2. 1929.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Luther**, Mannheim, und **Hans Beller**, Oppau), *Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure und ihren Derivaten*. (**D. R. P. 472 914** Kl. 12o vom 13/2. 1927, ausg. 14/3. 1929. — C. **1928**. II. 1818 [E. P. 290 464].) Radde.

Ernst Ruppin, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Herstellung von Natriumcalciumlactat* in haltbarer Form aus *Milchsäurelösung* durch Neutralisation mit gleichen Äquivalenten Natron u. Kalk oder mit einem geringen Überschuß an Kalk u. Eindampfen der Lsg., bis das Prod. beim Erkalten zu einer festen M. erstarrt, die von selbst zu einem Pulver zerfällt oder pulverisiert u. gegebenenfalls noch etwas getrocknet wird. — Das Verf. bezweckt die Überführung des sirupösen *milchsauren Na* in verwendungsfähige Form durch Kombination mit *milchsaurem Ca*. Z. B. wird eine Milchsäurelsg., die 500 g Milchsäure enthält, mit 103 g $Ca(OH)_2$ als Kalkmilch u. 111 g NaOH in wss. Lsg. neutralisiert, zu einem W.-Gehalt von ca. 27% eingedampft u. nach dem Erkalten

pulverisiert. Es muß jedes weitere Eindampfen vermieden werden, da das Prod. sonst klebrig wird. (Vgl. auch Ref. nach A. P. 1 559 478; C. **1926**. I. 2150.) (D. R. P. **467 937** Kl. 12o vom 8/5. 1924, ausg. 3/11. 1928.) Radde.

Byk-Guldenwerke Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Georg A. Becker** und **Agathe Wolff**, Berlin-Charlottenburg), *Verfahren zur Herstellung stabiler wässeriger Wismutlactatlösungen*, 1. dad. gek., daß eine Wismutlactat u. Alkalilactat enthaltende Lsg. durch Zusatz von Alkali neutral oder alkal. gemacht wird, wobei das Alkalilactat entweder schon während der Lsg. des Wismutlactats, oder erst nachträglich zugesetzt werden kann. — 2. dad. gek., daß Wismutlactat u. Natriumlactat nicht fertig gebildet zur Anwendung gelangen, sondern als solche erst in der Lsg. entstehen, u. zwar in der Art, daß *Wismuthydroxyd* bei Ggw. von Glycerin in Alkalilauge gel. u. zu dieser Lsg. *Milchsäure* bis zur schwach alkal. oder neutralen Rk. hinzugefügt wird. Z. B. wird 1 Teil frisch gefälltes $Bi(OH)_3$ in einer Mischung von 3 Teilen Glycerin 90%ig. u. 7 Teilen 30%ig. NaOH unter schwachem Erwärmen gel., mit 90%ig. Milchsäure, D. A.-B. 5, neutralisiert u. von einer geringen Trübung abfiltriert. Man kann auch 1 Teil Bi-Lactat in der Wärme in 10 Teilen 50%ig. Na-Lactat lösen u. die Lsg. durch Zusatz von NaOH neutralisieren, event. unter Zusatz von Glycerin. Diese Lsgg. besitzen eine größere Stabilität als die reinen Bi-Lactatlsgg., die wegen ihrer schwach sauren Rk., bewirkt durch hydrolyt. Spaltung, beim Injizieren störende Nebenwrkgg. zeigen. Sie lassen sich stark verdünnen, ohne daß Fällungen auftreten. (D. R. P. **469 516** Kl. 12o vom 24/4. 1923, ausg. 14/12. 1928.) Radde.

Verein für chemische Industrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure aus Butyrolacton und Valerolacton*, dad. gek., daß man das Lacton oder Lactongemisch mit einem großen Überschuß von HNO_3 von mindestens D. 1,4 bei Tempp. unter 20° in Rk. bringt. — Z. B. werden in 10 kg HNO_3 (D. 1,4) in Abständen von etwa 12 Stdn. 10-mal je 200—250 g Butyrolacton eingetragen. Durch Filtrieren nach 5 Tagen gewinnt man bis zu 2,5 kg oxalsäurefreie *Bernsteinsäure* (100% d. Th.). Der große Überschuß an HNO_3 dient als Kühlmittel. (D. R. P. **473 262** Kl. 12o vom 19/12. 1926, ausg. 14/3. 1929.) Radde.

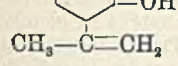
Richard Falck, Hann.-Münden, *Verfahren zur Gewinnung organischer Säuren* durch Züchtung von *Fadenpilzen* auf festen Substraten mit großen Oberflächen u. festen Stützpunkten für die Mycelentw., 1. dad. gek., daß man als Substrate innige Mischungen der Nährstoffe mit solchen säurebindenden Stoffen verwendet, die bei der Säurebldg. Gase entwickeln u. hierdurch das Substrat in ein zellengewebeartiges Gebilde überführen. — 2. Eine Abart des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man zur Bldg. des Zellengewebes dem Substrat *Hefe* oder andere treibende oder gasbildende Stoffe zufügt, hierauf die M. erhitzt oder schwach bäckt u. alsdann mit den säurebildenden Fadenpilzen impft. — Z. B. wird eine wss. Agarlsg. mit 40 g Glucose u. 0,45 g NH_4NO_3, 0,20 g KH_2PO_4 u. 0,10 g $MgSO_4$, sowie mit 13,3 g $CaCO_3$ versetzt. Das Gemisch wird zerkleinert oder in dünnen übereinanderliegenden Schichten mit Luftzwischenräumen ausgebreitet; die Impfung erfolgt mit einer Suspension von *Aspergillussporen*. Der Kalk ist nach wenigen Tagen bereits verbraucht u. ein geringer Überschuß von Säure vorhanden. Nach 3—12 Tagen, je nach Temp., wird die Kultur aufgearbeitet u. nach bekannten Methoden die *Citronensäure* als Ca-Salz gewonnen. Oder man stellt durch Backen eines Gemisches von 20 g *Mehl*, 7,2 g $CaCO_3$ u. 18 g W. unter Zusatz von Hefe bei 110—120° ein krustenloses Brot her, das nach dem Sterilisieren mit einer Suspension von Aspergillussporen geimpft wird. Das $CaCO_3$ ist nach einigen Tagen verbraucht u. ein Überschuß an Säure vorhanden. Auf Citronensäure berechnet wurde eine Ausbeute von 56% der im Mehl vorhandenen Stärkemenge an organ. Säuren gefunden. Citronensäure in Substanz wurde zu 25% als Ca-Salz gewonnen. Als Ausgangsmaterial dient Mehl aller Art, gekochter *Reis*, *Mais*, *Lupinen*, *Roßkastanien*, *Kartoffeln* u. zerkleinerte *Früchte*, die sich mit Hefe, *Backpulver*, Gase entwickelnden Stoffen (*H_2O_2*, *Persalze*, *Gase*, wie CO_2, Luft usw.) in eine lockere, zellengewebeartige M. überführen lassen. Als säurebindende Stoffe kommen außer den Carbonaten u. *Bicarbonaten* der Erdalkalien noch *Percarbonate* oder *Magnesiumperoxyde* in Frage. (D. R. P. **473 727** Kl. 12o vom 19/1. 1924, ausg. 20/3. 1929.) Rad.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Lueg**, Leverkusen), *Alkalicyanid*. Man läßt NH_3 u. CO enthaltende Gase bei 400—800° mit Alkaliverbb. reagieren. — Z. B. leitet man ein aus 35% NH_3 u. 65% CO bestehendes Gasgemisch bei 500° über ein Gemisch von 50 Teilen MgO u. 50 Teilen Na_2O_2, bis

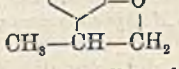
das Abgas 100 g W. auf den ccm enthält. Die Cyanverb. wird in bekannter Weise aus der geschmolzenen M. extrahiert. An Stelle von Na_2O_2 finden die Alkalihydroxyde, -oxyde, -salze Verwendung. Z. B. wird ein Gasgemisch aus 50 Teilen NH_3 u. 500 Teilen CO über eine Schmelze von 25 Teilen NaCN u. 75 Teilen Na_2CO_3 bei 600° unter Rühren geleitet. (**Japan. P. 79143** vom 20/9. 1927, ausg. 19/12. 1928. Prior. 22/9. 1926.) Imada und Radde.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von komplexen Silbercyanidpräparaten*, 1. dad. gek., daß man *Silbercyanid*, z. B. Ammonium-, Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumsilbercyanid u. *cholsaure Salze*, z. B. Ammonium-, Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumcholat, in Ggw. von Lösungsmm. aufeinander wirken läßt u. das gebildete Doppelsalz, z. B. durch vorsichtiges Abdampfen der Lsg. oder durch Ausfällen, z. B. durch Zusatz organ. Fll., wie Aceton, Ä. usw., zur Abscheidung bringt. — 2. dad. gek., daß die Komponenten im Schmelzfluß in Rk. gebracht werden. Z. B. werden 190 g K-Ag-Cyanid (1 Mol.) u. 446 g K-Cholat (1 Mol.) in ca. 500 ccm w. W. gel. u. vorsichtig zur Trockene eingedampft. Man erhält 645 g des Doppelsalzes *Silbercyanidcyankaliumcholat* in fein krystallisierter Form. Es ist sll. in W., schwerer l. in A., unl. in Ä. u. Aceton. Langgestreckte dünne Prismen, die gegen 260° sintern u. gegen 300° verkohlen, ohne zu schmelzen. — Aus der alkoh. Lsg. von 183 g *Na-Silbercyanid* u. 430 g *Na-Cholat* in 70%ig. A. erhält man durch Ausfällung mittels Ä. oder Aceton das *Na-Doppelsalz* in Form von mikrokrystallinen Nadeln, die die gleiche Löslichkeit aufweisen wie das K-Salz u. bei 300°, ohne vorher zu schmelzen, verkohlen. — Durch Lösen von 1 Mol. *AgCN* mit 1 Mol. $Sr(CN)_2$ in W. u. Zusatz einer wss. Lsg. von *Sr-Cholat* erhält man nach dem Einengen im Vakuum durch Fällung mittels Aceton das *Sr-Ag-Doppelsalz*, das in W. nur wenig, aber für therapeut. Zwecke ausreichend l. ist (1 : 1000), sll. in A., unl. in Ä., Aceton u. dgl. Es bildet feine Nadeln u. verkohlt bei 300°. — Auch aus *Mg-Ag-Cyanid* u. *Mg-Cholat* erhält man das entsprechende *Silbercyanidcyanmagnesiumcholat* in Form langer, dünner Nadeln, die in W. 1 : 10 l., in A. sl. u. in Ä. u. Aceton unl. sind. Beim Erhitzen ist das Verh. das gleiche wie bei den anderen Verbb. Die Doppelsalze finden für zahlreiche techn. u. therapeut. Zwecke Verwendung. (**D. R. P. 468808** Kl. 12o vom 14/2. 1925, ausg. 23/11. 1928.) Radde.

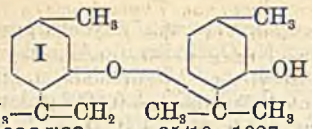
Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Kresolen und aliphatischen Ketonen*. Kresol u. Aceton werden in Ggw. von HCl bei Tempp. unter 100° kondensiert. — Z. B. werden 6 Teile *m-Kresol* u. 1 Teil *Aceton* k. mit gasförmiger HCl gesätt. u. dann im geschlossenen Gefäß 48 Stdn. bei 30—40° gehalten. Das überschüssige Kresol wird mit W.-Dampf abgeblasen u. der Rückstand im Vakuum dest. Es geht eine gelbe, stark lichtbrechende Fl. über, die in der Kälte zu einem Harz erstarrt, welches aus PAe. in Form von Krystallen erhalten wird, F. 82—83°, $Kp._{0,8}$ 187°. Der Körper ist das Polymerisationsprod. $C_{20}H_{24}O_2$ der primär entstehenden Verb. nachstehender Konst. Die daraus erhältliche Acetylverb. schm. bei 122—123°. — Verwendet man *p-Kresol* an Stelle von m-Kresol, so erhält man eine Fl., $Kp._{0,8}$ 192°, deren Acetylverb. bei 151—152° schm. — 4 Teile *Rohkresol* u. 1 Teil Aceton werden mit gasförmiger HCl gesätt. u. 2 Stdn. bei 40—80° belassen. Das überschüssige Kresol wird mit W.-Dampf oder durch Dest. im Vakuum entfernt. Der gegebenenfalls durch Vakuumdest. erhaltene Rückstand bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende, harzartige M., die aus einem Gemisch der m- u. p-Verb. besteht, durch Dest. aber nicht in die Komponenten zerlegt werden kann. — Die neuen Prodd. dienen zur Herst. von *Riechstoffen*, *Desinfektionsmitteln* u. *pharmazeut. Prodd.* (**E. P. 273684** vom 15/6. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. D. Prior. 29/6. 1926. **F. P. 636119** vom 17/6. 1927, ausg. 2/4. 1928. D. Priorr. 29/6. u. 26/10. 1926. **Schwz. P. 127522** vom 21/5. 1927, ausg. 1/9. 1928. D. Priorr. 29/6. u. 26/10. 1926.) Nouvel.

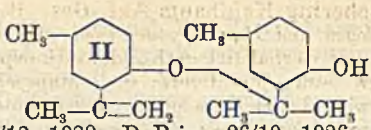


bzw.



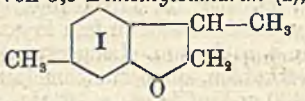
Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, übert. von: **Hans Jordan**, Berlin, *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Rohkresol und Aceton*. Das aus *Rohkresol* u. *Aceton* erhältliche Kondensationsprod. (vorst. Ref.) wird in Ä. gel. Nach kurzer Zeit scheidet sich das *m-Kresolacetonkondensationsprod.* mit Krystall-Ä. ab, F. 73—75°. Das *p-Kresolacetonkondensationsprod.* bleibt in der Mutterlauge. Die m-Kresolverb. entspricht der Formel I, die p-Kresolverb. der Formel II.

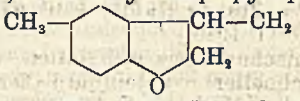




(**A. P. 1 696 769** vom 25/10. 1927, ausg. 25/12. 1928. D. Prior. 26/10. 1926. **E. P. 279 856** vom 25/10. 1927, Auszug veröff. 21/12. 1927. D. Prior. 26/10. 1926. **Zus. zu E. P. 273 684**; **vorst. Ref.**) Nouvel.

Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, übert. von: **Hans Jordan**, Berlin, *Herstellung von Alkylcumaranen und Alkylisopropylenphenolen.* Die aus Kresol u. Aceton erhältlichen Kondensationsprodd. (vorvorst. Ref.) werden durch Erhitzen gespalten. — Z. B. wird das *m-Kresolacetonkondensationsprod.* auf 280—320° erhitzt. Man dest., gegebenenfalls in mäßigem Vakuum, u. erhält als Destillat eine ölige, wasserhelle Fl., die mit A. u. Ä. in jedem Verhältnis mischbar ist. Sie besteht aus einem Gemisch von *3,6-Dimethylcumaran* (I), $Kp._{11}$ 98°, u. *3-Methyl-6-isopropylenphenol*, das





durch fraktionierte Dest. getrennt werden kann. — Das *p-Kresolacetonkondensationsprod.* liefert unter den gleichen Bedingungen *3,5-Dimethylcumaran* (II), $Kp._{11}$ 102°, u. *4-Methyl-6-isopropylenphenol.* — Das *Rohkresolacetonkondensationsprod.* wird unter den gleichen Bedingungen in ein Gemisch der beiden *Cumarane* u. der beiden *Methylisopropylenphenole* gespalten. (**A. P. 1 679 664** vom 20/6. 1927, ausg. 7/8. 1928. D. Prior. 29/6. 1926. **E. P. 273 686** vom 15/6. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. D. Prior. 29/6. 1926. **F. P. 636 228** vom 18/6. 1927, ausg. 4/4. 1928. D. Prior. 29/6. 1926. **F. P. 638 483** vom 21/6. 1927, ausg. 25/5. 1928. D. Prior. 29/6. 1926. **Schwz. P. 128 467** vom 21/5. 1927, ausg. 1/11. 1928. D. Prior. 29/6. 1926.) Nouvel.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), übert. von: **H. Jordan**, Berlin, *Herstellung von Alkylcumaranen und Alkylisopropylenphenolen.* Die nach dem Verf. des E. P. 273686 (vorst. Ref.) durchführbare therm. Zers. der *Kresolacetonkondensationsprodd.* wird durch Katalysatoren begünstigt. Bei Zugabe von 0,1% Al- oder Mg-Phenolat oder -Methylisopropylenphenolat zu dem Kondensationsprod. tritt bereits beim Erhitzen auf 180—190° der Zerfall ein. Man kann auch die Dämpfe des Kondensationsprod. bei 300—350° durch ein Vakuumgefäß leiten, in welchem sich ein Oberflächenkatalysator (Fullererde, Bleicherde, Diatomit, Silicagel) befindet, auf den Ni oder NiO niedergeschlagen ist. Es werden die gleichen *Dimethylcumarane* u. *Methylisopropylenphenole* wie in E. P. 273686 erhalten. (**E. P. 306 051** vom 15/8. 1927, ausg. 14/3. 1929. **Zus. zu E. P. 273 686**; **vorst. Ref.**) Nouvel.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Alkylisopropylphenolen und ihren Hydrierungsprodukten.* Die nach dem Verf. des E. P. 273686 (vorvorst. Ref.) erhältlichen Alkylisopropylenphenole werden katalyt. bis zur Aufnahme von 2 bzw. 8 Atomen H hydriert. — Z. B. wird *3-Methyl-6-isopropylenphenol* bei 140—160° unter 10 at Druck in Ggw. eines Ni-Katalysators mit H_2 bis zur Aufnahme von 2 Atomen behandelt. Man erhält *Thymol.* Aus *4-Methyl-6-isopropylenphenol* entsteht in gleicher Weise *p-Thymol.* — Arbeitet man bei 170—180° unter 15—20 at Druck mit H_2 bis zur Aufnahme von 8 Atomen, so wird nicht nur die Seitenkette, sondern auch der Kern hydriert. Aus *3-Methyl-6-isopropylenphenol* erhält man *Menthol* u. aus *4-Methyl-6-isopropylenphenol p-Menthol.* (**E. P. 273 685** vom 15/6. 1927, Auszug veröff. 24/8. 1927. D. Prior. 29/6. 1926. **F. P. 636 267** vom 20/6. 1927, ausg. 5/4. 1928. D. Prior. 29/6. 1926. **Schwz. P. 130 150** vom 21/5. 1927, ausg. 16/1. 1929. D. Prior. 29/6. 1926.) Nouvel.

Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, übert. von: **Walter Schoeller** und **Hans Jordan**, Berlin, *Herstellung von Alkylisopropylphenolen und ihren Hydrierungsprodukten.* Die nach dem Verf. des E. P. 273686 (drittvorst. Ref.) erhältlichen Gemische von *Dimethylcumaranen* u. *Methylisopropylenphenolen* werden nach dem Verf. des E. P. 273685 (vorst. Ref.) in Ggw. eines Ni-Katalysators mit H_2 bis zur Aufnahme von 2 bzw. 8 Atomen behandelt. Man erhält die entsprechenden *Methylisopropylphenole* bzw. deren *Hydrierungsprodukte.* (**A. P. 1 696 782** vom 25/10. 1927, ausg. 25/12. 1928. D. Prior. 26/10. 1926. **E. P. 279 855** vom 25/10. 1927, Auszug veröff. 21/12. 1927. D. Prior. 26/10. 1926. **Zus. zu E. P. 273 685**; **vorst. Ref.**) Nouvel.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Thymol, seinen Isomeren, Homologen und Hydrierungsprodukten.* Die nach dem Verf. des F. P. 636119 (sechstvorst. Ref.) erhältlichen Kondensationsprodd. aus Kresol u. Aceton werden katalyt. in Ggw. einer Metallverb. des entsprechenden Alkylisopropylenphenols hydriert. — Z. B. wird das *m-Kresolacetonkondensationsprod.* nach Zugabe von 0,1% Al-3-Methyl-6-isopropylenphenolat u. 1% eines Ni-Katalysators unter 10—13 at Druck mit H_2 bis zur Aufnahme von 4 Atomen behandelt. Aus dem Rk.-Prod. wird *Thymol* in der üblichen Weise gewonnen. In gleicher Weise wird aus dem *p-Kresolacetonkondensationsprod. p-Thymol* erhalten. — Behandelt man mit H_2 bis zur Aufnahme von 16 Atomen, so erhält man aus dem *m-Kresolacetonkondensationsprod. Menthol* u. aus dem *p-Kresolacetonkondensationsprod. p-Menthol.* — In gleicher Weise verläuft die Hydrierung der Kondensationsprodd., wenn sie in Ggw. eines Ni-Katalysators unter 15—30 at Druck bei 280° mit H_2 bis zur Aufnahme von 4 bzw. 16 Atomen behandelt werden. (**E. P. 276010** vom 11/8. 1927, Auszug veröff. 5/10. 1927. D. Prior. 16/8. 1926 u. **E. P. 280924** [Zus.-Pat.] vom 16/11. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. D. Prior. 16/11. 1926. **Zus. zu 276010. F. P. 641437** vom 9/8. 1927, ausg. 3/8. 1928. D. Priorr. 16/8. u. 16/11. 1926.) Nouvel.

Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, übert. von: **Hans Jordan, Walter Schoeller** und **Reinhard Clerc**, Berlin, *Herstellung von Thymol und Menthol.* Die nach dem Verf. des F. P. 636119 (siebentvorst. Ref.) erhältlichen *Kondensationsprodd. aus Rohkresol u. Aceton* werden einer spaltenden Hydrierung nach dem Verf. des F. P. 636267 (drittvorst. Ref.) unterworfen. Die *Hydrierungsprodd.* werden unter Anwendung eines Kolonnenapp., zweckmäßig im Vakuum, fraktioniert dest. Man erreicht dabei eine glatte Trennung des *Thymols* vom *p-Thymol* bzw. des *Menthols* vom *p-Menthol.* (**A. P. 1706784** vom 15/8. 1927, ausg. 26/3. 1929. D. Prior. 22/2. 1927. **F. P. 648319** vom 4/2. 1928, ausg. 7/12. 1928. D. Prior. 22/2. 1927.) Nouvel.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Zerfallsprodukten der Kondensationsprodukte aus m- und p-Kresol und Aceton.* Die von Zincke u. Göbel (vgl. Liebigs Ann. **388**. 299; C. **1912**. I. 1768) dargestellten ätherartigen Kondensationsprodd. aus Kresolen u. Aceton werden dest. Die Dämpfe werden bei 300—320° über einen Oberflächenkatalysator (Frankonit, Tonsil, Fullererde, Diatomit, Silicagel, Holzkohle), auf den gegebenenfalls Ni oder NiO niedergeschlagen ist, geleitet. Aus dem *m-Kresolacetonkondensationsprod.* werden als Zerfallsprodd. *3,6-Dimethylcumaran* u. *3-Methyl-6-isopropylenphenol* u. aus dem *p-Kresolacetonkondensationsprod.* unter den gleichen Bedingungen *3,5-Dimethylcumaran* u. *4-Methyl-6-isopropylenphenol* erhalten. (**E. P. 279857** vom 25/10. 1927, Auszug veröff. 21/12. 1927. D. Prior. 26/10. 1926. **F. P. 642944** vom 24/10. 1927, ausg. 6/9. 1928. D. Prior. 26/10. 1926.) Nouvel.

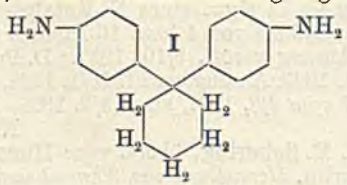
Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Herstellung von Thymol, seinen Isomeren oder Hydrierungsprodukten.* Die von Zincke u. Göbel (Liebigs Ann. **388**. 299; C. **1912**. I. 1768) dargestellten ätherartigen Kondensationsprodd. aus Kresolen u. Aceton werden bei 250—280° in Ggw. eines Ni-Katalysators mit H_2 behandelt. Aus dem *m-Kresolacetonkondensationsprod.* wird bei Aufnahme von 4 Atomen H *Thymol*, bei Aufnahme von 16 Atomen H ein Gemisch von stereoisomeren *Mentholen* erhalten. Das *p-Kresolacetonkondensationsprod.* ergibt bei Aufnahme von 4 Atomen H *p-Thymol* u. bei Aufnahme von 16 Atomen H ein Gemisch der stereoisomeren *p-Menthole.* (**E. P. 280956** vom 21/11. 1927, Auszug veröff. 18/1. 1928. D. Prior. 22/11. 1926. **Zus. zu E. P. 276010; drittvorst. Ref.**) Nouvel.

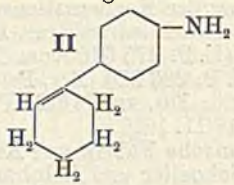
Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Tschechoslowakei, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Säurechloriden neben Äthylchlorid* durch Einw. von A. auf *Benzotrichlorid* oder dessen Homologen u. Substitutionsprodd., dad. gek., daß man die Umsetzung in Ggw. von Fe oder $FeCl_3$ durchführt. Durch das Verf. wird die unerwünschte Bldg. von Benzoesäureäthylester vermieden u. die Umsetzung fast vollständig gestaltet. Die Rk.-Prodd. werden in nahezu chem. reiner Form gewonnen. — Z. B. werden 3 kg Benzotrichlorid unter Zusatz von 8 g sublimiertem $FeCl_3$ auf 80° erhitzt u. unter Temp.-Steigerung auf 110° 105% d. Th. an 95%ig. A. zugetropft. Durch weiteres Erhitzen auf 130—140° wird das *Chloräthyl* abdest., worauf durch fraktionierte Dest. des Rückstandes reines *Benzoylchlorid* erhalten wird. (**D. R. P. 472422** Kl. 12o vom 30/12. 1923, ausg. 28/2. 1929.) Radde.

Van Schaack, Bros. Chemical Works, Chicago, übert. von: **Robert H. van Schaack jr.**, Evanston, *Arylalkylester*, gebildet durch die Vereinigung von einem aromat. u. einem gesätt. aliphat. A. mit einer Polycarbonsäure. Beispiel: Benzyl-

äthylphthalat. An Stelle der Phthalsäure können auch andere Polycarbonsäuren, z. B. Bernsteinsäure, Citronensäure, Phenylmalonsäure verwandt werden. Ester dieser Art haben einen hohen Kp. u. werden verwandt als Lösungsm. für *Pyroxylin*, als *Weichmachungsmittel* für *Lackschichten* u. als *Campherersatz* für *Celluloid*. (**A. P. 1 700 960** vom 14/9. 1927, ausg. 5/2. 1929.) Engeroff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus cyclischen hydroaromatischen Ketonen*, dad. gek., daß diese mit primären, sekundären oder tertiären aromat. Aminen, deren p-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist, bei Ggw. kondensierend wirkender Säuren auf höhere Tempp. erhitzt werden. Wird hierbei ein großer Überschuß an Amin angewendet, so entstehen Verbb. der Zus. I, während bei Anwendung ungefähr äquivalenter Mengen Verbb. der Zus. II





entstehen. — Z. B. wird *Cyclohexanon* (III) mit *Anilin* bei Ggw. von HCl (D. 1,06) oder H_2SO_4 (D. 1,215) 6—8 Stdn. im Autoklaven auf 140—150° erhitzt. Das Rk.-Prod., ein in der Kälte erstarrendes Öl, wird nach Filtration u. Trocknen aus Bzn. umkrystallisiert, wobei die Base I, $Kp._{12}$ 275—276°, F. 111° (sintert bei 105°), erhalten wird, ll. in Mineralsäuren, leicht diazotierbar. Wird das Rohprod. in das Sulfat verwandelt u. dieses mit w. W. so lange extrahiert, bis der unl. Rückstand nach Diazotieren mit *2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* eine violette Färbung ergibt, so geht die Base I in den wss. Auszug, während der Rückstand die gleichzeitig entstandene Base II enthält. Letztere ist ein farbloses, an der Luft sich braun färbendes Öl, $Kp._{12}$ 170—171°. — Wird I im Vakuum so lange dest., bis alles zwischen 160—190° (12 mm) übergeht, so entsteht ein öliges Prod., aus welchem die durch Zers. von I entstandene Base II mit Hilfe des wl. Hydrochlorids abgeschieden wird. — Die aus III u. *1-Amino-2-chlorbenzol* erhaltene 3-Ringverb., Nadeln, F. 126—128°, geht durch Zers. bei der Vakuumdest. in die 2-Ringverb. über, Krystalle, F. 32°, $Kp._{16}$ 196—198°. — Die durch Erhitzen von III mit *1-Amino-2-methylbenzol* bei Ggw. von HCl erhaltene 3-Ringverb., F. 166°, Nadeln aus Bzl., ist wl. in Bzn. u. dient als Ausgangsmaterial zur Herst. von rotgelben Farbstoffen. — Das aus III u. *1-Amino-2-methoxybenzol* erhaltene Prod. wird durch Dest. im Vakuum in die in der Fraktion vom $Kp._{12}$ 180—220° enthaltene 2-Ringverb. (über das wl. HCl-Salz gereinigt, Krystalle aus Bzl., F. 59°, $Kp._{12}$ 185—187°; die sehr beständige Diazoverb. gibt mit *2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* einen *rotvioletten Farbstoff*) u. die über 220° (12 mm) sd. 3-Ringverb. (Kp. der reinen Verb. 289° bei 12 mm) getrennt. — In gleicher Weise wird aus III u. *1-Äthylamino-2-methylbenzol* die 2-Ringverb. ($Kp._{12}$ 180—185°, Öl, an der Luft sich langsam dunkel färbend) u. die 3-Ringverb. ($Kp._{12}$ 275—280°, Krystalle aus sd. Bzl., F. 118—120°) dargestellt. — Die aus III u. *Dimethylanilin* dargestellte 2-Ringverb. — farbloses Öl, $Kp._3$ 152—153° — ist ll. in organ. Lösungsmm., wie z. B. Ä., während die 3-Ringverb. in diesen fast unl. ist. Letztere krystallisiert aus Bzl. oder Bzn. in farblosen Nadeln, F. 158—160°. — Aus *Methylcyclohexanon* u. *1-Amino-2-methylbenzol* wird eine 3-Ringverb. erhalten, weiße verfilzte Krystalle aus Bzn., F. 138°. — Bei Erhöhung der Rk.-Temp. oder der zur Kondensation zugesetzten Säuremenge bildet sich allgemein vorwiegend die 2-Ringverb. (**F. P. 648 940** vom 11/2. 1928, ausg. 15/12. 1928. D. Priorr. 11/2., 12/4. u. 22/9. 1927.) Altpeter.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Ralf Barth Trusler**, Pittsburgh, *Herstellung von Benzonitril oder anderen aromatischen Nitrilen* aus einer aromat. Halogenverb. u. einem Metallcyanid in Ggw. eines Katalysators, wie Cu-, Ni- u. Co-Bromid oder fein verteiltes metall. Cu, Ni u. Co. — Z. B. wird aus AgCN u. $C_6H_5 \cdot Br$ in Ggw. von 5% eines Gemisches von Ni- u. Cu-Bromid durch 20-std. Erhitzen auf 300° *Cyanbenzol* erhalten. — In gleicher Weise liefern o-Chlortoluol, $Zn(CN)_2$ u. $CuBr_2$ *o-Tolunitril*, oder α-Bromnaphthalin, $Zn(CN)_2$ u. $NiBr_2$ *α-Naphthonitril*. (**A. P. 1 702 711** vom 20/6. 1927, ausg. 19/2. 1929.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Mayer**, Frankfurt a. M.), *Darstellung der Nitrile und Lactone von o-Methylolarylcarbonsäuren*,

dad. gek., daß man in *o-Aminoarylcarbinolen* die Aminogruppe nach bekannten Methoden über die Diazoverbb. gegen die Cyangruppe austauscht u. gegebenenfalls die so erhaltenen Prodd. zu den *Lactonen* verseift. — Z. B. werden 12,3 Teile *Aminobenzylalkohol* (leicht zugänglich durch elektrolyt. Red. der entsprechenden o-Aminocarbonsäure) mit 200 ccm W., 8,6 ccm konz. H_2SO_4 u. 7 g $NaNO_2$ in 50 ccm W. unter Eiskühlung diazotiert. Die eiskalte Lsg. wird in kleinen Anteilen innerhalb von 10 Min. in eine auf 50° erhitzte CuCN-Lsg. aus 50 g $CuSO_4$, 200 ccm W. u. 44 Teilen NaCN in derselben Menge W. gel. gegeben. Nach 10 Stdn. wird filtriert, ausgeäthert u. der Ä.-Rückstand im Vakuum dest. Das gebildete *Nitril* geht bei 170—175° u. 30 mm Druck über. Durch Verseifung mit 20%ig. KOH wird das *Phthalid* erhalten. — Oder es werden 17,3 g *2-Amino-3-oxymethylnaphthalin* (F. 183°), 50 ccm W. u. 8,6 ccm konz. H_2SO_4 verrührt u. nach weiterem Verdünnen mit 150 ccm W. mit einer Lsg. von 7 g $NaNO_2$ in 50 ccm W. diazotiert u. mit einer aus 22 g NaCN, 25 g $CuSO_4$ u. 200 ccm W. bestehenden CuCN-Lsg. cyanidiert. Der Ä.-Rückstand liefert das *2-Cyan-3-oxymethylnaphthalin* vom F. 130°, das durch Verseifen mit der zehnfachen Menge 10%ig. NaOH in die *2-Oxymethylnaphthalin-3-carbonsäure* übergeht, die bei 165° unter W.-Abspaltung schmilzt u. dabei das bei 206° schmelzende *Lacton* gibt. (D. R. P. **466 518** Kl. 12o vom 25/7. 1924, ausg. 8/10. 1928.) Radde.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris, *Verfahren zur Darstellung der Hydrierungsprodukte des Naphthalins und anderer Kohlenwasserstoffe* aus den nicht vorgereinigten techn. Prodd., dad. gek., daß als *Katalysatoren Legierungen von Kalium* u. *Natrium* in beliebigem Verhältnis, besonders aber die Legierungen von der Formel NaK u. NaK_2 dienen. Die Legierungen zeigen eine bedeutend größere Wrkg. als die Metalle allein. — Z. B. wird in einem Autoklaven ein Gemisch von 1000 Teilen *Anthracen*, 70 Teilen Kieselgur u. 100 Teilen Legierung NaK_2 unter kräftigem Rühren unter einem H_2-Druck von 20 at auf 250° erhitzt, wobei nach kurzer Zeit der größte Teil des Anthracens hydriert ist. Rührt man 1000 Teile trockenes *Rohnaphthalin*, 70 Teile Kieselgur, 27 Teile Na, 93 Teile K bei einem H_2-Druck von 15 at u. 230°, so sind nach 2 Stdn. 95% *Tetrahydronaphthalin* entstanden, während ohne K-Zusatz nach 20 Stdn. erst 20% gebildet sind. (D. R. P. **473 457** Kl. 12o vom 7/5. 1925, ausg. 15/3. 1929.) Rad.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben b. Roßlau, *Verfahren zur Herstellung von Reinanthracen aus Rohanthracen*, dad. gek., daß man in weiterer Ausbildung des D. R. P. 301 651 zwecks Herst. von Reinanthracen aus Rohanthracen beliebigen Gch. neben *hydrierten Naphthalinen* solche Mittel auf Rohanthracen zur Einw. bringt, welche das Carbazol chem. oder physikal. aufzunehmen vermögen. — Derartige Mittel sind *Anilin-*, *Pyridin-* u. *Chinolinbasen*, *Ätzalkalien*, die *Alkalimetalle*, *Aceton* u. a. Stoffe. Das Carbazolkali bleibt dabei ungel., während die Doppelverbb. des Carbazols mit Pyridin, *Methyläthylketon* u. ä. in den hydrierten Naphthalinen so leicht l. sind, daß sie auch in der Kälte nicht zur Abscheidung gelangen. Das Verf. hat außerdem noch den Vorteil, daß man einerseits mit erheblich geringeren Mengen an Lösungsm., andererseits auch mit geringeren Mengen an Hilfsmaterialien, z. B. an KOH, auskommen kann. Auch die Trennung des *Indens* vom Carbazol bereitet keine Schwierigkeiten, da nach dem Zersetzen der Kaliverbb. das bei gewöhnlicher Temp. unl. Carbazol von dem ll. Inden getrennt werden kann. — Man erhält z. B. ein Reinanthracen von etwa 95%, wenn man 100 Teile Rohanthracen mit einem Gemisch aus 150 Teilen Tetrahydronaphthalin u. 50 Teilen Pyridin 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Abkühlen der Lsg. krystallisiert das Reinanthracen aus. Man kann auch 1500 Teile Rohanthracen mit 33% Reingeh. mit 180 Teilen 90%ig. KOH u. 2500 Teilen Tetrahydronaphthalin auf 205° 2 Stdn. lang erhitzen, wobei 55 Teile W. u. 750 Teile Tetrahydronaphthalin abdest. Das abgeschiedene Carbazolkali wird abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisieren beim Erkalten 475 Teile Reinanthracen. Daneben werden 395 Teile Carbazol gewonnen. Man kann auch Gemische von Tetrahydronaphthalin u. Methyläthylketon verwenden. (D. R. P. **472 183** Kl. 12o vom 2/2. 1922, ausg. 26/2. 1929. Zus. zu D. R. P. 301 651; C. 1920. IV. 199.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Einführung von Aldehydgruppen in cyclische Verbindungen*. Cycl. oder heterocycl. Verbb., welche bewegliche H-Atome enthalten, wie z. B. *Anthracen*, *Äthylcarbazol*, *Pyridin*, *Naphthostyril*, *Anisol*, *Naphthole*, *Pyrazolonderivv.* usw. werden bei Ggw. kondensierend wirkender Cl-Verbb. wie Chloride des *P*, *S* oder *Al* mit Formylverbb. der Zus. $HCON(X_1)(X_2)$

in Rk. gebracht (X_1 oder X_2 = H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl). (Hierzu vgl. Vilsmaier u. Haak, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 119; C. **1927**. I. 1439.) — Z. B. wird *Formylmethylanilin* (I) mit $POCl_3$ vermischt, nach 1 Stde. *Anisol* zugesetzt u. einige Stdn. am W.-Bad erhitzt. Das Rk.-Gemisch wird in Eiswasser gegossen u. der in guter Ausbeute entstandene *Anisaldehyd* über die *Disulfitverb.* gereinigt. — In gleicher Weise entsteht aus *2-Äthoxynaphthalin* u. I *2-Äthoxy-1-aldehydonaphthalin*, F. 111°. — *Tetrahydro-1-methoxynaphthalin* liefert *1-Methoxy-tetrahydronaphthaldehyd*, Krystalle aus verd. A., F. 59—60°, F. des Aldazins 210—211°. — *Tetrahydro-2-methoxynaphthalin* geht in *2-Methoxytetrahydronaphthaldehyd* über, F. 52—53°, F. des Aldazins 237—238°.— F. der entsprechenden *2-Äthoxy*verb. 62—63°, Aldazin F. 215°. — In gleicher Weise wird mit I u. $POCl_3$ die Aldehydgruppe in die 9-Stellung des *Anthracens* eingeführt, gelbe Krystalle, F. 104°, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Färbung. — Aldehydverb. des *1-Chloranthracens* (vgl. Journ. prakt. Chem. **86** [1912]. 293), Krystalle aus A., l. in H_2SO_4 mit blauroter Färbung, F. 97—104°. — Zu dem Gemisch von I u. $POCl_3$ wird nach etwa $^1/_2$-std. Rühren Bzl. u. hierauf langsam feingepulvertes *2-Oxynaphthalin* bei 10° zugesetzt. Nach 20 Stdn. wird auf Eis gegossen. Die Bzl.-Schicht enthält den entstandenen *2-Oxynaphthalin-1-aldehyd*, F. 81°, F. des Oxims 157°. — In gleicher Weise werden erhalten: *2,7-Dioxynaphthalin-1-aldehyd*, *4,8-Dioxynaphthalin-1-aldehyd*, *2-Oxynaphthalin-1-aldehyd-3-carbonsäure*. Letztere bildet gelbe Krystalle, F. des Aldazins über 300°. — Ferner: *2,5-Dimethyl-4-oxybenzaldehyd*, *2,4-Dioxybenzaldehyd* sowie *3-Methoxy-4-oxybenzaldehyd*. — Ein Gemisch von *4-Methyl-6-chlor-oxythionaphthen* u. *Formamid* (II) wird bei 70° mit $AlCl_3$ versetzt, 1 Stde. auf 100—110° erhitzt, die Schmelze mit W. gel. u. der Nd. mit sd. Eg. extrahiert. Durch Zusatz von W. zur Eg.-Lsg. wird der *4-Methyl-6-chlor-3-oxythionaphthen-2-aldehyd* als gelbes Krystallpulver erhalten, F. des Aldazins 277—278°. — *6-Äthoxy-3-oxythionaphthen-2-aldehyd*, F. des Aldazins 248°, aus *6-Äthoxy-3-oxythionaphthen*, II u. $POCl_3$ bei gewöhnlicher Temp. — *N-Äthylcarbazol* liefert mit I u. $POCl_3$ bei 80° eine Aldehydverb., gelbe Krystalle, F. 87°. — Aldehydverb. aus *Anthron*, $POCl_3$ u. I, F. 216°. — *3,10-Dichlor-9-anthracenaldehyd*, F. 174°, aus *2-Chloranthron*. — *1,5,10-Trichlor-9-anthracenaldehyd*, F. 197°, *aus 1,5-Dichloranthracen*. — *1,2-Dimethoxy-10-chlor-9-anthracenaldehyd*, F. 172°, aus *Desoxyalizarindimethyläther*. — *2,6-Dimethoxy-10-chlor-9-anthracenaldehyd*, F. 233°, aus *Desoxyanthraflavindimethyläther*. — *Naphthostyrilaldehyd* aus *Naphthostyril*, I u. $POCl_3$, Krystalle aus Chlorbenzol, F. 233°. — Aldehyd aus *6-Äthoxyoxythionaphthen*, I u. $POCl_3$ bei höchstens 60°, F. 166°, l. in H_2SO_4 mit olivgelber Färbung. (**F. P. 648 069** vom 1/2. 1928, ausg. 5/12. 1928. D. Priorr. 2/2. u. 25/2. 1927.) Altpeter.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Bayer**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Darstellung von Hydrierungsprodukten aus Benzanthron*, dad. gek., daß Benzanthron bei Ggw. eines geeigneten Lösungsm. u. unter Zusatz eines nickelhaltigen Katalysators bei Tempp. über 150° unter Druck mit so viel Wasserstoff behandelt wird, daß mehr als 4 Atome Wasserstoff aufgenommen werden. In weiterer Ausbildung des Hauptpatents 453 578 wird die Hydrierung bei energischeren Rk.-Bedingungen durchgeführt, indem man z. B. 100 kg reines Benzanthron zunächst bei etwa 120° tetrahydriert u. dann noch weiter bei 160—200° mit H_2 behandelt, bis noch 4 weitere H_2-Atome aufgenommen worden sind. Das Rk.-Prod. besteht hauptsächlich aus einer Verb. $C_{17}H_{18}O$, die nach Umkrystallisation aus A. bei 137° schm. u. unter 15 mm bei etwa 250° sd. Sie liefert mit verd. NaOH eine schwach gelb fluorescierende Lsg. Läßt man H_2 noch längere Zeit einwirken bzw. steigert man die Temp. über 200°, so erhält man einen KW-stoff $C_{17}H_{18}$, der ein schwach gelbes Öl vom Kp. 228—230° (15 mm) darstellt. (**D. R. P. 473 456** Kl. 12o vom 4/12. 1925, ausg. 15/3. 1929. **Zus. zu D. R. P. 453 578**; **C. 1928. I. 2665.**) Radde.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

K. Charisius, E. Kindscher und **A. Schob**, *Die Reaktionen anorganischer, basischer Farbkörper mit Leinöl*. Unterss. der Vff. an Mischungen von Leinöl mit Mennige, Bleioxyd, Bleiweiß, Sulfobleiweiß, Zinkoxyd nach mehrwöchigem Lagern bei 20°. Mennige u. Bleioxyd hatten in Gegensatz zu den übrigen Farben die meisten Bleiseifen gebildet. Weitere Verss. galten dem Einfluß von Siccativen auf die Seifenbldg., die den ersten Verss. entsprechende Werte ergaben; nur Mennige reagierte mit Firnis wesentlich rascher. Schließlich erfolgte technolog. Prüfung von 12 Farbkörpern mit 4 Ölbindemitteln in 48 Kombinationen durch Freilagerverss., Schnell- u. ab-

gekürzte Prüfungen. (Mitteilungen des Fachausschusses für Anstrichtechnik **1929**. Heft 2; Farben-Ztg. **34**. 1492. 23/3.) König.

—, *Einiges über Caseintempera.* Neuzeitliche Tempera als Mal- u. Anstrichmittel ist eine Emulsion aus einem kräftig klebenden Bindestoff u. einem Öl. Hierzu dient Käsequark in NaOH 1,14 gelöst u. mit Leinölfirnis emulgiert. Konservierungsmittel sind Formalin oder Carbolsäure. Die NaOH kann durch Kalilauge, Pottasche, Ammoniumcarbonat usw. ersetzt werden. Für Tubenfarben wird auch statt Leinölfirnis fetter Harzfirnis (Kopallack) verwandt. (Farbe u. Lack **1929**. 191. 17/4.) König.

P. W. Cunliffe und **H. Lanigan**, *Die Farbe von Lichtquellen. Kohlenlichtbögen.* Vff. untersuchen *Bogenlampenelektroden* des Handels, wie sie speziell in Lampen zur Prüfung der Lichtechtheit von Textilfarbstoffen benutzt werden, hinsichtlich ihrer spektralen Helligkeitsverteilung, u. suchen die Bedingungen zu finden, unter denen ein mittels solcher Elektroden erzeugtes Licht dem Sonnenlicht an Helligkeit u. spektraler Energieverteilung möglichst gleichkommt. Die Messungen erstreckten sich über das Gebiet von 710—310 mμ, u. wurden nach einer früher (Cunliffe u. Farrow, C. **1928**. I. 608) angegebenen Methode ausgeführt. Es zeigte sich, daß dem Sonnenlicht weitgehend ähnliches Licht unter folgenden Bedingungen erzielt wird: Verwendung von „White flame-", „H. J.-" oder „Columbia National A"-Kohlen, langer Lichtbogen. Senkrecht stehende Kohlen (negative oben) geben höhere Ultraviolettausbeute, als wagerechte; ein eingeschlossen brennender Lichtbogen gibt gleichfalls mehr blaue u. langwellige ultraviolette Strahlen ab, als ein freibrennender. Gleichzeitig wird dadurch der Kohlenverbrauch verringert. (Journ. Textile Inst. **20**. T. 21—30. Febr.) Röll.

P. W. Cunliffe und **H. Lanigan**, *Die Farbe von Lichtquellen. Tageslichtlampen.* In Fortsetzung ihrer Unters. (vgl. vorst. Ref.) messen Vff. die spektrale Intensitätsverteilung von sog. „Tageslichtlampen". Für einige dieser Lampen, u. zwar für solche, die durch ein besonderes, von der eigentlichen Glühlampe getrenntes Filter in ihrem Übermaß an gelben u. roten Strahlen geschwächt werden, als auch für Lampen mit direkt gefärbtem Kolben, sowie für einen „Tageslicht"-Glühstrumpf werden die spektralen Transmissionskurven gegeben. (Journ. Textile Inst. **20**. T. 31—33. Febr.) Röll.

P. W. Cunliffe, *Die Farbe von Lichtquellen. Sonnenlicht und Himmelslicht.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Kenntnis der spektralen Energieverteilung des Tageslichtes ist wichtig für die Bewertung der *Lichtechtheit* von *Farbstoffen*, die oft noch in „Stunden Sonnenschein" ausgedrückt wird, einer Größe, die ohne Kenntnis der spektralen Intensitätsverteilung des Sonnenlichtes in Abhängigkeit von Tages- u. Jahreszeit keinen Sinn hat. Vf. gibt eine tabellar. sowie kurvenmäßige Zusammenstellung von über ein Jahr sich erstreckenden Messungen der Intensitätsverteilung im Sonnenlicht sowie im Licht des teilweise u. ganz mit Wolken bedeckten Himmels zu verschiedenen Tages- u. Jahreszeiten. (Journ. Textile Inst. **20**. T. 34—46. Febr.) Röll.

H. T. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Färbeverfahren.* Man setzt den Bädern Glykoläther zu. Ein in W. wl. Direktfarbstoff wird beim Kochen mit W. unter Zusatz geringer Mengen *Äthylenglykolmonomethyläther* leicht gelöst. (**E. P. 301824** vom 2/11. 1928, Auszug veröff. 30/1. 1929. Prior. 6/12. 1927.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf M. Heidenreich**, Elberfeld), *Färben von Kunstseide aus Celluloseestern oder -äthern bzw deren Umwandlungsprodukten*, dad. gek., daß man die Kunstseide mit Aminoanthrachinonen oder ihren Derivv. unter Zusatz von geschwefelten Phenolen ausfärbt. — Die hiernach erhältlichen Färbungen zeichnen sich durch eine erhöhte Wasch- u. Wasserechtheit aus. (**D. R. P. 473454** Kl. 8m vom 25/9. 1924, ausg. 16/3. 1929.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kuno Franz** und **Ehrhart Franz**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Herstellung farbiger Musterungen auf Textilien oder plastischen Massen aller Art*, dad. gek., daß man die Ware mit Chemikalien, die durch eine nachträgliche Behandlung in Farbstoffe übergeführt werden können, oder mit Farbstoffen, einzeln oder im Gemisch, mit Feuchtigkeit oder mit Wärme oder mit Feuchtigkeit u. Wärme ungleichmäßig behandelt. — 2. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Ware vor dem Behandeln mit Feuchtigkeit u. gegebenenfalls Wärme mit Celluloseabkömmlingen oder mit Stoffen, die die Affinität der tier. Faser herabsetzen, allgemein behandelt wird. — Beim Befeuchten tritt eine Wanderung der Farbstoffe oder farbstoffbildenden Stoffe ein, an den erwärmten Stellen findet eine Konz. statt. Man erhält unregelmäßig gestaltete Muster. (**D. R. P. 472474** Kl. 8n vom 31/1. 1926, ausg. 1/3. 1929.) Franz.

British Celanese, Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York, und **G. Rivat**, Paterson, New Jersey, V. St. A., *Mustern von Geweben, die ganz oder teilweise aus Celluloseacetat oder anderen Cellulosederivaten bestehen.* Man bedruckt das Gewebe mit Druckpasten, die Mineralsäuren, H_2SO_4, oder Salze, die die Celluloseacetatfaser angreifen, $NaHSO_4$, $AlCl_3$, erwärmt u. entfernt die bedruckten Stellen. Den Verdickungsmitteln, Gummi arabicum, Tragant, kann man Lösungs-, Weichmachungs- oder Quellungsmittel zusetzen. Nach dem Erwärmen wäscht man das Gewebe mit Lsgg. von neutralisierend wirkenden Stoffen. Das Verf. eignet sich für Gewebe, deren Polfäden aus Celluloseacetatseide, deren Grund aus Wolle oder Seide besteht. (**E. P. 302 592** vom 17/12. 1928, Auszug veröff. 13/2. 1929. Prior. 16/12. 1927.) Franz.

Bleachers' Association Ltd., Manchester, **Wilfred Kershaw**, Cheadle Hulme, **Frank Leslie Barrett**, Davenport, Chester, und **Rufus Gaunt**, Manchester, *Mustern von ganz oder teilweise aus Celluloseestern bestehenden Garnen oder Geweben.* Man macht Gewebe aus Celluloseacetatseide durch Behandeln mit verd. Säuren, wie HCl, Essigsäure oder Seifen glanzlos u. macht dann örtlich durch Aufbringen von *Äthyllactat* wieder glänzend. Man klotzt z. B. ein Gewebe aus Celluloseacetatseide mit einer Seifenlsg., dämpft, bedruckt dann mit einer Paste aus Dextrin, W. u. Äthyllactat, trocknet u. wäscht. In ähnlicher Weise behandelt man Gewebe aus Celluloseacetatseide u. Baumwolle. Der Druckpaste kann man Farbstoffe zusetzen, dann muß das Gewebe vor dem Waschen gedämpft werden. (**E. P. 301 567** vom 7/9. 1927, ausg. 27/12. 1928.) Franz.

Bleachers' Association Ltd., Manchester, **Wilfred Kershaw**, Cheadle Hulme, **Frank Leslie Barrett**, Davenport, Chester, und **Rufus Gaunt**, Manchester, *Mustern von ganz oder teilweise aus Celluloseestern bestehenden Garnen oder Geweben.* Man macht Gewebe aus Celluloseacetatseide durch Behandeln mit verd. Säuren oder Seifen glanzlos u. macht dann örtlich durch Aufbringen von *Äthylenglykolmonoäthyläther* wieder glänzend. Man klotzt z. B. ein Gewebe aus Celluloseacetatseide mit einer Seifenlsg., dämpft, bedruckt dann mit einer Paste aus Dextrin, W. u. Äthylenglykolmonoäthyläther, trocknet u. wäscht; an den bedruckten Stellen wird der Glanz wieder hergestellt. In ähnlicher Weise kann man Gewebe aus Celluloseacetatseide u. Baumwolle behandeln; den Druckpasten kann man Farbstoffe zusetzen, die Gewebe müssen dann vor dem Waschen gedämpft werden. (**E. P. 301 568** vom 7 9. 1927, ausg. 2 7 12. 1928.) Franz.

Pollopas Ltd. und **G. Spencer**, Nottingham, *Färben und Bedrucken von Garnen und Geweben.* Man tränkt Garne, Gewebe usw. vor dem Färben oder Bedrucken mit den wasserl. *Zwischenkondensationsprodd. des CH_2O mit Harnstoff oder Thioharnstoff* u. macht das Prod. unl. Man kann das Gewebe auch nur stellenweise mit den genannten Kondensationsprodd. behandeln. Je nach den Bedingungen wirkt es dann als Reserve, Beize oder selektives Absorptionsmittel. Man tränkt ein Baumwollgewebe mit einer 60%ig. wss. Lsg. des Kondensationsprod., trocknet u. färbt mit Chlorantinechtviolett 4 BLN; der Farbstoff geht hierbei besser auf die Faser als bei dem unbehandelten Gewebe. Man bedruckt ein Gewebe mit der wss. Lsg. des Zwischenkondensationsprod., trocknet u. färbt mit dem gleichen Farbstoff, die bedruckten Stellen werden kräftiger angefärbt als die nichtbedruckten. Man behandelt das mit den wasserl. Kondensationsprodd. bedruckte Gewebe nach dem Trocknen mit einer Tanninlsg., wäscht u. färbt mit Direktbraun M unter Zusatz von Glaubersalz, die bedruckten Stellen werden weniger kräftig angefärbt als der unbehandelte Grund. (**E. P. 301 365** vom 24/6. 1927, ausg. 27/12. 1928.) Franz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, V. St. A., *Bedrucken von Geweben mit Küpenfarbstoffen.* Man setzt den Druckpasten Oxyalkylamine zu, wie *Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Methyldi-[β,γ-dioxypropyl]-amin.* (**E. P. 302 252** vom 8/6. 1927, ausg. 10/1. 1929.) Franz.

British Celanese Ltd., London, **G. H. Ellis**, **H. C. Olpin** und **E. E. Walker**, Spondon b. Derby, *Verzieren von Geweben.* Florgewebe, deren Polfäden aus Celluloseacetatseide oder anderen Cellulosederivv. bestehen, u. deren Grund keine Cellulosederivv. enthält, behandelt man auf der Rückseite mit weichmachenden oder die Cellulosederivv. schwächenden Mitteln u. entfernt dann die gelockerten Fasern auf mechan. Wege, z. B. durch Bürsten oder Saugen. Man kann diese Stoffe in Mischung mit Verdünnungsmitteln, Verdickungsmitteln, inerten Pulvern oder Farbstoffen durch

Zerstäuben oder Drucken aufbringen, das Gewebe kann vorher oder nachher gefärbt werden. (**E. P. 302 208** vom 12/9. 1927, ausg. 10/1. 1929.) Franz.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, übert. von: **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von echten Buntätzen.* Zur Erzeugung von Buntätzen auf Färbungen, die durch Oxydationsmittel zerstört werden können, verwendet man die Enolester von Küpenfarbstoffen. Die mit Indigo oder Gallomarineblau 2GD gefärbte Ware wird mit Druckpasten, die die Estersalze des 6,6′-Diäthoxythioindigos zur Erzeugung von orangefarbenen, die des 4,4′-Dimethyl-6,6′-dichlorthioindigos zur Erzeugung von rosa, die des Chinondi-p-chloranilids zur Erzeugung von gelben oder die des Dimethoxydibenzanthrons zur Erzeugung von grünen Ätzmustern enthalten. Das Gewebe wird nach dem Trocknen gedämpft, mit einer Lsg. von Wasserglas behandelt u. gewaschen. Die Druckpaste enthält neben den Estersalzen der Leukoverbb. der Küpenfarbstoffe Glycerin oder Thiodiglykol, Weizenstärke, Traganthverdickung, NH_3, $NaClO_3$, NH_4-Citrat u. Sulfocyanat, Kaliumferro- u. -ferricyanid. (**E. P. 302 291** vom 13/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 13/12. 1927.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hugo Dibelka**, Düsseldorf-Oberkassel), *Metallplatten und -folien für Offsetdruck.* (**D. R. P. 472 750** Kl. 15 l vom 14/7. 1927, ausg. 5/3. 1929. — C. **1928**. II. 2064 [E. P. 293 834].) Radde.

Art. Institut Orell Füssli, Zürich, *Verfahren zum Übertragen des Druckbildes von Tiefdruckplatten auf Stein oder Metall*, ohne Benutzung der photograph. Kamera u. unter Ausschaltung der Galvanoplastik, dad. gek., daß man aus den Vertiefungen einer Tiefdruckplatte die Farbe mittels eines durchsichtigen Farbträgers (*Kollodium* oder *Celluloid*) abhebt u. auf eine durchsichtige Unterlage (*Glas* oder *Celluloid*) mittels Papier als verstärkender Tragschicht für den Farbträger überträgt, so daß der durchsichtige Farbträger zusammen mit der durchsichtigen Unterlage ein Positiv bildet, das, da es auf dem Kontaktwege erhalten worden ist, dem Original genau entspricht. Von diesem Positiv wird in üblicher Weise mittels des *Chromleimpigment-* oder *Asphalt*verf. eine Kopie auf Stein oder Metall hergestellt. (**Schwz. P. 128 759** vom 12/8. 1927, ausg. 16/11. 1928.) Radde.

Carl Meyer & Co., Hamburg-Veddel, *Verfahren zur Herstellung von Farbüberzügen und, oder Abbildungen auf metallischen Brennstoffbehältern*, dad. gek., daß die farbigen Überzüge und, oder figürlichen und, oder ornamentalen Abbildungen im üblichen Druckverf., z. B. durch *Lithographie*, in einer dünnen Schicht aufgebracht werden. — Durch das Verf. werden Beschädigungen der Abbildungen auf Brennstoffbehältern durch die außen an den Behältern ablaufenden Brennstoffmengen verhindert, da diese an der dünnen, durch Druck bzw. Lithographie aufgebrachten Schicht keinen Widerstand finden u. glatt ablaufen. (**D. R. P. 474 191** Kl. 15k vom 28/3. 1928, ausg. 26/3. 1929.) Radde.

Masajiro Wakano, Tokio (Erfinder: **Kyo Shibata** und **Teiju Kohno**, Tokio), *Schwefelfreie Eisenoxyde.* Röstrückstände von der H_2SO_4-Fabrikation werden zerkleinert, wiederholt mit W. geschlämmt, u. etwa 10 Stdn. auf 800° erhitzt, wobei etwa noch vorhandener S durch die Luft oxydiert wird. Nach dem Abkühlen wird wieder zerkleinert, gewaschen, mit 2%ig. Kalklsg. u. ebensolcher Na_2S-Lsg. behandelt, wodurch die gesamten S-Verbb. entfernt werden, gewaschen, getrocknet u. zerkleinert. Das zurückbleibende Oxyd ist gut geeignet zur Herst. von *Farben, Anstrichen*, für *Zement* oder *Mörtel* oder andere Zwecke der chem. Industrie. (**Japan. P. 79 024** vom 30/12. 1927, ausg. 7/12. 1928.) Imada und Radde.

British Dyestuffs Corp., Ltd., **Harold Adams** und **Arnold Sherpherdson**, Manchester, *Färbepräparate zum Färben von Celluloseestern oder -äthern.* Man vermischt eine Paste aus dispergierten Farbstoffen mit Stoffen, die man durch Einw. von h. Lsgg. von Alkalihydroxyden oder -carbonaten auf Ligninsulfonsäure erhalten kann. Man erhitzt eine Lsg. von Ligninsulfonsäure (Sulfitcellulosepech) in W. mit NaOH 6 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 110°, man verdünnt dann mit W., säuert an, filtriert, wäscht u. trocknet. Die erhaltene Verb. vereinigt sich mit Diazoverbb. zu Azofarbstoffen, sie ist l. in Alkalien, Alkalicarbonaten, NH_3, A.; die Lsg. des Na-Salzes gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung u. dann einen roten Nd. Man vermischt das Prod. mit einer 20%ig. Paste von Oxyindanthron (Duranthrenblau 3GT) u. trocknet; beim Vermischen mit W. erhält man einen fein verteilten Farbstoff. In ähnlicher Weise kann man andere unl. Farbstoffe verwenden. (**E. P. 301 549** vom 3/8. 1927, ausg. 27/12. 1928.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen.* Man vereinigt Diazoverbb. mit Azofarbstoffkomponenten, die an Stickstoffatomen Aryloxyfettsäurereste enthalten, oder man führt in die entsprechenden Farbstoffe den Aryloxyfettsäurerest ein. Die Azofarbstoffe sind licht- u. walkecht u. egalisieren gut; sie eignen sich für den Wollätzdruck u. liefern wertvolle Lacke. Der Monoazofarbstoff aus diazotiertem Anilin u. *1-Phenoxyacetylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* färbt Wolle aus saurem Bade rosa. Man erhält diesen Farbstoff auch durch Einw. von Phenoxyacetylchlorid auf den Monoazofarbstoff aus Diazobenzol u. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. Man läßt auf den durch Kuppeln von diazotierter 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsäure mit 2-(ω-Aminoäthylamino)-naphthalin-7-sulfonsäure in saurer Lsg. erhältlichen Monoazofarbstoff 2-Chlorphenoxyessigsäurechlorid einwirken; der Farbstoff färbt Wolle rotstichig violett. Man vereinigt diazotiertes 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäureazo-p-xylidin mit *1-(4'-Chlorphenoxyacetylamino)-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure*; der Farbstoff liefert einen klaren violetten Lack. (**Oe. P. 112 614** vom 3/3. 1928, ausg. 25/3. 1929. D. Prior. 12/3. 1927. **F. P. 650 778** vom 12/3. 1928, ausg. 11/2. 1929. D. Prior. 12/3. 1927.) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung eines Monoazofarbstoffes.* (**D. R. P. 472 355** Kl. 22a vom 13/7. 1926, ausg. 27/2. 1929. Schwz. Prior. 1/8. 1925. — C. **1926**. II. 2948 [E. P. 256 205].) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.* Man tränkt oder bedruckt die Faser mit Naphtholen oder dampfbeständige Salze bildenden Kupplungskomponenten, trocknet, dämpft u. entwickelt mit Diazoverbb. Das Verf. ermöglicht die Erzeugung von mehrfarbigen Mustern auf Celluloseacetatseide enthaltenden Mischgeweben, indem man der Kupplungskomponente einen Celluloseacetatseide färbenden Farbstoff zusetzt. Ein aus Baumwolle u. Celluloseacetatseide bestehendes Gewebe wird mit einer 1-Naphthol-4-phenylketon, NaOH, Türkischrotöl u. Aminoazobenzol enthaltenden Fl. geklotzt, getrocknet, gedämpft u. mit einer Lsg. von diazotiertem 4-Chlor-2-aminobenzol-1-phenyläther u. Na-Acetat entwickelt. Die Acetatseide wird hierbei gelb, die Baumwolle rot gefärbt. Man klotzt Baumwolle mit einer 1-Naphthol-4-phenylketon, NaOH, Türkischrotöl enthaltenden Fl., bedruckt mit einem bas. oder Chrombeizenfarbstoff oder einem anderen ein längeres Dämpfen erfordernden Farbstoff, trocknet, dämpft u. entwickelt mit einer Diazolsg. Man bedruckt das Gewebe mit einer 1-Naphthol-4-phenylketon, NaOH, Türkischrotöl u. Britishgumverdickung, mit oder ohne Zusatz eines anderen Farbstoffes, u. entwickelt mit einer Diazolsg. (**E. P. 303 179** vom 29/12. 1928, Auszug veröff. 20/2. 1929. Prior. 29/12. 1927.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein** und **Martin Corell**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man die o-Aminoanthrachinonthiohydrine mit sulfierenden Mitteln unter Bedingungen behandelt, welche die Umwandlung in die entsprechenden Thiomorpholine verhindern. — Durch Sulfonieren von *1-Aminoanthrachinon-2-thiohydrin* mit konz. H_2SO_4 bei 30—35° erhält man eine Sulfosäure, die Wolle aus saurem Bade rot färbt. Der Farbstoff aus *1,4-Diamino-2-chlor-3-thiohydrinanthrachinon* färbt violett, der aus dem *o-Dithiohydrin* des *1,5-Diaminoanthrachinons* rotbraun, der aus *1-Amino-4-p-toluidoanthrachinon-2-thiohydrin* blau. (**D. R. P. 472 135** Kl. 22b vom 18/12. 1925, ausg. 28/2. 1929.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Kunz**, Mannheim, und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen*, 1. dad. gek., daß man in ms-Anthradianthron oder seine Derivv. Halogen einführt. — 2. Ausführungsform des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man ms-Anthradianthron oder seine Derivv. mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln bei An- oder Abwesenheit von Katalysatoren, zweckmäßig in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln behandelt. — 3. Ausführungsform des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man die Farbstoffe, die durch Halogenieren der durch Behandlung von 2,2'-Dimethyl-ms-benzdianthron oder seiner Derivv. mit alkal. wirkenden Mitteln entstehenden Prodd. gemäß D. R. P. 457 493 erhalten werden (Allohalogen-ms-naphthodianthron oder seine Derivv.) mit sauren Kondensationsmitteln, wie $AlCl_3$ usw., bei An- oder Abwesenheit von Lösungsmm. behandelt oder sie in saurer Lsg. der Einw. oxydierender Mittel oder des Lichtes aussetzt. — 4. Ausführungsform des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man auf die Farbstoffe, die durch Behandlung von 2,2'-Dimethyl-ms-benzdianthron oder seine Derivv. mit alkal. wirkenden Mitteln gemäß

D. R. P. 456 583 erhalten werden (Allo-ms-naphthodianthron oder seine Derivv.) unter energ. Bedingungen Halogen im Überschuß einwirken läßt. — Die Farbstoffe liefern meist orange bis orangerote Färbungen. In eine Suspension von *ms-Anthradianthron* in Trichlorbenzol u. Jod leitet man bei 150° so lange Cl_2 ein, bis die Farbe des Reaktionsprod. orangerot geworden ist; das erhaltene *Chlor-ms-anthradianthron* färbt Baumwolle aus der Küpe orange. Das aus *ms-Anthradianthron* in Nitrobenzol, Fe u. Br_2 erhältliche *Dibrom-ms-anthradianthron* liefert auf Baumwolle orange Färbungen. Durch Behandeln von *ms-Anthradianthron* in $POCl_3$ mit PCl_5 entsteht ein *Monochlor-ms-anthradianthron*, das mit Hypochlorit gereinigt werden kann. Man erhitzt *Allodibrom-ms-naphthodianthron* mit $AlCl_3$ auf 160—165°, das erhaltene Dibrom-ms-anthradianthron kann durch Behandeln mit Hypochlorit oder durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt werden, es färbt Baumwolle aus der Küpe orangerot. Man erhitzt *Allo-ms-naphthodianthron* mit Br_2 unter Druck, das Prod. färbt Baumwolle orangerot. (**D. R. P. 468 988** Kl. 22b vom 15/1. 1927, ausg. 3/12. 1928.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man auf negativ substituierte Allo-ms-naphthodianthrone bei An- oder Abwesenheit von Lösungs- oder Suspensionsmitteln u. event. bei Ggw. von alkal. wirkenden Mitteln Alkohole, Phenole oder Mercaptane einwirken läßt, u. die dabei erhaltenen Äther bzw. Thioäther gegebenenfalls einer Halogenierung unterwirft. — *Dichlorallo-ms-naphthodianthron* (dargestellt nach Beispiel 2 des D. R. P. 457 493) wird mit KOH u. Phenol 3—4 Stdn. zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen auf 80—100° mit A. versetzt u. nach dem Erkalten filtriert. Der *Farbstoff*, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 315°, färbt Baumwolle aus der Küpe blaurot. Durch Behandeln dieses Farbstoffes mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol in Ggw. von Jod entsteht ein *halogenhaltiger Farbstoff*, der Baumwolle lebhaft rot färbt. Durch Behandeln mit Br_2 in Nitrobenzol in Ggw. von Eisenfeile entsteht ein *bromhaltiger Farbstoff*, der Baumwolle aus der Küpe rosarot färbt. — Die Farbstoffe färben Baumwolle allgemein rotviolett, blaurot bis rot. Durch den Eintritt des Halogens wird der Farbton nach Gelb verschoben u. die Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser erhöht. (**D. R. P. 473 664** Kl. 22b vom 6/7. 1927, ausg. 20/3. 1929.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung halogenhaltiger Küpenfarbstoffe* gemäß D. R. P. 457 493, 1. dad. gek., daß man *Allo-ms-naphthodianthron* oder seine Derivv., die man beispielsweise nach D. R. P. 456 583 aus 2,2'-Dimethyl-ms-benzdianthron oder seinen Derivv. durch Behandeln mit alkal. Mitteln erhält, mehrere verschiedene Halogene einführt. — 2. Ausführungsform des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man Allo-ms-naphthodianthron oder seine Derivv. gleichzeitig oder nacheinander mit verschiedenen Halogenen oder solche entwickelnden Mitteln, zweckmäßig in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln u. bei An- oder Abwesenheit von Halogenüberträgern, behandelt. — 3. Ausführungsform des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man Halogenallo-ms-naphthodianthron oder seine Derivv., beispielsweise erhalten aus dem nach D. R. P. 457 493, die noch zur Aufnahme von weiterem Halogen fähig sind, mit anderen als den schon vorhandenen Halogenen oder solche entwickelnden Mitteln, zweckmäßig in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln u. bei An- oder Abwesenheit von Halogenüberträgern behandelt. — Die hiernach erhältlichen Farbstoffe liefern auf Baumwolle aus der Küpe lebhafte scharlachrote bis rote Färbungen. *Chlorallo-ms-naphthodianthron* liefert beim Erhitzen in Nitrobenzol unter Zusatz von Fe mit Br_2 ein *Dichlordibromderiv.*, das Baumwolle aus der Küpe rot färbt. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man auch durch Behandeln von *Allo-ms-naphthodianthron* mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol unter Zusatz von Jod u. darauffolgende Einw. von Br_2 nach Zusatz von Fe. (**D. R. P. 470 948** Kl. 22b vom 18/2. 1927, ausg. 31/1. 1929. **Zus. zu D. R. P. 457 493; C. 1928. I. 2544.**) Franz.

Scottish Dyes, Ltd., **Leonard Joseph Hooley** und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Anthrachinonacridinsulfonsäuren*. Man erhitzt 1-Arylaminoanthrachinone, die keine Carboxyl- oder Aminogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe enthalten, mit H_2SO von über 90% oder Oleum auf über 130°. *Dianilidopurpurin*, erhältlich durch Kondensation von 1 Mol. Purpurin mit 2 Moll. Anilin, wird in Schwefelsäuremonohydrat gel. u. auf 160—170° erwärmt, der Farbstoff färbt Wolle lebhaft blaurot. *Dianilidopurpurinsulfonsäure*, erhältlich durch Kondensation von 1 Mol. Purpurin mit 2 Moll. Anilin u. darauffolgende Sulfonierung mit k. Oleum

von 20%, wird in 90%ig. H_2SO_4 gel., die Mischung rasch zum Sieden erhitzt u. gleich wieder gekühlt, der Farbstoff färbt Wolle lebhaft blaurot. (**E. P. 301 769** vom 1/6. 1927, ausg. 3/1. 1929.) Franz.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Robert Berliner, Berthold Stein** und **Willy Trautner**, Elberfeld, Deutschland, *Herstellung von Küpenfarbstoffen aus 2-Halogen-1,9-pyrazolanthron.* (**A. P. 1 695 631** vom 4/2. 1927, ausg. 18/12. 1928. D. Prior. 3/3. 1926. — C. **1928**. I. 1100.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Dr. Arthur Lüttringhaus**, Mannheim, und **Paul Nawiasky**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Sulfosäuren aus Hydroverbindungen von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man auf die Kondensationsprodd. von Hydroverbb. der Küpenfarbstoffe mit Halogenoxyalkylen bei Ggw. von Basen Chlorsulfonsäure oder analog wirkende Substanzen einwirken läßt. — Die Sulfosäuren verhalten sich wie saure Wollfarbstoffe u. liefern bei der Oxydation den zugrundeliegenden Küpenfarbstoff. — Man trägt das Kondensationsprod. aus *Glykolchlorhydrin* u. der *Hydroverb.* von *N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin* in eine Mischung von trockenem Pyridin u. Chlorsulfonsäure ein, nach 24 Stdn. gibt man Soda zu, dest. das Pyridin mit Wasserdampf ab, saugt ab u. wäscht aus. Die Verb. färbt Wolle aus saurem Bade bordeauxrot, durch Oxydation geht die Färbung in ein rotstichiges bis grünstichiges Blau über. Das Kondensationsprod. aus *Glykolchlorhydrin* u. der *Hydroverb.* von *Dimethoxydibenzanthron* liefert eine Sulfosäure, die Wolle blaustichigrot färbt, durch Oxydation geht die Färbung in grün über. (**D. R. P. 472 925** Kl. 22e vom 4/11. 1925, ausg. 7/3. 1929.) Franz.

J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Herstellung haltbarer, trockener, leichtlöslicher Leukopräparate von Küpenfarbstoffen.* (**D. R. P. 472 341** Kl. 8m vom 17/8. 1926, ausg. 26/2. 1929. — C. **1927**. II. 2578 [E. P. 276 023].) Franz.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, **Marcel Bader** und **Charles Sunder**, Mülhausen, Elsaß, Frankreich (Erfinder: **Wilhelm Bauer**, Wiesdorf, und **Alfred Herre**, Opladen), *Darstellung von festen beständigen wasserlöslichen Abkömmlingen von Küpenfarbstoffen.* (**D. R. P. 474 036** Kl. 8m vom 27/10. 1925, ausg. 25/3. 1929. **Zus. zu D. R. P. 424 981**; C. **1926**. I. 2850. — C. **1927**. I. 1232 [E. P. 260 303].) Franz.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Carl Krauss**, Leverkusen b. Köln a. Rh., *Indigoide Küpenfarbstoffe.* (**A. P. 1 698 233** vom 25/10. 1926, ausg. 8/1. 1929. D. Prior. 25/11. 1925. — C. **1928**. II. 397 [F. P. 636 860].) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Thioindigofarbstoffen und Zwischenprodukten.* Bei der Herst. von Oxythionaphthenen aus Arylthioglykolsäuren verwendet man als Kondensationsmittel ein mit pulverförmigen oder porösen Stoffen vermischtes P_2O_5, hierbei werden zuerst die 3-Arylthioglykolderivv. der 3-Oxythionaphthene gebildet. Man trägt m-Chlorphenylthioglykolsäure in eine Suspension des Gemisches von P_2O_5 mit SiO_2 in Bzl. ein, erhitzt zum Sieden, filtriert, dest. das Bzl. ab, löst den Rückstand in alkoh. NaOH u. fällt das freie Oxythionaphthen durch CO_2; die m-Chlorphenylthioglykolsäure wird aus dem Filtrat durch Ansäuern gewonnen. In ähnlicher Weise erhält man *4,5-Benz-3-oxythionaphthen* aus der 2-Naphthylthioglykolsäure, die Oxythionaphthene werden in der üblichen Weise in die Farbstoffe übergeführt. (**E. P. 302 175** vom 10/12. 1928, Auszug veröff. 6/2. 1929. Prior. 8/12. 1927. **Zus. zu E. P. 284 288**; C. **1928**. I. 2132.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Erwin Kramer**, Köln-Deutz), *Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe.* (**D. R. P. 472 358** Kl. 22d vom 18/6. 1926, ausg. 26/2. 1929. — C. **1928**. II. 1391 [A. P. 1 675 499].) Franz.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Schwefelfarbstoffen.* (**D. R. P. 474 786** Kl. 22d vom 8/4. 1923. F. Prior. 13/6 1922. — C. **1924**. I. 2013 [E. P. 210 006].) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schwefelfarbstoffe.* (**E. P. 299 511** vom 28/7. 1927, ausg. 22/11. 1928. — C. **1928**. II. 1391 [A. PP. 1 675 498 u. 1 675 499].) Franz.

Louis G. Mauer, New York, *Überzugsmittel*, bestehend aus wenigstens teilweise abgebundenen Zement, W. u. einem Farbstoff in dauernder Ölsuspension. (**A. P. 1 704 622** vom 13/9. 1921, ausg. 5/3. 1929.) Kausch.

Eiichi Ishii, Katon, *Anstrichmittel.* NaCl-W. wird mit einem körnigen Material aus über 90% $Al_2(SO_4)_3$, 2,3% CaO, kleinen Mengen Fe u. Zn u. kleb- u. vergasungsfähige Stoffe enthaltender Tonerde, sowie mit CaO verrührt, darauf mit einer aus Talk, Casein, Boratlsg. u. gekochtem Leinöl bei ca. 180° erhaltenen M. vermischt.

Das Endprod. hat folgende Zus.: W. 20 l, NaCl 600 g, Talk 500 g, Borat 70 g, CaO 7000 g, Casein 500 g, gekochtes Leinöl 400 ccm, körniges Material, wie oben beschrieben, 1300 g. Man erhält damit besonders für Bauten geeignete, dauerhafte u. gegen Regen u. Schnee widerstandsfähige, nicht bröckelnde Anstriche. (**Japan. P. 79095** vom 16/2. 1928, ausg. 14/12. 1928.) Imada und Radde.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Jesse H. Libberton**, Rahway, V. St. A., *Anstrichmittel*, bestehend aus $MgSiF_6$, $ZnSiF_6$ u. Gummi arabicum. (**Can. P. 269235** vom 24/3. 1926, ausg. 22/3. 1927.) Kühling.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Anstrichmittel*, bestehend aus einer Lsg. eines Esters, eines mehrwertigen Alkohols u. einer mehrbas. Säure in den üblichen Lösungsmm. (Beispiel: Glycerinphthalsäureester.) (**F. P. 652006** vom 30/3. 1928, ausg. 2/3. 1929. A. Prior. 30/3. 1927.) Thiel.

Albert Morérod-Tripton, *Fettes Anstrichmittel*, bestehend aus trocknendem Öl. (Leinöl), Harz u. Zinkweiß. (**Schwz. P. 128475** vom 5/10. 1927, ausg. 1/11. 1928.) Ka.

Hikoichi Takubo, Tokio, *Emulsionen aus Asphalt, Pech u. a.* Zu Pech, Asphalt u. a. pechartigen Stoffen, die auch mit Schweröl oder Teer zusammengeschmolzen oder in einem Lösungsm. gel. sein können, werden MgO, $MgCO_3$, CaO, Feldspat oder ähnliche Stoffe zugemischt. Darauf wird mit W. unter Rühren emulgiert, wobei die Temp. wenig unterhalb des F. des Peches gehalten werden muß. — Z. B. werden 90 Teile Asphalt u. 10 Teile Schweröl mit 10—15 Teilen CaO, 5—10 Teilen Mg-Pulver u. 60 Teilen W. bei 50—60° verrührt u. W. bis auf 120 Teile insgesamt zugesetzt. Die Emulsion findet Verwendung als *Anstrichmittel*. (**Japan. P. 79210** vom 28/8. 1928, ausg. 26/12. 1928.) Imada und Radde.

Burnot Fire-Proofing Products Co., übert. von: **Nevil Monroe Hopkins**, New York, *Feuer- und wasserfester Anstrich* besteht aus Borax, Bleiweiß, ZnO, Asbestine, Baryt, Bleiborat, Zinkborat u. einem oxydierbaren Öl (Leinöl). (**A. P. 1706733** vom 1/7. 1922, ausg. 26/3. 1929.) Kausch.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

B. Tütünnikow, *Zur Theorie des Trocknens der fetten Öle.* Vf. greift Eibners Theorie über das Trocknen fetter Öle (Über fette Öle, 1922; Sprung- u. Rißbldg., 1920) an. Nach Vf. muß der Mechanismus des Erhärtungsprozesses der Ölschichten beim Trocknen als Gelatinierung der kolloidalen Lsg. der Oxydationsprodd. einiger Bestandteile des Öles infolge der Konz.-Zunahme dieser Lsg. angesehen werden. Das Trocknen der Ölfarbe kann nicht mit dem Trocknen von Schlamm verglichen werden. Vf. untersuchte das Trocknen einiger Muster von mit Mohnöl verriebenem Kraplack in Verhältnissen 1:0,75, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5. Diese Farben wurden auf Mennigegrund aufgetragen, der nur bis zum Verlust der Klebrigkeit getrocknet war. Die Verss. zeigten, daß das Erscheinen von Rissen beim Trocknen der Farben gar nicht mit Gewichtsabnahme letzterer verbunden ist, sondern im Gegenteil mit Gewichtszunahme. Die Ursache der Rißbldg. sieht Vf. jedoch in der Vol.-Abnahme der fl. Phase der Farbendeckschicht. Die Ursache dieser Vol.-Abnahme sind aber nicht Gewichtsverluste infolge Bldg. flüchtiger Oxydationsprodd., sondern das ist eine organ. Eig. des Erhärtungsprozesses des Mohnöls beim Trocknen. Das Maximum des Wachstums von Rissen fällt mit der Periode der vollständigen Erhärtung zusammen. Das Springen beginnt aber bedeutend früher, in der Periode der Gewichtszunahme der Farbe, wenn die Menge der Oxydationsprodd. des fettigen Öls zunimmt. Mit anderen Worten, das Springen beginnt in der Periode der Konz.-Zunahme der entstehenden kolloidalen Lsg. Vf. untersuchte auch die Frage, warum Mohnölanstriche häufig springen u. Leinölanstriche nur beim Trocknen auf Mohnölgrund, u. ob das mit verschiedenen Vol.-Änderungen dieser Öle verbunden ist. Zu diesem Behufe wurden Vol.-Änderungen des Leinöls u. des Mohnöls beim Trocknen unter gleichen Bedingungen untersucht. Es erwies sich, daß beim Trocknen des Mohnöls sowie auch des Leinöls zuerst eine Vol.- u. Spez.-Gew.-Zunahme (letztere wurde berechnet) stattfand. In dieser Periode bleiben beide Öle noch beweglich. Dann beginnen sie allmählich, ihre Beweglichkeit zu verlieren, u. zu gleicher Zeit nimmt das Vol. ab, so daß es kleiner als das ursprüngliche Vol. wird. Das Bild ist in beiden Fällen gleich, nur beim Mohnöl ist die maximale Vol.-Abnahme etwas größer als beim Leinöl. Daraus folgt nach Vf., daß das Vol. der Lsg. der nichtflüchtigen Oxydationsprodd. im unveränderten Öl, solange sie ihre Beweglichkeit nicht verloren hat, größer als

das ursprüngliche Vol. ist. Folglich wird die Bldg. der Oxydationsprodd. als solche durch Vol.-Vergrößerung begleitet. Sobald diese Lsg. ihre Beweglichkeit zu verlieren beginnt, d. h. sich eine Filmgallerte bildet, fängt das Vol. des Öls an abzunehmen. So daß also die Volumverringerung des Öls beim Trocknen eine direkte oder indirekte Folge des Erhärtens, d. h. der Koagulation (Gelatinierung) der sich bildenden kolloidalen Lsg. der Oxydationsprodd. der Fettsäurenglyceride ist. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 10. 35—41. Charkow.) Goinkis.

A. Sinowjew, *Eigenschaften von Linoleat- und Resinatsikkativen und ihre Verwendung in der Firnisfabrikation.* Die aus Linoleatsikkativen hergestellten Firnisse geben beim Aufbewahren einen voluminösen Satz u. bleiben lange Zeit nach der Herst. trübe; jedoch in bezug auf die Festigkeit der Haut u. die Resistenzfähigkeit gegenüber den atmosphär. Einflüssen übertreffen sie die Resinatfirnisse. Die auf h. Wege hergestellten Linoleatfirnisse sind besser als die auf k. Wege hergestellten. Jedoch trocknen sie infolge Polymerisation im Siedeprozeß langsamer u. die Herst. ist teurer. Der aus Resinatsikkativ (hauptsächlich einem Gemisch von abietinsaurem Pb u. Mn) hergestellte Firnis trocknet schnell, setzt sich schnell ab u. bleibt beim Aufbewahren klar. Letzteres schreibt Vf. der Ggw. von Harpius zu. Aber der Firnis ist teuer (da zur Herst. Harpius gebraucht wird) u. ist nicht so haltbar wie die obengenannten Linoleatfirnisse. Die Trübung der Linoleatfirnisse u. die Bldg. von Nd. darin ist nach Vf. durch die Ggw. von gesätt. Säuren (Palmitin- u. Stearinsäure) in dem zur Herst. der Linoleatsikkative gebrauchten Leinöl hervorgerufen. Die Menge dieser Säuren im Leinöl erreicht ca. $8^1/_2{}^0/_0$. Vf. filtrierte den im Linoleatfirnis entstehenden Nd. ab u. zersetzte ihn, nach mehrmaligem Waschen mit Ä., mittels H_2SO_4. Er erhielt dabei feste Säuren (eine Mittelprobe hatte nach Umkrystallisieren aus A. F. 62°) u. $PbSO_4$. Die Bldg. des voluminösen Satzes bei den Linoleatsikkativen beeinträchtigt ihre prakt. Verwendung. Die durch diesen Satz hervorgerufenen Schwierigkeiten machen sich auch bei der Herst. fl. Linoleatsikkative, d. h. der Terpentinlsgg. der Pb- u. Mn-Linoleate, bemerkbar: Die Pb-Salze der gesätt. Säuren scheiden sich langsam ab u. der ausfallende Nd. reißt viel Sikkativ mit sich. Die Anwendung von Filtern u. Zentrifugen beschleunigt die Reinigung nicht, da das Absetzen des Nd. sehr langsam vor sich geht. Nach Vf. ist am zweckmäßigsten die Verwendung von Sikkativen aus Leinölsäure, die vorher von den festen Säuren befreit wird. Zur Entfernung letzterer gibt es 2 Wege: 1. die Entfernung in Form swl. Salze (Pb, Ca u. Zn). Dabei entstehen aber große Verluste an ungesätt. Säuren, die durch den Nd. mitgerissen werden; die Filter werden verstopft; der Nd. muß dann noch durch mineral. Säuren zerlegt werden. 2. Ausfrieren der Leinölsäure. In der Technik genügt Abkühlung auf —5°. Die dabei erhaltenen Säuren sind zur Herst. von Sikkativen, die Firnis ohne Nd. geben, ganz brauchbar. Beim Lagern der Leinölsäure in Zisternen sogar bei Sommertemp. sind die Resultate besser als bei der Verwendung von frischer Säure, da ein bedeutender Teil der festen Säuren dabei auskrystallisiert. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 9. 3—8. Moskau.) Goinkis.

Johannes Scheiber, *Holzöl und Holzölersatz.* Versagen reiner Holzölfarbenaufstriche bei Expositionsverss. infolge der Überaktivität des Holzöles. Konst., Eigg. u. Verh. des Holzöles. Der Weg zu einem besseren Material als Holzöl wurde über die Veresterung eines Ricinolsäureprod. mit Glycerin gefunden, in dem die 3-fache Doppelbindung des Holzöls in eine nur 2-fache ausgetauscht ist, die die Überaktivität des Systems beseitigt. Das neue Öl gleicht dem Holzöl in allen seinen guten Eigg., während die Mängel fehlen. (Farbe u. Lack **1929**. 153—54. 27/3. Leipzig.) König.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung nichtfärbender Thioderivate der Phenole.* Phenole u. S werden in Ggw. von gegen Phenolphthalein neutralen Salzen solcher Säuren kondensiert, deren Dissoziationskonstante zwischen 10^{-3} u. 10^{-5} liegt, wie z. B. *HNO_2*, *Ameisensäure* oder *Essigsäure*. Vermutlich wirken die Salze als S-Überträger infolge intermediärer Bldg. von Alkalipolysulfid. Man erhält so nichtfärbende *Thioderivv. der Phenole*. — Z. B. werden 38 Teile *Phenol*, 22 Teile *S* u. 0,3 Teile *Na-Formiat* unter Rühren auf 180—210° erhitzt u. mehrere Stdn. bis zum Aufhören der H_2S-Entw. bei dieser Temp. belassen. Nach dem Erkalten wird das *Harz* gepulvert, h. in NaOH gel. u. im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das grünlich gefärbte Na-Salz ist l. in W. Säuren fällen aus der Lsg. das Harz als weiße M., die in A. u. Aceton ll., in Bzl., Chloroform u. Eg. unl. ist. (**Schwz. P. 129 266** vom 5/7. 1927, ausg. 1/12. 1928. D. Prior. 15/7. 1926.) Nouvel.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von acylierten Äthern mehrwertiger Alkohole*, insbesondere aus Cellulose, Kohlehydraten oder Glycerin, die durch Behandlung mit Äthylenoxyd erhalten wurden. Die Acylierung geschieht in üblicher Weise. Die Prodd. sind in vielen organ. Substanzen ll., sie dienen zur Herst. von *Lacken* u. *Harzen*. — Z. B. wird *Sorbit* mit *Äthylenoxyd* behandelt u. das Kondensationsprod. mit Eg. u. Essigsäureanhydrid acetyliert. Das Prod. wird mit Ä. aufgenommen u. nach dem Abtreiben des Ä. bleibt eine viscose Fl. von ausgezeichneten Lösungseigg. zurück. In gleicher Weise wird *Oxäthylcellulose* acetyliert. — *Oxyäthylglycerin* u. Phthalsäureanhydrid liefern ein dem Glyptalharz ähnliches Prod., ebenso wird aus Oxäthylglycerin u. Bernsteinsäure ein unl. u. nicht schmelzbares, aber biegsames *Harz* erhalten. (**F. P. 652 383** vom 7/4. 1928, ausg. 7/3. 1929. D. Prior. 20/4. 1927.) M. F. Müller.

Société Coloniale Anversoise, Belgien, *Verfahren zum Behandeln von fossilem Harz, insbesondere von Kopalharz, unter Verwendung eines Sandstrahlgebläses*. Man bearbeitet die Stücke u. Knoten des Harzes in passender Größe im Innern einer umlaufenden Trommel mit einem oder mehreren Sandstrahlen derart, daß sich die Sandstrahleinw. mit der Reibung, die die Stücke untereinander u. gegen die Trommelwand erfahren, vereinigt. Auf diese Weise werden die Stücke schnell u. vollständig geputzt. Die umlaufende Trommel dreht sich um eine horizontale oder geneigte Achse u. kann im Inneren Vorr. besitzen, die die Stücke aus ihren Bahnen ablenken, um die Reibung der Stücke untereinander zu steigern. Das so gereinigte Harz wird zur Herst. von *Lacken* verwandt. (**F. P. 647 840** vom 30/12. 1927, ausg. 1/12. 1928. Blg. Prior. 15/3. 1927. D. Prior. 11/7. 1927.) Engeroff.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Formstücke eines säurebeständigen Werkstoffes aus einem härtbaren Kunstharz und einem weitmaschigen Gewebe*. Man wickelt auf einen Kern verschiedene Lagen beliebigen Materials auf, bringt ein Kunstharz auf u. erhärtet das erhaltene Prod. durch Erhitzen. (**Schwz. P. 128 790** vom 29/8. 1927, ausg. 16/11. 1927. D. Prior. 30/8. 1926.) Kausch.

International Fireproof Products Corp., V. St. A., *Lack*. Als Lösungsmm. werden nicht brennbare chlorierte KW-stoffe benutzt. (**F. P. 650 736** vom 10/3. 1928, ausg. 12/1. 1929. A. Prior. 11/3. 1927.) Thiel.

Elektrizitätswerk Lonza (Gampel und Basel), Basel, *Herstellung von glänzend auftrocknenden Mischungen von Nitrocelluloselacken und Öllacken*. Als Ölkomponente wird Holzöllack verwendet, der durch Verschmelzen von Holzöl mit Harzen bereitet ist. Es werden im übrigen solche Lösungsmittelgemische benutzt, die sowohl die Nitrocellulose, als auch Harze u. trocknende Öle lösen. (**Schwz. P. 129 307** vom 12/2. 1927, ausg. 1/12. 1928. D. Prior. 16/2. 1926.) Thiel.

A. Schildkrut, *Herstellung plastischer Massen aus Eiweißstoffen und Phenol-Formaldehydprodukten*, dad. gek., daß man die Phenol-Formaldehydprodd. bei einer Temp. unter 100° Casein zusetzt u. nach einiger Zeit das Rk.-Prod. 2—3 Stdn. unter Druck einer Temp. von über 100° aussetzt. (**Russ. P. 6336** vom 7/8. 1925, Auszug veröff. 29/9. 1928.) Richter.

G. Petrow, *Herstellung farbiger Gegenstände aus Kunstharz* (*Carbolit*) gemäß Russ. P. 4796, dad. gek., daß die Kunstharze mit Farbstoffen behandelt werden, die in flüchtigen Alkoholen oder Ketonen, gegebenenfalls unter Zusatz von Teerölen, Celluloseäthern u. organ. Entwicklern, wie z. B. Hydrochinon, gel. sind. (**Russ. P. 6091** vom 14/9. 1926, Auszug veröff. 31/8. 1928. Zus. zu Russ. P. 5588.) Richter.

Denbei Mayeta, Shizoka, *Verfahren zur Behandlung von Lackwaren*. Die Vorbehandlung der zu lackierenden Flächen von Gegenständen aus z. B. 110 Teilen *Faserstoffen*, wie Holzpulver, u. 110 Teilen *Phenol-Formaldehyd-Harz* (als Bindemittel) wird in der Weise durchgeführt, daß die Oberfläche mit w., starker HNO_3 kurze Zeit angeätzt wird. Nach dem Abspülen wird mit 10%ig. NaOH längere Zeit gekocht u. wieder gespült. Dadurch werden die Fasern an der Oberfläche bloßgelegt, so daß der Lack gut haftet. (**Japan. P. 78 994** vom 16/12. 1927, ausg. 3/12. 1928.) Imada und Radde.

Theodor Schuchardt G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von festhaftenden, nicht reißenden Lacküberzügen auf Nitrocellulosegrundlage*, dad. gek., daß man bei Verwendung von solchen Lacken mit sehr hohem Pigmentgeh. zwischen je zwei Schichten derselben eine Schicht reiner *Nitrocelluloselacke* oder mit Zusatz von Harzen, Harzestern oder Ölen, die an sich bekannt sind, aufbringt. — Durch das

Verf. wird ein Reißen oder Blättern der einzelnen Decklagen, auch bei hohem Pigmentgeh., verhindert. (**D. R. P. 471 725** Kl. 75c vom 29/6. 1926, ausg. 18/2. 1929.) Radde.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, **Erich Freund**, Werder (Havel), und **Hans Jordan**, Berlin-Steglitz, *Harzlacke und Firnisse*, dad. gek., daß zu ihrer Herst. die nach dem Verf. des Patents 466 262 (C. **1929**. I. 1157) erhältlichen Prodd. Verwendung finden. (**D. R. P. 474 683** Kl. 22h vom 23/8. 1922, ausg. 6/4. 1929.) Thiel.

Bailey F. Williamson und **Walter H. Beisler**, Gainesville, *Herstellung von Firnis.* Man erhitzt Rohterpentin, mischt mit Glycerin u trocknendem Öl, z. B. Holzöl, u. setzt das Erhitzen der Mischung in der Atmosphäre eines nicht oxydierenden Gases fort. (**A. P. 1 699 646** vom 30/12. 1925, ausg. 22/1. 1929.) Thiel.

E. Pawlowsky, *Siegellack*, bestehend aus einer Schmelze von vulkanisiertem oder nicht vulkanisiertem Kautschuk mit Terpentinöl oder Steinkohlenteeröl, der bei niedriger Temp. Kolophonium, die üblichen Füllstoffe, wie Mehl, Gips, Schwerspat o. dgl. u. Farbstoffe zugesetzt sind. (**Russ. P. 6258** vom 20/10. 1925, Auszug veröff. 31/8. 1928.) Richter.

F. Sproxton, Vernis et Emaux cellulosiques. Traduit par A. Tissot. Paris: Dunod 1929. (VIII, 196 S.) Br.: 36 fr.; rel.: 45 fr.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Webster Norris, *Kautschukfüllmittel.* Die durch die Anwendung der Vulkanisationsbeschleuniger ermöglichte Herabsetzung der Vulkanisationstemp. gestattet, die schon in geringer Menge kräftig u. leuchtend färbenden organ. Farbstoffe zum Färben von Kautschukmischungen heranzuziehen. Sie sind besonders geeignet in Mischungen, welche kein Regenerat, keinen Mineralkautschuk oder asphaltartige Erweichungsmittel enthalten, während die anorgan. Pigmente in stark mit Füllstoffen versetzten Weichkautschukmischungen am Platze sind. Die Vulkanisationstemp. soll zwischen 125—132° liegen. Geeignete Mischungen für verschiedene Farbtöne sind angegeben. (Kunststoffe **18**. 226—28. Okt. 1928. Nach India Rubber World **78**. 57—59.) Süvern.

F. U. Batoryk, *Die Fabrikation von Automobil-Verdeckstoffen und Ledertuchen unter Verwendung von Kautschuk.* Besprochen wird das Streichen (Gummieren) der Gewebe mit der Streichmaschine u. dem Friktionskalander. Die Gründe, die zur Verdrängung der Streichmaschine geführt haben, werden auseinandergesetzt. Beim Streichen mit dem Kalander ist ein kontinuierliches Arbeitsverf.: Streichen — Doublieren — Gaufrieren — Lackieren u. unter Umständen Vulkanisieren möglich. Zahlreiche amerikan. Anlagen arbeiten so. Kaltvulkanisation ist zu verwerfen, das Heißvulkanisieren wird im Vulkanisierkessel im direkten Dampf oder in h. Luft oder in Kammern ausgeführt, die mit Heißluft beschickt sind. Für die Großproduktion kommt nur das Vulkanisieren in Heißluftkammern in Betracht. (Kunststoffe **18**. 197—99. 235—38. Okt. 1928. Prag.) Süvern.

Edward Wolesensky, *Die Bestimmung des Schwefels in Kautschuk nach der Überchlorsäuremethode.* (Rubber Age [London] **10**. 63—67. April. Washington, Bur. of Stand. — C. **1929**. I. 453.) Kindscher.

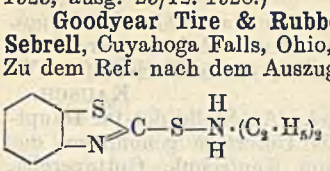
Aktiebolaget Separator, Stockholm, *Konzentrieren von Kautschukmilch durch Schleudern.* Die Zufuhr der Kautschukmilch aus dem Vorratsbehälter erfolgt durch ein Rohr von gleichmäßigem Querschnitt. Zur Verhütung des Verdunstens von NH_3 ist auf der Oberfläche der Kautschukmilch in dem Vorratsbehälter ein Schwimmer angebracht. Um gröbere Verunreinigungen zurückzuhalten, ist das Rohr dicht unterhalb des Schwimmers angebracht. (**E. P. 304 686** vom 10/1. 1929, Auszug veröff. 20/3. 1929. Prior. 24/1. 1928.) Franz.

Enrico Frattini, Turin, *Vulkanisieren von beliebig langen Gummischläuchen in Formen* unter Anwendung inneren Überdruckes, dad. gek., daß die Schläuche abschnittweise in geheizten geraden Rillenformen vulkanisiert werden. (**D. R. P. 471 833** Kl. 39a vom 22/5. 1926, ausg. 20/2. 1929.) Franz.

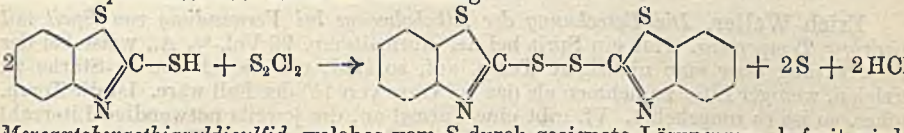
Revere Rubber Co., Chelsea, Massachusetts, übert. von: **Iwan Ostromislensky**, New York, V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk.* Man vulkanisiert ohne Schwefel unter Zusatz von Nitroverbb., Trinitrobenzol, einem Element der C-Gruppe, Ruß u. einem inerten Stoff, Ton. Man vermischt z. B. 100 Teile Kautschuk mit 2 Teilen

1,3,5-Trinitrobenzol, 10 Teilen Gasruß u. vulkanisiert. (**A. P. 1 696 409** vom 24/3. 1925, ausg. 25/12. 1928.) Franz.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, übert. von: **R. D.** und **Lorin Beryl Sebrell**, Cuyahoga Falls, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern.* Zu dem Ref. nach dem Auszug aus E. P. 278689; C. **1928.** I. 760 ist folgendes nachzutragen: Das Kondensationsprod. aus *Mercaptobenzothiazol* (I) u. *Diäthylamin* der nebenstehenden Zus. schm. bei 134°. — Prod. aus I u. *Dipropylamin*, F. 127°; aus I u. *Dibutylamin*, F. 71°. — Prod. aus *Thiophenol* (II) u. *Diäthylamin*, F. 60°; aus II u. *Dibutylamin*, F. 76°. (**E. P. 278 689** vom 19/9. 1927, ausg. 3/1. 1929. A. Prior. 8/10. 1926.) Altpeter.



Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Dithiazyldisulfid*, dad. gek., daß S_2Cl_2 zur Einw. auf *Mercaptothiazol* oder dessen Homologe bei Ggw. eines W.-freien Lösungsm. gebracht wird. Hierbei entsteht z. B. aus *Mercaptobenzothiazol* nach der Gleichung



Mercaptobenzothiazyldisulfid, welches vom S durch geeignete Lösungsmm. befreit wird, F. 175°. — Die so erhältlichen Verbb. dienen als *Vulkanisationsbeschleuniger*. (**Aust. P. 9720/1927** vom 6/10. 1927, ausg. 30/10. 1928.) Altpeter.

Rubber Latex Research Corp., übert. von: **William Burton Wescott**, Boston, Massachusetts, *Hartkautschukmassen.* Man vermischt zerkleinerten Hartkautschuk, teilweise vulkanisierten Kautschuk, Schwefel, Faserstoffe u. Kautschukmilch, trocknet, formt u. vulkanisiert. (**A. P. 1 689 570** vom 18/11. 1922, ausg. 30/10. 1928.) Franz.

Electrical Research Products, Incorporated, New York, V. St. A., *Herstellung von plastischen Massen aus Kautschuk, Guttapercha, Balata u. dgl.* (**D. R. P. 474 624** Kl. 39b vom 3/12. 1924, ausg. 8/4. 1929. **Zus. zu D. R. P. 457 698; C. 1928. I. 2315.** — C. **1926.** I. 514 [E. P. 231 781].) Franz.

J. Townley, Birmingham, *Herstellung von nahtlosen Kautschukgegenständen.* Man bringt Kautschuklsg. oder Kautschukmilch in eine hohle Form u. stellt durch Drehen der Form einen Überzug her, die Koagulation des Kautschuks kann durch Wärme erfolgen; die Form kann aus porösen, durch Metalldrahtnetz verstärkten Stoffen bestehen. Nach dem Entfernen aus der Form können die Wandungen durch Tauchen verstärkt werden. (**E. P. 304 633** vom 21/10. 1927, ausg. 21/2. 1929.) Franz.

M. Pawlenko, *Wiedergewinnung von Kautschuk aus alten Gummiabfällen*, dad. gek., daß die zerkleinerten Gummiabfälle mit Steinkohlenteeröl vom spezif. Gew. 0,945 u. Kp. 250° bei 145—170° in Lsg. gebracht werden, worauf die Lsg. in das doppelte Vol. A. eingegossen wird. (**Russ. P. 6320** vom 27/7. 1925, Auszug veröff. 29/9. 1928.) Ri.

Jean Baer, Basel, Schweiz, *Herstellung eines elastischen kautschukartigen Körpers.* (**Schwz. P. 127 540** vom 20/10. 1926, ausg. 1/9. 1928. — C. **1929.** I. 155.) Franz.

J. Baer, Basel, Schweiz, *Künstlicher Kautschuk.* (**E. P. 279 406** vom 16/9. 1927, Auszug veröff. 14/12. 1927. Prior. 20/10. 1926. —Vgl. vorst. Ref. [Schwz. P. 127 540].) Franz.

J. Baer, Basel, Schweiz, *Kautschukähnliche Stoffe.* Man läßt Alkali-, Erdalkali- oder NH_4-Sulfide auf einfache oder gemischte gesätt. halogensubstituierte KW-stoffe der Formel C_nH_{2n+2} in Ggw. von wss. oder alkoh. Alkalien einwirken. Man verwendet z. B. Methylendichlorid, -dibromid, -dijodid, Äthylendichlorid, Äthylendibromid, -jodid oder ihre Mischungen. (**E. P. 302 399** vom 16/9. 1927, ausg. 10/1. 1929. **Zus. zu E. P. 279 406; vorst. Ref.**) Franz.

Jean Baer, Basel, Schweiz, *Herstellung eines elastischen kautschukartigen Körpers.* (**Oe. P. 112 645** vom 16/9. 1927, ausg. 25/3. 1929. Schwz. Prior. 20/10. 1926. — Vorst. Ref.) Franz.

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Lautawerk, Lausitz, *Erhaltung glatter Oberflächen bei der Lagerung und dem Vertrieb von Gummiware*, dad. gek., daß als Zwischen-, Umlage oder Einlage *Aluminiumfolie*, insbesondere als Mitläufer beim Aufwickeln der Gummiware auf Trommeln oder in Rollenform, Verwendung findet. — Die Aluminiumfolie behält auch bei langer Lagerung ihren Hochglanz, sie übt keinen

nachteiligen Einfluß auf die Gummiware aus. (**D. R. P. 472 662** Kl. 39a vom 30/3. 1923, ausg. 4/3. 1929.) FRANZ.

Albert Manwell Wallace, Wilkie, Saskatchewan, Canada, *Schlauchdichtungsmittel*, bestehend aus einer viscosen Mischung aus gemahlenem Asbest, gemahlener Ulmenrinde, einer geringen Menge eines aromat. äth. Öles, einem Farbstoff u. W. (**Can. P. 270 132** vom 30/8. 1926, ausg. 26/4. 1927.) KAUSCH.

Senkichi Nakamura, Tokio, *Schlauchdichtungsmittel*. An Stelle der im Hauptpatent verwendeten Kautschukplatten wird *Papier* als Unterlage genommen, das mit einer *Weichkautschuk*schicht mittels einer Lsg. von Kautschuk, Guttapercha, Siegellack u. Zn-Staub in Bzn. überzogen wird. Die Dichtungsstreifen sind dünner u. lassen sich billiger herstellen als nach dem Hauptpatent. (**Japan. P. 79 102** vom 28/2. 1927, ausg. 14/12. 1928. **Zus. zu Japan. P. 68 909.**) IMADA und RADDE.

XV. Gärungsgewerbe.

Erich Walter, *Die Berechnung der Alkoholmenge bei Verwendung von Sprit mit niedriger Temperatur*. Hat ein Sprit bei der Normaltemp. 96 Vol.-% A., weist bei der Verarbeitung aber eine niedrigere Temp. auf, so sind, um die gleiche A.-Stärke zu erzielen, weniger Liter zu nehmen als das bei Ware von 15° der Fall wäre. Ist die Temp. höher, so ist es umgekehrt. Vf. gibt eine Formel an, die jeweils notwendige Literzahl zu berechnen. (Destillateur u. Likörfabrikant **42**. 8—11. 3/1. Berlin.) LUCKOW.

F. Klingmann, *Versuchsarbeiten zur Bekämpfung des Heu- und Sauerwurms im Jahre 1928*. Beschreibung der Versuchsanstellungen u. der erzielten Resultate. (Wein u. Rebe **10**. 385—400. Jan. Frankenthal.) LUCKOW.

Albert Lütje, *Die Verwendung der Saponine in der Limonadenfabrikation*. Ein zwingender Grund, den Mineralwässern u. Brauselimonaden einen saponinhaltigen Auszug hinzuzusetzen, besteht nicht, da die anregende Wrkg. der Mineralwässer in ihnen selbst liegt u. zudem die Saponinverwendung auch noch Konflikte mit der Nahrungsmittelgesetzgebung hervorbringen kann. (Mineralwasser-Fabrikant **33**. 345 bis 346. 30/3. Bremen.) SPLITTGERBER.

W. Windisch, P. Kolbach und **M. Winter**, *Beitrag zur Analyse der Hopfenbitterstoffe*. Die Best. des *Humulons* durch Fällung mit Bleiacetat aus methylalkoh. Lsg. gibt richtige Werte, wenn das Gesamtharz (Ätherlösliches) nur bis zu etwa 12% Hartharz enthält. Bei höherem Geh. an Hartharz wird dieses teilweise mitgefällt, wie durch Jodzahl u. Bleigeh. des Nd. gezeigt wird. In diesem Falle muß die Best. des Humulons im Hexanlöslichen (Hartharz in Hexan unl.) vorgenommen werden. In stark zersetzten (oxydierten) Hopfenharzen ist eine genaue Best. des Humulons nur nach geeigneter Vorbehandlung möglich. — Die Jodzahl der Harze aus frischem Hopfen ist sehr hoch u. beweist, daß beinahe ausschließlich die reinen Bittersäuren (Humulon u. Lupulon) u. nur wenig Oxydationsprodd. derselben vorliegen. — Elektrometr. Titrationskurven der Bittersäuren u. ihrer Oxydationsprodd. ergeben, daß eine analyt. Trennung der verschiedenen Bitterstoffe durch Stufentitration nicht möglich ist. (Wchschr. Brauerei **46**. 101—06. 111—17. 124—31. 16/3. Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOLB.

Heinrich Kreipe, *Versuche zur Ausbeutebestimmung bei der Herstellung von unvergorenen und vergorenen Rosinensäften sowie von Rosinenessig*. Bei einer ersten Vers.-Reihe wurden je 244 g Rosinen bzw. Sultaninen dreimal mit W. ausgezogen u. 146,2 g = 59,8% bzw. 155,9 g = 63,9% Extrakt gewonnen. Die Säfte wurden mit Tokayerhefe zu fast 80% vergoren: Rosinen 9,25 Vol.-%, Sultaninen 9,45 Vol.-% A. Bei der Versäuerung mit Reinzuchtweinessigbakterien wurden 4,55 bzw. 4,8% Säure erhalten; die Fll. waren hierzu auf 5% A. herabgesetzt worden. Vergärung wie Säuerung verlief bei dem Rosinenauszug langsamer infolge aus den Kernen herausgelöster, das Wachstum der Mikroorganismen schwach hemmender Stoffe. Bei einer 2. Versuchsreihe wurden bereits schwach extrakthaltige Auszüge zum Aussetzen benutzt, die Extraktion fand viermal statt: 65,2 bzw. 71% Ausbeute. Die Säfte wurden hier nicht weiter verarbeitet. (Dtsch. Essigind. **33**. 89—91. 15/3. Berlin, Institut f. Gärungsgewerbe, Vers.-Anst. d. Essigfabrikanten.) LUCKOW.

Commercial Solvents Corp., New York, übert. von: **Joseph Reilly**, Cork, Island, und **Ethelbert William Blair**, Parkstone, England, *Gastrennung*, besonders von Gasgemischen, die bei der Gärung von Kohlehydraten entstehen. Man trennt H_2 u. CO_2 aus solchen Gasen, indem man sie komprimiert, mit einer Lösefl. unter

Druck zwecks Entfernung der CO_2 wäscht, worauf man den Druck nachläßt u. das H_2-Gas zu dem Rohgas unter Druck zuführt. (**A. P. 1 706 707** vom 8/4. 1925, ausg. 26/3. 1929.) Kausch.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

M. Friedrich, *Über die Wirkung der Hefen in der praktischen Bäckerei.* Vf. zeigt an Verss. die Vorteile der Verwendung von Edelhefe gegenüber anderen Erzeugnissen, die sich besonders durch Zeit- u. Arbeitsgewinn, ca. 2% höhere Teigausbeute u. 10 bis 14% größeres Gebäckvolumen bemerkbar machten. — Ferner untersuchte Vf., welchen Wert u. Nutzen die Backhilfsmittel bei Verwendung von Normal- u. Edelhefen haben. Bei Melasschefe zeigen alle einen wenn auch geringen Vorteil in bezug auf den Gärverlauf. Bei Gebrauch von Edelhefen sind die Backhilfsmittel wertlos. (Ztschr. ges. Mühlenwesen **5**. 196—97. Febr. Dresden.) Luckow.

Ralph C. Huston, **Howard D. Lightbody** und **Charles D. Ball jr.**, *Einige biochemischen Beziehungen der Phenole.* II. *Die Wirkung von Hydrochinon auf den Gehalt an Vitamin A in konservierten Ölen.* (I. vgl. C. **1928**. II. 69.) Mengen von 0,5—1 mg *Hydrochinon* pro 1 g Butterfett oder Lebertran verhindern die Zerstörung von Vitamin A bei längerer Aufbewahrung der Stoffe. — Die farbstoffbildende Substanz des Milchfettes widersteht bei Ggw. von Hydrochinon länger der Oxydation als die im Lebertran. Auch die natürlichen Pigmente des Milchfettes werden bei Ggw. von Hydrochinon konserviert. (Journ. biol. Chemistry **79**. 507—18. Okt. 1928. East Lansing, Michigan State Coll. Kedzie Chem. Lab.) F. Müller.

Allied Packers Inc., Chicago, übert. von: **Arthur W. Cushman**, Winnetka, V. St. A., *Herstellung von geräuchertem Fleisch.* (**Can. P. 269 777** vom 8/7. 1926, ausg. 12/4. 1927. — C. **1929**. I. 317 [A. P. 1676730].) Schütz.

Otto Strüber jun., Celle, Petersburg, *Konservierung von Fleischwaren u. dgl.* Als Verpackungsmaterial wird eine Mischung von 80 Teilen trocknem, halbfein gemahlenem *Torfmull*, 10 Teilen pulverförmiger *Asche* von hartem Laubholz, 8 Teilen *Gipsmehl* u. 2 Teilen *Pfefferstaubpulver* verwendet. (**D. R. P. 474 767** Kl. 53c vom 8/4. 1926, ausg. 10/4. 1929.) Schütz.

A. K. Epstein, Chicago, *Konservierung von flüssigem Eigelb.* Man versetzt Eidotter vor dem Gefrierenlassen mit etwa 2—10% NaCl, Na_3PO_4 oder $NaNO_3$, wobei der Salzgeh. entsprechend dem Eiweißgeh. gesteigert wird. (**E. P. 305 844** vom 6/3. 1928, ausg. 7/3. 1929.) Schütz.

A. Donner, London, *Konservierung von Eiprodukten.* Eigelb oder Eiweiß wird mit geringen Mengen von $CH_3 \cdot COOH$, *Milchsäure* oder einem Gemisch beider, unter evtl. Zusatz von *Senföl* versetzt. (**E. P. 306 013** vom 10/11. 1927, ausg. 14/3. 1929.) Sch.

Joseph R. Brehm, Chicago, V. St. A., *Käseherstellung.* Man vermischt hydrolysiertes Eiweiß u. ein Milchprod. im Verhältnis von etwa 1 g des ursprünglichen getrockneten Proteins zu 100 g Milch, impft die Mischung mit einer Reinkultur von *Lactobacillus acidophilus* u. läßt den Mikroorganismus bis zu üppigem Wachstum bei 37° sich entwickeln. Die so erhaltene Bakterienkultur wird dann als Ausgangsmaterial zum Fermentieren von Milch benutzt. (**A. P. 1 704 458** vom 6/4. 1926, ausg. 5/3. 1929.) Schütz.

Rikizo Nomura, Osaka, *Nahrungsmittel.* Man läßt Getreidemehl, Obstsaft, Gewürz (Sansho) u. Fleischsaft gären, behandelt mit ultravioletten Strahlen, trocknet, zerkleinert u. vermischt mit den ebenfalls mit ultravioletten Strahlen behandelten Preßrückständen von Obst- u. Fleischsaft. Die Mischung wird luftdicht verschlossen aufbewahrt. Das Prod. stellte ein besonders für Magen- u. Darmkranke geeignetes nahrhaftes, schmackhaftes u. dauerhaftes Nährpräparat dar. (**Japan. P. 79 073** vom 27/9. 1927, ausg. 14/12. 1928.) Imada und Radde.

Wallace D. Smith und **Boneita A. Smith**, Kalamazoo, Michigan, V. St. A., *Getreidefuttermittel.* Man weicht das Getreide in W. auf, kocht es unter höherem Druck bis die Stärke hydrolysiert ist, fügt bis zu völligem Aufquellen der Körner k. W. hinzu, worauf der Überschuß des W. durch Zentrifugieren entfernt wird. Dann erhöht man die Temp. bis zum Kochen, bringt die M. in ein pflanzliches Öl bei einer Temp. von über 205°, bis die Körner eine bräunliche Farbe annehmen, worauf der Überschuß des Öles ebenfalls abzentrifugiert wird. (**A. P. 1 705 034** vom 17/6. 1927, ausg. 12/3. 1929.) Schütz.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

K. Dolgopolow, *Über die Fettspaltung.* Es wurden 2 Fettspaltungsverss. im Fabrikmaßstab ausgeführt. Gespalten wurde ein Sonnenblumenöl-Fettgemisch vom Titer 45°, von Acidität (in % der Ölsäure) 13% u. 4%. In jedem Falle wurde 7 Tonnen Öl-Fettgemisch + 1% H_2SO_4, 1,5% Katalysator („Kontakt" von Petrow) u. 25% W. genommen u. offener Dampf hineingelassen. Während der Spaltung wurden Proben entnommen u. die Acidität bestimmt. Die Spaltung wurde in 2 Phasen durchgeführt. Während der Unterbrechung wurde Glycerinester abgelassen u. neues W. hineingegossen. Die Resultate der Verss. sind in Kurven wiedergegeben, wobei auf der Ordinate die Acidität in % der Ölsäure u. auf der Abszisse die Zeit in Stdn. aufgetragen wurden. Die Kurve der ersten Phase steigt zuerst steil nach oben an u. nähert sich dann allmählich der Horizontallinie. In der Praxis wird dem Umstand schon lange Rechnung getragen u. die erste Phase nach 9—10 Stdn. abgebrochen. Die Abnahme der Intensität der Spaltung erfolgt unter dem Einfluß der Konz. der nicht gespaltenen Triglyceride, sowie auch der Ansammlung der Rk.-Prodd. nach dem Massenwirkungsgesetz. In der zweiten Phase, nach dem Entfernen der Rk.-Prodd. u. Eingießen von frischem W., steigt die Kurve sofort an. Während der Spaltung wurde auch der Dampfverbrauch gemessen. Der Druck war 1,27 u. 0,5 at. Es ergab sich, daß die Erhöhung des Dampfdruckes keine merkbare Intensitätserhöhung des Prozesses hervorruft u. nur größeren Dampfverbrauch verlangt. Ein gewisses Minimum an Druck, das aber für verschiedene Bedingungen nur experimentell festgestellt werden kann, ist freilich erforderlich. Vf. wendet für die Spaltungsrk. die Formel erster Ordnung $K = 1/t \lg e\, a/(a - x)$ an, wo x die Menge des Stoffes ist, die in der Zeit t reagiert hat, a die Anfangskonsistenz des Stoffes, d. h. des Triglycerids. Vf. bestimmte für die Zeiten von $^1/_2$ Stde. bis $12^1/_2$ Stdn. für jede $^1/_2$ Stde. x u. K, wobei er den Wert für x erhielt, indem er aus der Acidität im gegebenen Moment die Anfangsacidität substrahierte. Der Mittelwert für K war 0,156, wobei die Schwankungen für einzelne Werte für K die zulässige Grenze nicht überschritten. Nach Vf. kann mit Hilfe dieser Konstante für jede Anfangsacidität des Fettes der % der Spaltung im gegebenen Moment bestimmt werden, da von den 4 Größen K, t, a u. x nur x unbekannt ist. Allerdings hängt die Größe von K von verschiedenen Faktoren ab, wie z. B. dem Katalysator, der Qualität der H_2SO_4, der Reinheit des Fettes usw. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 10. 22—24. Nachitschewanj a. Don.) Goinkis.

Emil Hoyer, *Das fermentative Fettspaltungsverfahren.* Erwiderung auf die Ausführungen von Schlenker (C. **1929**. I. 1522) unter Betonung der Vorteile des fermentativen Fettspaltungsverf. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **26**. 99—100. 27/2.) Schwarzk.

A. Moschkin, *Gewinnung des Katalysators für die Fetthärtung.* Auf Grund von angestellten Labor.-Verss. u. von Beobachtungen im Betriebe kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Bei Fällung des $NiSO_4$ mittels Na_2CO_3 ist (wie es auch Ubbelohde empfiehlt) starkes u. längeres Kochen der Lsg. erforderlich, da sonst die Waschwässer, trotz der stark alkal. Rk. u. voller Klarheit, noch bedeutende Mengen Ni enthalten können. 2. Die Gefahr der Unvollständigkeit des Auswaschens des reduzierten Ni-Katalysators darf nicht überschätzt werden, da sogar bedeutende Mengen S, die im Katalysator verbleiben, nicht als Katalysatorgift wirken, sondern nur als Stoff, der Ni äquivalent u. vorübergehend bindet; außerdem verändert sich das Sulfat in Ggw. von Ni-Verbb. Nach Vf. ist gute Red. ein Faktor, der bis zu einem gewissen Grade die Unvollständigkeit des Auswaschens korrigiert. Ein anormaler Hydrierungsgang darf nicht unbedingt dem schlechten Auswaschen zugeschrieben werden. 3. Das Abkühlen des reduzierten Katalysators vor dem Herausnehmen auf gewöhnliche Temp. ist von Wichtigkeit. Wurde in den Verss. des Vf. der reduzierte Katalysator vor dem Ausladen aus der Retorte vorher nicht auf n. Temp. abgekühlt, so hydrierte er, trotz des nachherigen Durchblasens mit CO_2, schlecht. Dagegen hydrierten reduzierte Katalysatoren, die vor dem Herausnehmen im H_2-Strom auf gewöhnliche Temp. abgekühlt wurden, sogar nach 10-tägigem Liegen in der Luft befriedigend. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 10. 16—17.) Goinkis.

D. Weinberg, *Reinigung von Nickelsulfatlösungen.* Vf. beschreibt eine neue Methode zur Reinigung der $NiSO_4$-Lsg. durch Behandlung der Lsg. mittels $CuSO_4 + Na_2CO_3$ zwecks Überführung des ganzen Fe-Oxyduls in Fe-Oxyd, Fällung als $Fe(OH)_3$ u. gleichzeitige Befreiung der Lsg. von anderen Beimengungen. Die Methode vereinigt

die Prozesse der Oxydation u. fraktionierten Fällung. Der Hauptzweck der Reinigung der Ni-Lsgg. in den Betrieben ist die Befreiung von P, dem wichtigsten Katalysatorgift. Da P sich am leichtesten in Form der unl. Verbb. des Eisenoxyds ausscheiden läßt, so muß zur Befreiung von P die Lsg. auch von Fe befreit werden, obwohl letzteres kein Katalysatorgift ist. Bei Zugabe von $(CuOH)_2CO_3$, hergestellt durch Mischen äquivalenter Mengen von $CuSO_4$ u. Na_2CO_3, zu einer $FeSO_4$-Lsg. fällt in der Nähe der Siedetemp. ein rotbrauner Nd., ein Gemisch von $Fe(OH)_3$ u. $Fe(OH)_2$, aus. Auf diese Weise kann man alles $Fe(OH)_2$ in $Fe(OH)_3$ überführen. Wird diese Rk. in Ggw. von $NiSO_4$ durchgeführt, so beginnt Ni erst dann an der Rk. teilzunehmen, wenn das ganze Fe ausgefallen ist, u. fällt dann als grüner Nd. aus. Wie Vf. feststellte, fällt mit dem Fe auch der ganze P aus. Die Prüfung auf P in der Lsg. erübrigt sich, da gewöhnlich viel mehr Fe anwesend ist, als nötig ist, um die Phosphorsäure zu binden, u. die Probe auf Abwesenheit von Fe (Oxydform) mittels NH_4CNS garantiert für die Abwesenheit von P. Erhitzen auf 85—95° ist Bedingung. Die Reinigung geschieht am besten in 2 Phasen: Zuerst wird die Hälfte oder $^3/_4$ der nötigen Menge $CuSO_4$ u. Na_2CO_3 zugegeben, filtriert, dann der Rest der Salze zugegeben u. wieder filtriert. Wird $CuSO_4$ u. Na_2CO_3 in kleinen Mengen in 3—4 Portionen hineingebracht, so kann der Moment, wann die Lsg. frei von Fe ist, genau festgestellt werden (mittels der NH_4CNS-Probe). Dann ist die Lsg. garantiert frei von P u. anderen Beimengungen. Die Lsg. des $NiSO_4$ ist nach dieser Reinigung ganz klar u. trübt sich nicht beim Abkühlen. Auf der Fabrik in Krasnodar ist der Verbrauch an $NiSO_4$ auf diese Weise von $2^1/_3$—$3^1/_3$ kg auf 1000 kg Fett bis $1^1/_2$—$1^1/_3$ kg herabgesetzt worden. Auch das Waschen des $NiCO_3$ verlangt anstatt 8—12 Stdn. nur 4 Stdn., da die kolloidalen Beimengungen, die das Waschen erschwerten, entfernt sind. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 9. 13—16. Krasnodar.) Goinkis.

N. Kosin, *Die Kultur der Sesamsamen und ihre Verarbeitung.* Beschreibung der Pflanze (Sesamum orientale L., Ses. indicum D. C.) u. ihrer Kultur. Aus dem Samen wird das Sesamöl u. das Tachinöl gewonnen; letzteres findet im Konditorgewebe u. zur Herst. von Chalwa Verwendung. Für die Beurteilung der Qualität des Samens ist nach Vf. die SZ. des abgepreßten Öls von Wichtigkeit; die SZ. charakterisiert den Frischegrad. Der Ölgeh. schwankt bei türk. Samen zwischen 55,5—59,8%, in pers. von 52,5—59,4%, im Samen aus dem fernen Osten von 52—56,5%; der Samen aus Turkestan u. der Muganssteppe enthält gegen 56%. Das nach k. Verf. gewonnene Öl hat Bernsteinfarbe, angenehmen Geruch u. steht in bezug auf Geschmack dem Olivenöl nicht nach. So daß es als Speiseöl, in der Konservenindustrie u. für medizin. Zwecke weitgehende Verwendung finden kann. Das nach h. Verf. gewonnene Öl hat erhöhte Acidität, enthält viel suspendierte Eiweißstoffe u. muß vor Gebrauch als Speiseöl raffiniert werden. Für techn. Zwecke, z. B. in der Seifenindustrie, bedarf es keiner Raffination. Als halbtrocknendes Öl ist es auch für Malerzwecke verwendbar. Die physik.-chem. Konstanten sind: spezif. Gew. 0,9190—0,9260; Refr.-Koeff. bei 40° 56,2—67,2; VZ. 187—195; Jodzahl 103—116. Der Sesamölkuchen ist ein vorzügliches Futtermittel. Er enthält 8—10,5% Fett, 36—40% Rohprotein, 6,5—7,8% Cellulose, 7—9,5% Asche. Ausländische Normen lassen im Tachinölsamen eine Verunreinigung durch fremde Samen nur bis 3% zu u. fordern, daß in gelben Samen die Beimengungen an braunen Samen nicht 15% überschreiten. Außer der Farbe des Samens ist noch das Wachstumsgebiet von Bedeutung. Das beste Tachinöl geben Sesamsamen aus Jaffa in Palästina (80% Ausbeute), dann kommen Smirna in der Türkei (75% Ausbeute), Chajfa in Palästina (80% Ölausbeute), indischer gelber Samen bis 75%. Das schlechteste Tachinöl liefert der Turkestan (Aschhabad), bis 70% Ölausbeute. Die Gewinnung von Tachinöl besteht in: 1. Reinigung der Samen von Beimengungen; 2. Einweichen der Sesamsamen in Holzbottichen (10—12 Stdn.); 3. Zerstörung der Hüllen in Gefäßen mit Rührern; 4. Trennung des Samenkerns von der Hülle (beruht auf Verschiedenheit ihrer spezif. Geww.; die endgültige Trennung geschieht auf nassem Wege in einer NaCl-Lsg. 13—15° Be); 5. Waschen des Kerns mit W.; 6. Trocknen durch Zentrifugieren u. nachher in Kesseln mit Doppelwänden, die mit Dampf erwärmt werden; 7. Zermahlen der Körner auf Mahlsteinen. (Öl-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] **1928**. Nr. 10. 12—14. Moskau.) Goinkis.

Heinz Strakele, *Die Bedeutung der türkischen Olivenölproduktion.* Statist. Angaben u. Erörterungen über die günstigen Aussichten der türk. Olivenölproduktion, unter Hinweis auf die noch sehr verbesserungsfähigen Gewinnungsmethoden. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **26**. 187—88. 17/4.) Schwarzkopf.

W. Normann, *Zur Härtung oxydierter Öle.* Wassiljew hat Ausführungen des Vf. über dieses Thema in Ubbelohdes Handbuch, Bd. 4. S. 328 mißverstanden. Es ist an dieser Stelle von *Oxynen* die Rede, in denen der O größtenteils nicht in Form der OH-Gruppe vorliegt. Für diese Stoffe gilt, daß sie von H bei der techn. Härtung v o r der Doppelbindung angegriffen werden. Man kann diesen Befund auf die Oxyne des Leinöles nicht ohne weiteres übertragen, namentlich dann nicht, wenn, wie Wassiljew tat, höhere Härtungstempp. angewendet werden. Denn bei solchen werden die OH-Gruppen stark angegriffen, wie namentlich aus der Dissertation von Jürgens (Dissertat. Freiburg i. B. 1915, S. 14) hervorgeht. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**. 81—82. 13/3.) Heller.

Aage W. Owe, *Über Margarinefabrikation.* Eine Beschreibung. (Teknisk Ukeblad **76**. 123—27. 135—40. 29/3.) W. Wolff.

J. B. Meyer, *Über Carnaubawachsersatz.* Neuerdings wird das in der Veredlungsindustrie vielfach verwendete Carnaubawachs häufig durch Montanwachs u. vor allem durch I. G.-Wachs ersetzt. Montanwachs verwendet man in der Fabrikation von Kohlepapier, zur Papierleimung, in der Buntpapier- u. Lederindustrie. Es folgen die Kennzahlen der I. G.-Wachse O u. E, sowie Angaben für die Herst. einer Emulsion zu Glänzzwecken. (Kunststoffe **19**. 82—84. April.) König.

J. Davidsohn, *Gelbe Flecken und vollkommene Verseifung der Fette zur Herstellung von Grundseifen.* Vf. gibt eine umfassende Zusammenstellung der bisher aus maßgebenden Kreisen über die Ursachen der Fleckenbldg. geäußerten Ansichten. Die ungenügende Verseifung der Fette u. die dadurch entstehende Ranziditāt der Seifen spielen eine große Rolle. Vf. zeigt an der Hand zahlreicher Verss., daß die Verseifung auf kaltem Wege große Vorteile bietet. Die Möglichkeiten einer Beschleunigung der Verseifung, die auch durch einen Geh. der Fette an ungesätt. Säuren verlangsamt werden kann, u. die Frage der Autoklavenverseifung werden besprochen. (Tabellen.) (Dtsch. Parfümerieztg. **15**. 91—94. 117—20. 159—60. Febr. März. April. Berlin-Schöneberg, Chem. Lab. für die Öl-, Fett- u. Seifenindustrie.) Ellmer.

L. Zakarias, *Stearatcremes.* Vf. beschreibt Verss. mit *Tegin-*, *Physiol-* u. einigen Toilettecrems des Handels. Nur die ersten beiden Crems haben die dem Blut u. dem W. entsprechende $p_H = 7$ u. sind ohne Reiz auf die Schleimhaut. Traganthzusätze setzen die Neutralität der Stearaterems beträchtlich, die des Physiolcrems erst in größeren Mengen herab. Zusätze von Toilette-Physiol zu *Creme Mouson* machen diese stärker sauer, Tegin bleibt unverändert u. ergibt eine glanzlose, weiße, zarte Mischung von kosmet. Werte. (Ztschr. physikal.-chem. Seifenforschung **2**. 39—41. 30/3. Prag.) Heller.

R. Krings, *Die Verwendung der Waschextrakte in Wäschereibetrieben.* Unter Waschextrakt wird eine dickflüssige, reine Kaliseife verstanden, die bei einem Fettsäuregeh. von 40—45% vollkommen neutral oder auch schwach sauer ist u. einen gewissen Zusatz eines Verstärkungsmittels enthält. Als solches Zusatzmittel hat sich Calmettöl bewährt, das in einer Menge von 5—7% zur Grundseife zugesetzt wird. Infolge des hohen Reinigungswertes der Waschextrakte, infolge ihrer handlichen, dickflüssigen u. ll. Form beginnen sich dieselben immer mehr einzubürgern. Angaben über die Herst. u. einige Gebrauchsanweisungen für die Benutzung in Wäschereibetrieben ergänzen diese Ausführungen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **26**. 185—86. 17/4. Berlin.) Schwarzkopf.

August Noll, *Zur Kenntnis des Verhaltens hydrotroper Gemische.* Unter Bezugnahme auf seine früheren Arbeiten über Netzmittel u. Emulgatoren (C. **1927**. II. 980) teilt Vf. 40 verschiedene Versuchsreihen über das Verh. verschiedenartig zusammengestellter hydrotroper Gemische bei stufenweiser Verdünnung mit W. mit u. beschreibt die dabei auftretenden Eigg. (Seifensieder-Ztg. **56**. Chem.-techn. Fabrikant **26**. 43—46. 47—50. 51—53. 28/3.) Schwarzkopf.

von Reibnitz, *Über die Bestimmung der Jodzahl in fetten trocknenden Ölen.* Tabellar. Vergleichung der Jodzahlen von rohen u. verkochten Lein- u. Holzölen nach den Verff. von Hanus, Hübl-Waller u. Wijs. Es ergab sich, daß die Methode von Wijs hinsichtlich Einfachheit u. Schnelligkeit den anderen vorzuziehen ist. (Farben-Ztg. **34**. 1782—84. 27/4. Ludwigshafen a. Rh.) König.

Kyosuke Nishizawa und **Kinziro Winokuti**, *Über sulfurierte Öle.* (I. Mitt.) *Reindarstellung des rizinolschwefelsauren Natrons und seine Isolierung aus im Handel befindlichen sulfurierten Ölen.* (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**. 79—81. 13/3. — C. **1929**. I. 2254.) Heller.

Kyosuke Nishizawa und **Kinziro Winokuti**, *Über sulfurierte Öle.* II. Mitt. *Verseifung des Schwefelsäureesters der Ricinolsäure oder seines Natriumsalzes.* (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**. 97—102. 27/3. — C. **1929**. I. 2254.) Heller.

Ernst Schild, *Das Problem der Bestimmung der Aktivität von Bleicherden.* Die meist angewendete Methode, ein bestimmtes Öl unter bestimmten Bedingungen mit gleichen Mengen der zu untersuchenden Erde u. einer Standardqualität zu bleichen, gibt keine zuverlässigen Resultate. Sowohl das Öl wie die Standarderde verändern sich mit der Zeit. Auch die Anwendung der verschiedenen Colorimeter ist problematisch. Empfehlenswert erscheinen heute nur Reihenverss., um die Fehlergrenzen möglichst einzuengen. (Seifensieder-Ztg. **56**. 86—87. 14/3.) Heller.

Fritz Endler, *Trübungspunkt-Waschwasser.* Für die Beurteilung des Trübungspunktes (T.P.) einer Seife ist nicht diese allein, sondern auch das in den Wäschereien verwendete W. wichtig. Verwendet man dieses zur Best. des T.P., so können sich die mit derselben Seife in dest. W. gefundenen Werte beträchtlich ändern. Die Härte des W. muß niedrig sein, wenn der niedrige T.P. einer Seife prakt. Wert haben soll. (Ztschr. physikal.-chem. Seifenforschung **2**. 34—36. 30/3. Reichenberg, Seifenfabrik Josef C. Meissner.) Heller.

Chr. G. Katrakis und **Megaloikonomou**, *Über die quantitative Bestimmung des Kolophoniums in Kolophonium-Japanwachs und Kolophonium-Stearinsäuremischung.* Vff. stellen mehrere Kolophonium-Stearinsäuremischungen von bekanntem Kolophoniumgeh. her u. bestimmen für jede Mischung bei 70° die Refraktometerzahl. Auf Grund der so erhaltenen Werte werden folgende Gleichungen aufgestellt:

$$y = 0{,}013\,x^{1{,}7} + x + 14{,}5$$

Analog findet man für Kolophonium-Japanwachsmischung $y = 0{,}013\,x^{1{,}7} + x + 32$. y = Refraktometerzahl, x = Kolophoniumgeh. Durch Messen also der Refraktometerzahl bei 70° einer unbekannten Mischung findet man aus der obigen Gleichung den Kolophoniumgeh. (Praktika de l'Academie d'Athenes **3**. 564. 1928.) Gasopoulos.

J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Aufarbeitung von Abfallprodukten der Sojabohnenölgewinnung*, 1. dad. gek., daß man zunächst das W. aus der M. entfernt, indem man sie im Vakuum erwärmt u. dann das *Lecithin* mit CH_3OH extrahiert, wodurch Öl u. Schleimstoffe im Rückstand bleiben, die wiederum mit Aceton getrennt werden. — 2. dad. gek., daß man die Entwässerung gleichzeitig mit der Abscheidung des Öls durch Behandlung der M. mit Aceton durchführt, worauf man das *Lecithin* von den Schleimstoffen durch Extraktion mit CH_3OH oder A. trennt. — Z. B. wird das Ausgangsmaterial im Vakuum bei 50—60° unter Rühren entwässert, hierauf bei 15° mit CH_3OH extrahiert, wobei *Lecithin* in Lsg. geht, aus der es durch Abdest. mit 80 bis 90% Reinheit gewonnen wird. Der unl. Rückstand wird mit Aceton zwecks Gewinnung des Öls ausgezogen. — Sojaabfall wird mit Aceton bei 15° mehrfach verrührt, worauf der Rückstand 2—3mal mit W.-freiem A. extrahiert wird. Nach Abdest. des A. hinterbleibt *Lecithin*; aus der Acetonlsg. wird ein zur Seifenfabrikation geeignetes Öl erhalten. — Das so dargestellte *Lecithin* besitzt die gleichen Eigg. wie das aus Eigelb gewonnene. (**D. R. P. 464 554** Kl. 12q vom 11/2. 1922, ausg. 20/8. 1928.) Altpeter.

S. Ochi, Tokio, *Extraktion von Ölen und Fetten* unter Verwendung niedrig sd. Gemische von *Petroleum-KW-stoffen* u. *A.*, *Methylalkohol* oder deren Gemischen. Die Mischung erfolgt nach folgender Gleichung: $M = (T - 54/125 - T) \cdot H$ für Methylalkoholgemische u. $E = (T - 45/160 - T) \cdot H$ für A.-Gemische, wobei T = Durchschnitts-Kp. für die KW-stoffe, H = Menge an KW-stoffen, E = Menge an A. u. M = Menge an Methylalkohol bedeuten. — Z. B. werden 100 Teile *Baumwollsamen* mit 200 Teilen eines Gemisches von Petroleum-KW-stoffen u. A., dessen niedrigster Kp. bei 58—75° liegen muß, gemischt u. wie üblich extrahiert. Durch Erhitzen des Extraktes u. der Rückstände wird das Lösungsm. zurückgewonnen. Die anfallenden Baumwollsamenkuchen sind hellfarbig u. geruchlos. Das Öl enthält zwar etwas mehr Verunreinigungen als nach den bekannten Verff., ist aber leicht zu reinigen. In ähnlicher Weise extrahiert man *Sojabohnen* mit einem Gemisch aus KW-stoffen u. Methylalkohol, dessen niedrigster Kp. bei 41—51° liegt. (**Japan. P. 79135** vom 1/12. 1927, ausg. 15/12. 1928.) Imada und Radde.

Shokichi Ishikawa, Tsuruoka, *Waschmittel aus Tonerde.* Adsorptionsfähige Tonerde wird in 1%ig. Seifenlsg., der genügende Mengen Alkali zur Abstumpfung

der im Ton vorhandenen freien Säure zugesetzt sind, emulgiert. Man erhält ein Prod. mit großer Wasch- u. Bleichwrkg. (**Japan. P. 79016** vom 8/11. 1927, ausg. 7/12. 1928.) Imada und Radde.

I. V. **Stanley Stanislaus and P. B. Meerbott**, American soap maker's guide. London: Chapman & Hall 1929. (710 S.) 8°. 50 s. net.

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

G. **Choisy**, *Wie man Halbseidensatin appretiert.* Verschiedene Vorschriften für chem. u. mechan. Behandlung. (Soies artificielles **4**. 221—25. Febr.) Süvern.

Basil Macalik, *Morphologische und mikroskopische Analyse der Wolle von karpathorussischen Schafen von Unter-Vereczke.* Unter Hinweis auf seine frühere Arbeit: „Das Studium der Wolle u. der Felle von sloven. Schafen", hat Vf. die folgenden mikroskop., morpholog. Unterss. der Wolle karpathoruss. Schafe durchgeführt: die Länge des Wollhaares, die Menge der Sommer- u. Winterhaare, sowie auch der Kurzhaare, den Durchmesser der einzelnen Haarsorten, den Ausdehnungskoeffizienten der Haarsorten, die relative Festigkeit, die Gewichtsmenge des Haares, die ein Kilogramm Lebendgewicht erzeugen kann. (Věstnik Československé Akad. Zemědělské **4**. 807 bis 810. Sept. 1928.) Günther.

P. P. v. Weimarn, *Die Eigenschaften reiner Cellulose in kolloidaler Hinsicht.* Mit PAc., Amylalkohol, Ä. u. absol. Xylol extrahierte Cellulose konnte mit Lsgg. von NaCNS beim Erhitzen auf 145—150° in eine totale Dispersion übergeführt werden. Die Herst. einer 1%ig. Celluloselsg. erforderte nie mehr als 30 Min. langes Erhitzen. (Soies artificielles **4**. 13—21. Jan.) Süvern.

S. Girnunski, *Neues Verfahren für Nitro- und Acetylcellulose.* Verwendung der billigeren Holzcellulose an Stelle der teuren Baumwolle in der Nitro- u. Acetylcellulosefabrikation. Vorbehandlung der Holzcellulose zur Beseitigung der Fett- u. Teerstoffe durch Bzl.-Spiritus, des Pentosans durch mehrmalige Behandlung mit Ätznatron. Zugehörige Tabellen. (Kunststoffe **19**. 82. April.) König.

Otto Krebs, *Die Alkoholrückgewinnung in der Celluloidindustrie.* Schemat. Abbildungen u. Beschreibung der Alkoholrückgewinnungsanlage einer Celluloidfabrik, wobei die an A.-Dämpfen angereicherte Abluft der Trockenräume durch W. im Gegenstromprinzip vom A. befreit wird, während die Luft wieder in die Trockenräume zurückgelangt. Die Trennung des Waschwassers vom A. erfolgt in einer Rektifizieranlage; der A. wird hoch-%ig gereinigt. Schilderung des Prozesses an einem Beispiel aus der Fabrikpraxis. (Kunststoffe **19**. 73—75. April. Essen [Ruhr].) König.

—, *Acetonwiedergewinnung bei der Acetatseideherstellung.* Die Wiedergewinnung mittels $NaHSO_3$ wird nicht mehr ausgeführt. K. Absorption mit akt. Kohle oder Silicagel befindet sich noch im Versuchsstadium. Man läßt bei der üblichen Wiedergewinnung die mit Acetondampf beladene Luft in Türmen einem Strom von W. entgegen aufsteigen. Plattentürme sind vorteilhafter als solche, die mit Zylindern, Ringen o. dgl. gefüllt sind. Auch Horizontalscrubber werden verwendet. In den Scrubber tritt die Luft mit 0,75—1,5% Acetondampf ein, in der aus dem Scrubber abziehenden Luft befinden sich noch 0,02 Volumprozent Acetondampf. Das W. aus dem Scrubber enthält bis 7% Aceton. (Artificial Silk World **2**. 11—13. 15. 11/1.) Süvern.

—, *Die synthetischen Harze und Isolemail beim Schutz der Materialien der Kunstseide.* Die hohe mechan. Widerstandsfähigkeit von Überzügen aus diesen Stoffen, ihr gutes Haften an metall. Oberflächen u. ihre chem. Indifferenz lassen sie für Säurebehälter, Spulen, Fadenführer, Haspel, Motoren, Ventilatoren, Spinntöpfe u. Färbereieinrichtungen empfehlenswert erscheinen. (Soies artificielles **4**. 185—91. Febr.) Süvern.

Ch. Porcher und **J. Brigando**, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Bestimmung der Säure in den Caseinen.* Reines Casein erhält man nur durch Fällung beim isoelektr. Punkt, nämlich bei $p_H = 4{,}6$—$4{,}7$ unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Bei geringerem Säuregrade ($p_H = 5{,}2$—$5{,}3$) fällt ein saures Ca-Caseinat aus, das auch in den meisten Handelscaseinen vorliegt u. 1,5—2% Asche enthält. Während der Säuregrad von reinem Casein 8,10% Milchsäure entspricht, liegt der Wert bei den Handelscaseinen entsprechend niedriger. Das bei $p_H = 7$ erhaltene sog. Lab-Casein ist bedeutend aschereicher u. entspricht gegen Phenolphthalein einem Milchsäurewert von 2,10%. (Lait **9**. 134—40. Febr. Lyon, Ecole Veterinaire.) Groszfeld.

Beau, *Über die Säure der gewerblichen Caseine.* Man hat zwischen innerer (Rk. des Caseins selbst) u. äußerer Säure zu unterscheiden. Letztere (Milchsäure usw.) ist besonders schädlich bei der Verarbeitung von Lab-Casein zu Galalith. Da das übliche Verf. die Säure nach Auskochen mit W. im Filtrat zu titrieren je nach Mengenverhältnissen (Feinheitsgrad) u. Arbeitsweise verschiedene nicht vergleichbare Werte liefert, da ferner die Best. der Gesamtsäure durch Rücktitration des mit Alkali übersätt. Caseins mit einer Zers. desselben verbunden ist, wird Ausarbeitung eines neuen Verf. als erwünscht bezeichnet, vielleicht nach Art des Verf. von Quost (vgl. nachst. Ref.). (Lait 9. 140—46. Febr.) Groszfeld.

J.-A. Quost, *Zum Säuregehalt der gewerblichen Caseine.* Vf. schlägt folgendes Bestimmungsverf. vor: 10 g feingemahlenes Casein werden mit 100 ccm W. zum Sieden erhitzt u. dann allmählich 20 oder 25 ccm Dornic-Lauge (N ccm) zugegeben, bis die M. w. eine viscose Fl. ohne Körner bildet. Man gibt 10 Tropfen Äther, Paranitrophenol (20 g/l) u. 5 Tropfen Methylenblau (0,5 g/l) hinzu u. darauf eine gegen die Dornic-Lauge eingestellte Säure (n ccm), bis die vorher grüne Fl. nach Blau umschlägt; Milchsäure in % = 0,1 N — n). (Lait 9. 146—48. Febr.) Groszfeld.

Yonenosuke Yasujima, Tokio, *Schlichten von Garn und Geweben aus Kunstseide.* Man behandelt die Gewebe zunächst mit einer mittels NaOH u. CS_2 aus Pseudoakazien erhaltenen Cellulosexanthogenatlsg., der eine wss. Lsg. von „Ishogras" (?) u. Sublimat zugesetzt ist, darauf mit einer NH_4Cl-Lsg. u. schließlich mit einer 500 g „Konyaku"-Stärke in 25 l W. enthaltenden Lsg. Nach dem Durchgehen durch eine 6—7%ig. Na_2CO_3-Lsg. zeigen die gewaschenen u. getrockneten Gewebe gute Festigkeit, Elastizität u. schönen Glanz u. fasern nicht. (**Japan. P. 79098** vom 22/6. 1928, ausg. 14/12. 1928. **Zus. zu Japan. P. 75797.**) Imada und Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Helmuth Korte**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Bleichen von Wolle und Halbwolle*, dad. gek., daß das Bleichgut mit angesäuerten *Hypochloritlaugen*, die außerdem zugleich ein *Permanganat* enthalten, behandelt wird. — 2. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man zunächst das Bleichgut mit Säure tränkt u. hiernach eine Hypochlorit-Permanganat-Lsg. einwirken läßt. — 3. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man das Bleichgut zunächst einer angesäuerten Hypochloritlsg. aussetzt u. dann ohne Zwischenwäsche eine Permanganatbleiche folgen läßt. — 4. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß man das mit Permanganat angebleichte Bleichgut ohne Zwischenwäsche mit angesäuerten Hypochloritlsgg. weiterbehandelt. — Man erreicht hierdurch eine wesentliche Verkürzung der Bleichdauer. (**D. R. P. 473869** Kl. 8i vom 20/11. 1925, ausg. 22/3. 1929.) Franz.

Takujiro Hirai, Tokio, *Aufbringen von Mustern auf Celluloid.* Weiße oder gefärbte Netzgewebe aus tier. oder pflanzlichen Fasern (Seide, Kunstseide, Baumwolle) werden zwischen zwei Celluloidblätter gelegt u. diese bei erhöhter Temp. zu einem Stück verpreßt. Man erhält außerordentliche festes u. dehnbares, gemustertes Celluloid, dessen Explosivität ebenfalls vermindert ist. (**Japan. P. 79093** vom 8/2. 1928, ausg. 14/12. 1928.) Imada und Radde.

Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München (Erfinder: **Wolfgang Gruber**, Burghausen), *Verfahren zur Rückgewinnung von Essigsäure bei der Herstellung acetonlöslicher Acetylcellulose*, dad. gek., daß die Essigsäurelsg. der *Acetylcellulose* mit solchen Gemischen von KW-stoffen oder gechlorten KW-stoffen oder Mischungen von beiden behandelt wird, daß die Acetylcellulose dadurch ausfällt u. die CH_3CO_2H gel. wird, daß aber eine um wenige % W. verdünntere CH_3CO_2H mit dem Lösungsmittelgemisch nicht mischbar ist, wonach die CH_3CO_2H aus der von der Acetylcellulose befreiten Lsg. durch Zugabe von wenig W. oder durch Zugabe einer mit Eg. nicht mischbaren Fl. oder durch Anwendung tieferer Temp. oder fraktionierte Dest. abgeschieden wird. — Z. B. versetzt man ein Acetylierungsgemisch aus 100 Teilen hochprozentiger Essigsäure u. ca. 20 Teilen acetonl. Acetylcellulose mit 55 Teilen *Bzl.* u. 45 Teilen *Leichtbzn.* Die ausgefällte Acetylcellulose wird von dem Eg.-KW-stoff-Gemisch durch Zentrifugieren getrennt. Die Isolierung der Eg. aus der Lsg. erfolgt entweder durch Zugabe von 5 Teilen W. oder von 20 Teilen Bzn. oder durch Kühlung oder Fraktionierung. Die gefällte Acetylcellulose wird mit W. angerührt u. das sich noch abscheidende Benzol-Benzin mit der Hauptmenge vereinigt. Bei *Dichloräthylen* ist das günstigste Verhältnis: 30 Teile Dichloräthylen u. 70 Teile Bzn., oder 70 Teile Dichloräthylen u. 30 Teile CCl_4. Mit

diesen Gemischen ist 95%ig. Essigsäure noch mischbar, nicht aber 90%ig. (**D. R. P. 473833** Kl. 12o vom 10/1. 1926, ausg. 21/3. 1929.) Radde.

Sahichi Oisaka, Amagasaki, *Kunstseide von großer Festigkeit und Dehnbarkeit.* Zur Viscoselsg. wird 1—10% *Milch* zugesetzt. Das Casein löst sich in der Lauge, das Fett bleibt in Emulsion. Die Dehnbarkeit von daraus hergestellter Seide beträgt 20—30% gegenüber gewöhnlich 14—24%, die Festigkeit wird ebenfalls gesteigert. (**Japan. P. 79081** vom 24/3. 1927, ausg. 14/12. 1928.) Imada und Radde.

Herminghaus & Co. G. m. b. H., Vohwinkel, *Verfahren zum Waschen von auf durchlochte oder nicht durchlochte Spulen aufgespulter Kunstseide und anderen Erzeugnissen aus Celluloselösungen* nach D. R. P. 464016 dad. gek., daß poröse oder ganz oder teilweise mit einem porösen Belag versehene Spulen zur Aufnahme des Kunststoffes dienen, die mit einer ganz oder teilweise wasserlöslichen Schicht umgeben sind. (**D. R. P. 474442** Kl. 29a vom 23/9. 1927, ausg. 4/4. 1929. **Zus. zu D. R. P. 464016; C. 1928. II. 1508.**) Engeroff.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Biebrich, Wiesbaden (Erfinder: **Walter Spietschka**, Biebrich, Wiesbaden), *Herstellung stellenweise gefärbter Schrumpfkapseln aus Cellulose*, dad. gek., daß die feuchten Schrumpfkapseln an den zu färbenden Stellen mit Farbstofflsgg. die kolloidale Stoffe, wie Dextrin, Tragant, Gummi arabicum o. dgl. enthalten, in Berührung gebracht werden. — Man erhält Färbungen mit scharfen Rändern. (**D. R. P. 471497** Kl. 39b vom 7/2. 1925, ausg. 13/2. 1929.) Franz.

Spicers Ltd., London, und **Henry James Hands**, Chiswick, London, *Herstellung von Schichten oder Filmen aus Celluloseester oder -äther enthaltenden Mischungen.* Um aus den Filmen nach ihrer Herst. die letzten Spuren an Lösungsmm. zu entfernen, wird der Film nach Verlassen der Gieß- usw. -fläche durch einen mit W.-Dämpfen erfüllten Raum bei Tempp., die beträchtlich oberhalb Zimmertemp. liegen, geführt. Ein geeigneter App. wird beschrieben. (**Aust. P. 11003/1927** vom 23/12. 1927, ausg. 25/9. 1928. E. Prior. 23/12. 1926.) Radde.

Yoneji Igawa, Tokio, *Kunstmasse.* Aus einer Mischung von pflanzlichen Faserstoffen u. feinkörnigem Holzpulver wird durch Behandlung mit W., z. B. durch Schöpfen, eine Platte hergestellt u. diese vor dem Trocknen geformt. Der erhaltene Gegenstand wird darauf mit einer Lsg. von Phenol u. CH_2O in A. oder Paraffinöl nach bekannten Methoden imprägniert, bei gewöhnlicher Temp. unvollständig getrocknet, lackiert u. schließlich bei 100—150° mit dem Lack zusammen vollkommen getrocknet. Der Lackanstrich klebt nicht. Die Gegenstände sind gegen W. u. Wärme beständig u. verziehen sich nicht. (**Japan. P. 79141** vom 15/6. 1927, ausg. 19/12. 1928.) Imada und Radde.

L. E. Foster comp., The cleaning and dyeing of celanese and rayon; including a brief history of rayon and its manufacture. York, Nebr.: Compiler 1929. (216 S.) 12°. Lw. $ 3.—.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

W. L. Shively, *Betriebsmäßiges Trocknen von Gas.* The Koppers Cy in U. S. A. (1) u. W. C. Holmes Cy Ltd. in England (2) haben Verff. ausgearbeitet, die auf der Anwendung von hygroskopischen Lsgg. zwecks Absorption von Wasserdämpfen beruhen, nach (1) wird NaCNS-, nach (2) $CaCl_2$-Lsg. („Dri-Gas"-Prozeß) benutzt; jetzt werden auch beide Verff. verbunden angewandt. Nach Verf. (2) wird durch Einschalten von Gasölabsorbern gleichzeitig Naphthalin entfernt. Die Verff. werden besprochen. (Gas Age-Record **63**. 445—47. 452. 6/4.) Friedmann.

Benito A. Buylla und **J. M. Pertierra**, *Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas.* Vff. leiten bei gewöhnlichem Druck Wassergas über einen Co-Cu-Mn-Kontakt (vgl. Elvins, C. **1928**. I. 1120), der durch Eindampfen einer Lsg. von 200 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, 90 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ u. 10 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, Erhitzen auf 150° u. Red. bei höherer Temp. hergestellt ist. Es wird von Zeit zu Zeit die Vol.-Kontraktion bestimmt. Nach einmaliger Red. des Kontaktes mit H_2 wird nach 1 Stde. 25 Min. bei 288,9° eine Kontraktion von 61,5% erreicht, in einer Ausbeute von 9,68 g/cbm Gas wird ein leichtbewegliches fl. Prod. erhalten. Mehrmalige abwechselnde Oxydation u. Red. erhöht die Aktivität des Katalysators, der zudem mit einem Aktivator versetzt wurde, so daß schon bei 254° bei einer Anfangskontraktion von 44—54% eine Gesamtausbeute von 37,6 g fl. u. feste Prodd. pro cbm Gas erreicht wird; der fl. Anteil

des Prod. ($D._{15}$ 0,6722) beginnt bei 43° zu sieden, daneben wird eine feste paraffinähnliche M. mit F. 42° gewonnen; die Strömungsgeschwindigkeit betrug bei diesem Vers. 71 ccm/Min. Es ist äußerste Reinigung des Gases erforderlich, um ein Abklingen der Wirksamkeit des Kontaktes zu vermeiden. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27. Seccion tecnica. 23—38. Febr. Oviedo, Univ. Kohleninst.) R. K. Müller.

W. P. Evans, *Die Mikrostruktur von Neu-Seeland-Braunkohlen.* II. *Braunkohlen unter der Einwirkung von Feuereinbrüchen.* (Forts. v. C. **1929**. I. 1770.) Im Gebiet der Brockley-Mine ist die ursprüngliche Braunkohle durch einen Doleriteinbruch zum Teil in wohlentwickelten Subanthrazit umgewandelt worden. In der unveränderten Braunkohle finden sich zahlreiche kleine Holzfragmente, unzweifelhaft von Gymnospermen, anscheinend von Coniferen herrührend, Periderm u. Xylem sind vorhanden u. die für Neu-Seeland-Coniferen so charakterist. gekrümmten Tracheidenwände in einzelnen Proben gut sichtbar; Cuticulastückchen sind ziemlich häufig, Sporenhäutchen ziemlich selten, ferner harzgefüllte Zellen u. stark veränderte Harzreste sowie sehr ungleichmäßig verteilte Asche in kleinen, für eine Unters. unzureichenden Mengen. Auch die vom Doloriteinbruch veränderte Kohle weist reichlich Holzreste auf, oft mit gut erhaltenen Einzelheiten. Die anthrazit. Kohle widersteht der Einw. ätzender Fll. u. läßt sich nur schlecht zerkleinern in Folge von mikroskop. Rissen, die in drei, nahezu senkrechten Richtungen die Kohle durchziehen. Cellularstruktur herrscht vor, Spiralstruktur, anscheinend nicht ursprünglich, erscheint oft. Die Pflanzenreste sind so in die Kohlenmasse eingebettet, als ob sie einmal fast den Charakter einer viscosen Fl. gehabt haben. Ein hervorstechendes Merkmal der veränderten Kohle bilden wohl entwickelte, wenn auch äußerst kleine Pyritkrystalle, die sich oft im Innern der Holzzellen finden, bei der weniger veränderten Kohle aber fehlen. Kleine Dendriten aus SiO_2 oder aus $Fe(OH)_3$ finden sich in der unmittelbaren Nachbarschaft des Doloriteinbruchs. In den mehr schieferigen Außenpartien zahlreich vorhandene flache, mehr oder weniger ovale Körper könnten Algenreste sein, Vf. glaubt aber, daß es sekundäre Gebilde sind, organ. Konkretionen u. vergleichbar den anorgan. „Moosen" im Achat; jedenfalls sind es keine Sporenhäutchen. Andere ähnliche Konkretionen sind wohl anorgan. Natur. (Fuel 8. 54—58. Febr. North-Canterbury. C. Brockley Mine, Pullwool Peak, Malvern Hills.) Börnstein.

A. W. Gauger und **Donovan J. Salley**, *Die Einwirkung anorganischer Substanzen bei der Verkokung der Braunkohlen.* Vf. prüfte den Einfluß anorgan. Zusätze auf die Verkokbarkeit der Braunkohle von Norddakota, deren Menge auf 600 Billionen t geschätzt wird u. die bei der üblichen Behandlung keinen Koks ergibt. Getrocknete u. zerkleinerte Kohle der Truax-Traer-Mine in Velva, Norddakota wurde mit HCl (in einigen Fällen auch mit HFl) vorbehandelt u. in Fischers Al-Retorte, resp. für höhere Temp. in einer entsprechenden Cu-Retorte untersucht. 150—225 g, mit 5% anorgan. Zusatz zu Briketts gepreßt, wurden bei je 3 Verss. in 15 Min. auf 500° erhitzt u. dann $1^1/_2$ Stde. auf 500—510° erhalten; bei einem Vers. wurde die Temp. bis 850° getrieben. Die Zusätze bestanden aus $FeCl_3$, Na_2CO_3, SiO_2, $AlCl_3$, Cu_2Cl_2, S, $Al_2(SO_4)_3$, $MgCl_2$ mit verschiedenen W.-Gehalten. Nach der Erhitzung wurden der Verkokungsrückstand u. die Teerausbeute gewogen, die Gase gemessen, das W. nach der Xylolmethode bestimmt. Die Ausbeute an Verkokungsprod. ist nicht maßgebend, weil bei der Ungewißheit, welche Form die Salze in der Asche haben, deren Menge unbestimmbar ist. Die Ergebnisse weichen in den Verss. z. T. voneinander ab; aber es zeigte sich die Teermenge überall gegen die Verss. ohne Zusatz vermindert, am weitesten durch $FeCl_3$, andererseits wurde sie durch übersublimierte Salze in einigen Fällen scheinbar vermehrt. Die Gasmengen waren wenig verändert, außer bei Cu_2Cl_2 u. Na_2CO_3. Der C-Geh. im Teer wurde durch $FeCl_3$ verringert, im Gase war er unverändert; bei Na_2CO_3-Zusatz war weniger C im Teer, mehr im Gase. Der Verkokungsrückstand, bei der ursprünglichen Kohle weich u. nicht zusammenhängend, war bei $FeCl_3$ etwas härter, bei wasserhaltigen Al-Verbb. fest, hart u. klingend. Wasserfreie Al-Salze dagegen veranlaßten keine Koksverbesserung, ein Effekt der, wie besondere Verss. ergaben, aber nicht durch die freien Säuren der Salze veranlaßt wurde. SiO_2 veranlaßte keine Änderung. — Den Mechanismus der Bldg. des als „Pseudokoks" bezeichneten koksähnlichen Prod. erklärt Vf. so: die wasserhaltigen Salze schmelzen im Krystall-W. u. benetzen die kleinsten Braunkohleteilchen, beim Entweichen des W. entsteht eine teigige M., durch die die entwickelten Gase bei vorschreitender Verkokung austreten. In Ggw. der anorgan. Substanzen geht eine sekundäre Zers. oder ein Cracking der KW-stoffe vor sich, wodurch eine harte Graphitschicht ent-

steht u. es bildet sich der Pseudokoks mit Cellularstruktur aus C u. anorgan. Substanz (vielleicht ein Al-Oxyd). (Fuel 8. 79—85. Febr.) Börnstein.

—, *Die Korrosion von Öltanks.* Vom Handelsministerium werden in Gemeinschaft mit Interessenten an Stahl- u. Al-Tanks Unterss. über die durch S-haltige Rohöle hervorgerufenen Korrosionen resp. Vermeidung dieser ausgeführt. Man glaubt, daß sich Al-Tanks als widerstandsfähig erweisen werden. (Petroleum Times **21**. 579. 30/3.) Friedmann.

J. E. Kobernik, *Der wichtigste Teil einer Erdgas-Absorptionsanlage ist der Kessel*, der zur Dest. der aus dem Erdgas absorbierten l. KW-stoffe aus dem Öl dient. Von seiner Wrkg. wird auch die Qualität des im Absorber verwendeten Öls bestimmt. Leichte Öle, die nicht dieselben Bestandteile wie das Gas enthalten, absorbieren besser als die gewöhnlich angewandten schweren Öle. — Techn. Ausführungen über die Apparatur der Dest. (National Petroleum News **21**. Nr. 10. 72—76. 6/3.) Napiitali.

Willy Hacker, *Holzkonservierungsstoffe und ihre Anwendung.* Konservieren u. Imprägnieren der Werkhölzer durch Trocknung u. mit Hilfe von Chemikalien. Das Trocknen kann mit u. ohne Entziehung der Holzsaftbestandteile erfolgen. Schnellreifungsverff. sind Auslauge- u. Trocknungsmethoden. Die chem. Imprägnierung erfolgt entweder mit Metallsalzen oder mit Teerölen. Unter erstere Methode fällt Cyanisieren mit Sublimat, Paynisieren mit Eisenvitriol u. Kalklsg. oder Schwefelbarium, Boucherisieren mit Kupfervitriol u. Burnettisieren mit Zinkchlorid. Unter den Teerölen erfreut sich besonderer Wertschätzung das Carbolineum, das in seiner konservierenden Wrkg. durch chem. Vorbehandlung verbessert wird. (Kunststoffe **19**. 79—81. April.) König.

H. Winkelmann, *Einiges über die Notwendigkeit der Überwachung von Isolierölen auf ihren Zündwert.* Vf. empfiehlt die Best. des Zündwertes u. Zünddruckes bei der Überwachung von Isolierölen. (Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. **16**. 15—16. Jan.) Typke.

A. Baader, *Die Bestimmung der Alterungsneigung von Isolier- und Dampfturbinenölen.* (Vgl. C. **1929**. I. 1642.) Die Verteerungszahl ist nicht befriedigend. Bei der Methode des Vf. kann neben der Temperaturempfindlichkeit auch die Empfindlichkeit gegen Kupfer, Eisen u. andere Baustoffe ermittelt werden. Weitere Vorzüge des Verf. sind die niedrige Arbeitstemp. u. die kurze Zeitdauer der Prüfung. Beschreibung des App. u. Angabe von Ergebnissen. (Petroleum **25**. 279—82. 27/2.) Typke.

C. A. Kulmann, *Zeichnung zur Verlustbestimmung durch Feuchtigkeit in Abgas.* Der Verlust in Dampfkesselbetrieben durch die Verdampfung u. Überhitzung der Feuchtigkeit in dem Abgas, die durch die Feuchtigkeit in dem ursprünglichen Brennstoff u. durch Verbrennung des H_2 des Brennstoffes entstanden ist, wird ermittelt. (Power **69**. 543. 2/4. Pelton Water Wheel Co.) Wilke.

K. R. Dietrich und **H. Jeglinski**, *Die Untersuchung von Alkoholkraftstoffen.* I. II. Es wird die *qualitative* u. *quantitative Prüfung* von *Alkoholkraftstoffen*, die aus Gemischen von Bzn., Bzl., A. oder CH_3OH bestehen, beschrieben. Qualitative Prüfung: 100 g Kraftstoff werden mit 200 g W. im Scheidetrichter geschüttelt. Der Alkohol, falls vorhanden, geht in die untere wss. Schicht über. Die obere Schicht enthält Bzn. + Bzl. Falls die Best. des spezif. Gewichts Werte zwischen 0,870—0,880 bei 15° ergibt, liegt reines *Benzol* vor. Im anderen Falle handelt es sich um reines *Benzin* oder ein Bzn.-Bzl.-Gemisch. Die Prüfung auf Bzl. geschieht mittels *Dracorubinpapier* (bei Ggw. von Bzl. Rotfärbung) oder mit *Algolrot* oder *Lackrot Ciba B* nach Formánek (C. **1928**. II. 513). Einen eindeutigen Beweis für An- oder Abwesenheit von Bzl. gibt die Nitrierung des Gemisches u. Überführung von evtl. entstandenem Nitrobenzol in Anilin, das in bekannter Weise mit Chlorkalk nachgewiesen wird. — Auf Anwesenheit von Alkoholen wird geprüft durch Ausschütteln des Kraftstoffes (50 ccm) mit 50%ig. $CaCl_2$-Lsg. (50 ccm). Falls nach Schichtentrennung die obere Schicht abgenommen hat, ist ein Alkohol anwesend. Eine andere Vorprobe besteht darin, daß man den Kraftstoff mit etwas *Anilinblau 2 B* schüttelt (Formanek, l. c.); bei Ggw. von Alkohol geht der Farbstoff in Lsg. — Der Nachweis von *Äthylalkohol* erfolgt mit *Benzoylchlorid* (Berthelot, Ztschr. analyt. Chem. **11**. 93), das mit A. unter Bldg. von *Benzoesäureäthylester* reagiert, der durch den Geruch festgestellt wird. *Methylalkohol* wird auch in Ggw. von A. mit *fuchsinschwefliger Säure* nachgewiesen (Kolthoff, C. **1923**. II. 267). Zum Nachweis von *Äther* werden von einer größeren Menge Kraftstoff die ersten 10% abdestilliert u. geruchlich oder chem. auf Ä. geprüft. Im Destillat kann auch *Aceton* nachgewiesen werden, indem es mit 5 ccm W. ge-

schüttelt wird; nach Schichtentrennung wird die untere Schicht mit 1 ccm NaOH u. 5 Tropfen *Nitroprussidnatrium*lsg. (25%ig) versetzt. Nach Ansäuern mit 1,5 ccm Essigsäure (30%ig) tritt bei Anwesenheit von Aceton rötlich-violette Färbung auf. — Zur quantitativen Analyse werden die KW-stoffe (Bzn. + Bzl.) von den Alkoholen getrennt. Zusatz von $CaCl_2$-Lsg. erleichtert die quantitative Trennung. 100 g Kraftstoff mit 150 ccm $CaCl_2$-Lsg. (50% $CaCl_2$ kryst., 50% H_2O) im Scheidetrichter schütteln, danach 20 Min. stehen lassen. Untere Schicht abziehen, obere noch 1—2-mal mit 25 ccm $CaCl_2$-Lsg. ausschütteln. Untere Schichten vereinigen u. destillieren. Nach Übergehen von ca. 100 ccm Destillat Dest. abbrechen u. mit W. genau auf 100 ccm auffüllen. Falls nur ein Alkohol vorliegt, wird er in Dest.-Prod. pyknometr. oder aräometr. bestimmt, falls sowohl A. als auch CH_3OH vorliegen, bestimmt man CH_3OH nach Kolthoff (l. c.) oder Berl u. Ranis (C. **1927**. II. 2466). Zur Best. des Geh. an *Benzin* u. *Benzol* sind in der Literatur mehrere Verff. angegeben, die alle bei genügender Übung zuverlässige Werte geben. Zur Best. des *Äthers* werden von 500 g Kraftstoff die ersten 15% unter Verwendung eines Fraktionieraufsatzes u. Kühlers langsam abdest., das Destillat bis 40° fraktioniert u. dessen Gewichts- bzw. Raummenge bestimmt. Der *Aceton*geh. wird jodometr. gefunden. Der *Schwefel*geh. wird ermittelt durch Verbrennung von Kraftstoff in der Berthelot-Mahlerschen Bombe oder in der Verbrennungslampe. Ungesätt. u. verharzbare Substanzen werden durch den *Schwefelsäuretest* (Chem.-Ztg. **1899**. 224) gefunden, jedoch darf die Probe nur nach Entfernung der Alkohole ausgeführt werden. Der *Säuregehalt* ergibt sich durch Ausschütteln mit ausgekochtem dest. W. u. Titration desselben mit $^1/_{10}$-n. NaOH. Zur allgemeinen Kennzeichnung der Betriebseigg. dient die Siedeanalyse sowie die Best. einiger Konstanten (D., Wasserwert, Refraktionszahl, Kältebeständigkeit), die noch kurz besprochen werden. (Chem.-Ztg. **53**. 177—78. 198—99. Ztschr. Spiritusind. **52**. 138—40. 9/3. Berlin.) Röll.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wertvolle Produkte aus Kohle, Teer, Erdöl usw.* (Vgl. F. P. 620735; C. **1928**. I. 777.) Die Materialien werden, vorzugsweise unter Druck, zunächst mit Vers.-Kontakten u. dann erst mit Red.-Katalysatoren behandelt. (**Poln. P. 8547** vom 18/5. 1927, ausg. 25/9. 1928. D. Prior. 29/6. 1926.) Schönfeld.

Harry E. Nolan und **Elisabeth L. Nolan**, Des Moines, Jowa, V. St. A., *Behandeln von Kohle* mit einem Gemisch von W., NaCl, $NaHCO_3$, S, Naphthalin, Zinnober u. metall. Zn-Pulver. (**Can. P. 269 473** vom 15/7. 1926, ausg. 29/3. 1927.) Kausch.

Aluminium Co. of America, Pittsburg, *Calcinieren von Koks.* (**D. R. P. 474 359** Kl. 12i vom 15/1. 1927, ausg. 3/4. 1929. A. Prior. 22/4. 1926. — C. **1928**. II. 514.) Ka.

Comp. de Béthune, Frankreich (Erfinder: **Ferdinand Ballet**, Frankreich), *Methanolsynthese.* Während bei der NH_3-Synthese unter hohem Druck ohne besondere Kühlung gearbeitet werden kann, ist bei der Methanolsynthese wegen der hohen Wärmetönung der Rk. gute Kühlung erforderlich. Zu diesem Zwecke wird den Rk.-Gasen W. zugesetzt, das durch die Rk.-Wärme verdampft wird. Die zugesetzte W.-Menge ist von den Vers.-Bedingungen abhängig; sie liegt im allgemeinen nicht über 5% der Gase. Um eine Verdünnung der Gase durch den W.-Dampf zu verhindern, wird das W. nach dem Verlassen des Rk.-Gefäßes durch Kühlung abgeschieden, wobei gleichzeitig Methanol gewonnen wird. (**Japan. P. 79 025** vom 10/1. 1928, ausg. 7/12. 1928. Prior. 11/1. 1927.) Imada und Radde.

Carl Still, Recklinghausen i. W., *Reinigung von Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen.* (**D. R. P. 471 380** Kl. 26d vom 14/9. 1927, ausg. 11/2. 1929. — C. **1929**. I. 422.) Kausch.

Herbert Willam Robinson, Birmingham, und **Deric William Parkes**, West Bromwich, England, *Gewinnung von o-Dioxybenzol aus Ammoniakwasser.* Aus gereinigtem Ammoniakwasser werden Brenzcatechin bzw. Pyrogallol in Form ihrer Pb-Verbb. ausgefällt. — Z. B. werden in 100 Teile *Ammoniakwasser* 3 Teile *Bleicherde* u. 2 Teile *CaO* eingerührt. Nach dem Absitzen wird die so von Carbonat u. Sulfid befreite Fl. abgezogen u. mit 0,7 Teilen *Pb-Acetat* gefällt. Der gewaschene Nd. wird mit 1,2 Teilen 20%ig. HCl zers. Man dampft die vom $PbCl_2$ abfiltrierte Lsg. ein, extrahiert mit Bzn., verdampft das Bzn. u. erhält 0,1 Teil *Brenzcatechin* bzw. *Pyrogallol.* — Zur Reinigung des Ammoniakwassers kann an Stelle von Bleicherde u. CaO auch *HCl* benutzt werden, worauf nach Beendigung der CO_2- u. H_2S-Entw. durch Zugabe von NH_3 die Lsg. auf einen p_H-Wert von 9 gebracht wird. Bei einem durch Dest. von NH_3

befreitem Abwasser ist keine weitere Vorbehandlung erforderlich. — An Stelle von Pb-Acetat läßt sich auch eine schwach angesäuerte Lsg. von $PbCl_2$ in Na-Acetat als Fällungsmittel benutzen. (**E. P. 305 494** vom 5/8. 1927, ausg. 7/3. 1929.) Nouvel.

Gewerkschaft M. Stinnes, Essen, *Kohlengasreinigung*. Zwecks Naphthalinabscheidung aus dem Gase behandelt man letzteres mit einem Lösungsm. (Naphthalinöl, Teeröl) für das Naphthalin gegebenenfalls unter erhöhtem Druck. (**E. P. 305 545** vom 6/2. 1929, Auszug veröff. 4/4. 1929. Prior. 6/2. 1928.) Kausch.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum, *Kühlen und Reinigen von Generatorgasen* durch feste rieselnde Mittel, wie keram. oder metall. Körper u. Sand, dad. gek., daß das von den h. Generatorgasen erhitzte, rieselnde Mittel von der Gebläseluft für den Generator bestrichen wird u. so gekühlt erneut im Kreislauf den h. Generatorgasen zugeführt wird. (**D. R. P. 474 569** Kl. 26d vom 26/5. 1928, ausg. 5/4. 1929.) Ka.

Bohumil Jirotka, Berlin, *Kunststoff aus Torf*, gek. durch die Verwendung von durch Schleifmaschinen naß zerkleinertem Torf. 2. gek. durch die Verwendung von durch Frost in seinem Gefüge gelockertem Torf. — Beim Schleifen des Torfes entsteht eine teigartige M., die geformt u. nach dem Trocknen zerschnitten werden kann. (**D. R. P. 474 821** Kl. 39b vom 14/8. 1921, ausg. 10/4. 1929.) Franz.

Erdöl- und Kohle-Verwertung A.-G., Berlin, *Verfahren zum Entschwefeln und Hydrieren von schweren Mineralölen, ihren Destillaten, Kohlendestillaten oder Kohlenaufschwemmungen*, dad. gek., daß diese Rohstoffe mit *Alkalimetallen* unter Wasserstoffdruck bei solchen Tempp. oberhalb 300° behandelt werden, daß eine gleichzeitige Spaltung der Moll. erfolgt, gegebenenfalls unter Beigabe poröser Stoffe, wie *Holzkohle* oder *Kokspulver* oder *Fullererde*. — Z. B. werden 100 kg mexikan. Panucöl in einem Autoklaven unter Zusatz von 5% metall. Na u. unter einem H-Druck von 50 at auf etwa 420° erhitzt. Das stark viscose Rohöl mit einem S-Geh. von etwa 3,5% geht hierbei in ein dünnfl. Öl über, dessen Bzn.- u. Kerosinfraktionen nur noch Spuren von S enthalten u. die ziemlich gesätt. Charakter haben. — Oder es werden 50 kg einer grobkörnigen, gut getrockneten oberschles. *Steinkohle* mit 50 kg Teeröl unter Zusatz von 3 kg Na im Autoklaven unter 100 at H-Druck auf 430° erhitzt. Nach mehrmaligem Nachpressen von H_2 wird die Kohle so weitgehend aufgeschlossen, daß nur noch etwa 8% der Reinkohle (3,6 kg) als Rückstand hinterbleiben. Durch Dest. läßt sich das Prod. in *Motorbetriebsstoff* u. *Heizöl* von guter Beschaffenheit zerlegen. Durch das Verf. wird auch die Br-Zahl der Prodd. stark herabgesetzt. Die Rk. kann noch weiter beschleunigt werden durch gutes Rühren oder Zugabe von Fullererde, Holzkohlenpulver usw. (**D. R. P. 469 228** Kl. 12o vom 15/6. 1921, ausg. 13/12. 1928.) Radde.

Adolphe Antoine François Marius Seigle, Paris, *Anlage zur Destillation und Spaltung von Mineralölen und ähnlichen Kohlenwasserstoffgemischen*. (**D. R. P. 472 734** Kl. 23b vom 20/12. 1922, ausg. 12/3. 1929. F. Prior. 22/12. 1921. — C. **1923**. II. 1046 [E. P. 190 723].) Dersin.

B. Bisow, *Darstellung von Diolefinkohlenwasserstoffen durch thermische Zersetzung von Mineralölen, deren Destillaten oder Rückständen* bei n. oder vermindertem Druck, dad. gek., daß die Dämpfe der Ausgangsstoffe auf 300—400° vorgewärmt, in Ggw. oder Abwesenheit von Katalysatoren, gegebenenfalls unter Zusatz indifferenter Gase, kurze Zeit auf 700—800° erhitzt werden, worauf die entstandenen Prodd. unter Ausdehnung stark gekühlt u. nach erfolgter Kondensation fraktioniert werden. (**Russ. P. 6321** vom 16/4. 1925, Auszug veröff. 29/9. 1928.) Richter.

M. Melamid, Berlin, *Mischung von Mineralölen mit Ricinusöl*, das mit metall. Katalysatoren bei höherer Temp. behandelt wurde. (**Belg. P. 350 913** vom 28/4. 1928, Auszug veröff. 9/10. 1928.) M. F. Müller.

Takeo Mogi, Yokohama, *Mittel zum Nachweis von Benzin u. ä.* Mit einer Mischung von 10—20 Teilen J_2O_5 u. 80—90 Teilen rauchender H_2SO_4 wird Bimsstein getränkt. Das erhaltene Reagens wird unter Luftabschluß aufbewahrt. Es dient zum Nachweis von Bzn. u. ä. in Gasen. Jod wird aus ihm durch Bzn. u. a. aliphat. u. aromat. KW-stoffe, A. u. Ä. freigemacht, entsprechend den Gleichungen: $C_5H_{12} + 4\ J_2O_5 = 5\ CO_2 + 2\ O_2 + 4\ J_2$. $C_2H_5OH + 2\ J_2O_5 = 2\ CO_2 + 3\ H_2O + 2\ O_2 + 2\ J_2$. Zur qualitativen Best. wird ein Glasrohr mit dem Mittel gefüllt u. das vorher getrocknete Prüfgas (z. B. Naturgas) übergeleitet. Zur quantitativen Best. werden die Färbungen mit denen eines Normalgases verglichen. (**Japan. P. 79 082** vom 19/3. 1928, ausg. 14/12. 1928.) Imada und Radde.

Otto Rebstein, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung schweizerischer Bitumina. Berlin: Allgemeiner Industrie-Verlag 1928. (IX, 51 S.) 4°. M. 6.50.

[russ.] N. Tschernoshukow, Der Paraffinmasut und seine Anwendung. Moskau: Wissenschaftl.-techn. Verwaltung 1929. (52 S.) Rbl. 1.20.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Wallace M. Mc Nabb und E. C. Wagner, *Bewertung von Stibnit.* I. *Bestimmung des Schwefels.* Mit Rücksicht auf das Vork. von freiem S in dem für die Zündmittelfabrikation geeigneten *Stibnit*, wurde nachgewiesen, daß die von Cushman (Ind. engin. Chem. **10** [1918]. 376) ausgearbeitete Br-Eisessigmethode den Gesamt-S ergibt, somit für die exakte Berechnung des Sb_2S_3 ungeeignet ist. Es wird nun folgende analyt. Methodik entwickelt: Best. von freiem S. 6—8-std. Extraktion von 10 g feingepulvertem Stibnit mit CCl_4 (Beleganalysen). Best. von Sulfat-S. Fällung der durch kurzes Kochen von 10 g gepulvertem Stibnit mit 100 ccm W. erhaltenen, filtrierten u. angesäuerten Lsg. mit $BaCl_2$ (Beleganalysen). Best. des Sulfid-S nach der Entw.-Methode. 0,2—0,25 g der feingepulverten u. gesiebten Probe werden in einem, dem von Bunsen beschriebenen ähnlichen App. (Abbildung) nach Entfernung der Luft im CO_2-Strom mit verd. HCl bei gelindem Sieden zers. u. der entwickelte H_2S in ammoniakal. Cd-Lsg. aufgefangen (50 ccm einer Lsg. von 63 g $CdCl_2$ oder 74 g $CdSO_4$ in 500 ccm W. + 1250 ccm NH_3-W. [0,90] auf 2500 ccm). Im Zers.-Kolben hinterbleibt $SbCl_3$ für die Sb-Best. Das filtrierte u. gut mit W. ausgewaschene CdS wird mit dem Filter in 200 ccm W. aufgeschwemmt, in Ggw. von 50 ccm 0,1-n. J-Lsg. mit 40 ccm konz. HCl unter kräftigem Rühren zers. u. der Überschuß der J-Lsg. mit auf diese unter den Vers.-Bedingungen gestellter, ca. 0,1-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. in Ggw. von Stärke zurücktitriert. Auf Grund der Beleganalysen kann das beschriebene Entw.-Verf. als eine rasche u. sichere Methode zur Best. des Sulfid-S im Stibnit angesprochen werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition **1**. 32—35. 15/1. Philadelphia [Pa.], Univ.) Herzog.

Arnold Schmid, Österreich, *Herstellung von Nitroglycerin.* Das Reaktionsgemisch wird einer kräftigen Rührung unterworfen. (**F. P. 649 774** vom 31/1. 1928, ausg. 27/12. 1928. D. Prior. 5/2. 1927.) Thiel.

Elvira K. Fradkin, Chemical warfare — its possibilities and probabilities. Washington, D. C.: Carnegie Endowment for Internat'l Peace 1929. (88 S.) 12°. (Internat'l Conciliation, no. 248) pap. 5 c.

Mines Dept., Safety in Mines Research Board. Papers. 51, The testing of explosives for use in fiery coal mines. London: H. M. S. O. 1929. 2 s. net.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Almon L. Fales, *Die Behandlung der industriellen Abfälle der Papiermühlen und Gerbereien am Neponsetfluß.* Beschreibung der Anlagen verschiedener großer Papiermühlen u. Gerbereien am Neponsetfluß in Massachusetts zur Verwertung ihrer Abfälle. (Ind. engin. Chem. **21**. 216—21. März. Boston, Mass.) Jung.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Pense, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zum Gerben und Beizen von Pelzfellen in einem Arbeitsgang*, dad. gek., daß man die rohen, entfleischten Pelzfelle mit einer Gerblsg. behandelt, die solche Salze enthält, die auch aus saurer Lsg. auf das Haar der Pelzfelle aufziehen u. so als Farbbeize dienen, so daß man den Färbeprozeß dem Gerbprozeß unmittelbar folgen lassen kann. — Zur Färbung von Sealelektrik werden die rohen Felle 16 Stdn. in ein Bad von 10 g Chromkali, 5 ccm H_2SO_4 60° Bé, 50 g NaCl u. 1 l W. eingelegt, geschleudert u. schließlich in einem Bad aus 5 g *p-Phenylendiamin*, 2 ccm NH_3 konz. u. 1 l W. 6 Stdn. gefärbt. Die gespülten, getrockneten u. geschorenen Felle werden darauf wiederholt mit einer zur Herst. von Seal üblichen Anilinsalzstreichlsg. behandelt. In ähnlicher Weise lassen sich bei Verwendung eines Färbbades aus p-Phenylendiamin u. *m-Toluylendiamin* schwarze Färbungen, mit einem Färbbad aus o-Phenylendiamin braune, mit einem Färbbad aus p-Phenylendiamin u. *Resorcin* Biberettefärbungen erzielen. Man erhält ein tadellos weiches u. zügiges Leder, u. hat außerdem

den Vorteil, gleichzeitig neben dem Gerb- u. Beizprozeß einen sehr guten Bleicheffekt zu erzielen. (D. R. P. **466 107** Kl. 28a vom 20/2. 1927, ausg. 2/10. 1928.) Radde.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Alles**, Mannheim), *Verfahren zur Chromgerbung tierischer Häute im Einbadverfahren*, 1. dad. gek., daß man *Chromgerbbrühen* Verbb. von *Aldehyden* mit *Ammoniak* oder dessen Alkyl- oder Arylderivv. zusetzt. — 2. dad. gek., daß man die Chromgerbbrühen mit alkal. wirkenden Mitteln teilweise abstumpft u. ihnen außerdem Verbb. von Aldehyden mit Ammoniak oder dessen Alkyl- oder Arylderivv. zusetzt. — Z. B. läßt man ein entkalktes Kalbsblößenstück von ca. 275 g mit 75% W. u. 2% NaCl $^1/_4$ Stde. im Walkzylinder rotieren, setzt alle 40 Min. je $^1/_3$ einer *Chromalaunstamm*lsg. zu, die 20% (vom Blößengewicht) Chromalaun, 75% W. u. 1,7% *Hexamethylentetramin* enthält, u. spült das Leder nach 8—9-std. Gerbung, entsäuert, fettet es u. richtet es zu. An Stelle von Hexamethylentetramin finden *Acetaldehydammoniak*, *Hydrobenzamid*, *Trimethyltrimethylenamin*, *Benzylidenanilin*, *Anhydroformaldehydanilin* u. a. Verwendung. Erzielt wird durch das Verf. eine gleichmäßige Durchgerbung, wobei die Basizität gleichbleibt, da durch die Aldehydammoniakverbb. die beim Gerbprozeß freiwerdende Säure automat. abgestumpft wird. Auch kann der Pickel erspart werden. (D. R. P. **466 108** Kl. 28a vom 27/2. 1926, ausg. 2/10. 1928.) Radde.

Ambrose H. Rosenthal, Salem, Massachusetts, *Behandlung von Leder*. Man trägt zunächst einen Überzug von BiOCl in Pulverform oder in wss. oder alkoh. Lsg. auf. Die so behandelte Lederoberfläche wird mit einer Celluloselsg., die auch die gewünschte Farbe enthält, bearbeitet. Anschließend folgt ein zweiter Anstrich mit BiOCl u. schließlich das Auftragen eines geschmeidigen Decklackes. In gleicher Weise kann man auch Patentleder u. *künstliches Leder* behandeln. (A. P. **1 705 311** vom 12/9. 1925, ausg. 12/3. 1929.) Engeroff.

P. Jakimow, *Konzentrieren von Gerbextrakten*. Die Extrakte werden zwecks Entfernung der Nichtgerbstoffe u. des W. zunächst ausgefroren u. darauf in üblicher Weise ausgelaugt. (Russ. P. **6179** vom 24/2. 1927, Auszug veröff. 31/8. 1928.) Richter.

Société anonyme pour l'Industrie Chimique à Saint-Denis, Frankreich, *Herstellung eines geschwefelten Produkts*. 10 Teile *Phenol*, 2 Teile *Kresol*, 40 Teile Methylalkohol, 5 Teile Na_2S, 2 Teile *S*, 0,2 Teile Sb_2O_3 u. 1 Teil HF werden 5 Stdn. unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luft- oder HCl-Stromes erhitzt. Der Alkohol wird abdest. u. der Rückstand mit einer 42%ig. Lsg. von K_2CO_3 3—5 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert u. das geschwefelte Prod. gepulvert. — An Stelle von Phenol können *Naphthol*, *Resorcin* oder andere Phenole, an Stelle von Sb_2O_3 können ein Al-Salz, J oder ein anderer Katalysator verwendet werden. — Die erhaltenen Prodd. sind l. in W. u. dienen als *Beizen* oder als *Gerbstoffe*. (F. P. **650 614** vom 9/3. 1928, ausg. 11/1. 1929.) Nouvel.

Emil Seidler, Leoben, Steiermark, *Verfahren und Vorrichtung zum Glänzen von Leder*. (D. R. P. **471 598** Kl. 75c vom 22/11. 1927, ausg. 14/2. 1929. — C. **1929**. I. 1300.) Kausch.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

E. Bayle, **H. George** und **A. Mache**, Paris, *Schützen von Dokumenten*. Man benutzt zum Drucken oder Schreiben von Dokumenten eine Tinte, deren Färbung von dem Geh. ihrer Ionen abhängig ist u. mit Hilfe verschiedener Reagentien verändert werden kann. Man mischt z. B. eine violette Tinte mit wechselnden Mengen des Chlorzinkderiv. des Bromäthylats von Hexamethyl- u. Pentamethylmonoäthyl-prosanilin, mit dem Natriumsalz von o-Toluidin-diazo-bi-1-naphthylamin-4-sulfosäure NaH_2PO_4, Na_2CO_3, Glycerin u. einem dünnen Drucktintenlack. Die Veränderung der Färbung kann mit HCl, Glykokoll, NaCl u. HCl, HCl u. Kaliumbiphthalat usw. erzielt werden. (E. P. **305 028** vom 26/1. 1929, Auszug veröff. 27/3. 1929. Prior. 28/1. 1928.) Kausch.

Shinjiro Horii, Tokyo, Japan, *Vervielfältigungsblatt*. Man überzieht Seidenpapier mit einem Gemisch aus 200 Teilen einer 20%ig. Phenolharzlsg., 100 Teilen einer 5%ig. Cellulosenitratlsg., 10 Teilen Stearin u. 20 Teilen Ricinusöl. (A. P. **1 698 705** vom 18/5. 1926, ausg. 8/1. 1929.) Franz.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 22. Mai 1929.