

Chemisches Zentralblatt.

1929 Band II.

Nr. 19.

6. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Nagayoshi Nagai*. Überblick über Leben u. Wirken des Forschers. (Ind. engin. Chem. News Edition 7. No. 10. 7. 20/5.) RÖLL.

Ralph E. Oesper, *Christian Friedrich Schönbein*. Teil II. *Experimentelle Arbeiten*. (I. vgl. C. 1929. II. 521.) Schilderung der Arbeiten u. Ansichten SCHÖNBEINS über die Passivität des Eisens, über Nitrifikation, katalyt. Rkk., Enzymwrkg., Capillarerscheinungen, vor allem der Entdeckung u. Durcharbeitung des Ozons, schließlich des Ausfluges SCHÖNBEINS auf techn. Gebiet mit der Auffindung der Schießbaumwolle u. der Verdrängung des Schießpulvers durch sie. (Journ. chem. Education 6. 677—85. April. Cincinnati, Ohio, Univ.) BLOCH.

Bart Park, *Eine rationelle Methode zur Ausrechnung komplizierter chemischer Gleichungen*. (Journ. chem. Education 6. 1136—38. Juni. Houghton, Michigan, Coll. of Mining and Techn.) RÖLL.

Harry Clifford Doane und **William A. Dow**, *Ein Apparat zur Demonstration der Brownschen Bewegung*. Ein dünner Lichtstrahl aus einem Projektionsapp. wird in ein auf einem Mikroskopisch stehendes Gefäß mit As_2S_3 -Sol geleitet. Die BROWNSCHE Bewegung der Teilchen ist bereits bei 100-facher Vergrößerung zu sehen. (Journ. chem. Education 6. 1099. Juni. Grand Rapids, Michigan, Junior College.) RÖLL.

Otto Hahn, *Über die Elemente der letzten Reihe des periodischen Systems*. Die letzte Horizontalreihe des period. Systems ist unvollständig. Nach BOHR würde das letzte Glied der Reihe, das aus Analogiegründen beim Vergleich mit den früheren Reihen ein Edelgas sein müßte, die Ordnungszahl 118 haben, wir wissen nicht, warum die Reihe beim U (92) abbricht. Dreierlei Vermutungen werden angeführt: 1. Kann man mit GOLDSCHMIDT (Geochem. Vorteilungsgesetz der Elemente 1924) annehmen, daß es zwar höhere Glieder der Reihe gibt, etwa die Homologen der Pt-Metalle, die Elemente 94—96, diese aber als stark *siderophile* Elemente im wesentlichen nur im inneren Fe-Ni-Kern der Erde vorkommen. 2. Kann man annehmen, daß die höheren Elemente jenseits des U wegen der Instabilität ihrer Atomanordnung nicht existenzfähig sind. 3. Kann man mit RUTHERFORD an eine besondere Instabilität des Atomkerns selbst denken. Die RUTHERFORDSche Annahme stützt sich auf neuere Verss. von ASTON über die Abweichungen der Einzelatomgewichte von der Ganzzahligkeit. — Für die Elemente der letzten Reihe gilt ebenso wie im übrigen period. System die HARKINSSche Regel, daß die Elemente gerader Ordnungszahl im allgemeinen viel häufiger sind als benachbarte Elemente ungerader Ordnungszahl. Vergleichen wir die Häufigkeit der Elemente U (92) u. Th (90) mit den Nachbarn Pa (91) u. Ac (89), so springt das spärliche Vork. der ungeraden Elemente in die Augen (Mengenverhältnis 1: $1,5 \cdot 10^{-7}$ resp. 1: $1,5 \cdot 10^{-10}$). Aber auch Ra (88) ist nur in sehr geringen Mengen vorhanden (U: Ra = 1: $3 \cdot 10^{-7}$). Ursache dieses geringen Vork. ist die relativ große Zerfallsgeschwindigkeit. Es wäre denkbar, daß auch ein stabiles Element der Ordnungszahl 88 existiert, etwa ein Eka Ba. VI. hat in Gemeinschaft mit DONAT (C. 1929. I. 629) nach einem derartigen inakt. oder sehr schwach akt. Radiumisotop vergeblich gesucht. — Als stabilste Atomarten der Elemente Eka Ta u. Eka La kennen wir das Pa u. das Ac. Vom Pa kennen wir die Halbwertszeit ($20 \cdot 10^3$ Jahre) u. das Abzweignungsverhältnis der Ac-Reihe zur Ra-Reihe, eine Atomgewichtsbest. des Pa war bisher noch nicht möglich, diese wäre von prinzipieller Bedeutung für die Frage nach dem wirklichen Ursprung der Ac-Reihe. Es ist denkbar, daß ein bisher unbekanntes *Actinouran* als Muttersubstanz der Pa-Reihe in Frage kommt, diesbezügliche Schlüsse könnten aus neueren Arbeiten von ASTON gezogen werden. Über das Element 89, Ac, ist nichts Neues zu sagen. Die Suche nach einem primären Eka Cs (87) verlief ergebnislos. Es besteht also wenig Hoffnung, in der letzten Reihe des period. Systems andere primäre

Elemente als U u. Th aufzufinden. (Ztschr. angew. Chem. 42. 924—29. 14/9. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

WRESCHNER.

F. H. Loring, *Massezahlen der chemischen Elemente und Bemerkungen zur Elementbildung. Noch eine ergänzende Bemerkung.* Kurze Ergänzung zu der C. 1929. II. 1253 referierten Arbeit. (Chem. News 139. 139. 30/8.)

WRESCHNER.

W. Herz, *Über den Raum der Molekeln.* Die beiden vom wahren Raum der Molekeln abhängigen Größen b_k (VAN DER WAALSsche Konstante, ermittelt beim krit. Druck) u. Molrefraktion stehen zueinander bei allen Stoffen in keinem konstanten Verhältnis; bei über vier Fünfteln der bekannten Fälle liegt der Quotient zwischen 3 u. 5, differiert also nicht sehr. Niedrige Werte kommen bei tiefsd. oder assoziierten Stoffen vor. (Ztschr. Elektrochem. 35. 457—58. Juli. Breslau, Univ., Physikal.-chem. Abt.)

J. D. Bernal, *Das Problem des metallischen Zustandes.* Der Vf. zeigt, daß die Stoffe, die wir Metalle nennen, verschiedene Arten von Bindungen aufweisen. Neben der echten metall. Bindung tritt auch Ionenbindung u. homöopolare Bindung auf. Die wahren Metalle mit rein metall. Bindung zeichnen sich aus durch höchste elektr. Leitfähigkeit, sie sind sehr opak u. mischen sich weitgehend in fl. u. festem Zustand. Die Atomanordnung ist einfach u. möglichst dicht gepackt. Eine Tafel im Original gibt eine Übersicht über die bekannten Strukturen der Metalle u. ihrer Verbb. Ein wahres Metall hat, wenn es in derselben Koordinationszahl auftritt, bei allen jeweiligen Verbb. dasselbe Vol. Als Koordinationszahlen kommen 12 (hexagonal dichteste Kugelpackung) u. 8 (kub. körperzentriert) in Betracht. Die elektr. Leitfähigkeit der wahren Metalle fällt rasch bei Aufnahme von Verunreinigungen. Bei mechan. Beanspruchung tritt leicht Gleitung u. dann Verfestigung auf, dies ist mit einem Anwachsen des elektr. Widerstandes u. diffusen Röntgenreflexen verbunden. Eine wahre intermetall. Verb. wird hohe Symmetrie aufweisen u. leicht gleiten wie die echten Metalle. Die Metalle der VII. u. VIII. Gruppe des period. Systems haben die größte Lösungsfähigkeit für andere Metalle; am leichtesten l. sind jedoch Zn u. Cd, Al, Sn. Die Stoffe, die ein leicht deformierbares metall. Gitter haben, nehmen am leichtesten andere Stoffe in fester Lsg. auf; am ehesten werden dann solche Stoffe aufgenommen, die gleiches Atomvol. haben. — Als Ursache der Supraleitfähigkeit nimmt Vf. das Ausfrieren der Verunreinigungen bei Aufhören der Wärmeschwingungen an. Dafür spricht, daß supraleitende Stoffe schwere Elemente mit geringem Lösungsvermögen in festem Zustand sind. — Die teilweise homöopolar gebundenen Metalle u. Verbb. sind diamagnet., u. zwar nimmt der Diamagnetismus mit zunehmender Temp. ab u. verschwindet beim F. Die homöopolare Bindung spielt bei den intermetall. Verbb. eine große Rolle; durch sie glaubt der Vf. auch die HUME-ROTHERY-Elektronenregel erklären zu können. — Die ionogen gebundenen Stoffe (viele Verbb. der S, As u. Si-Gruppen mit andern Metallen) mit niedriger Koordinationszahl haben eine geringe Leitfähigkeit. Zusammenfassend stellt dann der Vf. für die Art der rein metall. Bindung bestimmte Forderungen auf u. sucht sie theoret. zu begründen. (Trans. Faraday Soc. 25. 367—79. Juli.)

FABER.

Desmaroux, *Experimentelle Studien über das wasserfreie Gemisch von Alkohol und Äther.* Die Mischung von A. u. Ä. gelatiniert Nitrocellulose viel stärker als die reinen Komponenten. Vf. untersucht die physikal. Eigg. des Gemisches (Aktivität der Komponenten, Bldg. von Molekülverbb.), die zur Deutung seines chem. Verh. geeignet sind. Die Best. des Molekularvol. der Mischungen u. der partiellen Molekularvol. der Komponenten ergab, daß bei allen Mischungen Kontraktion eintritt. Die Abhängigkeit der Kontraktion von dem Mischungsverhältnis ist durch eine parabelähnliche Funktion gegeben, die symm. ist in bezug auf den Wert $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}$ ($N_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, $N_2 = n_2/(n_1 + n_2)$, n_1 u. $n_2 =$ Anzahl der Moll. der Komponenten). Vergleichsvers., angestellt mit A. bzw. Ä. u. einer chem. völlig inakt., organ. Fl., ergaben die Richtigkeit obiger Beobachtung. — Zur Best. der Partialdampfdrucke wurde trockene Luft durch zwei hintereinandergeschaltete Gefäße, die die zu untersuchende Mischung enthielten, geleitet u., mit dem Dampfgemisch gesätt., mit fester CO_2 gekühlt. Das Kondensat wurde nach der Methode von FISCHER (C. 1924. I. 2617) analysiert. Die Ergebnisse zeigen, daß die Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz stets positiv sind. Sie werden gemessen durch den Wert des Ausdrucks $\log h/N \cdot h_0$, worin h der Partialdruck, N der Molgeh. der einen Komponente, h_0 der Dampfdruck der reinen Fl. bedeutet. Nach einer Regel von HILDEBRAND (HILDEBRAND u. EASTMANN, Journ. Amer. chem. Soc. 37 [1915]. 2459) sind positive Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz von einer Volumvermehrung beim Vermischen, negative von

einer Kontraktion begleitet. Danach müßte in dem Ausdruck $\log h/N \cdot h_0 = k(\bar{v} - v)$ die Konstante k positiv sein, während bei den A.-Ä.-Mischungen sie in Wirklichkeit negativ ist. Die Mischungen bilden somit eine Ausnahme von der Regel. — Die Best. der Mischungswärme ergab bei allen A.-Ä.-Mischungen negative Werte, die Schmelzkurven zeigen drei Maxima bei einem Äthergeh. (n_2) von 0,5, 0,73 u. 0,84. Es scheinen danach zwischen Ä. u. A. drei Molekülverb. zu bestehen, die auf 1 Mol. A. 1, 3 u. 5 Mole Ä. enthalten. (Memorial Poudres 23. 198—229. 1928. Paris.) F. BECKER.

[russ.] N. Ssemjonow, Gegenwärtiger Stand der Lehre von den Geschwindigkeiten chemischer Gasreaktionen. Moskau-Leningrad: Staatlicher Verlag 1929. (126 S.) Rbl. 1.10.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

F. H. Loring, *Bemerkungen über atomare Energie und Strahlung*. (Chem. News 139. 130—33. 30/8.) WRESCHNER.

John A. Eldridge, *Strahlung eines beschleunigten Elektrons in der klassischen Elektronentheorie*. Nach der klass. Theorie müßte ein beschleunigtes Elektron Energie ausstrahlen; dem scheint die ältere Form der Quantentheorie zu widersprechen. Der klass. Beweis setzt voraus, daß eine Elektronenladung in einem stat. Feld plötzlich beschleunigt wird, doch ist diese Bedingung (beschleunigte Ladung im ungestörten Feld) physikal. nicht realisierbar. (Physical Rev. [2] 33. 123. Jan. Jowa, Univ.) WRE.

E. Rupp, *Elektronenwellen und ihre Anwendung zur Analyse von Krystallstrukturen*. (AEG.-Mitt. 1929. 535—40. Aug. Berlin, Forschungslab. d. AEG. — C. 1929. II. 2010.) KLEVER.

Karl Lark-Horovitz, *Die Krystallstruktur von festem Quecksilber*. Dünne Ndd. von festem Hg wurden im Hochvakuum erzeugt u. ihre Krystallstruktur bei der Temp. der fl. Luft u. bei der Temp. des CO₂-A.-Gemisches bestimmt. Beide Krystallformen sind ident. (Physical Rev. [2] 33. 121. Jan. Stanford Univ. u. Purdue Univ.) WRESCH.

Atomi Ōsawa und Yoshiki Ogawa, *Röntgenuntersuchung an Eisen-Zink-Legierungen*. Die Röntgenunters. von Fe-Zn-Legierungen ergibt eine weitgehende Analogie zu den Syst. Ag-Zn, Cu-Zn, u. Au-Zn. Vff. sehen durch die Ergebnisse die Existenz der Verb. Fe₃Zn₁₀ u. FeZn₇ in Übereinstimmung mit dem Gleichgewichtsdiagramm als bewiesen an. Fe₃Zn₁₀ kristallisiert kub. mit einem Elementarwürfel von 8,93 Å, 52 Atomen in demselben u. einer der Raumgruppen T_d³, O_h⁹, O³. FeZn₇ kristallisiert hexagonal mit einem Achsenverhältnis 1,60. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. [I] 18. 165—76. Juni.) EISENSCHITZ.

J. Beckenkamp, *Der Feinbau der Krystalle des Siliciumdioxids SiO₂*. Aus den bekannten Atomanordnungen der SiO₂-Modifikationen werden die Abstände, welche den absol. Werten der Wellenlängen λ_{Si} u. λ_0 entsprechen, abgeleitet, u. die Feinstrukturen des Quarzes, Cristobalits u. Tridymits ausführlich diskutiert. Der Vergleich des Quarzes vom Typus σ_2 mit dem Rutil zeigt, daß bei beiden eine Verkürzung einer oder zweier Dimensionen auf $\frac{2}{3}$ der entsprechenden tetrakistrigonalen Dimension eintritt, wobei der Quarz die Hauptdimensionen T , l , g , der Rutil h u. g hat. Die Atomanordnung des Quarztypus ist bestimmt durch ein trigonales Tetraed, dessen 3 Polkanten gleich $\lambda_{Si} = 7,142$ Å u. dessen Lateralkanten gleich $\frac{1}{3} \lambda_0 = 7,933$ Å sind, u. dessen Basisfläche zentriert ist. Die Atomanordnung des Cristobalits ist charakterisiert durch ein reguläres Tetraeder, dessen 6 Kantenlängen gleich $\frac{1}{3} (\lambda_{Si} + \frac{1}{3} \lambda_0) = 5,052$ Å sind. Die Schwerpunkte der Moll. bilden 2 sich durchdringende flächenzentrierte Gitter nach dem Typus α_2 . Das gleiche Tetraeder liegt dem Tridymit zugrunde, es bilden aber die Molekülschwerpunkte den Typus β_2 . — Die Wellenlängen der Emissionswellen von Si u. O werden bestimmt, die gegenseitige Überlagerung von Grund- u. Teilwellen untersucht u. eine Erklärung der polaren Erscheinungen durch die äußeren Elektronen auf Grund der vom Vf. aufgestellten kinet. Krystalltheorie gegeben. — Aus der Möglichkeit der angegebenen Gruppierung der Schwerpunkte der „gekoppelten Krystallmoll.“ SiO₄ u. der Gruppierung der elementaren Bausteine des Cristobalits nach einem regulären Tetraeder u. aus den Tatsachen, daß beim Cristobalit die Abstände der Si-Atome in der Richtung der Hexaedernormalen h gleich $\frac{2}{3} \lambda_{Si}$ sind, daß der Abstand der Elementarbausteine beim Quarz in der Richtung der Hauptzonenachse T wieder λ_{Si} u. in der Richtung der Nebenachse wieder gleich der Quint von λ_{Si} , aber in der Richtung der Zwischenachse gleich $\frac{1}{3} \lambda_0$ ist u. daß letzterer Abstand auch in den Abständen auf der Schraubenlinie in bestimmter Weise wiederkehrt,

bewcist, daß keine andere Theorie als die kinet. möglich ist. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 289—308. Würzburg.)

KLEVER.

Adolf Pabst, *Röntgenuntersuchung über die Bildung von Zinksilicaten*. Durch die röntgenograph. Unters. nach der Pulvermethode konnte die Bldg. von *Zinkorthosilicat* bei etwa 800° innerhalb weniger Tage aus einem gepreßten Gemisch von SiO_2 u. ZnO nachgewiesen werden. Die Gitterkonstanten des erhaltenen Zn_2SiO_4 sind fast ident. mit denen des Minerals *Willemit*. Es ergeben sich für $a = 13,87 \text{ \AA}$ bzw. $13,925 \text{ \AA}$, für $c = 9,318 \text{ \AA}$ bzw. $9,334 \text{ \AA}$. Aus einem Gemisch, das die Zus. des *Metasilicats* hat, erhält man beim Tempern nur Anzeichen von *Orthosilicat* bldg. Die Nachprüfung der Empfindlichkeit der Methode ergab, daß es möglich ist, noch zwischen 5—10% *Willemit* in einem Gemisch von ZnO u. SiO_2 nachzuweisen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 142. 227—32. Juli. Oslo, Univ.)

KLEVER.

Frank Peat Goeder, *Raumgruppe und Krystallstruktur von Kaliumsulfat*. (Vgl. C. 1929. II. 6). Das Kaliumsulfatmol. zeigt eine tetraedr. Anordnung der O-Atome, das S-Atom liegt in der Mitte; die beiden K-Atome liegen mit dem S auf einer Geraden u. sind gleich weit vom S entfernt. Die K-Ionen nehmen die üblichen Stellungen in der Raumgruppe ein, das S-Atom aber entspricht keiner der üblichen Anordnungen. (Physical Rev. [2] 33. 120. Jan. Chicago, Univ.)

WRESCHNER.

L. T. Steadman, *Wellenlängenmessung an γ -Strahlen aus Radium und seinen Produkten*. Mit Hilfe einer Krystallbeugungsmethode unter Verwendung eines GEIGER-Zählers mit Verstärker u. Lautsprecher wurden die Wellenlängen vom γ -Strahlen aus Ra untersucht. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit früheren Messungen von RUTHERFORD-ANDRADE, KOVARIK, ELLIS-SKINNER u. FRILEY. Gemessen wurden die Wellenlängen (X-Einheiten): 68,1*; 34,1; 25,9; 38,9*; 27,9; 23,9; 21,1*; 19,7; 17,6*; 16,2; 12,3; 10,6; 5,3; die mit * bezeichneten Wellenlängen gehören vermutlich sekundären Strahlen an. Es sind auch noch andere Linien von mittleren u. auch von kürzeren Wellenlängen vorhanden. (Physical Rev. [2] 33. 120. Jan. Yale, Univ.)

WRESCHNER.

A. Poirot, *Über die Emission der Anodenstrahlen von Natrium und Chrom*. Es gelang Vf. unter Anwendung der Anordnung von MORAND (C. 1927. II. 14) u. ausgehend von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eine Emission der Anodenstrahlen von Na u. Cr zu erhalten, die nicht nur sehr stabil war, sondern auch eine längere Dauer als die dem Li entsprechende aufwies. Die Wahl des Salzes ist wichtig. Benutzt man aber nur Halogen-salze, so lassen sich sowohl mit Schwer- wie mit Leichtmetallen gute Ergebnisse erzielen. Die Emission der Anodenstrahlen von Na u. Cr setzt plötzlich ein bei einer unterhalb des F. liegenden Temp., falls die angelegte Potentialdifferenz genügt. Diese Potentialdifferenz fällt hierauf sehr rasch um einige Tausendstel V u. die elektr. Bedingungen der Emission bleiben während ihrer ganzen Dauer unveränderlich. Ein gelber Schein umgibt die Anode, der um so stärker wird, je stärker der durch die Röhre fließende Strom ist. Die Anodenstrahlen treten n. zur Salzoberfläche aus. Das Spektrum des aus der Kathode emittierenden Lichtes setzt sich aus den Bogenspektren von Na u. Cr zusammen; das an der Anode u. zwischen Anode u. Kathode emittierte Licht enthält nur die stärksten Bogenlinien von Cr. Dem O_2 entsprechende Linien wurden nicht beobachtet. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 150—51. 22/7.)

K. WOLF.

M. A. Valouch, *Über die Reflexion und die Absorption von Röntgenstrahlen mit großer Wellenlänge*. Die mit Spiegeln aus Glas u. Aluminium u. mit einer aus monochromat. K α -Strahlen von C 44,9 Å u. den bei 320 V emittierten zusammengesetzten Strahlen erhaltenen Resultate zeigen, daß das Reflexionsvermögen im Gebiete der totalen Reflexion nicht konstant ist, sondern rasch abnimmt, wenn θ zunimmt ($\theta =$ Einfallswinkel). Die experimentell erhaltene Änderung des Reflexionsvermögens wurde als Funktion von θ graph. dargestellt. Die Formel von DRUDE-LORENTZ ergibt den Winkel $\theta_m = 8^\circ 5'$ für $\lambda = 44,9 \text{ \AA}$. u. $\rho = 3,6$, ein Wert, der sehr nahe dem theoret. liegt. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 283—85. 5/8.)

K. WOLF.

C. L. Cottrell, *Einfluß der chemischen Bindung auf die Absorption von Röntgenstrahlen an beiden Seiten der K-Grenze*. In Anlehnung an eine Unters. von MOREHOUSE (C. 1927. II. 1433) wurde die Änderung des Absorptionsvermögens für die Röntgenstrahlen untersucht, die beim Abreagieren der Lsgg. von Jod (in Alkohol) u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (in W.) eintritt. Es wurde gefunden, daß an der langwelligen Seite der K-Grenze des Jods der Absorptionskoeffizient bei der Bindung des J_2 zu NaJ um 0,3% abnimmt, während gleichzeitig der Absorptionskoeffizient an der kurzwelligen Seite um 0,5% wächst. Es wurden auch einige Messungen gemacht, bei denen AgCl -Lsg. im Weg der

Röntgenstrahlen durch Licht zu Ag reduziert wurde; die Absorption schien bei dieser Rk. an beiden Seiten der K-Grenze des Ag stärker zu werden. (Physical Rev. [2] 33. 879—88. Ithaca, N. Y., ROCKEFELLER Hall.) E. RABINOWITSCH.

H. N. Russell, A. G. Shenstone und Louis A. Turner, Bericht über die Bezeichnung in den atomaren Spektren. Im Auftrage des im April 1920 in Washington versammelten Kongresses der Spektralforscher stellen Vff. Richtlinien zur einheitlichen Termbezeichnung in den Atomspektren auf. Die vorgeschlagene Bezeichnung lehnt sich an die übliche von HUND allgemein begründete Symbolik an. Folgende Neuerungen werden vorgeschlagen: 1. Bis jetzt werden (besonders in engl. Arbeiten) „ungestrichelte“ u. „gestrichelte“ Terme unterschieden ($S, P, \dots; S', P', \dots$); diese sind abwechselnd „gerade“ u. „ungerade“:

Gerade Terme	S	P'	D	F'
Ungerade „	S'	P	D'	F

Es wird vorgeschlagen, alle geraden Terme ungestrichelt zu lassen, alle ungeraden durch einen oberen Index ⁰ zu kennzeichnen (S^0, P^0, \dots). Eine zweckmäßige tabellar. Darst. der Ergebnisse von Multiplletanalysen wird an Beispielen erläutert. 2. Es wird vorgeschlagen, in Fällen, wo die Angabe der Seriegrenze zur eindeutigen Termdefinition notwendig erscheint, die Konfiguration des Ions in Klammern in die übliche Termdarst. einzubeziehen; z. B. werden die drei ³ P -Terme, die der Konfiguration $s^2 p^3 \cdot n p$ (etwa im O^+) entsprechen, als $s^2 p^3 \cdot ({}^1S^0) n p \cdot {}^3P$; $s^2 p^3 ({}^2D^0) n p \cdot {}^3P$ u. $s^2 p^3 ({}^2P^0) n p \cdot {}^3P$ unterschieden. In Fällen, wo ein Atom zwei (oder mehr) unabgeschlossene p -, d - oder f -Gruppen enthält, wird die Definition erst eindeutig, wenn für jede solche Gruppe der Zustand angegeben wird, in welchem das Atom nach der Entfernung dieser Gruppe zurückbleibt. Z. B. unterscheiden sich die $5d^2 p^2 \cdot {}^3D$ -Terme des Ti als $d^2 ({}^3F) p^2 ({}^3P) \cdot {}^3D$, $d^2 ({}^1D) \cdot p^2 ({}^3P) \cdot {}^3D$, $d^2 ({}^3P) p^2 ({}^3P) \cdot {}^3D$, $d^2 ({}^3F) p^2 ({}^1D) \cdot {}^3D$ u. $d^2 ({}^3P) \cdot p^2 ({}^1D) \cdot {}^3D$. (Physical Rev. [2] 33. 900—06. Juni. Princeton, Univ.) E. RAB.

H. E. White, Spektrale Beziehungen zwischen einigen isoelektronigen Systemen und Reihen. Teil III. *Ti I, VII, Cr III, Mn IV und Fe V*. (II. vgl. C. 1929. II. 1132.) 1. Mit Hilfe des Gesetzes der irregulären Dubletts wird das Multipllett $3 d^3 4 d \cdot {}^5H' \rightarrow 3 d^3 4 p \cdot {}^5G'$ im Spektrum des V^{++} (bei ca. 2650 Å) u. im Spektrum des Cr^{++} (bei 1720 Å) identifiziert. Es wird eine Tabelle der Cr^{++} -Terme gegeben, die 6 Triplett- u. 4 Quintetterme umfaßt. Der tiefste bekannte Term ist $3 d^1 \cdot {}^3F_{2,3,4}$. Sein Wert wurde willkürlich gleich $19\,000\text{ cm}^{-1}$ gesetzt, der Wert von $3 d^3 \cdot 4 s \cdot {}^5F$ gleich $50\,000\text{ cm}^{-1}$ u. andere Terme relativ dazu bestimmt; absolute Termbestimmung ist unmöglich, da der Grundterm $3 d^4 \cdot {}^3D$ noch unbekannt ist u. auch keine Triplett-Quintett-Interkombinationen bekannt sind. Im Spektrum des Mn^{++} wurde das Multipllett $3 d^3 4 p \cdot {}^5G' \rightarrow 3 d^3 4 s \cdot {}^5F'$ bei 1750 Å aufgefunden. Im Spektrum des Fe^{++} fand sich dasselbe Multipllett bei 1450 Å. 2. In einem Diagramm wird die gleichmäßige Verschiebung von Frequenzen dargestellt, die den Übergängen $4 p \rightarrow 4 s$ u. $4 d \rightarrow 4 p$ in der isoelektronigen Reihe Ti bis Fe^{++} entsprechen (Gesetz des irregulären Dubletts). In einer weiteren Tabelle wird das Anwachsen der Quintett-Termaufspaltung in derselben Reihe geschildert. Diese Aufspaltungen gehören gut der LANDÉschen Intervallregel (2:3:4:5 bei 5F ; 3:4:5:6 bei 5G). Auch die HUNDSchen Regeln bewähren sich. Alle beobachteten Terme bauen sich über den $3 d^3 \cdot {}^4F'$ -Term des entsprechenden Ions auf. In einem MOSELEY-Diagramm wird der Verlauf der Energieniveaus dargestellt, die folgenden Konfigurationen entsprechen: $3d$; $4s$; $4p$; $4d$ in der Reihe K bis V^{++} ; $3d^2$; $3d^2 4s$; $3d^2 4p$; $3d^2 4d$ in der Reihe Ca^{++} bis Cr^{++} ; $3d^3$; $3d^2 \cdot 4s$; $3d^2 4p$ u. $3d^2 4d$ in der Reihe Sc bis Mn^{++} , u. $3d^4$; $3d^3 4s$; $3d^3 4p$; $3d^3 4d$ in der Reihe Ti bis Fe^{++} . In allen Diagrammen sind drei Kurven in erster Näherung einander parallele Geraden, während die Gerade für die Konfiguration d^n die übrigen kreuzt, u. bei den Ionen Sc^{++} , Ti^{++} , V^{++} , V^+ , Cr^{++} usw. schon den Grundzustand ergibt. 3. Zum Schluß wird die Struktur des Multipletts $3 d^3 4 p \cdot {}^5G \rightarrow 3 d^3 4 s \cdot {}^5F$ näher behandelt. (Physical Rev. [2] 33. 914—24. Cornell Univ.) E. RABINOWITSCH.

S. B. Ingram, Das zweite Funkenspektrum des Schwefels, *S III*. Auf Grund der in C. 1928. II. 1743 referierten experimentellen Ergebnisse gelingt dem Vf. die Analyse des S^{++} -Spektrums (*S III*). Die Ergebnisse stimmen mit der Analyse von GILLES (C. 1929. I. 2619) überein, u. vervollständigen diese wesentlich. Das S^{++} -Term-system baut sich über dem 2P -Grundterm des S^{+++} (Aufspaltung 950 cm^{-1}) auf. Es sollte ein Quintett-, ein Singulett- u. ein Triplettssystem enthalten. Es werden vorerst nur Tripletterme identifiziert, u. zwar fast alle Terme, die nach HUND den Konfigurationen $3 s^2 3 p^2$; $3 s 3 p^3$, $3 s^2 3 p \cdot 3d$; $4 s$, $4 p$, $4 d$ u. $5 s$ entsprechen; es fehlt nur der $3 s^2 \cdot$

$3p \cdot 4d \cdot 3P$ -Term. Der Grundterm $3s^2 \cdot 3p^2 \cdot 3P_0$ hat den Wert 282752 cm^{-1} (Extrapolation der s -Serie aus den beiden Gliedern $4s$ u. $5s$ bis zur Grenze!); die Ionisierungsenergie $S^{++} \rightarrow S^{+++}$ beträgt also $34,9 (\pm 0,4)$ Volt. Im Termschema des S^{++} fallen einige Eigentümlichkeiten auf: Die Termdifferenz $n s \cdot 3P_0 - n s \cdot 3P_2$ muß nach einer Theorie von GOUDSMIT (Physical Rev. **29** [1927]. 231) unabhängig von n u. gleich der Dublettaufspaltung des Ions, $2P_{1/2} - 2P_{3/2}$, sein. Dies ist beim Si, P^+ u. Cl^{+++} erfüllt, während beim S^{++} für $n = 4 \Delta = 450$, für $n = 5 \Delta = 924 \text{ cm}^{-1}$ ist (Δ für das S^{+++} -Ion = 950 cm^{-1}); der Term $4s \cdot 3P$ ist also anomal. Auch das Aufspaltungsverhältnis ($3P_2 - 3P_1$); ($3P_1 - 3P_0$) ist für diesen Term anomal (10:1 statt 2:1). (Physical Rev. [2] **33**. 907—13. Juni. Univ. of Michigan, Dep. of Phys.) E. RAB.

T. L. de Bruin und **C. C. Kiess**, *Serien im Bogenspektrum des Broms*. Die Vff. haben neue Aufnahmen des Br-Spektrums im Geißlerrohr, vom Ultraviolett bis 9300 \AA ausgeführt. Bei kleinen Drucken u. unkondensierten Entladungen tritt vorwiegend das BrI-Spektrum auf. Zusammen mit den Messungen von TURNER (C. **1926**. II. 983) im weiten Ultraviolett ermöglichten die neuen Messungen eine Analyse des BrI-Spektrums. Die TURNERSchen Linien entsprechen den Übergängen $5s \rightarrow 4p$, die starken Linien in Ultrarot u. im Sichtbaren den Übergängen $5p \rightarrow 5s$ bzw. $6p \rightarrow 5s$. Aus den Termen $5p$ u. $6p$ extrapoliert sich die Ionisierungsenergie des Broms zu $12,2$ Volt. (Science **69**. 360—61. 29/3. Bureau of Standards.) E. RAB.

Hidenori Hamada, *Spektroskopische Beobachtungen am Niederspannungsbogen in Stickstoff*. Die Niederspannungsbogenentladung in einer mit N_2 gefüllten Glühkathodenröhre wird spekt. untersucht, um die räumliche Verteilung der verschiedenen Spektren festzulegen. Wenn der Elektrodenabstand kleiner als 3 mm u. die Gasdichte niedrig ist, tritt bei der Zündspannung im Raum zwischen den Elektroden fast gleichmäßig die 1. u. 2. Gruppe positiver Banden auf, bei etwas höherer Spannung erscheinen negative Banden. Bei größerer Entfernung der Elektroden nimmt die Entladung die im Geißlerrohr übliche Form an, wobei positive u. negative Banden getrennt auftreten. Bei einem Elektrodenabstand von mehr als 12 mm treten an der positiven Säule Streifen auf. — Aus der Intensität der negativen Banden erscheint eine Bevorzugung höherer Schwingungsquanten bei höherer Spannung wahrscheinlich. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. **18**. 155—64. Juni.) EISENSCHITZ.

G. H. Dieke, *Über die Eigenschaften einer Klasse von Molekültermen, insbesondere der Terme des Heliummoleküls*. Schon referiert nach einer vorläufigen Mitteilung (C. **1929**. II. 134). (Ztschr. Physik **57**. 71—105. 22/8. Groningen, Rijks-Univ., Naturkundig Lab.) E. RABINOWITSCH.

Paul Queney, *Spektren von Phosphor und Arsen im äußersten Ultraviolett. Multipletts von As IV und As V*. Das untersuchte Gebiet erstreckt sich von 2700 bis 1200 \AA für P u. von 2500 bis 700 \AA für As . Für jeden Körper wurden ca. 350 Linien erhalten. Eine Tabelle bringt die Multipletts von As IV u. As V. (Compt. rend. Acad. Sciences **189**. 158—59. 22/7.) K. WOLF.

Philip M. Morse und **E. C. G. Stueckelberg**, *Zweiatomige Moleküle nach der Wellenmechanik. I. Elektronenniveaus des Wasserstoff-Molekülions*. Vff. setzen die SCHRÖDINGERSche Wellengleichung für das System: zwei H-Kerne u. ein Elektron an. Diese Gleichung kann in elipt. Koordinaten x, y, φ separiert werden: $\Psi = N \cdot \Theta(\varphi) \cdot Y(y) \cdot X(x)$. Die Funktion Θ hat die Form $e^{im\varphi}$; die Form der Funktionen Y u. X kann zunächst für die beiden Extremfälle: Kernabstand $\rho = \infty$ (getrennte Kerne) u. $\rho = 0$ (vereinigte Kerne) festgestellt werden. Im Fall $\rho = \infty$ sind die Knotenflächen Paraboloiden um die beiden Kerne als Brennpunkte; sie sind durch die parabol. Quantenzahlen n_η, n_φ u. n_z gekennzeichnet; die Gesamtquantenzahl n ist $n = n_\eta + n_\varphi + n_z + 1$, die Energie $W_\infty = R/n^2$. Bei $\rho = 0$ sind die Knotenflächen Kugelflächen um die vereinigten Kerne; die „sphärischen“ Quantenzahlen sind n_η, n_φ u. n_z ; die Gesamtquantenzahl $n = n_\eta + n_\varphi + n_z + 1$, die Energie $W_0 = 4R/n^2$. Beim Übergang von $\rho = \infty$ zu $\rho = 0$ verwandeln sich die Knotenflächen stetig aus der für $\rho = \infty$ in die für $\rho = 0$ charakterist. Form, ohne daß ihre jeweilige Anzahl verändert wird (ein Theorem, dessen Beweis angekündigt wird). Dabei sind die Quantenzahlen des „parabol.“ u. des „sphär.“ Zustandes in folgender Weise — durch Vermittlung des mittleren allgemeinen „ellipt.“ Zustands — miteinander verbunden: $n_\eta \rightarrow n_y \rightarrow n_z$; $n_\varphi \rightarrow n_p \rightarrow n_q$; $n\theta \rightarrow n_\chi \rightarrow 2n_z$ (oder $\rightarrow 2n_z + 1$, je nachdem, ob der Zustand „symmetr.“ oder „antisymmetr.“ ist, d. h. ob bei unendlich entfernten Kernen ein zur Ebene entartetes Paraboloid genau in der Mitte zwischen den Kernen liegt, oder nicht). Die energet. Zustände bei vereinigten Kernen sind also den Zuständen

bei unendlich entfernten Kernen (d. h. den Quantenzahlen n_x, n_y u. n_z) nach der Gleichung $W_0 = 4 R / (n_x + n_y + 2 n_z + 1)^2$ [oder $W_0 = 4 R / (n_x + n_y + 2 n_z + 2)^2$] zugeordnet. In dieser Weise ergibt die qualitative Betrachtung der Knotenebenen eine Zuordnung der energet. Zustände der beiden Extremfälle zueinander.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Verlauf der Eigenwerte als Funktionen von ρ in der Nähe der Extremfälle nach einem Störungsrechnungsverf. bestimmt, u. zwar ausgehend vom Fall der vereinigten Kerne für $\rho = 0$ bis $\rho = a/2$ ($a = 0,53 \text{ \AA} =$ Radius des ersten BOHR'schen Kreises), u. ausgehend vom Fall der getrennten Kerne für $r = \infty$ bis $\rho = 3 a/2$. Die Lücke zwischen $\rho = 1/2 a$ u. $\rho = 3/2 a$ wird durch glatte Kurven überbrückt, die zwischen den — nach der Überlegung des ersten Teils zusammengehörigen — Zweigen gezogen werden. Die Kurven geben zunächst nur die Elektronenenergie; durch Addition der Kernabstoßungsenergie $+e^2/\rho$ bestimmt sich die Gesamtenergie des H_2^+ -Ions. Die Betrachtung der so bestimmten Potentialkurven für 8 Zustände des H_2^+ , die aus dem Extremfall $\rho = \infty$ für $n = 1$ u. 2 entstehen, lehrt, daß nur 3 davon — $1 s \sigma, 3 d \sigma$ u. $4 f \sigma$ — Minima besitzen, also stabile Molekülformen ergeben; die Kurven $2 p \sigma, 2 p \pi, 2 s \sigma, 3 p \sigma$ u. $3 d \pi$ ergeben eine mit abnehmendem ρ stetig wachsende Energie. Auffallend ist, daß Zustände, die aus getrennten Kernen ohne Erhöhung der Hauptquantenzahl (ohne „Promotion“) entstehen, unter Umständen keine stabile Bindung ergeben ($2 s \sigma, 2 p \pi$), während andere Zustände (z. B. $3 d \sigma$ u. $4 f \sigma$) trotz der — im Vergleich zu dem Fall der getrennten Kerne — erhöhten Hauptquantenzahl zu stabilen Molekülformen führen. Für die drei berechneten stabilen Molekülformen des H_2^+ erhalten die Vf. folgende Konstanten:

	Energie	Dissoziationsenergie	Kernabstand
$H_2^+ \begin{cases} 1 s \sigma & \\ 3 d \sigma & \\ 4 f \sigma & \end{cases}$	15,49 Volt 4,74 Volt 4,19 Volt	1,93 Volt 1,35 Volt 0,80 Volt	1,12 Å 4,10 Å 5,06 Å

Der erste Zustand gibt bei der Dissoziation ein „einquantiges“ System $H + H^+$, die beiden übrigen ein „zweiquantiges“. Ein Vergleich mit der Erfahrung ist nur beim Grundzustand $1 s \sigma$ möglich, u. fällt hier befriedigend aus. (Physical Rev. [2] 33. 932—47. Juni. Princeton Univ., Palmer Phys. Lab.) E. RABINOWITSCH.

Charles J. Brasfield, Einige eigentümliche Wasserstoffbanden. Vf. versucht, durch Erniedrigung des Druckes in einer elektrodenlosen Röhre das Funkenspektrum des H_2 zu erhalten. (An anderen Gasen wurde festgestellt, daß auf diese Weise Funkenspektren gegenüber den Bogenspektren verstärkt werden.) Bei Drucken von 0,08 bis 0,01 mm war die Entladung intensiv rot; $< 0,01$ mm wurde sie blaugrau, u. blieb so bis 0,0001 mm. Fulcherbanden nehmen bei $p < 0,01$ mm an Intensität ab. Der Vergleich einer Aufnahme bei 0,08 mm (1 Minute Exposition) mit einer solchen bei 0,0025 m (8 Stunden) zeigte das Auftreten einer Reihe von neuen H_2 -Linien. Sie konnten in P-, Q- u. R-Zweige vereinigt werden; die Banden sind vom Typus $\Pi \rightarrow \Sigma$. Sie zeigen abwechselnde Intensitäten, wie dies für H_2 zu erwarten ist. Es konnten folgende ungefähre Werte der Termkonstanten berechnet werden:

	Trägheitsmoment	Kernabstand
Π -Zustand	$3,8 \cdot 10^{-40}$	2,14 Å
Σ -Zustand	$2,0 \cdot 10^{-40}$	1,55 Å

Die Banden erscheinen bei Drucken, denen eine mittlere Elektronengeschwindigkeit von ca. 30 Volt entspricht. Diese Energie reicht zur Bldg. u. Anregung von H_2^+ ; man kann aber auch an eine doppelte Anregung des H_2 denken. Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten kann noch nicht getroffen werden. Zum Schluß teilt Vf. mit, daß bei sehr kleinen Drucken (0,0001—0,0005 mm) ein starkes Kontinuum (4150 bis 5300 Å) auftritt (während das gewöhnliche H_2 -Kontinuum mit Druckabnahme allmählich verschwindet). In Analogie zu der Deutung des gewöhnlichen H_2 -Kontinuums als eines Übergangs zu dem instabilen $^3\Sigma$ -Term, kann man das neue Kontinuum durch Übergänge zu den theoret. zu erwartenden instabilen H_2^+ -Termen ($2 p \pi$ usw.) deuten. (Physical Rev. [2] 33. 925—31. Juni. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Lab.) E. RAB.

Marya Kahanowicz, Über eine neue Serie im Eisenspektrum, das durch hoch-kondensierte Funkenentladungen erzeugt wird. In der stark kondensierten Funkenentladung zwischen Fe-Elektroden tritt eine Reihe von starken Dubletlinien auf. Die drei Dubletts: $5001/3; 5666,5/77,5; 5528/37,5 \text{ \AA}$ können als drei Glieder einer

Serie $\nu = R(1/\lambda - 1/(n/32)^2)$ gedeutet werden, mit $n = 103, 107$ u. 123 . (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 9. 761—64. 5/5.) E. RABINOWITSCH.

Ernst Bengtsson und **Birger Grundström**, *Über neue Zinkhydridbanden im Ultraviolett*. Ein neues Bandensystem des ZnH wird im Ultraviolett aufgefunden. 5 Banden (2092; 2152; 2240; 2332; 2351 Å) werden genauer auf ihre Struktur untersucht. Die Nulllinien werden in ein n'/n'' -Schema eingeordnet; sie gehören der Formel $\nu_0 = 46703,1 + 1358,4 n' - 11,0 n'^2 - 1915,0 n'' + 32,4 n''^2 + 0,15 n''^3$ (mit halbzahligem n' u. n''). Die Banden enthalten nur P - u. R -Zweige, u. haben keine Dublettstruktur; es handelt sich also um einen Übergang ${}^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$. Die Termkonstanten sind:

	Trägheitsmoment	Kernabstand	Dissoziationsenergie	Grundschwingung
${}^1\Sigma'$	$4,78 \cdot 10^{-40}$	1,72 Å	4,4 Volt	$1358,4 \text{ cm}^{-1}$
${}^1\Sigma$	$3,73 \cdot 10^{-40}$	1,52 Å	2,5 Volt	$1915,8 \text{ cm}^{-1}$

12 weitere, noch nicht näher analysierte, Bandkanten werden in das gleiche System eingeordnet.

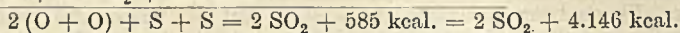
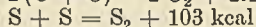
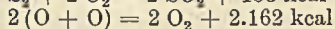
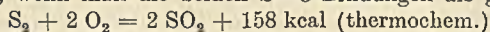
Als Träger des neuen Systems kommt ZnH^+ in Frage (wegen der Singulettstruktur; ZnH -Banden sind, entsprechend der ungeraden Elektronenzahl im Molekül, Dublettbanden). Der Verlauf der beiden Potentialkurven des ${}^1\Sigma$ u. des ${}^1\Sigma'$ -Zustandes macht es wahrscheinlich, daß der untere in $H + Zn^+ ({}^2S)$, der obere in $H + Zn^+ ({}^2P)$ dissoziiert (auch $Zn^+ ({}^2D)$ ist im letzten Falle nicht ausgeschlossen). (Ztschr. Physik 57. 1—10. 22/8. Stockholm, Hochschule, Phys. Inst.) E. RABINOWITSCH.

Henryk Niewodniczański, *Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes*. (Vgl. C. 1928. II. 849.) Die Beobachtung von FRACK u. GROTRIAN (C. 1922. III. 1181), wonach die „abgeklungene“ sichtbare Bandenfluoreszenz eines Hg-Dampfstrahls durch Anlegung eines Magnetfeldes wieder zum Vorschein kommt, wird vom Vf. einer Nachprüfung unterzogen u. nicht bestätigt. Ein Effekt, der die Beobachtung von FRACK u. GROTRIAN eventuell vortäuschen könnte, besteht in der Kondensation von Hg-Dampf an den Quarzwänden an den Stellen, die im stark inhomogenen Magnetfeld befindlich sind (das Kondensat reflektiert die Fluoreszenzstrahlung aus anderen Teilen des Gefäßes). Zur Erklärung für diese Kondensation im Magnetfeld wird der Diamagnetismus des Hg-Dampfes herangezogen; die Abstoßung des Dampfes von den Magnetpolen bewirkt eine lokale Dichteverminderung, die ihrerseits zur verminderten Beheizung der entsprechenden Rohrstellen durch den h. Dampf führt.

Bei den Verss. wurde ein anderer Einfluß des Magnetfeldes auf das Hg_2 -Fluoreszenzlicht beobachtet, der in einer allgemeinen Schwächung aller Banden besteht. Wirksam ist dabei das Magnetfeld an der Erregungsstelle (u. nicht an der Beobachtungsstelle, die von der Erregungsstelle in der Richtung des Dampfstrahls um einige cm entfernt ist). Diese Erscheinung kann nur dann gedeutet werden, wenn man als primär absorbierende Teilchen die Hg-Atome (u. nicht Hg_2 -Moll.) annimmt; in diesem Falle kann nämlich die Abschwächung der Anregung durch das Magnetfeld mit Hilfe der bekannten Hyperfeinstruktur u. des Zeemaneffektes der Linie 2537 Å des Hg erklärt werden. Es muß also angenommen werden, daß die Hg-Fluoreszenzenergie (bei nicht zu hohen Hg-Drucken) erst sekundär an die Moll. übertragen wird; wenn primär absorbierende Teilchen Hg_2 -Moll. wären (2340-Bande!), so wäre eine merkliche Veränderung der Absorption durch Magnetfeld infolge der Breite der Bande nicht zu erwarten. (Ztschr. Physik 55. 676—89. 27/6. Tübingen, Phys. Inst. d. Univ., u. Wilna.) E. RABIN.

Victor Henri und **Franz Wolff**, *Bildung, Prädissociation und Dissoziation von Molekülen, bestimmt mittels ihrer Schwingungsspektren. Untersuchung des Schwefelmonoxyds SO*. 1. Vf. gibt eine ausführliche Beschreibung der Theorie der Schwingungsspektren, insbesondere der Berechnung von Dissoziationsenergien aus den Konvergenzstellen der Schwingungsquanten, u. eine Übersicht der Ergebnisse bei Atom- u. Ionenmolekülen. 2. Es wird das Spektrum eines Funkens in SO_2 -Atmosphäre ($p = 30$ mm) beschrieben. Der Funke ist blau; das Spektrum besteht aus einer großen Anzahl von Banden im Sichtbaren u. Ultraviolett; es werden Photographien des Gebiets 2549 bis 3903 Å wiedergegeben. Dieses Gebiet enthält 40 Banden, im Abstand 40—60 Å voneinander, alle mit ähnlicher Feinstruktur. Es muß (nach der einfachen Struktur) einem zweiatomigen Molekül angehören. Die Kanten werden in ein zweidimensionales Schema eingeordnet, mit den Quantenzahlen $p' = 0, 1, 2, 3$ u. $p_0 = 0—14$ ($p' =$ Schwingungsquantenzahl des angeregten, $p_0 =$ die des Grundzustands). Die Kanten-

formel lautet $\nu = 39116 + 609 p' - 1117 p_0 - 6 p_0^2$. Die Dissoziationsenergie des Grundzustandes berechnet sich zu 140 kcal; der Wert liegt zwischen dem für O₂ (162 kcal — nach der Berechnung des Vfs.) u. S₂ (103 kcal). Daher ist es wahrscheinlich, daß das SO der Träger des Spektrums ist. Der Wert S + O = SO + 148 kcal steht in guter Übereinstimmung mit der thermochem. bestimmten Bildungswärme des SO₂, wenn man die beiden S—O-Bindungen als gleichwertig annimmt:



Die Vff. nehmen an, daß der Mechanismus der Anregung SO₂ → SO* + O ist, d. h., daß die Dissoziation u. Anregung in einem Elementarakt (Elektronenstoß) erfolgen. Sie meinen, daß auch photochem. Prozesse den Verlauf $A B_2 + h\nu \rightarrow A B^* + B$ bevorzugen. Zum Schluß teilen die Vff. die Ergebnisse der Rotationsanalyse der SO-Banden mit, die sie aber infolge ungenügender Meßgenauigkeit als vorläufig bezeichnen. Für den Grundzustand berechnen sie: Trägheitsmoment $J_0 = 32 \cdot 10^{-40}$, Kernabstand $r_0 = 1,34 \text{ \AA}$. (Journ. Physique Radium [6] 10. 81—106. März. Zürich, Univ., Lab. f. phys. Chem.)

E. RABINOWITSCH.

H. H. Marvin, *Kombinationsbanden im Ultrarotspektrum des CCl₄ und des SiCl₄*. Der Vergleich der 6 ultraroten Frequenzen, die von PRINGSHEIM u. ROSEN (C. 1928. II. 2103) aus dem Ramanpektrum des CCl₄ bestimmt wurden, mit den 12 bekannten Absorptionsbanden führt den Vf. zur Annahme, daß die 6 Ramanfrequenzen den Grundschwingungen entsprechen; die meisten Absorptionsbanden können als Kombinationserschwingungen aufgefaßt werden: Analog kann man aus der einen Ramanfrequenz u. den 9 bekannten Absorptionsbanden des SiCl₄, ein System aus 6 (teilweise nur berechneten) Grundschwingungen u. 10 Kombinationsschwingungen konstruieren, welches dem des CCl₄ vollständig analog ist. In folgender Tabelle bezeichnen A, B . . . F die Grundschwingungen:

	CCl ₄	SiCl ₄		CCl ₄	SiCl ₄
A	46,07 μ*	42,92 μ	B + B + C .	9,19 μ ⁰	9,33 μ
B	31,74 μ*	30,96 μ	B + E . . .	9,03 μ ⁰	10,83 μ ⁰
C	21,83 μ*	23,47 μ*	C + D . . .	8,23 μ ⁰	10,55 μ ⁰
A + C . . .	14,82 μ ⁰	15,17 μ ⁰	C + E . . .	7,99 μ ⁰	9,75 μ ⁰
D	13,21 μ* ⁰	19,6 μ	D + D . . .	6,60 μ ⁰	9,58 μ ⁰
E	12,61 μ* ⁰	16,67 μ	F	6,50 μ* ⁰	8,20 μ ⁰
A + D . . .	10,27 μ ⁰	13,24 μ ⁰	D + E . . .	6,45 μ ⁰	8,91 μ ⁰
A + E . . .	9,90 μ ⁰	12,00 μ ⁰	E + F . . .	4,29 μ ⁰	5,50 μ ⁰

Mit * sind die im Ramaneffekt, mit ⁰ die in Absorption gefundenen Banden bezeichnet. (Physical Rev. [2] 33. 952—53. Juni. Univ. of Nebraska, Brace Lab. of Phys.) E. RAB.

E. K. Plyler, *Absorptionsspektren von Calcit und Strontianit im nahen Ultrarot*. Die Absorptionsmessungen von SCHAEFER, BERMUTH u. MATOSSI (C. 1927. I. 237) werden vom Vf. auf das Gebiet $\lambda < 2 \mu$ ausgedehnt. Er findet folgende neue Absorptionsbanden:

Calcit	1,76 (schwach)	1,90	2,00	2,20 μ
Strontianit . . .	—	1,89	2,01	2,19 μ
Kombination . . .	4 ν ₁	3 ν ₁ + ν ₀	3 ν ₁ + ν ₂	2 ν ₁ + ν ₂ + ν ₀

die offenbar den CO₃²⁻-Ionen angehören. Im Gebiet 1,20—1,50 μ werden keine Banden gefunden. Die neuen Banden können, wie in der Tabelle angedeutet, als Kombinationen der bekannten Grundschwingungen ν₁ (6,92 μ), ν₂ (13,92 μ) u. ν₀ (opt.-inakt., berechnet zu 9,20 μ) gedeutet werden. Der berechnete Wert der inaktiven Grundfrequenz ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem theoret. Wert von NIELSEN (8,98 μ) (C. 1929. I. 484) u. mit der Ramanfrequenz (9,19 μ) des CaCO₃ nach WOOD (C. 1929. I. 355). (Physical Rev. [2] 33. 948—51. Juni. Univ. of North Carolina.) E. RAB.

Pierre Leroux, *Studie über die Absorption eines Dialogitkristalls*. Die Best. der Koeffizienten K₀, K'₀ u. K_p der gewöhnlichen u. außerordentlichen Absorption des Dialogits (MnCO₃), herrührend aus Colorado, für Wellenlängen zwischen 3655—5790 Å. ergibt, daß die Absorption des gewöhnlichen Vektors größer ist, wenn er sich n. zur opt. Achse ausbreitet als wenn dieses parallel zur Achse erfolgt. Dieses Ergebnis ist in

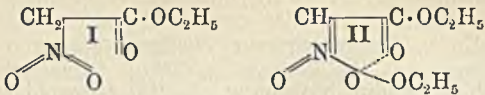
guter Übereinstimmung mit dem für Turmalin (vgl. LEROUX, C. 1928. II. 2103). Der Pleochroismus von Dialogit tritt besonders im Ultravioletten hervor; die Differenz $K'_0 - K_0$ für die Linie 3655 ist viermal größer als für die gelbe Linie. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 162—63. 22/7.)

K. WOLF.

R. M. Langer und **W. F. Meggers**, *Kombinierte Streuung in Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1929. I. 2144.) Zur experimentellen Unters. des *Ramaneffekts* ist es wünschenswert, möglichst große erregende Wellenlängen zu benutzen. Bisher wurde ausschließlich mit Prismenspektrographen gearbeitet, diese zeigen aber im sichtbaren Licht sehr geringe Dispersion. Im ultravioletten Licht ist die Dispersion größer, doch machen sich die chem. Einw. der ultravioletten Strahlen auf die zu untersuchenden Substanzen störend bemerkbar. Auch sind viele interessante Substanzen für ultraviolettes Licht undurchsichtig. Vff. arbeiteten deshalb mit einem konkaven Gitter u. erhielten damit gute Platten bei Expositionen von 1—2 Stdn. Bei dieser starken Dispersion zeigen die modifizierten Linien verschiedenen Charakter, manche sind komplex, manche verwaschen, manche unsymm. abschattiert zum Violett. Andere Linien, z. B. bei Bzl. sind in ihrer Schärfe den erregenden Hg-Linien zu vergleichen, ihre Wellenlängen können bis auf $\text{\AA}/100$ genau gemessen werden. (Physical Rev. [2] 33. 115. Jan. Bureau of Standards.)

WRESCHNER.

K. v. Auwers und **L. Harres**, *Zur Spektrochemie aliphatischer Nitroverbindungen*. (Vgl. AUWERS u. OTTENS, C. 1924. I. 2351.) Die früheren Unters. wurden auf eine Anzahl weiterer Nitrokörper ausgedehnt. Zunächst wurde die Vorfrage behandelt, ob Körper, in deren Moll. ein C-Atom mit 3 oder 4 negativen Atomen oder Radikalen verbunden ist, etwa regelmäßig irgendwelche spektrochem. Besonderheiten aufweisen. In einer Tabelle I werden die $E \Sigma$ -Werte von CHCl_3 , CCl_4 , CHBr_3 , CBr_4 , $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ u. $\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zusammengestellt. Als völlig n. können CHCl_3 u. CCl_4 bezeichnet werden; dagegen ist beim CHBr_3 der Überschuß im Zerstreungsvermögen mäßig, beim CBr_4 recht ausgeprägt; das Brechungsvermögen beider Körper ist n. Bei den Tri- u. Tetracarbonsäureestern sind leichte Erhöhungen im Brechungsvermögen vorhanden, das Zerstreungsvermögen kann als n. bezeichnet werden. — Danach werden durch Anhäufung negativer Substituenten an einem C-Atom in der Regel keine stärkeren Abweichungen vom n. spektrochem. Verh. bedingt, kleinere können hier u. da auftreten. — In einer Tabelle II werden die für die Formulierung nachstehender Verbb. als Nitro-, Nitrit-, Nitron- u. Dreiringformel berechneten spektrochem. Werte zusammengestellt: *Nitromethan*, *Chlorpikrin*, *Brompikrin*, *Bromnitromalonsäurediäthylester*, *Dichlornitromethan*, *Nitroform*, *Trinitroäthyl*, *Chlortrinitromethan*, *Bromtrinitromethan*, *Tetranitromethan*. — Da das Nitromethan im stabilen Zustand ein echter Nitrokörper ist, wurden aus seinen u. seiner Homologen spektrochem. Konstanten die Atomrefraktionen für die Gruppe NO_2 abgeleitet. Die Refraktionsäquivalente der Gruppe O·NO wurden an den Estern der salpetrigen Säure bestimmt, so daß die für die Nitritformeln berechneten theoret. Zahlen als zuverlässig anzusehen sind; nicht ganz so sicher sind die theoret. Werte für die Dreiringformeln, da keine Beobachtungen an Körpern, in deren Moll. ein solcher Ring mit Bestimmtheit anzunehmen wäre, vorliegen; ähnlich ist es bei den Nitronformeln. — Das Zahlenmaterial der Tabelle II u. die Ausführungen dazu lassen klar erkennen, daß auf diesem Gebiet der aliph. Polynitroverbb. die Spektrochemie keinen sicheren Boden unter den Füßen hat; alle untersuchten Mononitroderiv. verhalten sich spektrochem. n.; sobald aber mehrere Nitrogruppen an einem C haften, beginnen die Abweichungen, bei denen es fraglich ist, ob sie durch Änderungen in der Struktur bedingt, oder als opt. Anomalien aufzufassen sind. — Daß die stabilen Formen aliph. Mononitroverbb. echte Nitrokörper sind, gilt wieder als unbestritten: n. Struktur u. n. opt. Verh. gehen bei diesen Körpern Hand in Hand. — Von den Umwandlungsformeln, die man für manche Polynitroverbb. in Betracht gezogen hat, läßt sich die Dreiringformel auf Grund des spektrochem. Materials ausscheiden; durchweg ergeben sich für solche Formeln unbegründet hohe Exaltationen. — Will man aus der Tatsache, daß bei den Polynitrokörpern die spektrochem. Daten nicht zur Annahme reiner Nitroformeln stimmen, auf andere Formeln schließen, auf eine Umlagerung der echten Nitrokörper nach einem bestimmten allgemeinen Schema, d. h. entweder zu Nitriten oder Nitronen, so ergibt sich aus den Zahlen der Tabelle eine größere Wahrscheinlichkeit für die Nitronformeln. — Ausführlich wird die Frage der *Konst. des Tetranitromethans* behandelt; auch vom spektrochem. Standpunkt erscheint die Auffassung als echter Nitrokörper gerechtfertigt, wobei aber auch hier die Spektrochemie nicht als Beweis



für die Konst. herangezogen werden kann. — Beim Übergang des *Nitroessigsäureäthylesters* (I) in seinen O-Äther (II) entsteht durch Nebenvalenzen aus der offenen Kette des ersten Mol. ein 5-Ring, dem das

neue Mol. seine Haltbarkeit verdankt; zugunsten dieser Auffassung spricht auch das spektrochem. Verh. des Äthers, aus dem, wenn man die Formel dieses aci-Äthers als richtig annimmt, hervorgeht, daß ein durch Haupt- u. Nebenvalenzen zusammengehaltenes Ringsystem opt. gleichwertig sein kann mit ringförmigen Körpern der gewöhnlichen Art, deren Bindungen nur von Hauptvalenzen geliefert werden.

Versuche. *Tetrachlorkohlenstoff*, D_{20}^{20} 1,5933; n_D^{20} 1,45608; n_{He}^{20} 1,45881; n_B^{20} 1,46549; n_{20}^{20} 1,47116; M_α 26,25; M_D 26,39; M_β — M_α 0,47; M_γ — M_α 0,75. — *Bromform*, $D_{20}^{21.5}$ 2,8833; $n_D^{21.5}$ 1,59120; $n_{He}^{21.5}$ 1,59632; $n_B^{21.5}$ 1,60912; $n_{20}^{21.5}$ 1,62016; M_α 29,63; M_D 29,84; M_β — M_α 0,73; M_γ — M_α 1,17. — *Tetrabromkohlenstoff*, $D_{20}^{99.5}$ 2,9609; $n_D^{99.5}$ 1,59419; $n_{He}^{99.5}$ 1,59998; $n_B^{99.5}$ 1,61442; $n_{20}^{99.5}$ 1,62711; M_α 38,02; M_D 38,32; M_β — M_α 1,04; M_γ — M_α 1,69. — *Brompikrin*, Kp.₁₄ 76,5—77°; $D_{20}^{16.5}$ 2,7922; $n_D^{16.5}$ 1,57516; $n_{He}^{16.5}$ 1,58009; $n_B^{16.5}$ 1,59223; $n_{20}^{16.5}$ 1,60286; M_α 35,25; M_D 35,49; M_β — M_α 0,85; M_γ — M_α 1,37. — *Bromnitromalonsäurediäthylester* (O. JORDAN); Kp.₁₅ 143—144°; $D_{20}^{17.4}$ 1,4835; $n_D^{17.4}$ 1,45227; $n_{He}^{17.4}$ 1,45500; $n_B^{17.4}$ 1,46171; M_α 51,67; M_D 51,94; M_β — M_α 0,93. — *Dichlordinitromethan*, Kp.₁₇ 28—29°; $D_{20}^{20.4}$ 1,6606; $n_D^{20.4}$ 1,45578; $n_{He}^{20.4}$ 1,45871; $n_B^{20.4}$ 1,46609; $n_{20}^{20.4}$ 1,47234; M_α 28,62; M_D 28,78; M_β — M_α 0,56; M_γ — M_α 0,90. — *Nitroform*, farblose Krystalle, F. 22—23°; während der refraktometr. Best. zog die anfangs völlig farblose, klare Fl. W. an u. färbte sich stark gelb, daß H₂, nicht mehr zu erkennen war; $D_{20}^{24.3}$ 1,5967; $n_D^{24.3}$ 1,44174; $n_{He}^{24.3}$ 1,44511; $n_B^{24.3}$ 1,45357; M_α 25,01; M_D 25,18; M_β — M_α 0,58. — *Trinitroäthan*, F. 57°; Kp.₁₇ 68°; $D_{20}^{77.7}$ 1,4223; $n_D^{77.7}$ 1,41707; $n_{He}^{77.7}$ 1,42005; $n_B^{77.7}$ 1,42736; M_α 29,19; M_D 29,37; M_β — M_α 0,63. — *Chlortrinitromethan* (H. MAUSS); $D_{20}^{14.9}$ 1,6810; $n_D^{14.9}$ 1,44727; $n_{He}^{14.9}$ 1,45050; $n_B^{14.9}$ 1,45861; M_α 29,50; M_D 26,68; M_β — M_α 0,64. — *Bromtrinitromethan* (H. MAUSS); $D_{20}^{15.0}$ 2,0443; $n_D^{15.0}$ 1,47807; $n_{He}^{15.0}$ 1,48175; $n_B^{15.0}$ 1,49080; M_α 31,85; M_D 32,05; M_β — M_α 0,72. — *Tetranitromethan*, $D_{20}^{21.2}$ 1,6377; $n_D^{21.2}$ 1,43416; $n_{He}^{21.2}$ 1,43766; $n_B^{21.2}$ 1,44619; $n_{20}^{21.2}$ 1,45388; M_α 31,18; M_D 31,40; M_β — M_α 0,75; M_γ — M_α 1,23. — Die angegebenen spektrochem. Daten sind nur die Beobachtungsdaten u. die aus ihnen berechneten molekularen Refraktionen u. Dispersionen. — *Nitroessigsäureäthylester* (O. JORDAN); Kp.₁₁ 94°; $D_{20}^{13.1}$ 1,2115; D_{20}^{20} 1,204; n_D^{20} 1,42436; n_{He}^{20} 1,42692; n_B^{20} 1,43302; n_{20}^{20} 1,43817 bei 13,1°; n_{He}^{20} 1,4238; M_α 28,05; M_D 28,20; M_β — M_α 0,50; M_γ — M_α 0,79. — *Äthyläther des aci-Nitroessigsäureäthylesters* (O. JORDAN); Kp._{3.5} 88°; $D_{20}^{16.1}$ 1,1680; D_{20}^{20} 1,164; n_D^{20} 1,45457; n_{He}^{20} 1,45799; n_B^{20} 1,46636; n_{20}^{20} 1,47380 bei 16,1°; n_{He}^{20} 1,4562; M_α 38,00; M_D 38,22; M_β — M_α 0,71; M_γ — M_α 1,09. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2287—97. 18)9. Marburg, Chem. Inst.)

BUSCH.

V. Posejpal, *Fluorescenz und infrarote Absorption*. Vf. verallgemeinert seine bisherige Theorie (vgl. C. 1929. I. 1538). Es zeigt sich, daß in der Fluorescenz von *Bzl.* sich fast alle infrarote Absorptionslinien wiederfinden. Die vom Vf. aufgestellte Theorie, auf die Resonanzspektren von J u. Na angewandt, führt auf infrarote Absorptionsbanden, die durchaus den Absorptionsbanden dieser Dämpfe im Sichtbaren analog sind. Die Formeln von HABER u. LINDEMANN für die infrarote Absorption von Na werden experimentell bestätigt. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 159—61. 22/7.) K. WOLF.

S. Wawilow, *Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluorescenz von Flüssigkeiten*. Durch die vom Vf. (C. 1929. I. 2772) vorgeschlagene Hypothese über die Bedeutung des elementaren Lichtdruckes für die unvollständige Polarisation der Fluorescenz in Fl. wurden neue Experimente angeregt, über die hier berichtet wird: 1. Die Polarisation bei longitudinaler u. transversaler Beobachtung wurde früher als gleich angegeben. Nach der Theorie des Vfs. muß mit abnehmender Wellenlänge des erregenden Lichtes eine merkliche Differenz der Polarisationsgrade auftreten. Dieses wird am Rhodamin B, Magdalarot, Fluorescein u. Äsculin (in Glycerin gel.) bei Erregung mit den Hg-Linien 540, 433 u. 360 μ bestätigt gefunden. 2. Die Theorie des Lichtdruckes als depolarisierenden Faktors läßt eine period. Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Frequenz erwarten: Der Lichtdruck teilt dem Chromophor einen Impuls mit, der eine Drehung der chromophoren Gruppe im Molekül bewirkt; die Verdrehung (bis zum Augenblick der Ausstrahlung) ist um so größer, je größer

der Impuls der Strahlung, also die Frequenz ist. Wenn die mittlere Verdrehung bis zur Ausstrahlung 2π erreicht, wird die Polarisation wieder stärker. Tatsächlich wird beim Rhodamin B, Magdalarot, Äsculin u. Fluorescein ein Wiederranwachsen der Polarisation bei monochromat. Belichtung mit Wellenlängen $< 3000 \text{ \AA}$ (Rhodamin, Fluorescein u. Magdalarot) bzw. $< 2300 \text{ \AA}$ (Äsculin) beobachtet. 3. Eine Überschlagsrechnung am Beispiel des Rhodamins B führt für die Chromophorgruppe zu einem plausiblen Trägheitsmoment von ca. 10^{-38} absol. Einh. Vf. diskutiert die Frage, ob man in Fl. mit rotierenden Molekülen rechnen darf, u. meint, daß eine solche Vorstellung für gewisse innere Teile des Moleküls, die durch eine „Hülle“ von der Außenwelt abgeschirmt sind, nicht unzulässig ist. (Ztschr. Physik 55. 690—700. 27/6. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik.) E. RABINOWITSCH.

Yasumitsu Uzumasa, *Kathodische Lumineszenzspektren seltener Erden aus Samarskit, Ishikawait und Monazit von Ishikawa, Provinz Iwaki*. Gereinigtes CaCl_2 wurde zusammen mit den Chloriden der seltenen Erden in H_2O gelöst; der mit überschüssiger H_2SO_4 gefällte Nd. wurde filtriert, gewaschen u. erhitzt, die so erhaltene calcinierte M. wurde in eine CROOKESche Röhre von besonderer Form gebracht u. dem Bombardement von Kathodenstrahlen ausgesetzt. Das durch die Kathodenstrahlen erregte Lumineszenzlicht war am hellsten, wenn der Geh. an seltenen Erden ca. 2% der bestrahlten M. betrug. Das Lumineszenzspektrum wurde photographiert, die Wellenlängen wurden durch Vergleich mit dem Fe-Bogenspektrum ausgewertet. (Japan Journ. Chem. 4. 7—9.) WRESCHNER.

Emile Rousseau, *Über die oxydierende Wirkung von Sonnenlicht auf eine ölige Lösung von Zymosterin*. (Vgl. C. 1929. I. 849 u. FABRE u. SIMONNET, C. 1928. II. 1119). Die Verss. zeigen, daß die Oxydation von Zymosterin langsam fortschreitend ist u. dieses Verh. dem von Ergosterin u. Cholesterin erheblich nachsteht. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 173—74. 22/7.) K. WOLF.

R. T. Dufford, *Bequereffekt in Zellen, die Grignardsche Verbindungen enthalten*. (Vgl. C. 1929. I. 2144.) Es wurden ca. 100 Zellen untersucht, die äth. Lsgg. GRIGNARDscher Verb. enthielten, verschiedene Metalle wurden als Elektroden verwendet. Derartige Zellen polarisieren leicht u. zeigen Spannungsabnahme, -umkehrung u. -oscillationen. Die Spannung solcher Zellen ist ausgesprochen lichtempfindlich, besonders in bezug auf größere Wellenlängen des sichtbaren Spektrums. Bei der Belichtung zeigen manche Zellen eine Zunahme, manche eine Abnahme der Spannung. Durch Temp.-Wrkgg. lassen sich diese Veränderungen nicht erklären. Bei jeder Lsg. gibt es eine optimale Konz. für die Photosensibilität, diese Konz. ist für aromat. Verb. größer als für aliph. Die Ergebnisse mit 11 typ. Lsgg. zeigen, daß die Photosensibilität bei den Verb. am größten ist, die bei der Oxydation die hellste Lumineszenz geben. (Physical Rev. [2] 33. 119. Jan. Missouri, Univ.) WRESCHNER.

[russ.] **A. Dobiasch**, Strahlung des Nickeloxys im ultraroten Gebiet bei einer Temperatur um 1100°C . Leningrad: Staatliches optisches Institut 1929. (28 S.) Rbl. 0.75.

[russ.] **S. Frisch**, Das Spektrum des ionisierten Natriums. Leningrad: Staatliches optisches Institut 1929. (17 S.) Rbl. 0.50.

[russ.] **S. Konobjewski**, Atome und Elektronen. Moskau-Leningrad: [Staatlicher Verlag 1929. (163 S.) Rbl. 1.40

[russ.] **P. Tartakowski**, Die neuesten Strömungen auf dem Gebiet der Lehre über das Atom und das Elektron. Leningrad: Verlag „Krasnaja Gaseta“. 1929. (47 S.) Rbl. 0.40.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

F. M. Clark, *Die Eigenschaften der Dielektrika*. II. *Die Dielektrizitätskonstante*. (I. vgl. SMYTH, C. 1929. II. 1897.) Zusammenfassender Bericht über das empir. Material, betreffend die DE., ihre Abhängigkeit vom Aggregatzustand, Druck, Temp. usw., die DE. von Gemischen u. die Beziehungen zwischen DE. u. Leitfähigkeit. (Journ. Franklin Inst. 208. 17—44. Juli. Pittsfield, Mass., Gen. Electr. Comp.) EITZ.

Hikoo Saegusa und Kuniharu Saeki, *Einleitende Mitteilung über den wahren und scheinbaren Widerstand der Dielektrika*. Vff. leiten eine theoret. Beziehung für die scheinbare Leitfähigkeit eines Dielektrikums ab, indem sie das durch „Polarisation“ entstehende Gegenpotential in die RICHARDSONsche Formel einsetzen. Unter Verwendung früherer Messungen (vgl. C. 1922. I. 168) wird die Zeitabhängigkeit der scheinbaren Leitfähigkeit von Quarz parallel u. senkrecht der Hauptachse berechnet. Die experimentelle Unters. ergibt in Übereinstimmung mit der Rechnung, daß der scheinbare Widerstand mit der Zeit anwächst u. nach etwa 10 Min. einen Sättigungswert

annimmt, der bei höherer Spannung immer tiefer liegt. Der wahre Widerstand ist nahezu unabhängig von der Spannung. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. [I] 13. 231—44. Juni.)

Albert W. Hull, *Der Widerstand von Quecksilberbögen*. Die Volt-Amp.-Charakteristik eines Hg-Bogens bei konstantem Druck ist negativ bei schwachen Strömen, fast 0 bei mittleren Strömen u. verläuft steil positiv bei starken Strömen. Vf. beschäftigt sich mit dem positiven Teil, der bisher wenig beachtet worden ist. (Physical Rev. [2] 33. 119. Jan. General Electric Co.)

EISENSCHITZ.
WRESCHNER.

C. Boeckner und F. L. Mohler, *Die Dauer der Ionenwirkung auf eine negative Raumladung*. Eine mit Cs-Dampf gefüllte Röhre mit 2 Elektroden nach FOOTE u. MOHLER (C. 1925. II. 1925) wurde zur Unters. der Photoionisation verwendet. Mit Hilfe eines Saitongalvanometers wurden Photogramme aufgenommen, die Anstieg u. Abfall des Stromes bei Belichtung u. Verdunkelung zeigen. Der Effekt braucht zum Abklingen 1—2 Sek. Die Zeit-Stromkurven entsprechen den Gleichungen: $d\Delta/dt = -\alpha J\Delta$ (Abfall) u. $d\Delta/dt = \alpha(J_f\Delta_f - J\Delta)$ (Anstieg). Dabei ist J der Strom zur Zeit t , J_f der endgültige Strom nach Belichtung, Δ u. Δ_f sind die Differenzen zwischen diesen Strömen u. dem Strom in der Dunkelheit, α ist eine Konstante. Ein elektr. Stromstoß in einem benachbarten Stromkreis erzeugt einen Strom, der genau so abfällt wie der photoelektr. Effekt. Nimmt man an, daß Δ ein Maß ist für die Anzahl der Ionen u. demnach $\alpha J\Delta$ die Geschwindigkeit ihres Verschwindens, dann muß im Gleichgewicht die Lichtintensität proportional $J\Delta$ sein. WEITMAN (unveröffentlichte Arbeit) fand, daß diese Beziehung besteht. (Physical Rev. [2] 33. 119. Jan. Bureau of Standards.)

WRESCHNER.

Wilhelm Moldenhauer, *Über die Vereinigung von Alkalimetallen und Stickstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen*. In Gemeinschaft mit **H. Möttig**. Vf. untersuchen die Verbb., die bei der Einw. von N , der durch dunkle elektr. Entladungen aktiviert oder angeregt ist, auf Cs , Rb , K , Na u. Li entstehen. Wenn der N -Druck im Entladungsröhr bis auf wenige Millimeter abgenommen hatte, wurde erneut bis zu Drucken von ca. 25 mm aufgefüllt u. das Auffüllen so oft wiederholt, bis keine nennenswerte Druckabnahme mehr eintrat u. unter Umständen das Rk.-Prod. sogar dazu neigte, beim Erhitzen N abzuspalten. — Bei Cs überzieht sich die gesamte Wand des Entladungsgefäßes mit einer Substanz von teils braunschwarzer, teils dunkelblauer Farbe, die im Vakuum destillierbar ist, beim Erhitzen schm. u. beim Erkalten dann als gelbliche, mitunter auch als vollkommen weiße, durchsichtige Krystallmasse erstarrt. Die Substanz besteht hauptsächlich (ca. 95% des N) aus CsN_3 neben etwas Cs_3N . — Ähnliche Ergebnisse bei Rb ; es entsteht krystallines RbN_3 u. daneben etwas Rb_3N . — N -Aufnahme bei K rascher als bei Cs u. Rb ; ca. 96% des aufgenommenen N liegen als KN_3 vor. — Na nimmt weniger N auf als die anderen Alkalien; es bildet sich nur NaN_3 , kein Na_3N . — Bei Li unter den gleichen Bedingungen keine Acidbildg. u. nur geringfügige Bldg. von Li_3N . — Die bei Cs , Rb u. K beobachteten geringen Nitridmengen sind offenbar sekundär aus primär gebildetem Azid entstanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1954—59. 18/9. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

KRÜGER.

Wilhelm Moldenhauer, *Über die Vereinigung von Stickstoff und Schwefel unter dem Einfluß elektrischer Entladungen*. In Gemeinschaft mit **A. Zimmermann**. (Vgl. vorst. Ref.) Unters. der Vereinigung von N_2 u. S unter dem Einfluß dunkler elektr. Entladungen in der von MOLDENHAUER u. DÖRSAM (C. 1926. I. 3523) beschriebenen Apparatur. Rk. erst, wenn das Entladungsgefäß von außen so hoch erhitzt wurde, daß der eingefüllte S schmolz. Die Geschwindigkeit der Rk. u. die Menge des aufnehmbaren N hängen stark von der Reinheit des angewandten N_2 ab; Feuchtigkeit u. O_2 müssen vollkommen ferngehalten werden. Während der Rk. verfärbt sich der Rohrinhalt unter Bldg. eines schwarzen, in sehr dünner Schicht manchmal auch blauschwarzen Körpers mit starkem jodähnlichen Geruch, der zunächst etwas klebrig ist, bei längerem Stehen aber hart wird. Unter den Rk.-Prod. wurden nachgewiesen N_2S_5 , N_4S_4 u. das bisher unbekannte *Stickstoffdisulfid* NS_2 bzw. $[NS_2]_x$. Zur Gewinnung des NS_2 wurde das Rohprod. erst mit \ddot{A} ., dann mit CS_2 extrahiert, wobei eine schwarze, amorphe, z. T. großflockige Substanz zurückbleibt, die hartnäckig S , N_4S_4 u. N_2S_5 festhielt; beim Erhitzen sublimiert jedoch einerseits ein Teil der Verunreinigungen fort, andererseits verschwindet die Okklusionsfähigkeit. Aus einem mit \ddot{A} u. CS_2 vorbehandeltem Prod., das zunächst ca. 10,6% N enthielt, wurden durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf 80°, anschließende Extraktion, nochmaliges $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen auf 90—93° u. nochmalige Extraktion NS_2 als tiefschwarzes, amorphes, in sehr feiner Verteilung

blauschwarzes Pulver mit 17,25—18,12% N erhalten. Bei Erhitzen zers. sich NS_2 in N_2S_5 u. N_4S_4 , etwa nach der Gleichung $[\text{NS}_2]_{12} = 4\text{N}_2\text{S}_5 + \text{N}_4\text{S}_4$. In keinem Lösungsm. unzers. l. Beim Erwärmen mit starker Alkalilauge Zers. unter NH_3 -Entw., beim Kochen mit konz. HCl Bldg. von NH_4Cl unter S-Abscheidung. — Die drei N-Verbb. entstehen bei der Einw. der elektr. Entladungen etwa in dem Verhältnis 75% N_4S_4 , 15% NS_2 u. 10% N_2S_5 . Wahrscheinlich ist N_4S_4 primäres Rk.-Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2390—92. 18/9. Darmstadt, Techn. Hochsch.) KRÜGER.

S. C. Lind und **George Glocker**, *Die chemischen Wirkungen von Semicoronaentladungen in gasförmigen Kohlenwasserstoffen.* (Vgl. C. 1928. II. 519.) Die Unters. der Vff. führten zu folgenden Ergebnissen. Wie Äthan kondensieren sich andere niedere KW-stoffe, *Methan, Propan, Butan u. Äthylen*, unter der Wrkg. von Semicoronaentladungen zu fl. u. festen KW-stoffen. Diese Kondensation der gesätt. Verb. erfolgt unter Abspaltung von *Wasserstoff* u. etwa *Methan*, wie unter dem Einfluß der α -Strahlung. Fließt das Gas durch eine Reihe von Entladungsröhren, so wächst die Menge an fl. Kondensat in aufeinanderfolgenden Röhren an. Die fl. Prodd., die von verschiedenen KW-stoffen oder in verschiedenen Röhren aus demselben KW-stoff erhalten werden, sind in den physikal. Eigg. ähnlich, wenn sie bei derselben Temp. erhalten wurden. Die fl. Prodd. sind sehr komplex u. wurden nicht fraktioniert. Feste KW-stoffe wurden in der Siemensröhre in geringen Mengen erhalten, in größerer Menge, entsprechend derjenigen der Fl., in Coronaröhren. Sie sind gummi- oder harzartig, inert gegen Lösungsmm. u. chem. Reagenzien mit Ausnahme stark oxydierend wirkender. Bei Coronaentladungen setzt sich eine kleine Menge freier C an der Metallelektrode in baumartigen Gebilden ab. Eine enge Beziehung des Refraktionsindex, Mol.-Gew., der D. u. Viscosität charakterisiert diese fl. Prodd. Ein Anwachsen aller dieser Eigg. ist umgekehrt proportional dem Geh. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2811 bis 2822. Sept. Minneapolis [Minnesota], Univ.) KINDSCHER.

Hans Hellmann, *Über das Auftreten von Ionen beim Zerfall von Ozon und die Ionisation der Stratosphäre.* Im Anschluß an geophysikal. Fragen, insbesondere an die Aufgabe der Erklärung der nächtlichen Ionisation der oberen Atmosphäre wurde die Frage nach dem Auftreten von Ionen beim Zerfall von O_3 experimentell untersucht. Im Gegensatz zu Unters. früherer Autoren wurde keine Ionisierung beobachtet. Die Meßgenauigkeit konnte soweit gesteigert werden, daß ein Auftreten von Ionen beim Zerfall jedes $5 \cdot 10^{-15}$ Mol. noch hätte beobachtet werden können. Es ist also nicht anzunehmen, daß die elektr. Leitfähigkeit hoher Atmosphäreschichten mit dem vorhandenen O_3 zusammenhängt. (Ann. Physik [5] 2. 707—31. 26/8. Stuttgart, Techn. Hochschule.) WRESCHNER.

N. H. Williams und **W. S. Huxford**, *Schrotoeffekt bei der Aussendung von Thermionen aus oxydumkleideten Elektroden.* Frühere Unters. der Vff. (C. 1929. II. 392) werden fortgesetzt. (Physical Rev. [2] 33. 118. Jan. Michigan, Univ.) WRESCHNER.

S. Matthes, *Die Abhängigkeit der δ -Strahlung vom Entgasungszustande einer Platinfolie.* Es wurde die Abhängigkeit der δ -Strahlen vom Entgasungszustande einer Pt-Folie gemessen. Als α -Strahler diente Po. Der Anfangswert der δ -Emission ist von der Reinheit der Oberfläche abhängig. Nach mehrmaligem Erhitzen auf Rotgut tritt eine Zunahme der Emission ein. Nach weiterem Erhitzen bei höheren Temp. nimmt die Emission bis unter den Anfangswert ab. Nach einer erneuten Beladung mit Gas steigt die Emission an u. sinkt nach neuem Ausglühen wieder ab. Bei der Neubeladung wirkt H_2 im gleichen Sinne wie Luft. Die Geschwindigkeitsverteilung zeigt nach dem ersten Glühen für die von Null nach den positiven Grenzspannungen hin austretenden Elektronen eine Zunahme ihrer relativen Anzahl. (Ann. Physik [5] 2. 631—45. 26/8. Dresden, Techn. Hochschule.) WRESCHNER.

Ferdinand Lebermann, *Über Phasenspufferung.* Zur Feststellung der Pufferung eines heterogenen Systems muß vor allem der Einfluß der Phasenverschiebung auf die moderierende Wrkg. des ganzen Komplexes bekannt sein. Modellvers. über die pH -Änderungen in Lsgg. von *saurem K-Tartrat* bzw. *Weinsäure* bei Zusatz wechselnder Mengen KCl (Alkalisierung bzw. Säuerung) u. beim Ausschütteln von *Acetatgemischen* verschiedener Zus. mit Ä . (Alkalisierung). (Schweiz. medicin. Wehschr. 58. 769—73. 1928. Basel, Univ. Sep.) KRÜGER.

C. Marie und **C. Haenny**, *Studie über die Gaskette Ammoniak-Sauerstoff.* Es wurde die EK. der Kette Luft—Pt—Pyrexglas—Pt— NH_3 gemessen. Es zeigt sich, daß 1. das System erst von ca. 480° ab leitend wird, 2. die EK. prakt. Null ist, wenn die beiden Elektroden mit demselben Gas in Berührung sind, 3. die EK. sich mit der

Temp. ändert. Die Verbrennung des NH_3 in der Kette ergibt N_2 . Die EK. ist in Übereinstimmung mit dem theoret. berechneten Werten. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 149—50. 22/7.) K. WOLF.

M. Straumanis, *Das elektrochemische Verhalten von Zinkeinkristallen*. Das elektrochem. Potential einzelner, verschieden dicht mit Atomen besetzter Ebenen von Zinkeinkristallen gegen neutrale ZnSO_4 -Lsg. soll untersucht werden. Das Potential ändert sich mit der Zus. des Elektrolyten u. mit der Vorbehandlung der Kristallflächen (mechan., ätzen usw.). Im Gegensatz zu den (u. a. an Pyramidenflächen erhaltenen) Ergebnissen ANDERSONS (C. 1929. I. 1303) kann Vf. jedoch keinen Unterschied zwischen den Potentialen der einzelnen in gleicher Weise vorbehandelten Flächen (0001, 1010, 1120 u. polykristall.) feststellen. (Nature 124. 56. 13/7. Riga, Lettland. Univ., Physik.-Chem. Labor.) G. HOFFMANN.

Wolf J. Müller und Kamillo Konopicky, *Zur Theorie der Passivitätserscheinungen*. VI. *Über die Passivierung des Chroms bei niedrigen Stromdichten*. (V. vgl. C. 1929. II. 702.) Vf. prüfen die von MÜLLER u. NOACK (C. 1927. II. 1933) aufgestellten Stromdichte-Zeitkurven über die Passivität des Cr auf die Gültigkeit des von MÜLLER u. KONOPICKY (C. 1928. I. 1506) formulierten Tiefenbedeckungsgesetzes. Hierbei ergab sich, daß diese Beziehung bis zur Spannung von 1 V gültig ist u. die Kurvenkonst. B, die wirksame Spannung für $B = 0$, Konvergenz gegen das akt. Cr-Potential $-0,3$ zeigt. Es handelt sich also hier entgegen früheren Annahmen (vgl. C. 1929. I. 1790) nicht um eine Änderung des Metalls (chem. Passivität), sondern um eine Bedeckungspassivität. Als solche kann auch die bleibende Passivität des Cr aufgefaßt werden, welche durch einen Lokalstrom in den Poren der Bedeckung zu erklären ist. (Monatsh. Chem. 52. 289—96. Sept. Wien, Techn. Hochsch.) HERZOG.

Louis Rapkine, *Das Potential einer ruhenden Elektrode in Acetaldehyd*. Ist eine Pt-Elektrode mit einer Lsg. einer Verb. in Berührung, die sich irreversibel oxydiert, so stellt sich zwischen Metall u. Lsg. ein bestimmtes Potential ein. Nach DIXON wird das Potential durch eine kinet. Beziehung zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der akt. Verb. auf der Elektrode u. ihrer Zers.-Geschwindigkeit bedingt. Das gilt auch für das für *Acetaldehyd* festgestellte Potential. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit, womit sich dieses Potential einstellt, um so größer u. der Potentialwert um so negativer ist, je alkal. das Milieu ist. Es werden die Tatsachen aufgeführt, aus denen die irreversible Natur dieses Potentials hervorgeht. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 171—73. 22/7.) K. WOLF.

Hakar Masumoto, *Über die Magnetisierbarkeit von Eisen-Nickel-Kobalt-Legierungen*. Vf. führt Messungen der Permeabilität binärer u. ternärer Legierungen von Fe, Ni, Co mittels einer ballist. Methode aus, u. vergleicht sie mit den Gleichgewichtsdiagrammen dieser Legierungen. Im System Fe-Ni verläuft die Magnetisierungskurve reversibler Legierungen ähnlich wie bei den reinen Komponenten. Die irreversiblen sind weniger magnetisierbar. Bei 5, 30 u. 45% Ni liegen Maxima der Magnetisierbarkeit. Im System Fe-Co (vgl. C. 1927. II. 1200) sind die festen Lsgg. α u. γ stark magnetisierbar, die feste Lsg. mit hexagonalem Gitter der dichtesten Kugelpackung viel weniger. Bei 35% Co liegt ein Maximum der Magnetisierbarkeit. Im System Ni-Co ist das Gebiet der festen Lsg. γ stark, die Legierung mit hexagonalem Gitter dichtester Kugelpackung schwach magnetisierbar. Im ternären System Fe-Ni-Co ist die Magnetisierbarkeit der irreversiblen Legierungen u. der festen Lsg. H gering, die der reversiblen Legierungen stark. Die geringe Magnetisierbarkeit einer Legierung von 30% Ni, 70% Fe wächst mit steigendem Co-Geh. u. erreicht bei 79% Co, 21% Fe einen n. Wert. (Science Reports Tōhoku Imp. Univ. [I] 18. 195—229. Juni.) EITZ.

R. de Malleman und P. Gabiano, *Messung des magnetischen Rotationsvermögens von Gasen und Dämpfen*. Vf. untersuchten CO_2 , SO_2 , CS_2 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 281—82. 5/8.) K. WOLF.

W. S. Kimball, *Entropie und Wahrscheinlichkeit*. Vf. wendet eine neue Methode an, die sich von der kinet. Methode u. von der statist. Methode unterscheidet. Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes wird für jedes Mol. einzeln berechnet, das Prod. für alle Moll. gibt die Wahrscheinlichkeit des Gaszustandes. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Partikel eine bestimmte Lage im Raum einnimmt, ist ebensogroß wie die Wahrscheinlichkeit für jede andere Lage. Das gleiche gilt im Wirkungsraum für Geschwindigkeit, Moment, Orientierung u. Winkelmoment. Diese Axiome stehen im

Einklang mit der Relativitätstheorie u. mit dem LIOUVILLESchen Theorem. Sie können auch in Einklang mit der Quantentheorie gebracht werden, wenn man die Lage eines Teilchens im Wirkungsraum auf ganzzahlige Vielfache von h beschränkt. Für das „Gewicht“ ergibt die neue Theorie einen Ausdruck, der in der Form von dem üblichen abweicht, aber physikal. mit dem aus der statist. Mechanik abgeleiteten ident. ist. Das MAXWELLSche Verteilungsgesetz u. die üblichen Ausdrücke für Entropie u. die chem. Konstanten für verschiedene Gastypen lassen sich aus der Theorie ableiten. (Physical Rev. [2] 33. 113. Jan. Michigan, Staats College.) WRESCHNER.

Ralph W. Dornte, *Partialdrucke binärer Lösungen*. Die Gültigkeit der von BANCROFT (C. 1929. I. 2392) stammenden Gleichung für die Partialdrucke der Komponenten von binären Lsgg. von Fl.: $a \log G_1/G_2 - \log (P_2 - P_2')/P_2 = \log K$, worin G_1 u. G_2 die Gewichtsmengen der Komponenten der fl. Phase, P_2 der Dampfdruck des reinen Lösungsm., P_2' der Partialdruck des Lösungsm. der Lsg. u. a u. K empir. Konstanten sind, wird teils an vom Vf. selbst bestimmten Daten, teils an Daten anderer Autoren geprüft. Betrachtet werden die Systeme A.-W., Bzl.-CS₂, Ä.-Ölsäure, CS₂-Ölsäure, Aceton-Ölsäure, Ä.-H₂SO₄, Methylalkohol-Glycerin, W.-Glycerin, Phthalsäurediäthylester-A. u. Phthalsäurediäthylester-Methylalkohol. Nur für das System Ä.-H₂SO₄ versagt die oben angegebene Gleichung infolge Rk. der Komponenten miteinander. Weiter untersucht Vf. die Anwendungsmöglichkeit der Interferometermethode für die Dampfdruckbest. binärer Lsgg. Ein Vergleich der Daten zweier dynam. Methoden (Dest. bei konstanter Temp., Sättigen eines bekannten Luftvol. mit dem Dampf) mit den Daten der stat. Methode (Interferometermethode) an dem System A.-W. bei 25° zeigt, daß die Interferometermethode nur dann mit Erfolg angewandt werden kann, wenn eine empir. Eichung des Instruments benutzt wird. (Journ. physical Chem. 33. 1309—31. Sept. Cornell Univ.) DÜSING.

Klaus Clusius, *Die Dampfdruckkonstante des Neons*. Die Dampfdruckformel für einatomige Gase ist bisher nur für Hg u. Ar verifiziert. Da genaue Daten für die Dampfdrucke von Neon existieren, werden die *spezif.* Wärmen zwischen 11 u. 53° absol. bestimmt (zur Methodik vgl. C. 1929. I. 2733). Das Ne enthielt ein wenig He. C_p fest bei 11,24° absol. 1,80₆, bei 21,15° absol. 4,26, fl. bei 30,1° absol. 5,46, bei 43,8° absol. 4,18, hyperkrit. etwas kleiner. Für Θ nach DEBYE ergibt sich 63, so daß sich die Atomwärme bis zum absol. Nullpunkt extrapolieren läßt. Die Abnahme von C_p für die Fl. entspricht dem Befund von EUCKEN u. HAUCK (C. 1928. II. 224). F . 24,57° absol. Dampfdruck des festen Ne $p_f = 7,41 \cdot 10^{-11} \cdot T^{12,81}$. Sublimationswärme bei ca. 20° absol. = 500 cal. (nach CLAFFYRON-CLAUSIUS). Für die Dampfdruckformel ergibt sich die Verdampfungswärme beim absol. Nullpunkt zu 447,5 cal., u. die individuelle Integrationskonstante j_p zu 3,277, wenn man nach mm Hg, zu 0,396, wenn man nach Atmosphären rechnet. Die daraus berechneten Dampfdrucke stimmen mit den Werten von CROMMELIN u. GIBSON befriedigend überein. j_p ist mit Berücksichtigung der Fehlergrenzen = +0,39₆ ± 0,04₀, während sich nach SACKUR-TETRODE +0,370 berechnet. Die Annahme von verschiedenen Quantengewichten ist also bei Ne ebenso unnötig, wie bei Ar u. H₂. Auch für die reinen Isotopen (Ne₂₀ u. Ne₂₂) scheint keine Abweichung vom theoret. Wert zu bestehen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 4. 1—13. Juni. Breslau, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

W. A. Roth und **C. Eymann**, *Beiträge zur calorimetrischen Methodik und der Frage der Allotropie an der Hand von Lösungswärmen des Kaliumnitrats und -chlorids*. W. A. ROTH hatte (C. 1927. II. 2382) eine zu wenig negative Lösungswärme von KNO₃ durch Allotropie erklärt. COHEN u. BREDÉE wiesen (C. 1929. I. 2021) nach, daß keine reine allotrope Modifikation vorgelegen hatte. Neue Unterss. ergaben, daß bei ROTH wahrscheinlich systemat. Fehler in der W.-Wertsbest. unterlaufen waren, so daß eine systemat. Unters. der calorimetr. Methoden u. Neubestst. der Lösungswärmen von KNO₃ (u. KCl) angestellt wurden.

Als Lösungswärme von KNO₃ in 350 Molen W. bei 21,0° Ausgangstemp. wurde nach der gewöhnlichen „isothermen“ Methode —8,470 ± 0,002 kcal gefunden. Der Temp.-Koeffizient wurde zu 34 cal/Grad bestimmt. Abschrecken des Salzes von Temp. über dem Umwandlungspunkt ließ deutlich kleinere Werte finden (Minimum —8,391 kcal), die aber zeitlich schnell auf —8,470 kcal stiegen. Die Literaturwerte für die Lösungswärmen von KNO₃ werden auf obige Temp.- u. Konz.-Verhältnisse umgerechnet u. ergeben starke Streuungen, die meist auf mangelhafter Methodik beruhen. Darum wurde die Methodik der Best. von Lösungswärmen systemat. durchgeprüft, mit genauer elektr. Eichung der Calorimeter. Bei der gewöhnlichen „iso-

thermen“ Calorimetrie wird der Einfluß von Schutzhüllen studiert. Bei einer Mikrobombe gab die Eichung mit Salicyl- u. Benzoesäure nur eine Differenz von ca. $0,5\frac{0}{100}$, mit der elektr. WEINHOLD-Becher geben bei Eichungen ganz unregelmäßige Nachperioden u. um $1\frac{0}{10}$ verschiedene W.-Werte, je nachdem, wo man die Hauptperiode als beendet ansieht; dasselbe wurde gelegentlich bei einem großen, gut geschützten Metallcalorimeter gefunden (weil die Temp. im Luftmantel langsam, aber deutlich mitsteigt). Nur wenn die zeitliche Temp.-Änderung bei Eichung u. Messung gleich ist, kann man bei der isothermen Calorimetrie richtige Werte erhalten. Bei einem „Unterwasser-calorimeter“ fallen obige Störungen fort. Lösungswärme von KCl bei $21,0^\circ$ Ausgangstemp. zu $\text{KCl} \cdot 150 \text{H}_2\text{O} = -4,339 \pm 0,002$ kcal. Adiab. erhält man die gleichen Werte wie mit dem isothermen Unterwasser-calorimeter, auch wenn man einen WEINHOLD-Becher als Calorimeter benutzt. Lösungswärme von KNO_3 (21° , $\text{KNO}_3 \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$) $-8,416 \pm 0,005$ kcal. Bei positiven Wärmetönungen (Temp.-Gang wie bei der Eichung!) erhält man keine Unterschiede [Neutralisationswärme von fester Oxalsäure (mit $2 \text{H}_2\text{O}$ u. $0,105$ -n. NaOH), bei 20° nach beiden Methoden $+28,11$ kcal]. Mit elektr. Kompensation der Lösungswärme erhält man korrekte Zahlen für KNO_3 u. KCl-Lösungswärmen, ebenso wenn man nach ROTHSCHWARTZ-BÜCHNER (C. 1928. II. 636) um ein kleines Calorimeter einen konstant temperierten Luftstrom spülen läßt. Endwert für KCl $\rightarrow \text{KCl} \cdot 200 \text{H}_2\text{O}$ bei $20,0^\circ -4,371$ kcal, für $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 \cdot 350 \text{H}_2\text{O}$ bei $21,0^\circ -8,418$ kcal (nicht auf vac. reduziert). (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 143. 321—53. Sept. Braunschweig, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

J. L. St. John, Die niedrigsten Temperaturen, bei denen Oxyde durch Wasserstoff reduziert werden. Für die Verbb. CuO , ZnO , PbO , CdO u. As_2O_3 werden die niedrigsten Temp., bei denen eine Red. durch Wasserstoff möglich ist, bestimmt. Das im Schiffchen befindliche Oxyd wird innerhalb eines Glasrohres im elektrolyt. dargestellten, gereinigten Wasserstoffstrom erhitzt. Der Beginn der Red. zeigt sich in einem Gewichtsverlust des Schiffchens u. einer Gewichtszunahme eines P_2O_5 -U-Rohres, das zur W.-Absorption dient. Zur Temp.-Best. wird ein in das Oxyd tauchendes Thermometer benutzt. Im Anschluß an die Messungen stellt Vf. eine Beziehung auf zwischen der Temp. der beginnenden Red. eines Oxyds u. dessen Bildungswärme. Je höher die Bildungswärme ist, desto höher liegt die Red.-Temp.; einer Erhöhung der Bildungswärme von 281 cal entspricht eine Erhöhung der Red.-Temp. von ca. 1° . (Journ. physical Chem. 33. 1438—40. Sept. Pullman, Wash., State Coll. of Washington.) DÜSING.

D. M. Newitt, Gasverbrennung bei hohen Drucken. XIII. Die Molekularwärmen von Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxyd bei hohen Temperaturen. (XII. vgl. C. 1928. II. 2713.) Der Vf. bestimmt die bei der Entzündung der Gasgemische $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\text{Ar}$ u. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\text{N}_2$ bei 2 verschiedenen Anfangsdrucken u. verschiedenen Gehl. an N_2 bzw. Ar erreichten Höchsttemp. Für Ar (einatomiges Gas) ist C_v für alle Temp. dieselbe. Auf Grund dieser Tatsache errechnet der Vf. aus den Beobachtungen dann die mittlere Mol.-Wärme für N_2 nach der Gleichung:

$$C_{v, \text{N}_2} = 2,977 \cdot a(Pc - P'b) / bc(P - P')$$

wobei bedeutet: a = Anteil von Ar am Gasgemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + a \text{Ar}$, b = Anteil von N_2 am Gasgemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + b \text{N}_2$, beide für den Anfangsdruck P' ; c = Anteil von N_2 am Gasgemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + c \text{N}_2$ beim Druck P . Dabei sind a, b u. c so gewählt, daß die bei der Explosion der jeweiligen Gasgemische bei den verschiedenen Anfangsdrucken erreichten Höchsttemp. dieselben sind. Vf. findet:

$T_{(289-)}$	3000	2900	2800	2700	2600
C_{v, N_2}	6,01	5,99	5,96	5,94	5,87

Aus den Daten der Explosionswärme von H_2 , denen des Dissoziationsgrades von W.-Dampf u. der mittleren Mol.-Wärme von N_2 errechnet der Vf. weiter die mittlere Mol.-Wärme für W.-Dampf.

$T_{(289-)}$	3000	2900	2800	2700	2600
$C_{v, \text{H}_2\text{O}}$	10,50	10,44	10,40	10,32	10,25

Diese Werte ergeben sich auch aus früheren Messungen des Vf.s (C. 1928. II. 429) an dem Gasgemisch $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$. Die dort mitgeteilten Werte der erreichten Höchsttemp. sind jedoch nicht richtig, da zu ihrer Berechnung eine falsche Kompressibilitätskonstante benutzt worden war; die richtigen Werte sind nun angegeben. In Teil X (l. c.) hatte der Vf. auch Messungen an dem Gasgemisch $2\text{CO} + \text{O}_2 + 4\text{CO}$ mitgeteilt; nun berechnet er hieraus $C_{v, \text{CO}_2} = 11,42$. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 125. 119 bis 134. 1/8.) FABER.

M. Prettre und P. Laffitte, *Über die Oxydation von Kohlenoxyd*. (Vgl. C. 1929. II. 973.) Führt man das Gemisch von CO mit Luft durch Evakuieren in einen Rezipienten ein, so entzündet es sich mit blauer Flamme, wenn der Druck einen bestimmten Wert erreicht hat. Die Entflammungstemp. ist stets um so niedriger, je tiefer der Druck ist, die Entzündung erfolgt erst 2—3 Sekunden nach Eintritt des Gemisches in den Behälter. — Die Vff. studierten mit Hilfe eines App. mit kontinuierlichem Gasumlauf die Erscheinungen während des Aufleuchtens quantitativ an Gemischen, die entweder O₂ im Überschuß oder im Unterschuß enthielten, u. sie fanden, daß das unterhalb der Entflammungstemp. auftretende bläulich(veilchen)rote Leuchten einer ziemlich langsamen, nichtsdestoweniger sehr bedeutenden Oxydation des CO entspricht. Im Augenblick, wo das Aufleuchten aufhört, ist die Oxydation nicht vollständig, das Gemisch kann nochmals aufflammen, wenn man seinen Druck genügend (auf 8—9 cm Hg) vermindert. Wartet man 5—10 Min., so tritt Entflammung nicht mehr auf Druckred. ein, aber sie erscheint wieder nahe der Entflammungstemp. Bei Verbrennung, also oberhalb der Entflammungstemp., scheint die Oxydation, die der Entflammung vorausgeht, nötig zu sein, damit die lebhaftere Verbrennung erfolgt, die Flamme scheint nur die Verbrennung mit großer Geschwindigkeit zu vollenden. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 177—79. 22/7.) BLOCH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Auguste Lumière, *Die Widersprüche in der physikalischen Chemie der Kolloide*. Vf. hebt die Mängel der bisherigen Definitionen des kolloiden Zustandes hervor u. betont gegenüber KRUYT (C. 1928. II. 225) den Unterschied zwischen den monomolekularen Kolloiden (Proteinen), die sich ganz wie Krystalloide mit hohem Mol.-Gew. verhalten, u. den micellaren Kolloiden. (Chim. et Ind. 21. 223—26. Febr.) KRÜ.

Paul Bary und José V. Rubio, *Pektographie kolloider Lösungen von Metallsulfiden*. (Vgl. C. 1929. II. 974.) Vff. untersuchten die beim Eintrocknen kolloider Lsgg. von As₂S₃, Sb₂S₃, HgS, CdS, ZnS, MoS₃, CuS erhaltenen Formen. Mit Ausnahme von CuS lassen die untersuchten kolloiden Lsgg. auf der Glasplatte eine Gelschicht zurück. Alle Fl., die nur sehr schwachen TYNDALL-Effekt zeigen, können demnach als wss. Lsgg. eines Gels aus kolloider Substanz betrachtet werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 294—96. 5/8.) K. WOLF.

Hans Werner, *Nachtrag zu meiner Abhandlung: Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen*. IV. *Entstehung und Abbau von Flüssigkeitshüllen in Suspensionen von Bolus alba. Ein Beitrag zur Kenntnis der umkehrbaren Sol-Gelumwandlung, der Thixotropie*. (Vgl. C. 1929. II. 1386.) Die Deutung der Thixotropie durch OSTWALD (C. 1929. I. 2149) war Vf. bei Veröffentlichung seiner Arbeit entgangen. Die Verss. des Vfs. stehen mit der Deutung von OSTWALD besser in Einklang als mit derjenigen von FREUNDLICH (C. 1929. I. 2149). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2474. 18/9. Hamburg, Univ.) KRÜGER.

Pierre Thomas und Marie Sibi, *Beitrag zur Gelstruktur. Untersuchung der mit Salzen von Chinin, Optochin und Eucupin erhaltenen Gele*. (Vgl. C. 1927. II. 2160.) Das durch Mischen einer Lsg. von Chininchlorhydrat u. einer gesätt. Lsg. von Na₂SO₄ erhaltene Gel fing nach ca. 15 Min. an zu krystallisieren. Es bilden sich sehr lange, feine Nadeln, öfters gekrümmt u. biegsam erscheinend. Durch einige kräftige Stöße wird das Gel zerstört u. bildet eine Fl., in der Flocken ohne deutliches krystallin. Gepräge schwimmen. Nimmt man an Stelle von obiger Verb. *Optochin*, so erhält man ebenfalls ein Gel, das aber erst nach einigen Stdn. spontan krystallisiert. Die Krystalle bilden lange, bewegliche, feine, biegsame, haarähnliche Fäden. Das *Eucupinchlorhydrat* gibt in Ggw. von Na-Acetat ein Gel, das monatelang ohne zu krystallisieren beständig ist. Wird das Gel mit Aceton oder Bzl. überschichtet, so tritt die Krystallbildg. an der Oberfläche ein, ohne jedoch in der M. selbst fortzuschreiten. Auch hier bilden sich haarähnliche Krystallfäden. — In allen diesen Fällen genügt einfaches Erwärmen nach der Krystallisation, um die Mischung zu homogenisieren. Nach dem Abkühlen entsteht wieder ein transparentes Gel. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 292 bis 294. 5/8.) K. WOLF.

S. G. Cook, *Oberflächenspannung von Quecksilber in Gegenwart von Gasen unter verschiedenen Drucken*. Vf. untersucht mit einem von POINDEXTER (Physical Rev. 27 [1920]. 820) angewandten u. von ihm modifizierten App. die Oberflächenspannung von Hg im Vakuum u. bei Ggw. von Gasen unter verschiedenen Drucken. Die Formel von QUINCKE-WORTHINGTON (Philos. Magazine 24 [1885]. 51) wird den Berechnungen

zugrunde gelegt. Abweichend von den diesbezüglichen Befunden von STOECKLE (Wied. Ann. 66 [1898]. 499) erzielt Vf. folgende Ergebnisse: Im Vakuum erreicht die Oberflächenspannung von Hg ihren maximalen Wert von 515 ± 7 dyn/cm bei 31°. In Berührung mit Gasen (H₂, O₂, CO₂, Luft) von atmosphär. Druck zeigt eine frische Hg-Oberfläche zunächst eine Spannung nahe dem Maximalwert im Vakuum, fällt aber bald zu einem Gleichgewichtswert ab (völlige Erschütterungslosigkeit vorausgesetzt). Gasdruckverminderung bewirkt im Falle O₂ u. Luft ein Ansteigen der Oberflächenspannung; im Falle H₂ u. CO₂ wird bei 10 bzw. 6 mm ein krit. Druck erreicht, von wo an die Oberflächenspannung plötzlich stark steigt. Bei einem zweiten krit. Druck wird das Maximum der Oberflächenspannung für die betreffenden Gase erreicht (s. Tabelle):

Gas	1. krit. Druck	1. krit. Oberflächen- spannung	2. krit. Druck	2. krit. Oberflächen- spannung
	mm	dyn/cm	mm	dyn/cm
H ₂	10	430	2,8	441
CO ₂	6	445	3,5	455
Luft	—	—	1,0	451
O ₂	—	—	1,0	451

Bei umgekehrtem Verf. (zunehmendem Gasdruck von 0—760 mm), gleichgültig ob der Druck von 1 at langsam oder plötzlich hergestellt wird, fällt die Oberflächenspannung von dem Wert der 2. krit. Spannung bis zu einem nach längerer Zeit erreichten Gleichgewichtswert mit der Zeit, der von Druck u. Natur des Gases abhängig ist. Die entgegengesetzten Ergebnisse von STOECKLE erklärt Vf. damit, daß selbst geringste Gasspuren (0,0004 mm) die Oberflächenspannung bis zu 50 dyn/cm gegenüber dem Maximalwert des wirklichen Vakuums herabsetzen. (Physical Rev. [2] 34. 513—20. 1/8. St. Louis, WASHINGTON Univ.) STOCK.

John M. Ort und W. G. France, Membranpotentiale. Vff. veröffentlichen eine Reihe von Messungen von Membranpotentialen, angestellt an Zellen, die nach dem Schema gebaut waren: Hg, Kolloidummembran, Elektrolyt. Sie fanden, daß der Membran eine spezif. Ladung zukommt. Die Folge dieser spezif. Ladung der Zellmembran ist ein Abweichen der gemessenen Werte für das Zellenpotential von den berechneten Werten, wie sie sich aus der Gleichung von DES COUDRES:

$$E = Q \times 10^{-1} \text{ Volt/S}$$

(worin E das Potential/760 mm Hg, Q das elektrochem. Äquivalent des Hg' u. S die D. des Hg ist) ergeben. Es zeigt sich, daß innerhalb der experimentellen Fehler das Zellenpotential gleich ist der algebraischen Summe aus der spezif. Ladung der Membran u. dem nach der Formel von DES COUDRES berechneten Werte. Weiter wird der Einfluß studiert, den Temp., Zus. des Elektrolyten, Natur der Membran u. Einw.-Dauer des Elektrolyten auf die spezif. Ladung der Membran haben. (Journ. physical Chem. 33. 1374—85. Sept. Columbus, Ohio, Chem. Lab. of The Ohio State Univ.) DÜSING.

J. Loiseleur, Über die Polarisation von Membranen durch den Einfluß von Metallplättchen. Eine tier. Membran (Schweinsblase), die sowohl von innen wie von außen mit derselben leitenden Fl. in Berührung steht, wird polarisiert, wenn ein isoliertes Metallplättchen in die Fl. eingetaucht wird. Die Polarisation nimmt zu, wenn das Plättchen sich der Membran nähert u. erreicht ein Maximum, wenn das Metallplättchen die Membran berührt. Der Effekt tritt bei einem frisch polierten Metallplättchen wesentlich stärker auf. Die Polarisation der Membran erreicht sofort ihr Maximum u. nimmt hierauf schneller oder langsamer ab, je nach der Natur des Metallplättchens u. des gel. Elektrolyten. Wird das Plättchen von neuem poliert, so erscheint wieder der ursprüngliche Wert. Diese Erscheinung ist an die Ggw. des Metallplättchens gebunden. Eine Tabelle bringt die Vers.-Daten für die gemessene Polarisation unter Anwendung eines Al-Plättchens in Lsgg. von LiCl, NaCl, KCl, KBr, KJ, K₂SO₄. — Der Effekt nimmt mit steigender Elektrolytkonz. ab. Die Polarisation der Membrane bewirkt, daß die ursprünglich auf beiden Seiten der Membrane gleiche Ionenverteilung nicht mehr symm. ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 170—71. 22/7.) K. WOLF.

J. Duclaux und R. Titeica, Micellgleichgewicht und Membrangleichgewicht. An Fe(OH)₃-Solen, Ferrocyankupfersolen, Kongorotsolen u. a. wird Unabhängigkeit der Zus. des Ultrafiltrats vom Filtrationsdruck u. der Natur der Ultrafiltermembran

festgestellt. Man kann also eine intermicellare Fl. definieren, u. zwar die durch Ultrafiltration extrahierte. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 101—02. 8/7.) KRÜGER.

D. Krüger, *Diffusionsversuche an Zucker-Eiweißlösungen*. Die freie Diffusion von Traubenzucker aus Lsgg. von Casein, Eialbumin, Glykokoll, Alanin u. aus eiweiß- bzw. aminosäurefreier Lsg. in reines W. wird nach der Methode von OEHOLM untersucht. Bei Ggw. der Aminoverbb. sind wie in rein wss. Lsg. die Diffusionskoeffizienten für alle 4 Schichten des OEHOLMSchen App. gleich u. stimmen mit dem Wert des Diffusionskoeffizienten des Traubenzuckers in rein wss. Lsg. überein. Daraus wird gefolgert, daß bei den Vers.-Bedingungen (von der Neutralität nur wenig abweichendes p_H) eine merkliche Kondensation zwischen Traubenzucker u. Aminosäure bzw. Eiweiß nicht stattfindet. Zu dem gleichen Schluß führen auch Verss. über die Diffusion von Traubenzucker aus Eialbuminlsg. gegen Eialbuminlsg. (Biochem. Ztschr. 209. 119 bis 127. 14/6. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Physikal.-Chem. u. Elektrochemie.) KRÜGER.

N. R. Dhar und A. C. Chatterji, *Theorien der Liesegangschen Ringe und der periodischen Fällung*. Auf Grund ihrer früher veröffentlichten Verss. (C. 1925. I. 205) widerlegen Vff. die Behauptung von BRADFORD (C. 1929. II. 274), daß ihre Theorie über die Bldg. der LIESEGANGSchen Ringe nur eine Wiederholung der Anschauungen von BRADFORD (C. 1920. III. 533) sei. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 878—80. 6/9. Allahabad, Chem. Lab. Univ., u. Lucknow, India, Univ.) DÜSING.

Robert Schnurmann, *Die Größe von Gasblasen in Flüssigkeiten*. Die Größe von Gasblasen, die durch Filtermassen in Fl. gepreßt werden, ist bei reinen Fl., Fl.-Gemischen, Säuren, Basen u. Elektrolytlsgg. abhängig von der Viscosität der Fl., unabhängig vom Filtermaterial. Untersucht werden Gemische von W. mit Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol u. Essigsäure, sowie zahlreiche Säuren-, Basen- u. Elektrolytlsgg. Die Blasengröße ist umgekehrt proportional der Viscosität. Die beim Ausblasen von Fl. aus Düsen mitgerissenen Luftblasen sind in gleicher Weise viscositätsabhängig. In Elektrolytlsgg. überlagert den Viscositätseffekt eine Abstoßung der aufgeladenen Gasblasen im Sinne einer Blasenverkleinerung. In reinem W. sind Gasblasen negativ geladen, bei Elektrolytzusatz werden sie entladen u. schließlich umgeladen. Entsprechend ist die Blasengröße maximal im Punkt völliger Entladung, falls die Viscosität der Lsg. durch den Elektrolyten nur unwesentlich beeinflußt wird. In diesem Falle ist die „Umkehrkonz.“ aus der Blasengröße angenähert bestimmbar. Es werden die Streuungen, die bei der Best. der Porenweite verschiedener Filtermassen nach der Durchblasmethode in verschiedenen Fl. gefunden wurden, erklärt. Anwendungen für die Gasabsorption durch Fl. u. für die Flotation werden erwähnt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 143. 456—74. Sept. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) LINDAU.

M. Geloso und L. S. Lévy, *Über den Einfluß von Ammoniak auf die Adsorption von Kupfer- und Nickelsalzen*. Vff. untersuchten den Einfluß von NH_3 auf die Adsorption von Cu- u. Ni-Salzen durch Eisenhydroxyd. Bei der Adsorption spielt die Konz. im NH_3 eine große Rolle. Das NH_3 scheint nicht adsorbiert zu werden; es wirkt entweder durch die Bldg. von komplexen Ammoniumverbb., von denen nach der Hydrolyse ein Teil sich auf der festen Phase abscheidet oder indem es das p_H des Dispersionsmittels erhöht. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 175—77. 22/7.) K. WOLF.

Harold A. Abramson, *Die Ionisation adsorbierter Proteins*. (Vgl. C. 1928. I. 2064.) Die Wanderungsgeschwindigkeit von dispersem reinen Eialbumin u. von auf mkr. Quarzpartikeln niedergeschlagenem Albumin stimmte zwischen $p_H = 3,2$ u. 5,5 weitgehend überein. Dieses Verh. wird durch die Beobachtung bestätigt, daß die Beweglichkeiten der mit Proteinen bedeckten Teilchen in ihrem Verlauf den Titrationskurven der betreffenden Proteine folgen, d. h. daß die Adsorption an der Grenzfläche Protein—W. die Ionisation des Eiweißes nicht beeinflußt. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 26. 689—90. Mai. Baltimore, John Hopkins Univ.) MALOWAN.

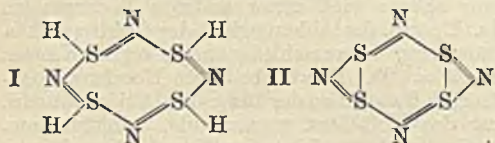
B. Anorganische Chemie.

R. Hac, *Über die Oxydation der Alkalisulfite zu Dithionaten*. Nach C. v. HAUER (Journ. prakt. Chem. 80 [1860]. 229) soll aus wss. Lsgg. von schwefliger Säure, die mit Na_2CO_3 neutralisiert sind, beim Kochen mit Braunstein Na-Dithionat entstehen. Nach dem Vf. werden aber neutrale Sulfite der Alkalien weder durch natürlichen, noch durch künstlichen Braunstein, noch durch die das Mineral bisweilen begleitenden Oxyde

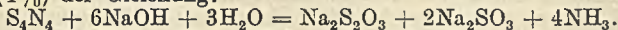
des Kupfers u. Eisens in diesem Sinne oxydiert. Die Oxydation wird aber leicht bewirkt durch gepulvertes PbO_2 , das dabei in das salzartige Oxyd Pb_3O_4 , das nicht mit dem Sulfid reagiert, übergeht. Zur Gewinnung von $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ erhitzt man eine Lsg. von 50 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ in 100 g W. mit 50 g PbO_2 auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Sulfits (3—4 Stdn.), fällt aus der alkal. Lsg. das Pb durch Einleiten von CO_2 u. läßt aus dem mit Milchsäure neutralisierten Filtrat krystallisieren. Mit gleicher Leichtigkeit läßt sich *K-Dithionat* gewinnen. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 1. 259—62. Mai. Prag, Polytechn. Schule. 2. Inst. f. analyt. Chem.) BLOCH.

Alwin Meuwsen, *Über die Konstitution des Schwefelstickstoffs, N_4S_4* . Wird N_4S_4 (10 g) in Bzl. (300 ccm) auf dem W.-Bad gel. u. zu der fast noch sd. Lsg. allmählich eine fast sd. Lsg. von 50 g umkrystallisiertem $SnCl_2$ in 75 ccm 96%ig. A. zugesetzt, so fällt ein hellbrauner Körper aus, der sofort h. abgesaugt wird (sonst Verunreinigung durch Zinnammoniumchlorid); nach Entfernung des Sn durch Schütteln mit 1-n. HCl u. Trocknen mit A. u. Ä. werden aus 3 Darstst. ca. 15 g eines mehr oder weniger gelben Prod. erhalten. Reinigung durch Übergießen mit Pyridin u. Fällen der gelben Pyridinlsg.

mit Bzl. Nach 2-maligem Umlösen in Pyridin werden aus 30 g N_4S_4 ca. 10 g eines vollkommen farblosen, fein krystallinen Prod. der Zus. HSN gewonnen. Mol.-Gew. ebullioskop. in Aceton $[HSN]_4$. Gegen Luft u. O_2 beständig. Beim Erhitzen im offenen



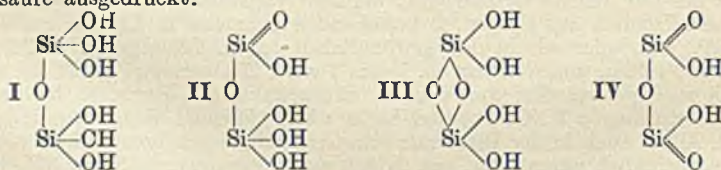
Röhrchen bei 100° leichte Gelbfärbung, bei 145° vollständige Zers. unter Bldg. einer roten, wahrscheinlich aus S_2N_4 u. S bestehenden Schmelze u. Entweichen von NH_3 . Unl. in W., unl. oder wl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. außer Aceton, Piperidin u. Pyridin, von welchem ca. 5 ccm 1 g bei Zimmertemp. leicht lösen. Gegen verd. HCl mäßig beständig, durch konz. Säure unter SO_2 -Entw. u. S-Abscheidung Zers. Rote, rauchende HNO_3 oxydiert heftig unter glänzend blauer Lichterscheinung. Von verd. Alkali auch in der Hitze nur schwierig gel., durch konz. Alkali vollständig. verseift, vornehmlich unter Bldg. von $S_2O_3^{2-}$, wobei der gesamte N als NH_3 frei wird. Das Verh. gegen Alkali spricht gegen das Vorhandensein von N-N-Bindungen oder Imidogruppen, der positive Ausfall der Rk. von LECHER u. SIEFKEN (C. 1927. I. 731) für an S gebundenen H. Bewiesen wird die Konfiguration HSN durch das Verh. gegen Formaldehyd. Formaldehyd löst — am leichtesten in Ggw. von Alkali — HSN beim beginnenden Sieden zu einer farblosen Fl., aus der sich beim Eindampfen eine Verb. der Zus. $[NS \cdot CH_2 \cdot OH]_4$, schneeweiße Blättchen, in ca. 90% Ausbeute abscheidet. Ll. in allen Lösungsm. außer W., das nur bei Siedehitze unter Zers. löst, l. auch in wss. Formaldehyd, in NaOH, aus der sie beim sofortigen Neutralisieren mit HCl z. T. wieder ausfällt, u. in konz. wss. NH_3 . Daß in $[HSN]_4$ aller H an S gebunden ist, u. zwar in einer der Sulfhydrylgruppe isomeren, nach außen 3 Wertigkeiten entfaltenden HS -Gruppe geht auch aus dem Br-Verbrauch bei der oxydativen Spaltung hervor. Da wegen des Fehlens von N-N-Bindungen die Aufeinanderfolge der HS -Gruppen eine alternierende sein muß, folgt somit für $[HSN]_4$ die Konst. I eines cycl. Nitrils von 4 Moll. der unbekanntenen Sulf(-Sulfoxyl-)säure $H \cdot SO_2H$. Da N_4S_4 bei gelinder Red., bei der eine intramolekulare Umlagerung nicht anzunehmen ist, $[HSN]_4$ liefert, so ist N_4S_4 als das anorgan. Analogon des Dicyans oder das cycl. Nitril von 2 Moll. Disulf(-Hydroschwefliger)säure, $HO_2S \cdot SO_2H$ (II) zu betrachten (vgl. RUFF u. GEISEL. Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 1573). Daß in N_4S_4 die 4S-Atome gegenüber dem N 12 Valenzen entfalten, wird durch den Br-Verbrauch bei der Oxydation des S zu SO_4^{2-} u. den Verlauf der alkal. Verseifung des N_4S_4 bewiesen. Das Ergebnis der Verseifung ist von der angewandten NaOH-Konz. (0,2- u. 2,64-n.) unabhängig u. entspricht in weiter Annäherung ($4^{\circ}/_{10}$) der Gleichung:



Die Umsetzungen des N_4S_4 mit den Halogenen sowie die von RUFF u. GEISEL mit PbJ_2 u. HgJ_2 in fl. NH_3 erhaltenen Ndd. lassen sich ebenfalls mit einer ringförmigen Struktur des N_4S_4 erklären. Verss., aus N_4S_4 u. Na das Na-Salz einer Säure HSN zu erhalten, hatten keinen Erfolg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1959—69. 18/9. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) KRÜGER.

Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Karl Lobinger, *Zur Kenntnis der Monokieselsäure und Dikeselsäure*. XII. Mitt. *Über Hydrate und Hydrogele*. (Ergänzung u. Druckfehlerberichtigung der XI. Mitt. C. 1929. I. 33.) Durch Abkürzung

der Vers.-Dauer bei der Darst. u. durch genauere Innehaltung der für die Beständigkeit der Monokieselsäure günstigsten Acidität gelingt es, viel reinere Monokieselsäure ($M = 62$) zu gewinnen. Zur Darst. der Monokieselsäure ist ein HCl-Geh. von $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1000}$ -n. bei der Hydrolyse des SiCl_4 in Ggw. von Ag_2O am besten; bei einem HCl-Geh. der 0,45—0,50%ig. Kieselsäurelsg. entsprechend $\frac{1}{700}$ -n. blieb der F. der Lsg. mehrere Stdn. fast unverändert, das Mol.-Gew. der Dikieselsäure wurde erst in $2\frac{1}{2}$ Tagen erreicht. Die Beständigkeit der Monokieselsäure u. der folgenden Glieder hängt von der Acidität ab, aber bei Mono- u. Dikieselsäure in ungleicher Weise. Beide Säuren sind bei schwach saurer Rk. am beständigsten u. kondensieren sich am schnellsten von annähernd neutraler Rk. bis zu beginnender alkal. ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$); die Abhängigkeit von p_{H} ist jedoch bei der Monokieselsäure viel weitergehend. In $\frac{1}{2}$ -n. salzsaurer Lsg. (Hydrolyse von SiCl_4 ohne Ggw. von Ag_2O) ist die Dikieselsäure relativ haltbar, die Monokieselsäure dagegen nicht faßbar; bei $\frac{1}{700}$ -n. HCl ist dagegen die Monokieselsäure beständiger, u. die Kondensation der Dikieselsäure erfolgt vergleichsweise rascher. Die Kondensation der Di-Säure zur Tetrakiselsäure erfordert unter gewissen Bedingungen ($\frac{1}{700}$ -n. HCl) nur ebenso viel, unter anderen Bedingungen ($\frac{1}{70}$ -n. HCl) 4mal mehr Zeit als ihre Bldg. Unters. der Abhängigkeit der Gefrierpunktminderung vom Alter der Monokieselsäurelsgg. bei verschiedenem p_{H} ergibt Kurven mit einer Einbuchtung in der Nähe von $M = 120$. Der beobachtete Kondensationsverlauf ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß zwischen der Bldg. der Dikieselsäure u. ihrer Kondensation eine ohne Änderung des Mol.-Gew. verlaufende, strukturechem. Änderung liegt; die Möglichkeit hierzu wird durch die folgenden Konst.-Formeln von Dikieselsäure ausgedrückt:



Wie der Kondensationsverlauf im einzelnen, so dürfte im allgemeinen die p_{H} -Abhängigkeit des Verh. der molekular gel. Kieselsäuren auf Konst.-Änderungen beruhen, die in Verschiedenheit der Hydratbildg. oder in feinen, durch die Strukturformeln nicht ausdrückbaren Änderungen der Affinitätsfelder bestehen.

Die Kondensation der Kieselsäure wird durch Zusatz kleiner Mengen *Äthylenglykol*, *Glycerin* u. anderer Polyhydroxylverbb., *Gelatine* verzögert; deutliche Wrkg. des Stabilisators schon in 0,25%ig. Lsg. A. ist wirkungslos.

Die Rk. der Kieselsäuren mit Eiweiß (2^0 /ig, *Eialbuminlsgg.*): Die Lsgg. sollen mindestens 0,4—0,5% SiO_2 enthalten; wenig Eiweiß wird zu viel Kieselsäurelsg. zugesetzt; Säuregeh. von $> \frac{1}{100}$ -n. stört, die Fällung kann dadurch verhindert werden. Es muß daher zunächst gegen Methylorange neutralisiert u. dann rasch beobachtet werden; wenn aber das Mol.-Gew. der Kieselsäure schon stark angestiegen ist, kann beim Neutralisieren eine Beschleunigung der Kondensation eintreten. Die Rk. eignet sich zur Unterscheidung von Anfangs- u. Endgliedern der Kieselsäurereihe, nicht um in verd. Lsgg. der Kieselsäuren von mittlerem Mol.-Geww. kleine Beimengungen eiweißfällender Hydrosole zu erkennen. Im allgemeinen geben Kieselsäurelsgg. bis zur Stufe der Hexakiselsäure keine Trübung mit Eiweiß; das Eintreten der Eiweiß-fällung beim Steigen des F. einer Kieselsäurelsg. ist jedoch nicht an eine bestimmte Grenze gebunden, indem manchmal die Kondensation schon z. T. zu Polykieselsäuren führt, während die überwiegende Menge noch in Form niederer Kieselsäure molekular gel. ist.

Wiederholung früherer Verss. über die Flüchtigkeit von Kieselsäure bei der Dest. mit W.-Dampf unter vermindertem Druck unter Benutzung des Strömungsdestillationsapp. von KRAUT, LOBINGER u. POLLITZER (C. 1929. II. 2479) u. Verwendung von Monokieselsäurelsgg. bei der für ihre Beständigkeit günstigen p_{H} hatte ein negatives Ergebnis. Im Destillat fand sich weniger SiO_2 als bei den früheren Verss. (nie mehr als einige Zehntel Milligramm); es scheint aber auch nicht zu gelingen, die Dest. ohne Übergehen minimaler Mengen Kieselsäure auszuführen. Aus 400 cem $0,4^0$ /ig. *Borsäurelsg.* dest. dagegen beim Eindampfen auf 70 cem bei 11^0 keine Spur über. Vielleicht ist die von den Vff. beobachtete, aber nicht genügend reproduzierte Flüchtigkeit von Kieselsäure einer W.-ärmeren Kieselsäure zuzuschreiben, deren Bldg.

von gewissen Aciditätsverhältnissen abhängt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2027—34. 18/9. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) KRÜGER.

Hugo Ditz, *Die Zersetzung des Wassers durch Ferrohydroxyd und die Entstehung des Wasserstoffs in den Kalisalzbergwerken*. Im Anschluß an die Beobachtung von SCHIKORR (C. 1929. I. 1554) über die Bldg. von H_2 bei Zers. des W. durch gel. Ferrohydroxyd regt der Vf. an, die Hypothese von PRECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12 [1879]. 557. 13 [1880]. 2326) über die Entstehung des H_2 in den Kalisalzbergwerken — Zers. von vormalig vorhandenem $FeCl_3$ unter dem Einfluß von W. — dahin zu überprüfen, unter welchen Bedingungen aus $FeCl_2$ u. W. H_2 entsteht, bzw. ob anzunehmen ist, daß aus $FeCl_2$ zunächst $Fe(OH)_2$ entsteht, dessen Zers. mit W. dann für die Bldg. des H_2 in Betracht kommen könnte. (Ztschr. Elektrochem. 35. 392—93. Juli. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.) BLOCH.

Gaston Rapin, *Versuche zur direkten Darstellung von einigen Metallpermanganaten auf elektrolytischem Wege*. (Vgl. C. 1929. II. 978.) 1. Der Anolyt ist Kalkmilch; die Anode besteht aus einer Si-Mn-Verb., die Kathode aus Pt, isoliert durch ein Diaphragma u. taucht in dest. W. Es treten kataphoret. Erscheinungen auf. Die wss. u. kalkhaltige Lsg. des erhaltenen $Ca(MnO_4)_2$ wurde mit elektrolyt. H_2 reduziert. $Ca(MnO_4)_2$ zers. sich unter Bldg. von Kalk u. Oxyden von Mn; es rührt nicht her von Manganat. — 2. Der Anolyt ist Barytwasser; Elektroden u. deren Anordnung wie oben. Stromdichte 1,5 Amp. Wird die wss. u. barythaltige Lsg. von $Ba(MnO_4)_2$ mit elektrolyt. H_2 behandelt, so bleibt die purpurne Farbe bis zur vollständigen Entfärbung bestehen. Man erhält am Boden des Elektrolysengefäßes ein unl., grünes Pulver aus $Ba(MnO_4)_2$. Die Verss. zeigen, daß das MnO_4^- -Ion sich sehr leicht bildet, wenn man von einer Si-Mn-Anode ausgeht. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 287—89. 5/8.) K. WOLF.

M. Geloso und P. Dubois, *Über die Reduktion von Permanganat durch Mangansalze*. Vff. untersuchten systemat. die von GORGEN (Ann. de Phys. et Chim. 66 [1862]. 153) beobachtete Rk.: $2MnO_4^- + 3Mn^{++} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$. Es ergibt sich eine kontinuierliche Variation für den oxydmtr. Grad der Pseudobioxyde; jede Bildungsmöglichkeit definierter Verb. ist ausgeschlossen. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 296—98. 5/8.) K. WOLF.

F. Zambonini und V. Caglioti, *Untersuchungen über die Manganimolybdate*. (Vgl. C. 1927. II. 1682.) Vff. wiederholen mit ausführlichen Analysenangaben u. unter Darst. der chem. u. kristallograph. Gründe ihre Kritik an den Unterss. von FRIEDHEIM u. Mitarbeitern u. von STRUVE. Besonders eingehend wird die Frage geprüft, ob in dem von Vff. dargestellten NH_4 -Manganimolybdat Mn 3- oder 2- u. 4-wertig vorliegt, die Frage wird in letzterem Sinne entschieden. Als wahrscheinlichste Formulierung ergibt sich die Annahme von Mischkristallen von $[Mn^{IV}(Mo_2O_7)_6](NH_4)_3 \cdot Mn^{IV}MoO_4 \cdot 9H_2O$ mit $[Mn^{IV}(Mo_2O_7)_6](NH_4)_3 \cdot (NH_4)_2MoO_4 \cdot 9H_2O$. NH_4^+ kann in diesen Komplexen durch K^+ oder Rb^+ oder (bis jetzt nur teilweise) durch Na^+ ersetzt werden. Die einheitliche Zus. der scheinbar verschiedenen NH_4 -Manganimolybdate verschiedener Autoren ergibt sich aus dem gleichen spez. Gewicht der daraus mit H_2O_2 erhaltenen Oxydationsprodd. Die isomorphen Alkalimanganimolybdate werden durch Behandlung der Lsg. des NH_4 -Salzes mit Alkalichloridlsg. gewonnen. — *Kaliummanganimolybdat*, rotorange Krystalle $\alpha = 104^\circ 4'$, mit einachsiger positiver Doppelbrechung ohne opt. Anomalien, Pleochroismus ω kanariengelb, ε orange, beobachtete Formen $\{100\}$, $\{101\}$, $\{110\}$, ident. mit dem von STRUVE analysierten Salz. Auch *Rubidiummanganimolybdat* zeigt starken Pleochroismus. Mit $NaCl$ wird *Ammonium-Natriummanganimolybdat* der Zus. $[Mn^{IV}(Mo_2O_7)_6](NH_4)_2 \cdot Na_2Mn^{IV}MoO_4 \cdot 9H_2O$ erhalten, monokline Krystalle mit den Formen $a \{100\}$, $b \{010\}$, $c \{001\}$, $m \{110\}$, $r \{101\}$, $q \{011\}$, $p \{111\}$, $a:b:c = 0,686:1:0,594$, $\beta = 105^\circ 40\frac{1}{2}'$, starker Pleochroismus auf der 100-Fläche. — Die durch Einw. von $KMnO_4$ auf ein Gemisch von $(NH_4)_2MoO_4$ u. $MnSO_4$ nach PÉCHARD (Compt. rend. Acad. Sciences 125 [1897]. 29) erhaltenen Krystalle lassen sich als Mischkristalle von NH_4 - u. K-Manganimolybdat ansprechen, wobei das Mischungsverhältnis u. die Zus. der Ausgangskristalle nicht sicher bestimmt werden kann. Analyse: $(NH_4)_2O$ 5,99, K_2O 2,79, Mn 5,81 (Mn_3O_4 8,21), MoO_3 76,30, H_2O 6,51. Vff. vermuten, daß die von späteren Autoren auf ähnliche Weise erhaltenen Salze, für die verschiedene Zuss. angegeben wurden, ebenfalls den von ihnen erhaltenen Salzen entsprechen. — *Bariummanganimolybdat* aus dem K-Salz mit $BaCl_2$ erhalten, entspricht der Formel $[Mn^{IV}(Mo_2O_7)_6]Ba_4 \cdot xH_2O$, das analog mit $AgNO_3$ erhaltene *Silbermanganimolybdat* ist $[Mn^{IV}(Mo_2O_7)_6]Ag_8 \cdot xH_2O$. — Aus $(NH_4)_2MoO_4$ werden mit $NiSO_4$ u. $(NH_4)_2SO_5$ beim Kochen u. Abkühlen dunkel-

purpurne trigonale Krystalle von NH_4 -Nickelmolybdat erhalten, $\alpha = 104^\circ 0'$, $r \{100\}$, $a \{101\}$, isomorph mit den Manganmolybdaten von NH_4 , K u. Rb. Aus der Analyse wird geschlossen, daß Mischkrystalle von $[Ni^{IV}(Mo_2O_7)_6](NH_4)_8 \cdot NiMoO_4 \cdot 9H_2O$ mit $(Ni^{IV}(Mo_2O_7)_6)(NH_4)_8 \cdot (NH_4)_2MoO_4 \cdot 9H_2O$ im Verhältnis 3:1 vorliegen. Das Absorptionsspektrum dieses Salzes hat mit dem des NH_4 -Manganmolybdats u. 3- u. 4-wertiger Mn-Salze eine Bande bei $497 \mu\mu$ gemein, daneben noch eine bei $558 \mu\mu$, die Mn^{IV} sehr nahe liegt. Es wurden auch Mischkrystalle von NH_4 -Manganmolybdat u. -Nickelmolybdat im Verhältnis 1,5:1 dargestellt. (Gazz. chim. Ital. 59. 400—60. Juni. Neapel, Univ. Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

Jerome Alexander, *Über Vanadin und einige seiner industriellen Anwendungen*. Nach einer histor. Betrachtung über den Namen Vanadin, die Entdeckung, Gewinnung u. Verwendung dieses Elements gibt Vf. eine Übersicht der chem. Eig. des Vanadins u. seiner Verbb. im 2-, 3-, 4-, 5- u. 6-wertigen Zustande. An Hand vorhandener Literatur schildert Vf. die Vielseitigkeit des Vanadins in seiner Eig. als Katalysator für anorgan., organ. u. biolog. Rkk. Ferner wird die Bedeutung des Vanadins als Zusatz zum Stahl behandelt. Der Einfluß auf das Gefüge, auf die mechan. Eig. des Stahls u. auf die Lage der Haltepunkte des Eisen-Kohlenstoffdiagramms wird des Näheren erörtert. Zum Schluß folgt eine Übersicht der Verwendungen des Vanadins in Legierung mit Nichteisenmetallen. (Journ. Soc. chem. Ind. 48. 871—78. 6/9.) DÜSING.

[russ.] **E. Britzke**, *Untersuchung der Hydratationsbedingungen der Metaphosphate*. Moskau: Staatlicher technischer Verlag 1929. (9 S.)

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Hawksworth Collins, *Die Collinsschen Zahlen der Mineralien*. XIII. (XII. vgl. C. 1929. II. 1391.) Als neues Element wird das Eisen als Fe^{III} in den Bereich der Betrachtungen gezogen. Es hat das relative Vol. 10,08 u. die Brechungszahl 19,58. Neue theoret. D.D. u. Lichtbrechungen (in Klammern) sind: *Akmit* 3,57 (1,79), *Strengit* 2,89 (1,757 88), *Skorodit* 3,174 (1,7717), *Göthit* 4,27 (2,193), *Magnetit* 5,121 (2,4223), *Pyroaurit* 2,072 (1,5496), *Ludwigit* 3,985 (1,8682), *Quetemit* 2,12 (1,5382), *Dufrenit* 3,42 (1,8408), *Arsensiderit* 3,7 (1,8693), *Chenevixit* 3,88 (1,881), *Beraunit* 2,96 (1,7846). (Chem. News 139. 106—108. 16/8.) ENSZLIN.

Georg Kalb und Leo Koch, *Die Krystalltracht des Flußspates und Bleiglanzes in minerogenetischer Betrachtung*. (Vgl. C. 1929. II. 2317.) Die Unters. der minerogenet. Entw. des Flußspates u. des Bleiglanzes wird an Hand der Krystalltrachten diskurtiert. Flußspat hat eine octaedr. isoharmon. Krystallgrundgestalt. Die Krystalltrachten des Flußspates lassen sich vom morpholog. Standpunkte aus in drei Typen, einen octaedr., einen dodekaedr. u. einen hexaedr. Typ aufteilen, die in der gegebenen Reihe eine minerogenet. Folge darstellen, so daß sie als minerogenet. Leitformen anzusehen sind. — Bleiglanz hat eine hexaedr. isoharmon. Krystallgrundgestalt. Wenn man auch beim Bleiglanz drei morpholog. Typen, einen hexaedr. Typ, einen Mittelkrystalltyp u. einen octaedr. Typ aufstellen kann, so kommt dieser Aufstellung keine minerogenet. Bedeutung zu. Berücksichtigt man aber, daß die Hexaederflächen in der Vizinalbildg. eine Entw. in den (110) Zonen erkennen lassen, so kann man sagen, daß der meist als hydrothermale Bildg. vorkommende Bleiglanz octaedr. Wachstum zeigt, wie es auch die allgemeine Formenentw. lehrt. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 308—13. Köln.) KLEVER.

Edgar Aubert de La Rue, *Über das Vorkommen von Achat und isländischem Spat auf dem Kerguelen-Archipel*. Die Achate u. der Doppelspat kommen auf diesen Inseln immer in Verbindung mit dem Basalt vor. Die ersteren erreichen eine Größe von mehreren kg u. sind sehr schön gebändert. Häufig ist das Innere der Knollen mit schönen Quarz- oder hellen Amethystkrystallen ausgefüllt. Die Lagerstätten sind sehr reich. Der Doppelspat wurde nicht in größeren Lagern gefunden. Er bildet aber sehr schöne, zum Teil recht große, vollkommen durchsichtige Krystalle. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1421—22. 27/5.) ENSZLIN.

Priyadaranyam Rây, *Atacamit aus Grönland*. Die mikrochem. Unters. des grünlichen Überzuges eines grönländ. Gesteins ergab, daß es sich um einen Atacamit handelt. Die mikrochem. Analysenmethode ist ausführlich wiedergegeben. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 318—19. Graz, Techn. Hochsch.) KLEVER.

George C. Branner, *Vorkommen von Bentonit im südlichen Arkansas*. Im süd-

lichen Arkansas wurden 3 Bentonitlager von verhältnismäßig großer Ausdehnung entdeckt, welche sehr leicht abzubauen sind. Die ungefähre Zus. ist 10,52 Glühverlust, 58,30 SiO₂, 22,58 Al₂O₃, 6,10 Fe₂O₃, 0,11 TiO₂, 0,02 CaO u. 2,18 MgO. In einem Nachtrag geht **C. L. Thompson** auf die Unterscheidung zwischen Bentonit u. Walkerde ein, welche durchaus unklar ist. Ein Bentonit mit einem hohen Absorptionsvermögen kann als Walkerde bezeichnet werden. **G. C. Branner** beschreibt Entfärbungsvers. von Ölen mit dem genannten Material, welche sehr günstig verliefen. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 239. 9 Seiten.) ENSZLIN.

V. Charrin, *Das Strontianvorkommen von Concordet (Drome)*. Es handelt sich um ein Vork. von Cölestin (SrSO₄). (Science et Ind. 13. 508—09. Aug.) SALMANG.

Max Storz, *Gas-Flüssigkeitseinschlüsse im Dolomit und deren Übernahme bei der Verkieselung durch Quarz*. Vf. berichtet über einen Dolomiten von Möllerfeld, in dem Quarzkörner auftreten, die Gas-Fl.-Einschlüsse enthalten. Das Verhältnis Fl.: Gas scheint keine konstante Größe zu sein, die Form u. Größe der Einschlüsse ist verschieden, jedoch herrschen geometr. (rhomboedr.) Einschlüsse vor, die mit jenen des Carbonats, in dem SiO₂ eingedrungen ist, ident. zu sein scheinen. Die im Dolomit vorhandenen Gas-Fl.-Einschlüsse werden also ohne wesentliche Veränderung bei der Verkieselung von der Kieselsäure umhüllt u. vom Quarz mitübernommen, so daß es im vorliegenden Falle sich um fremde präexistierende Einschlüsse handelt, die im Quarz besser hervortreten als im ursprünglichen Muttermineral, dem Carbonat. — Die Frage der stofflichen Zus. der Einschlüsse wird so gedeutet, daß es sich um Lsgg. von Dicarbonat plus freie, gasförmige Kohlensäure handelt. — Die dargelegten Beobachtungen weisen also darauf hin, daß die Bezeichnung „tonige Trübung“ vielfach nur eine behelfsmäßige ist u. daß andererseits Gas-Fl.-Einschlüsse in Quarzen auch fremdartiger Natur sein können. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1929. 313—17. München.) KLEVER.

Arthur Russell, *Über das Vorkommen von gediegen Gold in Hope's Nose, Torquay; Devonshire*. Das gediegene Gold kommt in einem devon. Kalkstein in Form von baumartigen Krystalskeletten bis zu 5 cm Größe vor. Es ist goldglänzend bis silberweiß. Ersteres hat die Zus. 98,11 Au, 1,89 Ag, während letzteres nur wenig mehr Ag enthält, nämlich 8,41 bzw. 7,47 neben 91,59 Au bzw. 92,53 Au. (Mineral Magazine 22. 159—62. Sept.) ENSZLIN.

Lawrence Litchfield, jr., *Bauxitbergbau in Britisch-Guiana*. Beschreibung der Vorkk. u. der Verarbeitung von Bauxit, welcher im Tagebau gewonnen wird. (Engin. Mining Journ. 128. 346—49. 31/8.) ENSZLIN.

—, *Phonolith*. Zus. des Teplitzer Phonoliths wird besprochen. (Sprechsaal 62. 680—81. 12/9.) SALMANG.

L. A. Narayana Iyer, *Eine Untersuchung über die Kalkgneise, Skapolithgneise und die Cordierit-Granat-Sillimanit-Gesteine von Coimbatore, Madras Presidency, im Vergleich zu den anderen ähnlichen Vorkommen in Indien*. Die Cordierit-Granat-Sillimanit-Gesteine bestehen aus Quarz, Biotit, Sillimanit, Granat, Cordierit, Eisenerz, etwas Feldspat u. etwas Graphit. Der Skapolithgneis enthält neben großen Skapolithplatten, Kalk, Quarz, Feldspat, einen grünen Diopsid u. etwas Apatit, Hornblende, Sphen u. etwas Granat u. Biotit. Der Kalkgneis enthält neben Calcit Pyroxene, Hornblende, etwas Biotit u. geringe Mengen von Apatit, Magnetit, Sphen u. Ilmenit. (Mineral Magazine 22. 121—35. Sept.) ENSZLIN.

G. Stadnikow und V. Hovorka, *Ursprung und Charakter bituminöser Kohle im Zusammenhang mit der Frage über den Ursprung des Erdöls und anderer Bitumina*. Die Vf. führen alle Bitumina auf pflanzlichen Ursprung zurück, u. zwar sollen Sediemente fettreicher Mikropflanzen den Urstoff der Bogheadformen bilden, wogegen die an Cellulose u. Lignin reichen Pflanzen anderer Epochen das Ausgangsmaterial der glänzenden Steinkohle sind. In diesen haben sich die Polymeren ungesätt. Fettsäuren in Bitumina verwandelt, welche in organ. Lösungsm. unl. sind. Nach einer anderen Erklärung stammen alle Bitumina aus Fetten, welche sich je nach katalyt. Wrkg. der anorgan. Beimengungen zu den verschiedenen Prodd. polymerisieren. (Paliva a Topeni [Brennstoffe u. Feuerung] 11. 81—84. 30/7. Moskau, Chem. KARPOV-Inst., Lab. f. Kohlenchemie.) MAUTNER.

F. G. Gaißer, *Die Heilquellen in Württemberg und Hohenzollern*. Zusammenstellung der älteren u. neueren Ergebnisse der Unters. der württemberg. Mineralquellen auf geolog. u. chem. Gebiet. (Württemberg. Jahrbücher für Statistik u. Landeskunde 1928. 277—321. Sep.) ENSZLIN.

S. Cortassa, *Die Thermalquelle der Militärbadeanstalt von Acqui*. Acqui, ein kleiner Ort in Piemont, ist berühmt wegen seiner h. Quellen u. seines heilkräftigen Schlammes. Die Temp. der Quellen beträgt 50—75°, die Menge ist 4—5 hl pro Min. Vf. hat eine dieser Quellen, die Thermalquelle der Militärbadeanstalt, analysiert u. die Ggw. folgender Basen u. Säuren festgestellt: Na in beträchtlicher Menge, K, Li, NH₃, Ca in beträchtlicher Menge, Sr, Mg, Fe, Al, HCl, HBr, HJ, H₂SO₄, CO₂, H₂S, H₃BO₃, H₂SiO₃. Außerdem O₂, organ. Substanzen u. andere nicht untersuchte Gase. Die D. ist 1,00 997. Die Quelle ist sehr schwach radioaktiv. (Annali Chim. appl. 19. 297—306. Juli. Turin, Chem.-Pharmac. Militärinstitut.) WEISS.

G. T. Prior, *Der Steinmeteorit von Lake Brown, Westaustralien*. Der Steinmeteorit gehört zu der Klasse der Chondriten. Seine angenäherte Zus. ist Nickeleisen 7⁰/₁₀₀, Troilit 6⁰/₁₀₀, Olivin 36⁰/₁₀₀, Pyroxene 38⁰/₁₀₀, Feldspäte 8⁰/₁₀₀, Fe₂O₃, W. usw. 5⁰/₁₀₀. Das Verhältnis Fe: Ni ist 5,5 u. das Verhältnis MgO: FeO etwa 3¹/₂. (Mineral. Magazine 22. 155—58. Sept.) ENSZLIN.

Georg Berg, Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. Einführung in d. Geochemie u. Lagerstättenlehre, bes. f. Chemiker u. Studierende d. allg. Naturwissenschaften. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1929. (X, 414 S.) gr. 8°. nn. M. 26.—; geb. nn. M. 28.—.

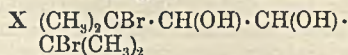
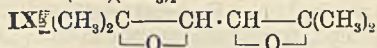
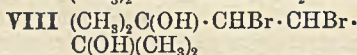
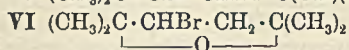
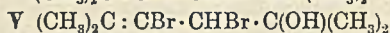
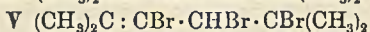
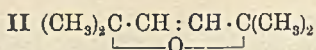
Geologisch-mijnbouwkundig Genootschap voor Nederland en Kolonien. W. E. Boerman, G. van Dijk, B. G. Escher. . . Geologische Nomenclator. Geologische Nomenclatur, Geological Nomenclator, Nomenclateur géologique. Hrsg. von L. Rutten. Haag: G. Naeff 1929. (VIII, 339 S.) 4°. Lw. fl. 21.—.

Arthur Stewart Eve and David Arnold Keys, Applied geophysics in the search for minerals. New York: Macmillan 1929. (263 S.) 8°. Lw. \$ 4,59.

D. Organische Chemie.

J. Salkind und S. Sabojew, *Über die Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf ein Glykol der Äthylenreihe*. Nach SALKIND u. Mitarbeitern (C. 1929. I. 63 u. früher) tritt bei der Einw. von HBr auf γ -Acetylglykole Isomerisierung der gebildeten Bromide ein, u. mit HJ entstehen auch KW-stoffe. Zur Unters. der Verhältnisse in der Äthylenreihe wurde das β -1,1,4,4-Tetramethylbuten-(2)-diol-(1,4) (I) von F. 69 bis 69,5° (vgl. C. 1923. I. 646) gewählt. Dieses liefert mit wss. HBr bei Raumtemp. neben wenig *Furanderiv.* II ein fl. *Dibromid*, unter starker Kühlung dagegen nur ein festes *Dibromid*. Beide Bromide besitzen Zus. C₈H₁₄Br₂, verharzen sehr bald u. werden schon durch k. 10⁰/₁₀₀ig. K₂CO₃ verseift, wobei das fl. Bromid in II übergeht, das feste Bromid I zurückliefert. Beide besitzen also die Strukturformel III; das fl. ist die *cis-Form*, das feste die *trans-Form*. Daraus folgt auch von neuem, daß I die *trans-Form* ist, trotz der entgegengesetzten Ansicht von BOURGUEL u. RAMBAUD (C. 1928. II. 1548). Das feste III ist offenbar ident. mit dem von PRÉVOST (C. 1927. II. 910) auf anderem Wege erhaltenen festen Bromid, während die fl. Bromide verschieden sind. — Die Bromide III addieren 2 Br, aber die Tetrabromide konnten nicht rein erhalten werden, da sie sehr leicht HBr abgeben u. in das *ungesätt.* *Tribromid* IV übergehen. In diesem ist nur 1 Br leicht verseifbar; das Verseifungsprod. dürfte Formel V besitzen. — Mit w. wss. HBr liefert I unter starker Verharzung gewisse Mengen von VI, gebildet durch Addition von HBr an II, mit HBr-Eg. das sehr beständige *gesätt.* *Tribromid* VII, welches durch K₂CO₃ schwer unter Bldg. von VI verseift wird. — Die Verss. zeigen, daß nach Ersatz der OH in I durch Br keine Br-Wanderung eintritt, im Gegensatz zum Glykol der Acetylenreihe. Die Unbeständigkeit der Bromide III ist wohl auf die Doppelbindung zurückzuführen. — Mit Br liefert II ein krystallin. *Dibromid*, I ein Gemisch von wenig krystallisiertem *Dibromid* VIII (schon C. 1923. III. 1390 erwähnt) u. viel Öl. Dieses sd. nicht unzers. Dest. man es mit W.-Dampf, so geht etwas *Dibromid* von II über, während die Hauptmenge, wahrscheinlich ein stereoisomeres VIII, verharzt. — Durch K₂CO₃ wird VIII in das *Dioxyd* IX übergeführt. Dieses addiert leicht 2 H₂O zu dem von PRZIBYTEK (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 20 [1888]. 511) beschriebenen *Erythrit* u. 2 HBr zu dem mit VIII isomeren X, welches sich von VIII durch seine leichte Verseifbarkeit (tert. Br) unterscheidet.

Versuche. *cis*-2,5-Dimethyl-2,5-dibromhexen-(3), C₈H₁₄Br₂ (III). I in 5 Teile gesätt. wss. HBr eintragen, 12—24 Stdn. stehen lassen, mit Eiswasser verd., Öl in Ä. aufnehmen usw. Unter at-Druck geht etwas 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-dihydrofuran (II) über, Kp. 102—103°. III zeigt Kp.₃ 105—110°, Kp.₁₅ 117—120°. — *trans*-2,5-



Dimethyl-2,5-dibromhexen-(3), $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_2$ (III). I langsam unter Kühlung mit CaCl_2 in HBr eintragen, Krystalle schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. isolieren, mit Eiswasser waschen. Aus CH_3OH , F. 55—57°, sehr zersetzlich unter Violettfärbung. — Die Bromide III liefern mit 2 Br in Chlf. wenig Krystalle (aus PAc. , F. 101°) u. viel dickes Öl, beide Mischungen von Tetra- u. Tribromid. Das Öl ging im trockenen Luftstrom (2 Tage) über in *2,5-Dimethyl-3,4,5-tribromhexen-(2)*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_3$ (IV), u. dieses durch Dampfdest. in *2,5-Dimethyl-3,4-dibrom-5-oxylhexen-(2)*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OBr}_2$ (V), helles Öl. — *2,2,5,5-Tetramethyl-3-bromettrahydrofuran*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OBr}$ (VI). I in gesätt. wss. HBr eintragen, auf 40—50° erwärmen. Kp._{11} 115—120°, gelblichgrün. — *2,5-Dimethyl-2,3,5-tribromhexan*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}_3$ (VII). I in 45°/o ig. $\text{HBr}\text{-Eg.}$ eintragen, $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50—55° erwärmen, in W. gießen, Öl in Ä. aufnehmen usw. Kp._{13} 135—140°. Verseifung zu VI mit 30°/o ig. K_2CO_3 bei 95—100° (einige Stdn.). — *2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-dibromettrahydrofuran*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OBr}_2$. Aus II mit 2 Br in Chlf. bei Raumtemp. (24 Stdn.) oder kurz 40—50°. Kp._{15} 100—101°, in Eis krystallin, erstarrend, aus Ä. + W. , F. 32—33°. — *2,5-Dimethyl-2,5-dioxy-3,4-dibromhexan* (VIII). Aus I in Ä. mit 2 Br. F. 98,5—99,5°. Ausbeute 16,5%, Rest ist schweres Öl. — *Dioxyd* $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (IX). VIII mit 10°/o ig. K_2CO_3 5 Stdn. auf 60° erwärmen, ausäthern. Kp._{20} 73—74°, Kp. 172—173°, esterartig riechend. — *2,5-Dimethyl-2,3,4,5-tetraoxyhexan*. Aus IX mit h. W. , nach Ausäthern im Exsiccator verdampfen. Prismen, F. 153—154°. — *2,5-Dimethyl-3,4-dioxy-2,5-dibromhexan*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$ (X). Durch Eintropfen von IX in 15—20°/o ig. wss. HBr . Nadeln, F. 119—120°, ll. in Ä., Ä., Aceton, wl. in Bzl. , Lg. , unl. in W. Wird langsam schon durch k., schnell durch sd. W. verseift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2169—76. 18/9. Leningrad, Pädagog. Hertenz-Inst.)

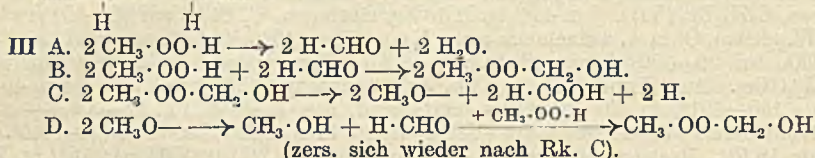
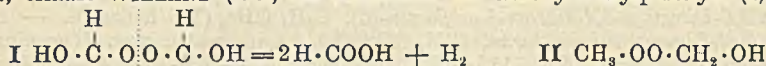
LINDENBAUM.

F. C. Hymas und G. Middleton, *Die Oxydation von Äther — die Wirkung gewisser Gase*. Durch Ä. wurde unter Belichtung Luft, O_2 , N_2O , ein Gemisch von O_2 u. NO_2 oder von O_2 , N_2O u. CO_2 geleitet. Um große Oberfläche des Gases zu erzielen, wurde es durch eine Filterkerze gedrückt. Vorher u. nachher wurden die Aldehyde colorimetr. mit SCHIFFS Reagens, die Peroxyde nach der Ferrorhodanidmethode von MIDDLETON u. HYMAS (C. 1928. I. 2635) bestimmt. Stets hatte durch das Durchleiten der Gase der Geh. an Peroxyden zugenommen, der an Aldehyd meist abgenommen. Vff. schließen hieraus, daß die Peroxyde durch Oxydation der stets vorhandenen Aldehyde entstehen, besonders da großem Aldehydgeh. vor dem Vers. stets starke Zunahme der Peroxyde entsprach. Reste von Ä. aus Narkoseerstäubern enthielten stets viel von beiden Körpern. Es wird empfohlen, Narkoseäther vor Licht zu schützen, nie Reste im Zerstäuber zu lassen u., nach einem Vorschlag von HEVER (C. 1929. I. 3120), etwas blankes Cu in den App. zu bringen. (Quarterly Journ. Pharm. Pharmacol. 2. 278—80. April/Juni.)

HERTER.

Alfred Rieche und Fritz Hitz, *Über Monomethylhydroperoxyd*. III. Mitt. über Alkylperoxyde. (II. vgl. C. 1929. I. 1090.) Die Alkylperoxyde spielen wahrscheinlich in der Natur keine Rolle, dagegen ist es möglich, daß den Oxyalkylperoxyden u. besonders den Oxyalkylhydroperoxyden, die man sich aus Aldehyden u. Hydroperoxyd entstanden denken kann, als Zwischenprodd. für den Ablauf biolog. Rkk. Bedeutung zukommt. Sie sind zwar noch nicht synthetisiert worden, könnten aber nach WIELAND (H. WIELAND u. A. WINGLER, C. 1923. III. 826) als Prodd. halbseitiger Hydrolyse von Bisoxalkylperoxyden oder im ersten Augenblick des Zusammenfügens von Aldehyd u. Hydroperoxyd intermediär auftreten. Ob das biolog. Hydroperoxyd strukturident. mit dem, was man gewöhnlich unter Wasserstoffsperoxyd versteht, ist, steht noch nicht fest, aber gewisse Hemmungserscheinungen bei der Peroxydasewrkg. deuten darauf hin, daß ein biolog. akt. u. ein biolog. inakt. Hydroperoxyd vorliegt. — Nun ist die Darst. des einfachsten Monoalkylperoxyds, des Monomethylhydroperoxyds gelungen u. die Reinigung des Monoäthylhydroperoxyds von BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34 [1901]. 738) verbessert worden. *Monomethylhydroperoxyd*, $\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{OO} \cdot \text{H}$, durch Einw. von 40°/o ig. KOH auf 150 ccm 30°/o ig. Perhydrol,

250 ccm W. u. 100 g Dimethylsulfat. Farblose Fl., Kp.₈₅ 38—40°, D.¹⁵ 0,9967, n_D = 1,364 08. Die Verb. riecht stechend, greift die Atmungsorgane an, veranlaßt auf der Haut Entzündungen u. tiefe, schwer heilende Brandwunden. Explodiert heftig u. ist stoßempfindlich. Es wird größte Vorsicht beim Arbeiten mit der Substanz empfohlen, da unvorhergesehene Ursachen zur Explosion führen können. — Die Verb. gibt die typ. Peroxydrkk. Die Oxydationswrkg. übertrifft die der Dialkylperoxyde, steht aber hinter der des Hydroperoxyds zurück. Ba(OH)₂ u. Ca(OH)₂ lösen sich spielend in der konz. wss. Lsg. von Methylhydroperoxyd; die sich bildenden Salze können durch Eindunsten gewonnen werden (größte Vorsicht!). — Wird die alkal. Lsg. erwärmt, so tritt bei 70° plötzlich Zers. ein unter Entw. von fast reinem Wasserstoff, nebenbei entsteht *Formiat* u. *Methanol*. Diese glatte Wasserstoffentw., die auch bei der Formaldehydbest. nach BLANK u. FINKENBEINER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 2979) beim Zusammenwirken von Hydroperoxyd, Formaldehyd u. Alkali erfolgt, erklärt WIELAND (l. c.) als Zerfallsrk. des Bisoxymethylperoxyds (I). Beim



Zerfall des Methylhydroperoxyds entsteht vielleicht ein ähnliches Zwischenprod. (II). Zusatz von Formaldehyd beschleunigt die Rk. Was nun den weiteren Zerfall anbetrifft, so spricht ein Argument gegen die WIELANDSche Auffassung, nämlich, daß der Wasserstoff nicht molekular, sondern atomar abgespalten wird, wie die Verss. mit Metylenblau u. anderen Wasserstoffacceptoren zeigen. Vf. erklärt den Zerfall des Methylhydroperoxyds durch das Schema III. Durch den Zerfall des *Monoäthylhydroperoxyds* wird dieses Schema bestätigt, es bildet sich dabei *Acetaldehyd*, *Äthylalkohol* u. geringe Mengen *Essigsäure*. — Beim Zerfall des Methylhydroperoxyds durch Platinmohr findet CO₂-Entw. statt, es bildet sich wenig *Formaldehyd* u. größere Mengen *Methanol*, sowie etwas *Ameisensäure*. Es liegt eine Dehydrierung des Peroxyds vor. Das Verh. gegen Leukomethylenblau u. Benzidin zeigt, daß das Monooxydimethylperoxyd auch dehydrierend wirken kann, ebenso wie es je nach den Bedingungen dehydriert werden kann. Ebenso wird Methylhydroperoxyd durch alkal. Ferricyankaliumlsg. dehydriert u. dadurch das Ferri- zu Ferrocyankalium hydriert. Aus der wss. Lsg. wird durch Extrahieren mit Ä. ein peroxydartiger Körper gewonnen, über dessen Konst. noch nichts gesagt wird. — Das *Monooxydimethylperoxyd*, über dessen Darst. u. Zers. später berichtet werden soll, ist ein dünnfl., farbloses, stechend riechendes Öl, das heftig explodiert. Es sd. unter 20 mm Druck bei 50° noch nicht u. wird in Eis-Kochsalzmischung nicht fest. — *Monoäthylhydroperoxyd*, dessen Reinigung mit Hilfe der Ausätherungsmethode verbessert wird, zeigt Kp.₅₅ 41—42°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2458—74. 18/9. Erlangen, Univ.)

FIEDLER.

O. Hinsberg, *Über β-n-Butylsulfid*. (Vgl. C. 1929. I. 994.) Die l. c. als Iso-phenylsulfid usw. beschriebenen Verb. nennt Vf. jetzt β-Phenylsulfid usw. zum Unterschied von den n. α-Verb. — Auch n-Butylsulfid liefert mit h. HClO₄ ein *bas. Perchlorat* u. dieses mit KOH oder K-Acetat direkt das neue β-n-Butylsulfid, welches dem α-Sulfid zwar sehr ähnlich ist, sich aber durch folgende Rkk. von diesem unterscheidet: 1. β liefert mit k. HClO₄ obiges bas. Perchlorat, während α unverändert bleibt. 2. β löst sich in konz. H₂SO₄ gelb, α farblos. Durch Oxydation liefern beide das bekannte Sulfon. — Andere aliphat. Sulfide verhalten sich analog. Die Hydrate sind in der aliphat. Reihe anscheinend unbeständig.

Versuche. *Bas. Perchlorat des β-n-Butylsulfids*, (C₈H₁₈S)₂, HClO₄, H₂O. α-Sulfid mit 2 Voll. 70°/ig. HClO₄ 3—4 Tage auf W.-Bad erhitzen, W. zusetzen, mit Chlf. ausschütteln, Chlf.-Lsg. mit W. waschen, verdunsten, mit PAe. durchkneten. Gelbbraunes, sehr zähes Öl, ll. in A., Chlf., unl. in W., PAe., nicht ganz rein erhalten. — β-n-Butylsulfid, C₈H₁₈S. Voriges in wenig CH₃OH lösen, mit alkoh. KOH oder verd.-alkoh. K-Acetat versetzen, mit Dampf dest., Destillat mit NaCl sättigen, mit PAe. ausschütteln, nochmals mit Dampf dest. Öl, Kp. 190—230° unter schwacher

Zers., anscheinend milder riechend als α -Sulfid. — α -*n*-Butylsulfon. Aus vorigem mit 30%ig. H_2O_2 in Eg. (W.-Bad). Tafeln aus W., F. 44°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2166—68. 18/9.) LINDENBAUM.

Karl Fuchs und Ernst E. Katscher, *Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aldehyde.* (Vgl. C. 1928. I. 180.) Acetaldehyd u. Paraldehyd reagieren mit molaren Mengen Chlorsulfonsäure heftig unter Bldg. von dunklen, in W. l. Substanzen, die in der Hauptsache sulfurierte Verb. darstellen. — Um die Sulfurierung an der CH_2 -Gruppe des Acetaldehyds zu verhindern, wurden die Verss. mit Trichloracetaldehyd aufgenommen. — 1 Mol. Chloral gibt mit $2\frac{1}{2}$ Moll. Chlorsulfonsäure bei 50° Octachlordiäthyläther, $C_4H_2OCl_8 = (CCl_3 \cdot CHCl)_2O$; farblose Krystalle, aus CH_3OH , F. 47°; Kp.₁₁ 130—131°; Kp.₉ 128—130°; bei Atmosphärendruck tritt bei ca. 240° Außentemp., unter HCl-Entw., Zers. von Verb. ein, die um ca. 100° niedriger sieden; riecht rein campherähnlich; ist gegen h. W. u. wss. Alkalien recht beständig; reagiert sowohl mit aliph., als auch mit aromat. GRIGNARD-Verb.; es treten dabei 2 Moll. GRIGNARD-Verb. mit 1 Mol. Ä. in Rk., so daß anscheinend die beiden α -ständigen Cl-Atome reagiert haben. — Bei der Rk. bilden sich neben HCl Spuren Phosgen u. nach dem Abscheiden des Octachlordiäthyläthers aus dem Rk.-Prod. nach monatelangem Stehenlassen oder bei 12-std. Erwärmen auf 70° Chloralid, $C_2H_2O_2Cl_4$; Nadeln, aus Chlf., F. 114—115°. — Die Rk. mit polymerem Chloral, Metachloral u. mit Chloralhydrat verläuft ebenso. — Die Bldg. des Octachlordiäthyläthers dürfte über Tetrachloräthylschwefelsäure erfolgen, da als prim. Rk.-Prod. zwischen Chloral u. Chlorsulfonsäure nur in W. l. Verb. erhalten wurden, die sich in wss. Lsg. zu Chloralhydrat, H_2SO_4 u. HCl zu zers. scheinen. — Die Einw. von Fluorsulfonsäure auf polymeren Formaldehyd erfolgte unter Selbsterwärmung u. führte auch bei 90° nur zu in W. l. Verb., die teilweise durch Ä. aufgenommen wurden; der Ä. enthält noch anscheinend Fluormethylalkohol. — Reinste Fluorsulfonsäure gibt mit Chloral neben Cl- u. F-haltigen Rk.-Prodd. ebenfalls Octachlordiäthyläther. Das α -ständige Cl stammt nicht aus der Halogensäure, es sei denn, daß sich ein Teil des Trichloracetaldehyds mit Fluorsulfonsäure zu Chlorsulfonsäure umgesetzt hat. — Durch vorliegende Arbeit dürfte die Konst. des Octachlordiäthyläthers sichergestellt sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2381—86. 18/9. Wien, I. chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

J. V. Dubský und Fr. Brychta, *Beitrag zur Kenntnis der Komplexsalze des Dimethylglyoxims.* (Publ. Fac. Sciences Univ. Masaryk 1928. No. 103. 3—28. — C. 1929. II. 549.) MAUTNER.

H. Guinot, *Methode zur Extraktion und Konzentration der Essigsäure aus verdünnten wäßrigen Lösungen.* Die Extraktion von Essigsäure aus verd. wss. Lsgg. verschiedener Konz. durch Äthylacetat, Mesityloxyd, Butylacetat u. Amylacetat wird untersucht u. eine nach dem Gegenstromprinzip arbeitende Apparatur zur techn. Durchführung der Extraktion mit mittelhoch sd. Lösungsm. beschrieben. Die Trennung der Essigsäure unter gleichzeitiger Entwässerung erfolgt durch Dest. mit Petroleum-KW-stoffen (Kp. 114—115°), die mit Essigsäure bzw. W. ein bei 110,5° (45% Essigsäure) bzw. 86,5° sd. Gemisch konstanter Zus. bilden. Dampfverbrauch ca. 3,5—4 kg pro kg wasserfreier Säure aus 30%ig. Säure mit einer Ausbeute von 97—98%; für 10%ig. Säure Dampfverbrauch ca. 50% höher. — Anwendung der Methode auf Holzessig; zum Entteeren wird Butylkresol empfohlen. — Das Verf. eignet sich mit einigen Abänderungen auch zur Gewinnung wasserfreier Ameisensäure. (Chim. et Ind. 21. 243—51. Febr. Distilleries des Deux-Sèvres.) KRÜGER.

L. Andreassow, *Die Reaktionsgrenze der Bildung von Trichloressigsäureamylester in Lösungsmittelgemischen.* (Vgl. C. 1929. II. 2175.) Vf. untersuchte die Rk. zwischen Amylen (Trimethyläthylen) u. Trichloressigsäure in Gemischen von Bzl.- CCl_4 , CCl_4 - CS_2 bei 25°. Die Kurven der Reaktionsgrenze stellen keine gerade Linie dar, sondern es zeigen sich Abweichungen in der Additivität nach beiden Richtungen hin. Das Kurvenbild ist ferner von der Konz. der reagierenden Stoffe abhängig. (Ukrain. chem. Journ. [ukrain.: Ukrainskī chemitschni Shurnal] 4 89—92.) SCHÖNFELD.

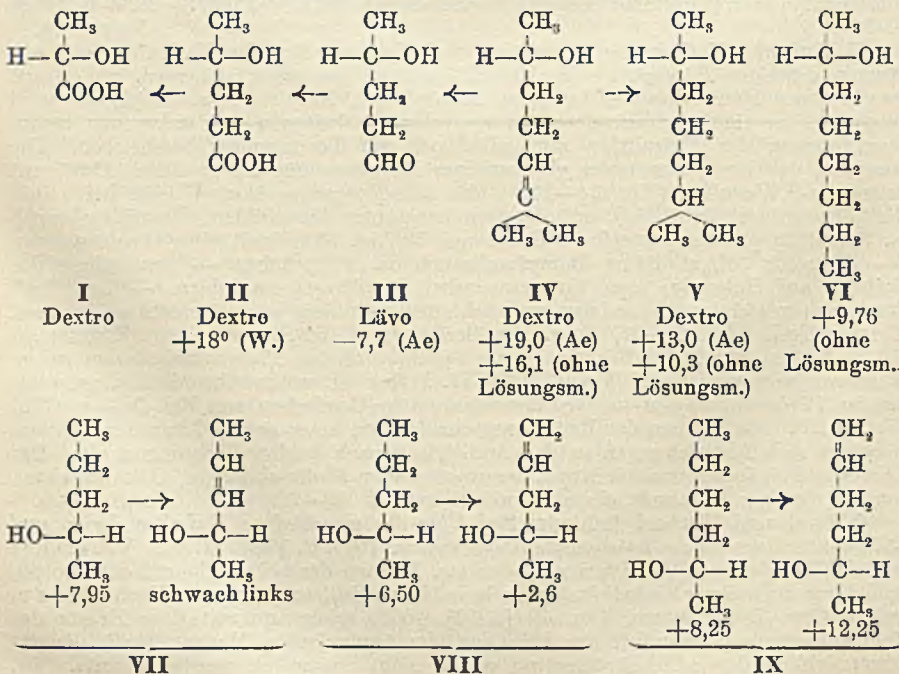
C. Paal und Herbert Schiedewitz, *Über das verschiedene Verhalten der α - und β -Chlorbuttersäure bei der katalytischen Hydrierung.* (Vgl. C. 1927. II. 62.) Vf. stellten fest, daß bei der katalyt. Hydrierung der rac. Formen der beiden Säuren der Prozeß, wohl durch die frei werdende Salzsäure, sehr bald zum Stillstand kommt. Nach BUSCH u. STÖVE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 1063) erfolgt quantitativer Ersatz des Halogens durch Wasserstoff nur bei Ggw. der äquivalenten Menge Alkali, die der Zersetlichkeit der β -Chlorbuttersäure wegen nicht angewandt werden konnte. Vf.

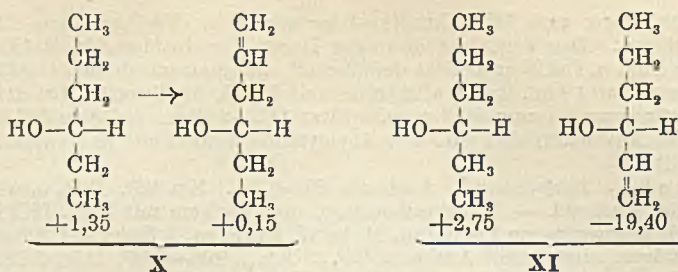
gelang die Darst. der Calciumsalze beider Säuren, von denen das der α -Säure krystallin erhalten wurde, während das β -Salz wenigstens 24 Stdn. in wss. Lsg. haltbar ist. Diese Calciumsalze unterschieden sich hinsichtlich ihrer Rk.-Fähigkeit gegen aktivierten Wasserstoff scharf voneinander. Das Salz der α -Säure wurde nahezu quantitativ in Buttersäure übergeführt, während der Red.-Prozeß beim Salz der β -Säure nach Aufnahme weniger Kubikzentimeter Wasserstoff zum Stillstand kam.

Versuche. Als Katalysator diente Palladhydroxyd, das auf k. gefälltem Bariumsulfat niedergeschlagen war. Er enthielt 1% Pd. — α -Chlorbuttersaures Ca, $C_4H_7ClO_2Ca$; aus der in wss. A. gel. Säure u. Calciumcarbonat bei Zimmertemp.; beim Einengen im Vakuum bei Zimmertemp. Nadeln, l. in A. — α -Chlorbuttersaures Ag, $C_4H_7ClO_2Ag$, aus Ca-Salzlsgg. u. Silbernitrat; krystallin. Nd., aus W. umkrystallisierbar. — β -Chlorbuttersaures Ca $C_4H_7ClO_2Ca$; analog dem Salz der α -Säure; beim Eindampfen Zers. in Crotonsäure u. Calciumchlorid. — β -Chlorbuttersaures Ag, $C_4H_7ClO_2Ag$, analog dem Salz der α -Säure; stark zersetzlicher, krystallin. Nd., der, aus W. umkrystallisiert, weiterhin zersetzlich bleibt. — Die Hydrierung wird in wss.-alkoh. Lsg. ausgeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1935—39. 18/9. Leipzig, Univ.) A. HOFFMANN.

P. A. Levene und H. L. Haller, Die konfigurative Beziehung des 2-Methylheptanols(6) zur Milchsäure. Mit einer Bemerkung über die Wirkung der Doppelbindung auf die optische Aktivität. (Vgl. C. 1929. II. 285.) Mit Hilfe der bereits früher erörterten Methodik wird die Zusammengehörigkeit des Dextro-2-Methylheptanols(6) mit der Dextro-Milchsäure abgeleitet. Die Beweisführung im speziellen wird durch die Formeln I—V gekennzeichnet. Der Vergleich mit dem Hexylmethylcarbinol (VI) zeigt, daß der Ersatz einer geraden C-Kette durch eine verzweigte die Drehungsrichtung nicht verändert. Die Doppelbindung in IV bewirkt eine deutliche Exaltation der opt. Aktivität. Wie die Formelpaare VII—XI zeigen, hat aber die Einführung einer Doppelbindung nicht immer eine erhebliche Änderung der mol. Drehung zur Folge. Auch hier scheint die Entfernung der Doppelbindung vom asymm. C-Atom einer der Faktoren zu sein, der mitbestimmend ist für die Größe der opt. Aktivität.

Versuche. 2-Methylhepten-(2)-ol-(6), aus dem entsprechenden Keton mit Na u. absol. A. Die Auflösung in die opt. Antipoden erfolgte mittels Brucin über die sauren Phthalsäureester. Brucinsalz des sauren Phthalats des Dextro-2-Methylhepten-(2)-ol-(6), aus Aceton Krystalle, $[\alpha]_D^{24} = -4,2^\circ$ (absol. A.; $c = 7,46$). Das

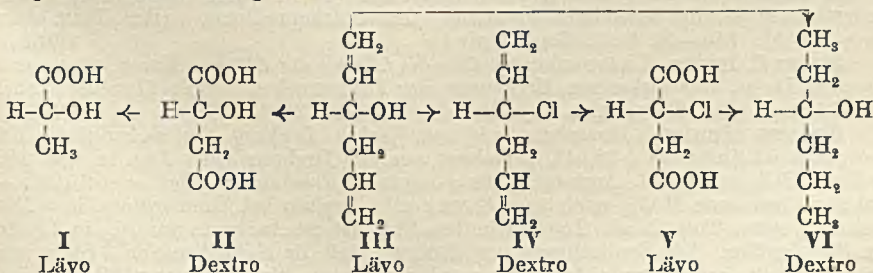




dar aus gewonnene saure Phthalat zeigt $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +60,3^{\circ}$ (Ä.; $c = 19,6$). *Dextro-2-Methylhepten-(2)-ol-(6)*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, Öl vom Kp.₄ 60–61^o, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19,0^{\circ}$ (Ä.; $c = 8,4$). Aus den Mutterlaugen des Brucinsalzes wurde auf analogem Wege das *Lävo-Carbinol* vom Kp.₂₂ 87^o gewonnen. $\alpha_{\text{D}}^{23} = -13,75^{\circ}$ (ohne Lösungsmm.; 1 dm Rohr), $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -16,2^{\circ}$ (Ä.; $c = 19,8$), $= -15,1^{\circ}$ (absol. A.; $c = 24,9$). — α -Naphthylurethan des *Dextro-2-Methylhepten-(2)-ol-(6)*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, aus A., F. 64–66^o, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +32,8^{\circ}$ (absol. A.; $c = 2,39$). — *Lävo-4-Oxyvalerialaldehyd (Pentalan-(1)-ol-(4))*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, aus vorst. Carbinol durch Ozonisierung in Eg., Kp.₁ 43–46^o, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -7,8^{\circ}$ (Ä.; $c = 13,2$). — *Dextro-4-oxypaleriansäure*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus vorst. Verb. mit Ag_2O in sd. W., isoliert als Ag-Salz durch Fällung mit absol. A. $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +5,4^{\circ}$ (W.; $c = 3,0$). Aus der Lsg. des Ag-Salzes in 1-n. HCl ergibt sich für die freie Säure $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +18,8^{\circ}$ (Ä.; $c = 1,33$). — *Dextro-2-methylheptanol-(6)*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, aus IV durch Red. mit H_2 u. kolloidalem Pd in Ä. Kp.₄ = 61–63^o, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +13,0^{\circ}$ (Ä.; $c = 17,3$). α -Naphthylurethan, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$, aus verd. A., F. 75–77^o, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +16,4^{\circ}$ (absol. A.; $c = 2,5$). (Journ. biol. Chemistry 83. 177–83. Juli.)

OHLE.

P. A. Levene und H. L. Haller, *Über die configurative Beziehung der Chlorbernsteinsäure zur Chlorpropionsäure und Milchsäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Fußend auf der Annahme, daß der Austausch von OH gegen Cl bei aliph. Alkoholen ohne WALDENSCHE Umkehrung erfolgt, legen Vff. in der durch die Formeln I–VI gekennzeichneten Weise dar, daß *Lävochlorbernsteinsäure*, *Dextroäpfelsäure* u. *Lävomilchsäure* zur gleichen str. Reihe gehören.



Versuche. *Hexadien-(1,5)-ol-(3) (Vinylallylcarbinol)*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (III), aus Acrolein u. Allylbromid mit Zn oder aus Acrolein u. Allylmagnesiumbromid. Kp. 133 bis 134^o, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4464$, $D_{25}^{25} 0,8596$. Die Auflsg. in die opt. Antipoden erfolgt über das saure Phthalat mittels Brucin. Trennung der Brucinsalze durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton. Das Phthalat des *Dextrocarbinols*, dicker Sirup, zeigt $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +18^{\circ}$ (Ä.; $c = 24,3$). *Dextrohexadien-(1,5)-ol-(3)*, Kp. 133–134^o, $\alpha_{\text{D}}^{24} = +16,0^{\circ}$ (ohne Lösungsmm.; 1 dm Rohr), $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +12,9^{\circ}$ (Ä.; $c = 11,2$), $= +20,8^{\circ}$ (absol. A.; $c = 10,8$). — *Lävo-3-chlorhexadien-(1,5) (Vinylallylmethylchlorid)*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$, aus vorst. Verb. in Pyridin mit PCl_5 bei 0^o, Öl, im Vakuum destillierbar, $\alpha_{\text{D}}^{24} = -12,10^{\circ}$ (ohne Lösungsmm.; 1 dm Rohr), $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -13,2^{\circ}$ (Ä.; $c = 12,1$), $= -11,9^{\circ}$ (absol. A.; $c = 8,2$). — *Dextrochlorbernsteinsäure*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}$ (V), durch Ozonisierung der vorst. Verb. in Chlf. Aus Ä. + PAe. Krystalle vom F. 168–171^o, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +47,7^{\circ}$ (Ä.; $c = 11$), $= +18,9^{\circ}$ (W.; $c = 4,9$). — *Dextrohexanol-(3) (Äthylpropylcarbinol)*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ (VI), aus III in Ä. durch katalyt. Hydrierung mit kolloidalem Pd. Kp. 128 bis 130^o, $\alpha_{\text{D}}^{23} = +1,20^{\circ}$ (ohne Lösungsmm.; 1 dm Rohr). (Journ. biol. Chemistry 83. 185–90. Juli. New York, Rockefeller-Inst. f. Med. Res.)

OHLE.

W. Tschelinzew und W. Schmidt, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von α -Ketonensäuren*. Das Verf. besteht in der Darst. der *Acylecyanide*, $R \cdot CO \cdot CN$, aus den Acylbromiden u. $CuCN$ u. besitzt den Vorteil, daß man im offenen Gefäß arbeiten kann. Man versetzt 1 Mol. $CuCN$ allmählich mit 1 Mol. Acylbromid (bei den unteren Gliedern Erwärmung bis zum Sieden) u. erhitzt $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. auf dem W.-Bad unter Rückfluß. Die Ausbeuten sind gut. Die Acylecyanide werden mit HCl zu den α -Ketonensäuren versetzt.

Versuche. *Acetylcyanid*. Ausbeute 85—87%. Kp. 93° , D_{20}° 0,9745, n_{20}° = 1,3743, arom. riechend. — *Brenztraubensäure*. Aus vorigem mit konz. HCl im Kältegemisch, nach Erstarrung zu kristallin. M. in W. lösen, ca. 1 Stde. auf 70° erwärmen, mit $NaCl$ sättigen, ausäthern. Ausbeute 73%. Kp.₁₂₆ 106—108°, D_{20}° 1,2227, n_{20}° = 1,4138. — *Propionylcyanid*. Darst. in Bzl. Kp. 108—110°, n_{20}° = 1,3225. — *Propionylameisensäure*. Wie oben. Kp.₂₅ 74—78°, n_{20}° = 1,3972. Mit $FeCl_3$ dunkle Färbung. Mit ammoniakal. Ag-Lsg. gelblicher, in NH_4OH l. Nd., beim Erwärmen Ag-Spiegel. — *Isobutyrylcyanid*. Ausbeute ca. 60%. Kp. 116—118°, D_{20}° 0,9860. — *Isobutyrylameisensäure*. Mit verd. HCl (1 konz.: 2 W.) bei Raumtemp. Sehr unbeständig, zers. sich bei Dest. unter at-Druck, gibt mit $AgNO_3$ Nd. von Ag_2CO_3 . D_{20}° 0,9968, n_{20}° = 1,3790. — *Isovalerylcyanid*. Ausbeute bis 78%. Kp. 145—149°. Versäufung zur α -Ketonensäure mit HCl gelang nicht. Mit KOH erfolgt Spaltung in KCN u. Isovaleriansäure, mit ammoniakal. Ag-Lsg. Abspaltung von $AgCN$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2210—14. 18/9.)

LINDENBAUM.

Hans v. Euler, Gerda Rengman und Edv. Brunius, *Über Reaktionen zwischen Zuckerarten und Aminen*. V. (IV. vgl. C. 1929. I. 991.) Vff. untersuchen das Verh. von Maltose u. Galaktose gegen Glykokoll bei verschiedenen pH -Werten mit Hilfe der Methylenblaurk. u. polarimetr. Unters. Maltose verhält sich der Glucose im wesentlichen analog. Die Rk. setzt erst bei pH = 8 mit meßbarer Geschwindigkeit ein u. steigt dann mit zunehmender Alkalinität rasch an. Die Änderung der Drehung wird innerhalb der gemessenen Zeiten von der Wrkg. des Alkalis auf den reinen Zucker nur wenig beeinflußt. Eine ähnliche Abhängigkeit vom pH besteht auch bei der Galaktose. Die Drehungsänderung ist hier jedoch schon nach 1,5 Stdn. nahezu beendet. (Svensk Kem. Tidskr. 41. 203—09. Aug. Stockholm.)

OHLE.

Amé Pictet und Hans Vogel, *Über einige Eigenschaften der Anhydride der Zucker*. Kurze, zusammenfassende Darst. der Unterss. der Vff. über Zuckeranhydride u. ihre Polymerisation mit besonderer Betonung des Stärkeproblems. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 843—46. 28/8. Genf, Univ.)

OHLE.

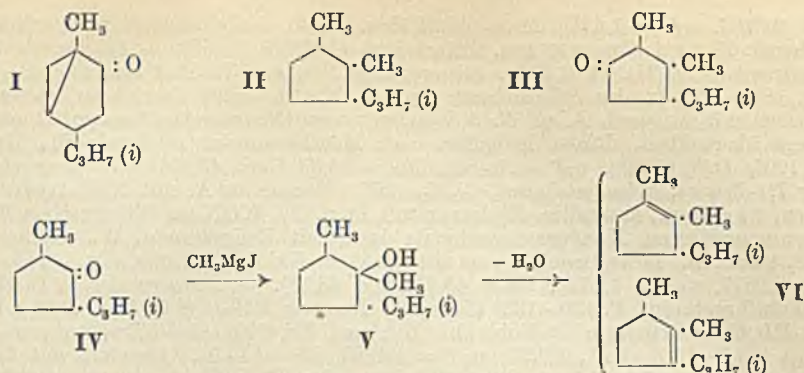
James C. Irvine, *Untersuchungen über die Chemie der Stärke*. Kurze, zusammenfassende Darst. der bisherigen Ergebnisse der IRVINESchen Schule über die Konst. der Stärke. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48. 813—16. 28/8.)

OHLE.

Andrew Hunter, *Bemerkung zur spezifischen Drehung des d -Arginins*. Für d -Arginin ist $[\alpha]_D^{20}$ = +26,54°, berechnet aus der Drehung einer Lsg. in wss. HCl (8 Moll. HCl auf 1 Mol. Arginin). Für d -Argininhydrochlorid: $[\alpha]_D^{20}$ = +21,94°. — Bei der Einw. von HNO_2 nach VAN SLYKE gibt Arginin bei Zimmertemp. in 5 Min. genau $\frac{1}{4}$ seines Total-N ab. In einer halben Stde. ist die Ausbeute um 50%, in 3 Stdn. um 30% größer. Die Beobachtung von SEKINE, daß die N-Ausbeute in 3 Stdn. verdoppelt wird, konnte nicht bestätigt werden. (Journ. biol. Chemistry 82. 731—36. Juni. Toronto, Univ.)

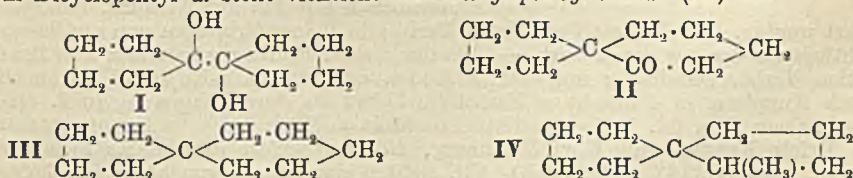
OHLE.

B. Kasansky, *Über 1,2-Dimethyl-3-isopropylcyclopentan*. ZELINSKY (Journ. russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 34 [1904]. 718) erhielt durch Red. von Thujon (I) in Ggw. von Ni einen KW-stoff $C_{10}H_{20}$, den er für 1,2- oder 1,3-Dimethyl-3-isopropylcyclopentan hielt. Ferner erhielten KISNER (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 44 [1912]. 1759) aus I mit HBr u. darauffolgender Red. nach SABATIER, ZELINSKY u. KASANSKY (C. 1927. II. 64) durch Red. von Thujon u. Thujan über Pd ebenfalls einen KW-stoff $C_{10}H_{20}$, den sie für 1,2-Dimethyl-3-isopropylcyclopentan (II) hielten. Dagegen erhielten GODCHOT (C. 1921. III. 301) aus Thujamenthon (III) durch Red. über Ni bei 280° , GODCHOT u. TABOURY (Bull. Soc. chim. France [4] 13. [1913]. 599) aus Dihydrocampherphoron (IV) über V u. VI einen KW-stoff vom Kp. 146—148°, der II sein sollte. Bei Wiederholung wurde im Gegensatz zu den Angaben V isoliert u. der daraus erhaltene KW-stoff war ident. mit II. Der gleiche KW-stoff wurde auch aus III über das Hydrazon erhalten. Der KW-stoff von GODCHOT u. TABOURY ist vielleicht ein Gemisch von H u. 1-Methyl-3-isopropylcyclopentan, das aus III u. VI auch durch Abspaltung einer CH_3 -Gruppe entstanden sein mag.



Versuche. *Campherphoron*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, aus dem Ca-Salz der Camphersäure bei $410-415^\circ$, Kp. $180-210^\circ$, $n^{17.5} = 1,4815$. — *Dihydrocampherphoron* (IV), aus vorst. Verb. mit H_2 u. Ni bei $130-140^\circ$, über das Semicarbazon gereinigt, Kp. 743.5 $181-183^\circ$, $n^{18} = 1,4412$, $M_D = 41,60$, $D.^{18} 0,8899$. — Daraus *1,2-Dimethyl-3-isopropylcyclopentan-2-ol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (V), mit CH_2MgJ , Zers. mit NH_4Cl bei -10° u. im Vakuum dest., Kp. 8.5 $71-73^\circ$, Kp. 12 $79-81,5^\circ$, $n^{19} 1,4546$, $D.^{19} 0,8963$, $M_D = 47,23$, mit $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 1 Stde. auf 120° erhitzt, ergibt ein Gemisch von KW-stoffen, Kp. $153-163^\circ$ (VI), die über Ni bei $160-170^\circ$ hydriert, *1,2-Dimethyl-3-isopropylcyclopentan*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (II), geben. Kp. 757 $159-161^\circ$, $n^{21} = 1,4319$, $D.^{21} 0,7883$, $M_D = 46,11$. Es wird auch erhalten durch Zers. durch Dest. von Thujamenthonhydrazon über KOH u. platinieren Tonscherben. Kp. $159-160,5^\circ$, $n^{21} = 1,4328$, $D.^{21} 0,7877$, $M_D = 46,23$. — *Thujamenthon* (III) aus Thujon (I) nach WALLACH (LIEBIGS Ann. **323**. 334. 352). — *Hydrazon* durch 5-std. Kochen der alkoh. Lsg. mit Hydrazin-Hydrat bei $110-120^\circ$. — *1-Methyl-3-isopropylcyclopentan* aus dem Hydrazon von IV, wie II. Kp. 761.5 $140-142,5^\circ$, $n^{18.5} 1,4257$, $D.^{18.5} 0,7750$, $M_D = 41,68$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**. 2205—10. 18/9. Moskau, Lab. f. organ. Chem. I. Staats-Univ.) GOLDFINGER.

N. Zelinsky und N. Schuikin, *Über das Spirocyclodecan und dessen Kontaktisomerisation*. Zur Synthese des *Spirocyclodecans* (III) benutzten Vff. das von MEISER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32** [1899]. 2049) aus dem Pinakon I dargestellte „Pinakolin“ II, welches bereits spirocycl. Struktur besitzt. Die Arbeit war dadurch erschwert, daß I bei der Red. des Cyclopentanons nur mit minimaler Ausbeute entsteht, welche Vff. zwar etwas erhöhen, aber doch nicht über 3% treiben konnten. Bei der Überführung von I in II mit verd. H_2SO_4 entsteht auch ein KW-stoff als Prod. der völligen Dehydratisierung von I, so daß das rohe II über das Semicarbazon gereinigt werden mußte. Die Darst. von III aus II erfolgte über das Hydrazon. III unterscheidet sich von den isomeren Dihydroterpenen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ durch bedeutend höhere Konstanten u. auch im chem. Charakter, indem es KMnO_4 langsam entfärbt u. ein *Tetrabromderiv.* liefert. Sehr bemerkenswert ist, daß III im Kontakt mit Pt-Kohle in H-at ohne H-Anlagerung zu einem KW-stoff mit niedrigeren Konstanten isomerisiert wird. Der Mechanismus dieser Transformation ist noch nicht klar. Der isomere KW-stoff ist verschieden vom Dicyclopentyl u. stellt vielleicht das *Methylspirocyclononan* (IV) vor.



Versuche. *Cyclopentanon*. Durch Cyclisierung von Adipinsäure (Darst. verbessert) in Ggw. von 4% $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder besser 1% $\text{Th}(\text{OH})_3$. — *1,1'-Dioxydicyclopentyl* (I). Durch langsames Eintragen von Na in die wss.-äth. Lsg. des vorigen im CO_2 -Strom bei 5° , Ä. zeitweise ersetzen. Bei der Dest. geht zuerst Cyclopentanol (Hauptprod.) über. Aus den fast ganz erstarrenden Fraktionen zwischen 125 u. 150° (12 mm) erhält man I, aus PAe.-Bzl., F. $107-108^\circ$. — Aus den tiefer sd. Fraktionen wurde reichlich *2-Cyclopentylcyclopentanol* (1), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, isoliert, Kp. 12 $117-118^\circ$,

D.²⁰, 0,9802, $n_D^{20} = 1,4885$, $M_D = 45,34$ (ber. 45,50), dicke, angenehm, aber schwach riechende Fl. (vgl. ZELINSKY u. Mitarbeiter, C. 1927. I. 88). — 1,1-Tetramethylencyclohexanon-(2) (II). I 2 Stdn. mit verd. H_2SO_4 auf W.-Bad erhitzen, Rohprod. (Kp.₁₃ 96—102°) in das Semicarbazon (aus A., F. 191—192°) überführen, dieses nach Waschen mit Ä., verd. A. u. W. 3 Stdn. mit wss. Oxalsäurelsg. kochen, II mit W.-Dampf übertreiben. Dicke, hellgelbe, nach Menthamcampher riechende Fl., Kp.₁₃ 98 bis 100°, D.²⁰, 0,9898, $n_D^{20} = 1,4848$, $M_D = 44,03$ (ber. 43,99). — Spirocyclodecan oder 1,1-Tetramethylencyclohexan, $C_{10}H_{18}$ (III). Voriges in A. mit N_2H_4 -Hydrat umsetzen, A. abdest., kristallin. Hydrazon mit Pt u. 5%₀ KOH im WÜRTZschen Kolben langsam erwärmen, Kondensat nochmals dest., mit Essigsäure u. W. waschen, mit $CaCl_2$ trocknen. Bewegliche Fl. vom Geruch eines Erdöl-KW-stoffs, Kp.₇₄₅ 185—186°, D.²⁰, 0,8877, $n_D^{20} = 1,4748$, $M_D = 43,74$ (ber. 43,98). — Tetrabromderiv., $C_{10}H_4Br_4$, gelblich, kristallin., F. 130—132° (Zers.). — Isomerer KW-stoff $C_{10}H_{18}$. Durch Leiten von III über aktivierte Pt-Kohle im H-Strom bei 190° (4—5 Tropfen pro Min.). Kp.₇₅₀ 185,5—186°, D.²⁰, 0,8730, $n_D^{20} = 1,4683$, $M_D = 44,01$. Reagiert mit $KMnO_4$ langsam. War nach Leiten über Pd-Asbest oder Pt-Kohle bei 300° unverändert. In CO_2 -at verläuft die Isomerisierung von III viel langsamer; es entsteht ein Gemisch von III u. seinem Transformationsprod., welches erst bei nochmaligem Leiten über Pt-Kohle in H-at völlig isomerisiert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2180—86. 18/9. Moskau, Univ.)

LINDENBAUM.

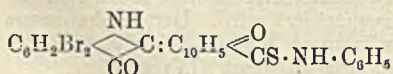
Fritz Mayer und Alfred Mombour, Über die Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenole. Veranlaßt durch die Mitt. von KARRER u. WEISS (C. 1929. II. 34), berichten Vff., daß sie vor einigen Jahren ebenfalls einige Kondensationen dieser Art durchgeführt haben, u. zwar sowohl mit $AlCl_3$ in CS_2 als auch mit $ZnCl_2$ u. HCl in Ä. Die erhaltenen Verbb. sollten auf ihre Eignung als Kupplungskomponenten für „Azofarbstoffe auf der Faser“ geprüft werden.

Versuche. 4-Oxybenzol-1-thioncarbonsäureanilid, $C_{13}H_{11}ONS$. 1. Lsg. von Phenol u. Phenylsenföl in CS_2 mit $AlCl_3$ versetzen, nach Stehen über Nacht mit Eis zers. 2. Lsg. der Komponenten in Ä. nach Zusatz von $ZnCl_2$ mit HCl sättigen, nach 12 Stdn. mit W. durchschütteln. Nadeln aus Eg., F. 164—165°. Spaltung mit 10%₀ig. Soda (Rohr, 160°, 6 Stdn.) ergab H_2S , Phenol, Anilin u. p-Oxybenzanilid (Nadeln, F. 199—200°). — 2,4-Dioxybenzol-1-thioncarbonsäureanilid, $C_{13}H_{11}O_2NS$. Ebenso mit Resorcin. Blaßgelbe Nadeln aus W., F. 182°. Spaltung mit Soda ergab H_2S , Anilin, Resorcin u. β -Resorcylsäure. — Mit α -Naphthol wurden verschiedene Verbb. erhalten: 1. 1-Oxynaphthalin-2-thioncarbonsäureanilid, $C_{17}H_{13}ONS$. Mit $AlCl_3$ in CS_2 . Gelbe Stäbchen aus Eg., F. 183—184°. Lsg. in verd. $NaOH$ schwefelgelb. Spaltung mit Soda ergab H_2S , Anilin, α -Naphthol, 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure (F. 194°) u. als Hauptprod. deren Anilid (F. 156—157°). — 2. Wahrscheinlich 1-Oxynaphthalin-4-thioncarbonsäureanilid, $C_{17}H_{13}ONS$. Mit $ZnCl_2$ - HCl in Ä. Gelbe Prismen aus Eg., F. 207—208°. Lsg. in verd. $NaOH$ farblos. Spaltung mit Soda ergab α -Naphthol u. etwas 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure, aber kein Anilid. — Beide Verbb. ziehen in alkal. Lsg. auf Baumwolle auf, u. diese liefert dann mit Diazolsgg. gelbe bis dunkelbraune, seifen-, alkali- u. lichtunechte Färbungen. Diese sind bei der 2. Verb. unechter als bei der ersten. — Mit 5,7-Dibromisatin- α -chlorid kondensieren sich die beiden Verbb. zu Farbstoffen nebenst. Konst., welche nach Auskochen mit Eg. aus Nitrobzl. umkristallisiert werden. Der Farbstoff aus der 1. Verb. gibt blaue Färbungen von viel besserer Echtheit als der aus der 2. Verb. — Aus der färber. Prüfung würde sich also für die beiden Verbb. gerade die umgekehrte Konst. ergeben, da α -Naphthol bekanntlich durch Kupplung in 4 unechtere Farbstoffe liefert als durch Kupplung in 2. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1921—24. 18/9. Frankfurt a. M.)

LINDENBAUM.

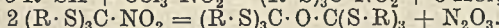
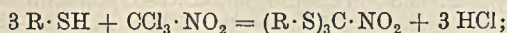
Erich Krause und Karl Weinberg, Höhermolekulare aromatische Zinnverbindungen. (Vgl. C. 1921. III. 1158.) Vff. stellten eine Anzahl von höher molekularen arom. Sn-Verbb. her, die z. T. wohl aus ster. Gründen meist nur in mäßigen Ausbeuten oder in Form von Arylzinnhalogeniden erhalten wurden.

Versuche. p-Bromdiphenyläther, $C_{12}H_9OBr$. Durch Kondensation von p-Dibrombenzol mit Phenol in Ggw. von Ätzkali u. Cu-Bronze. Kp.₁₀ 165,5°. F. 18°. — Tetra-[p-phenoxyphenyl]-zinn, $(p-C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_4Sn$. Aus der Mg-Verb. des p-Bromdiphenyläthers u. $SnCl_4$ in äth. Lsg. Nach Entfernen von harzigen Rk.-Prod. u. mehrmaligem Umkristallisieren aus Bzl.-A. Nadelchen, F. 171° (unkorr.); ll. in Bzl.,

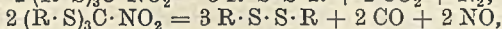
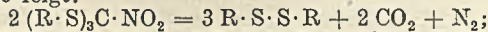


wl. in A., swl. in Ä. — *Tetra-[p-chlorphenyl]-zinn*, $(p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Sn}$. Aus der Mg-Verb. des p-Chlorbrombenzols u. SnCl₄ durch Kochen auf dem Wasserbade. Nach Absaugen von öligen Bestandteilen u. Umkrystallisieren aus Bzl. rhomb. Tafeln mit 2 Moll. Krystallbzl. in 38%₀ig. Ausbeute. Ll. in Bzl., Chlf., Eg., Pyridin, wl. in A. u. Bzn., swl. in Ä. u. CH₃OH. F. 199° (unkorr.). — *Tri-[p-chlorphenyl]-zinnbromid*, $(p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SnBr}$. Durch Bromierung des vorigen in Pyridin. Nach Abdest. des entstandenen p-Chlorbrombenzols u. Krystallisation aus A. rhomb. Täfelchen, F. 96 bis 97° (unkorr.) nach Sintern bei 94°. Ll. in Ä., l. in A., swl. in Bzn. — *Tri-[p-chlorphenyl]-zinnchlorid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{Sn}\cdot\text{Cl}$. Aus Tri-[p-chlorphenyl]-zinnhydroxyd mit 10%₀ig. HCl in Ä. Aus A. rhomb. Täfelchen, bei 107° leichtes Sintern, bei 110—111° klare Schmelze, bei 275° Gasentw.; ll. in Ä., l. in Bzl. u. h. A., wl. in Bzn. — *Tri-[p-chlorphenyl]-zinnjodid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{Sn}\cdot\text{J}$. Prismen, F. 93—95°, bei 290° Zers. — *Tri-[p-chlorphenyl]-zinnfluorid*, $(p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SnF}$. Aus dem Bromid mit KF-Lsg. Aus Pyridin-Ä. Nadeln, swl. in CH₃OH u. Eg. — *Tri-[p-chlorphenyl]-zinnhydroxyd*, $(p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}\cdot\text{OH}$. Aus dem Bromid mit KOH. Mikrokrystalline M., swl. in Ä., leichter l. in A. u. Bzl. — *Di-[p-chlorphenyl]-zinnbromid*, $(p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnBr}_2$. Aus der Tetraverb. mit Br. Aus Pae. derbe Prismen, F. 73° (unkorr.), gegen 300° Zers.; sl. in organ. Lösungsmm. — *Hexa-[p-chlorphenyl]-distannan*, $(p\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sn}\cdot\text{Sn}(p\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl})_3$. Durch Erhitzen von Tri-[p-chlorphenyl]-zinnbromid mit Na-Draht in Xylol. Aus Bzl. Täfelchen. Beim Erhitzen bei 139° Bldg. einer hellgelben M., die bei 280° dunkelgelb bis braun wurde. Red. alkoh. AgNO₃-Lsg. u. bildet mit Br u. J die entsprechenden Tri-[p-chlorphenyl]-zinnhalogenide. — *Tri-α-naphthylzinnchlorid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{SnCl}$. F. 204—205°. — *Tri-p-anisylzinnfluorid*, $(p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SnF}$. Aus CH₃OH Nadeln, bei 239° Zers. unter Gelbfärbung. — *Triphenyl-[p-phenoxyphenyl]-zinn*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)$. Aus Triphenylzinnchlorid u. p-Phenoxyphenyl-MgBr. Neben ölig-harzigen Verunreinigungen nach Umkrystallisieren aus Bzl.-A. Nadelchen, F. 161—162° (unkorr.), wl. in Bzl., swl. in h. A., unl. in k. A. u. Ä. — *Triphenyl-[p-chlorphenyl]-zinn*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(p\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl})$. Aus A. Nadeln, F. 139° (unkorr.). — *Triphenyl-[p-bromphenyl]-zinn*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(p\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br})$. Aus p-Dibrombenzol, Mg u. Triphenylzinnbromid. Aus Bzl.-A. prismat. Nadeln, F. 224° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2235—41. 18/9. Berlin, Techn. Hochsch.) POETSCH.

Wssewlow Nekrassow und N. Melnikow, *Über die Einwirkung von Chlorpikrin auf Mercaptane*. Zu diesem Thema liegen Unterss. von RAY u. Mitarbeitern (C. 1920. I. 682. 1922. III. 1226) vor, nach denen die Rk. stets wie folgt verlaufen soll:



Allerdings kamen fast nur K-Salze von heterocycl. Mercaptanen zur Verwendung. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$ konnte nicht zur Rk. gebracht werden. — Vff. haben nun gefunden, daß *Chlorpikrin* auf die K-Salze der einfachsten *Mercaptane* oxydierend wirkt unter Bldg. der entsprechenden *Disulfide*. Aus Dithioäthylenglykol erhielten sie nicht die von obigen Autoren beschriebene Verb. von F 123°, sondern eine viel höher schm. Substanz, deren Natur noch nicht feststeht. Alle Umsetzungen sind mit starker Gasentw. verbunden. Das Gas enthält hauptsächlich N, außerdem CO₂, NO u. CO, letztere beiden in fast gleichen Mengen. Der zuerst gebildete Nitrotrithioorthoameisenester zerfällt offenbar wie folgt:



u. zwar hauptsächlich nach der 1. Gleichung. — Bei allen Umsetzungen sind die Lsgg. intensiv gelbrot gefärbt, vermutlich infolge Bldg. von wenig Nitrosylmercaptiden (diese vgl. LECHER u. SIEFKEN, ferner RHEINBLDTR, C. 1927. I. 731. 1621). Chlorpikrin vermag nämlich in COCl₂ u. NOCl zu zerfallen, wcl. letzteres mit den Mercaptiden reagiert. — Mit freien Mercaptanen reagiert Chlorpikrin sehr langsam, mit den K-Salzen sofort u. schon in der Kälte. Da die Disulfide in W. unl. sind, kann die Rk. zum Nachweis von Chlorpikrin dienen. Man gibt zur schwach alkalisierten Lsg. einige Tropfen alkoh. Thiophenollsg.; bei einem Geh. von 0,01 mg Chlorpikrin in 1 cem tritt Opalescenz, bei höherer Konz. ein Nd. auf.

Versuche. *Diäthylsulfid*, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$. In alkoh. Lsg. von $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$ u. KOH unter Kühlung Mischung von Chlorpikrin u. etwas A. tropfen, nach $\frac{1}{2}$ Stde. vom KCl filtrieren, mit W. fällen, ausäthern, Prod. fraktionieren. Kp.₇₁₅ 151,5—153°, D.₂₀ 0,9982, n_D²⁰ = 1,5030. — *Diphenylsulfid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2$. Ebenso mit Thiophenol, schließlich

10 Min. kochen, Nd. mit W. waschen. Nadeln aus A., F. 60°. H_2SO_4 -Lsg. rotviolett. — *Di-p-tolyldisulfid*, $C_{14}H_{14}S_2$. Mit Thio-p-kresol. Nadeln aus A., F. 46°. H_2SO_4 -Lsg. rotviolett. Diese Rk. wurde im CO_2 -Strom durchgeführt, Gas über 50%ig. KOH gesammelt. Dasselbe enthält 11,3% NO, 10,1% CO, Rest N. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2091—94. 18/9. Moskau, Lab. von Prof. NAMETKIN.) LINDENBAUM.

R. E. Nelson und H. S. Rothrock, *Acylderivate des o-Aminophenols*. V. (IV. vgl. C. 1928. I. 2387.) Wird *o-Benzoylaminophenol* (I) mit *n-Butylchlorcarbonat* acyliert, so entsteht dasselbe Diacylderiv., als wenn *n-Butyl-o-oxycarbanilat* mit Benzoylchlorid acyliert wird. Verseifung gibt in beiden Fällen *n-Butyl-o-oxycarbanilat*, so daß also im Diacyl die *n-Carbobutoxygruppe* an N gebunden sein muß. Bei der 1. Acylierung wandert also die Benzoylgruppe zum O. Wird *o-Benzoylaminophenol* mit *Isobutylchlorcarbonat* acyliert, so entsteht dasselbe Diacyl, als wenn *Isobutyl-o-oxycarbanilat* mit Benzoylchlorid acyliert wird. Verseifung zeigt, daß die Diacylverb. die Benzoylgruppe am O gebunden enthält. In diesem Falle besteht kein Unterschied in der Wrkg. der beiden Paare von isomeren Carbalkoxygruppen auf die Benzoylgruppe. Bei der Acylierung von I mit *n-Valerylankhydrid* entsteht *o-Benzoylaminophenol-n-valerat*, während bei der Behandlung vom *o-n-Valerylaminophenol* mit Benzoylchlorid *o-n-Valerylaminophenylbenzoat* resultiert. Verseifung jeder dieser Verb. liefert nur *o-Benzoylaminophenol*, so daß in letzterem Falle eine Wanderung der Benzoylgruppe vom O nach dem N eingetreten sein muß. Acylierung von I mit *Isovalerylchlorid* liefert *o-Benzoylaminophenylisovalerat*, Acylieren von *o-Isovalerylaminophenol* mit Benzoylchlorid gibt *o-Isovalerylaminophenylbenzoat*. Verseifung des 1. Prod. führt nur zu I, während Verseifung des letzteren Prod. hauptsächlich I u. eine kleine Menge *o-Isovalerylaminophenol* ergibt. In letzterem Falle ist die Umlagerung nicht ganz vollständig während der Verseifung. Wird *o-Oxycarbanilsäuremethylester* mit Benzoylchlorid acyliert, so entsteht dasselbe Diacyl, als wenn I mit *Methylchlorcarbonat* acyliert wird. Verseifung des Diacyls gibt hauptsächlich I mit geringen Mengen *o-Oxycarbanilsäuremethylester*.

Versuche. Alle Monoacyle wurden nach GROENVIK (Bull. Soc. chim. France [2] 25 [1876]. 173) aus *o-Aminophenol* u. Acylchlorid gewonnen. — *o-n-Valerylaminophenol*, $HOC_6H_4NHCOC_4H_9$. Ausbeute 90%. F. 79°. — *o-Isovalerylaminophenol*. F. 100,5—102°. — *o-Oxycarbanilsäuremethylester*, $HOC_6H_4 \cdot NHCO_2CH_3$. Ausbeute 75%. F. 122—123°. — Die Diacylderiv. des *o-Aminophenols* wurden nach SCHOTTENBAUMANN erhalten. — *o-n-Carbobutoxyaminophenylbenzoat*, $C_4H_9CO_2NHC_6H_4OCO \cdot C_6H_5$. Ausbeute 63%. F. 62,5°. Verseifungsprod.: *o-Oxycarbanilsäure-n-butylester*. — *o-Isocarbobutoxyaminophenylbenzoat*. Ausbeute 60%. F. 85,5—85,8°. Verseifungsprod.: *o-Oxycarbanilsäureisobutylester*. — *o-Benzoylaminophenylmethylcarbonat*, $C_6H_5 \cdot CONHC_6H_4OCO_2CH_3$. Ausbeute 78%. F. 128°. Verseifungsprod.: I u. etwas *o-Oxycarbanilsäuremethylester*. — *o-n-Valerylaminophenylbenzoat*, $C_4H_9CONHC_6H_4OCO \cdot C_6H_5$. Ausbeute 45%. F. 73—74°. Verseifungsprod.: I. — *o-Benzoylaminophenyl-n-valerat*, $C_6H_5CONHC_6H_4OCOC_4H_9$. Ausbeute 36%. F. 103,5—104,5°. Verseifungsprod.: I. — *o-Isovalerylaminophenylbenzoat*, $C_4H_9CONHC_6H_4OCOC_6H_5$. Ausbeute 29%. F. 96—97,5°. Verseifungsprod.: I u. etwas *o-Isovalerylaminophenol*. — *o-Benzoylaminophenylisovalerat*, $C_6H_5CONHC_6H_4OCOC_4H_9$. Ausbeute 35%. F. 113,5—117°. Verseifungsprod.: I. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2761—64. Sept. Lafayette [Ind.], Univ.) KINDSCHER.

A. Brodsky und M. Alferow, *Über die Löslichkeit des Benzochinhydrons in wässrigem Alkohol*. Die Lsgg. des *Chinhydrons* wurden durch 1—2-tägiges Schütteln bereitet. Das Gleichgewicht wurde sowohl von oben her (aus übersätt. Lsgg.) als auch von unten her (aus reinem Lösungsm.) erreicht. Der Geh. wurde jodomet. bestimmt. Für die Löslichkeit in Mol. pro l bei 20° wurden folgende Mittelwerte gefunden: W. 0,0158; 25,55 Gew.-%ig. A. 0,0330; 49,81%ig. A. 0,0684; 71,31%ig. A. 0,1158. Die Zahlen stimmen gut mit den durch elektromet. Messungen bestimmten (spätere Mitt.) überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2132—33. 18/9. Dnepropetrowsk [Jekaterinoslaw], Berginst.) LINDENBAUM.

Neach Schapiro, *Einwirkung von Hydrazinhydrochlorid auf aromatische Ketone*. Nach CURTIUS liefern arom. Aldehyde mit Hydrazinhydrat die Aldazine, arom. Ketone dagegen nur die Hydrazone, während die Ketazine aus den Hydrazonen bisher nur auf Umwegen erhältlich waren. CURTIUS ließ die Komponenten in A. oder ohne Lösungsm. aufeinander einwirken. Saure Lösungsmm. wurden nicht angewandt, weil die Kondensationsprod. durch Säuren wieder gespalten werden. Dies gilt aber nur

für stärkere Mineralsäuren. Wie Vf. vor einiger Zeit (Dissert., Berlin 1924) fand, liefern aromatische Ketone mit N_2H_4 in Ameisensäure oder Eg. nicht die Hydrazone, sondern die Ketazine. Auch können die Hydrazone durch Erwärmen in diesen Säuren unter Abspaltung von N_2H_4 in die Ketazine übergeführt werden. Wie Vf. jetzt fand, entstehen letztere auch bei Verwendung von *Hydrazinhydrochlorid* in A., wie am *Benzil* u. *Isatin* gezeigt wird. *Benzoin* liefert *Benzilketazin* u. *Amaron*. *Furoin* u. *Furil* ergaben braune, amorphe Prodd. von undefinierter Zus. *Benzophenon* reagierte nicht. *p-Benzochinon* lieferte ein harziges Prod. u. *Anisil* nicht das Ketazin, sondern das *Hydrazon*.

Versuche. (Mit *Brachmann*.) *Benzilketazin*, $C_{28}H_{20}O_2N_2$. Komponenten in 80%ig. A. $\frac{1}{2}$ Stde. auf W.-Bad erhitzen, wobei die gelbe Verb. ausfällt. Aus Bzl., F. 201—202°. — *Isatinketazin*, $C_{16}H_{10}O_2N_4$. Ebenso. Nach Auskochen des Prod. mit W. u. A. dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzl., gegen 300° verkohlend, in üblichen Solventen unl. — Bei der Rk. mit Benzoin fällt *Benzilketazin* aus. Mutterlauge liefert *Amaron*, $C_{28}H_{20}N_2$, Nadeln, F. 245°. — *Anisilhydrazon*, $C_{16}H_{10}O_3N_2$. Durch 1-std. Kochen in A. Hellgelbe Nadeln aus Aceton, F. 163—164°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2133—36. 18/9. Kowno, Univ.)

LINDENBAUM.

William Robert Hardy Hurtlej, *Ersatz des Halogens in der o-Brombenzoesäure*. ROSENMUND u. HARMS (C. 1921. I. 365) haben *o-Brombenzoesäure* (I) durch Kochen mit wss. β - $C_{10}H_7 \cdot SO_3Na$ -Lsg. in Ggw. von Cu in *Salicylsäure* übergeführt; der Austausch von Br gegen OH verläuft noch rascher, wenn man *o-brombenzoesaures Na* mit Na-Acetat u. Cu-Acetat in W. kocht. Außerdem wurde beobachtet, daß *o-brombenzoesaures Na* in alkoh. Lsg. mit den Na-Derivv. von *Malonester*, *Acetessigester*, *Acetondicarbonsäureester*, *Acetylaceton* u. *Benzoylaceton* unter Ersatz des Br reagiert, wenn Cu anwesend ist; Cu-Acetat scheint wirksamer zu sein als Kupferbronze, die dafür reinere Prodd. liefert. Auch das Mononatriumsalz des *Resorcins* reagiert mit dem Na-Salz von I bei Ggw. von $CuSO_4$. — Angesichts der katalyt. Wrkkg. des Cu erschien es von Interesse, die Einw. von Cu auf I zu untersuchen. Das Na-Salz von I reagiert mit Kupferbronze bei 160° nach $2 C_6H_4Br \cdot CO_2H + 4 Cu \rightarrow 2 C_6H_5 \cdot CO_2Cu + Cu_2Br_2$. Analog wird eine Lsg. von I in sd. W. durch Cu in Benzoesäure übergeführt, doch entstehen hierbei 7% *Diphensäure*. Man erhält diese in 43%ig. Ausbeute, wenn man ein Gemisch des K-Salzes von I mit Cu-Bronze auf 100° erhitzt u. in wenig W. einträgt. — Der *Äthylester* von I zeigt keine der angegebenen Rkk.; auch *p-Brombenzoesäure* u. *o-Bromnitrobenzol* reagieren nicht. — *Phenylacetylaceton-o-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_4 = (CH_2 \cdot CO)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Aus I, Acetylaceton, Na u. Kupferbronze in sd. A. Nadeln aus wss. A. F. 142°. Zeigt rote $FeCl_3$ -Rk. Gibt mit sd. A. wenig *o-Carboxybenzylmethylketon* (F. 115°), mit alkal. $KMnO_4$ -Lsg. Phthalsäure, beim Eindampfen mit NH_3 *Methylisocarbostyryl* (F. 211°). — *o-Carboxyphenylmalonsäurediäthylester*, $C_{14}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Aus I, Malonester, Cu-Acetat u. Na in A. Rötliche Tafeln aus Bzl.-Lg. F. 102°. Gibt mit NaOH *Homophthalsäure*. — *Homophthalsäuremonoäthylester*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus I u. Acetessigester oder Acetondicarbonsäureester mit Kupferbronze u. Na in A. Nadeln aus W. F. 109°. — *β-Desoxybenzoin-o-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Aus I u. Benzoylaceton mit Kupferbronze u. Na in A. Nadeln aus A. Sinter bei 145°, F. 168°. — *Lacton der 2',4'-Dioxydiphenyl-2-carbonsäure*, $C_{13}H_8O_3$. Aus I, Resorcin, NaOH u. $CuSO_4$ in W. In A. wird keine bessere Ausbeute erhalten, in geschm. Resorcin entsteht dasselbe Prod. Nadeln aus Eg. oder Amylalkohol. F. 232°. Swl. in den meisten Lösungsm., l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz, ll. in 2-n. NaOH mit vorübergehender Gelbfärbung. Bei der Dest. mit Zinkstaub entsteht Fluoren. Dimethylsulfat + NaOH gibt in der Kälte das *Lacton der 2'-Oxy-4'-methoxydiphenyl-2-carbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_3$ (Nadeln aus A., F. 141°, l. in H_2SO_4 mit starker grüner Fluorescenz), bei 100° *2',4'-Dimethoxydiphenyl-2-carbonsäure*, $C_{15}H_{14}O_4$, Frisemen aus A., F. 150°, etwas l. in h. W., l. in H_2SO_4 in der Kälte farblos, in der Wärme mit grüner Fluorescenz. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1870—73. Sept. London, Kings College.)

OSTERTAG.

Anton Kailan und Klementine Hexel, *Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monobrombenzoesäuren mit glycerinischer und äthylalkoholischer Salzsäure*. In Fortführung früherer Unterss. (vgl. C. 1929. I. 2963) ermitteln Vff. (experimenteller Teil von **Klementine Hexel**) nunmehr die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante der durch HCl katalysierten Veresterung der 3 *Monobrombenzoesäuren* (KAHLBAUM-Präparate), sowie auch deren Löslichkeit in *Glycerin* u. A. bei 25°, wobei für die DD. der *glycerin. Lsgg.* der HCl u. *Brombenzoesäuren* die von KAILAN u. KRAKAUER

(C. 1928. II. 992) ermittelten Werte eingesetzt wurden. Die Titrationen wurden mit Barytlauge u. Phenolphthalein meist in alkoh. Lsg. ausgeführt u. bei allen Verss., ausgenommen die *m*-Brombenzoesäure in Glycerin, die Chlorhydrin- bzw. C_2H_5Cl -Bldg. berücksichtigt. Sämtliche Geschwindigkeitskonstanten, mit Ausnahme der der *p*-Brombenzoesäure in Glycerin, wurden durch Intrapolationsformeln als Funktionen der *W.* (*w*) u. HCl-Konz. (*c*) dargestellt. Hierbei ergab sich, daß die Konstanten in *W.*-armen Medien proportional der Konz. des Katalysators, in *W.*-reichen hingegen rascher ansteigen. Bereits bei $w = 0,03$ erreichen die Werte der Konstanten der Brombenzoesäuren in Glycerin jene in *A.* oder überschreiten sie noch, was bei den meisten der früher untersuchten Säuren erst bei größeren *W.*-Konz. der Fall war. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen verzögert auch hier *W.*-Zusatz die Esterbldg. mit glycerin. HCl viel weniger als die mit alkoh. HCl. Ähnlich wie bei einigen andern substituierten Benzoesäuren zeigen auch die Brombenzoesäuren gegenüber der Benzoesäure in Glycerin höhere Konstanten als in *A.* So ist bei $c = \frac{1}{6}$ u. $w = 0,03$ das Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure zu jenen der *o*-, *m*- u. *p*-Brombenzoesäure in Glycerin 1:0, 54:1, 15:0,92 in *A.* 1:0, 29:0, 69:0,54. Am raschesten in beiden Medien verestert die *m*-Brombenzoesäure, die *o*-Säure am langsamsten. Während bei der Veresterung mit glycerin. HCl Br nur in *o*- u. *p*-Stellung verzögernd wirkt, ist dies bei der alkoh. HCl bei allen 3 Isomeren der Fall. Nur in *W.*-reicherem *A.* tritt eine merkliche Gegenrk. auf (Tabellen). (Monatsh. Chem. 52. 260—88. Sept. Wien, Univ.)

HERZOG.

Anton Kailan und Wilhelm Antropp, *Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Chlor- und Fluorbenzoesäuren, der Phthaläthylestersäure und der Abietinsäure mit äthylalkoholischer Salzsäure*. Darst. der untersuchten Säuren: *o*-Chlorbenzoesäure, F. 142°, aus diazotierter Antranilsäure, *m*-Chlorbenzoesäure (KAHLBAUM), F. 157°, *p*-Chlorbenzoesäure nach ULLMANN u. UTZBACHIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 1789) aus *p*-Chlortoluol mit $KMnO_4$, F. 243°, Fluorbenzoesäuren nach BALZ u. SCHIEMANN (C. 1927. II. 73) über die Fluortoluole. *o*-Fluorbenzoesäure, F. 126°, u. nicht wie in der Literatur angegeben 117—120°, *m*-Fluorbenzoesäure, F. 124°, *p*-Fluorbenzoesäure, F. 132°, Phthaläthylestersäure, $C_{10}H_{10}O_4$, nach AMANN (Monatsh. Chem. 36 [1915]. 505), F. 48°, Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, nach RUZICKA u. MEYER (Helv. chim. Acta 5 [1922]. 328), F. 158°. Bereitung des reinen entwässerten *A.* nach KAILAN (Monatsh. Chem. 28 [1907]. 972). Bzgl. der Vers.-Anordnung vgl. KAILAN (Monatsh. Chem. 27 [1906]. 543). Titration mit Barytlauge u. Phenolphthalein in *W.* bzw. *A.* unter Berücksichtigung der C_2H_5Cl -Bldg. bei den Verss. mit *W.*-freiem *A.* Es wurden nun (experimenteller Teil von Wilhelm Antropp) die Veresterungsgeschwindigkeiten der Chlor- u. Fluorbenzoesäuren, der Phthaläthylester- u. Abietinsäure in *A.* von verschiedenem *W.*-Geh. bei 25° mit HCl als Katalysator gemessen u. für die Halogenbenzoesäuren die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten durch Intrapolationsformeln als Funktionen der *W.*- u. HCl-Konz. dargestellt. Hierbei wachsen in *W.*-armem *A.* diese Koeffizienten proportional der HCl-Konz., in *W.*-reicherem *A.* hingegen erheblich rascher als diese. Das F übt in *o*-Stellung keinen oder nur einen sehr geringen, das Cl von allen untersuchten Substituenten nach dem F den geringsten Einfluß auf die durch äthylalkoh. HCl katalysierte Veresterung aus. Cl in *p*-Stellung verzögert nicht stärker als in *m*-Stellung, wohl aber das Fluor. Abietinsäure verestert mit Ausnahme der Antranilsäure langsamer als alle mit äthylalkoh. HCl gemessenen organ. Säuren. In *W.*-armem *A.* ist die Wiederverseifung des gebildeten Neutralesters nicht, in *W.*-reicherem *A.* nur bei der Phthaläthylestersäure zu berücksichtigen (Tabellen). (Monatsh. Chem. 52. 297—338. Sept. Wien, Univ.)

HERZOG.

Helmuth Scheibler und Erwin Baumann, *Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs*. III. Über Acetale des Dikohlenoxyds und ihren Zerfall in Kohlenoxydacetale. (II. vgl. C. 1927. I. 1571; vgl. auch C. 1927. II. 2595.) Diphenoxyessigsäureäthylester, Glyoxylsäureäthylesterdiphenylacetal, Bldg. aus 0,2 Mol. Dichloressigsäure in absol. *A.* + 0,2 Mol. Na-Äthylat in absol. *A.* + 0,4 Mol. Na-Phenolat bei Siedetemp. u. Veresterung in *A.* bei Ggw. von H_2SO_4 ; farbloses Öl, stark lichtbrechend; Kp._{0,8} 166—168°. — Sein festes Rk.-Prod. mit Na-Äthylat gibt in PAe., entweder durch Zers. mit k. *W.* oder Umsetzung mit $POCl_3$, Einleiten von trockenem HCl u. Zusatz von überschüssigem Na-Äthylat neben Diphenoxyessigsäure (Na-Salz) eine farblose, salbenartige Substanz, das Diphenoxyketendiäthylacetal, $C_{18}H_{20}O_4 = (C_6H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2$; schwach gelbliches Öl; Kp._{0,8} 140—145°. — Gibt mit 5-n. H_2SO_4 u. absol. *A.* bei Zimmertemp. nach Verseifung mit methylalkohol. KOH Di-

phenoxyessigsäure; zur Darst. dieser Säure kann auch das aus Dichloressigsäure erhaltene Rohprod. dienen: Man neutralisiert mit wss. NH_3 u. entfernt das Phenol mit Ä.; bei Äbtrennung des Phenols durch W.-Dampf-Dest. tritt Spaltung in Phenol u. *Glyoxylsäure* ein; reine Glyoxylsäure gibt mit Phenol u. Br-W. Blaufärbung, die beim Stehen in violett übergeht. *Diphenoxyessigsäure*, wasserfrei aus Chlf. + Lg., Nadeln, F. 91° ; ist selbst im Hochvakuum nicht destillierbar; zers. sich bei ca. 100° unter Abspaltung von Phenol. — Im Diphenoxyketendiäthylacetal oder α, α -*Diäthoxy- β, β -diphenoxyäthyl*en liegt ein beständiges Deriv. des Dikohlenoxyds vor: *Dikohlenoxyddiäthylidiphenylacetal*; selbst bei 200° erfährt es keine Spaltung in die Kohlenoxydacetale. — *Diphenoxyacetylchlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$, Bldg. aus 0,025 Mol. Diphenoxyessigsäure + 0,05 Mol. SOCl_2 ; Kp._{0,7} 148 – 150° . — Mit tertiären Basen, wie Pyridin u. Trimethylamin, gibt es nicht Diphenoxyketen, sondern im Hochvakuum destillierbare Körper, anscheinend Keteniumbasen, die durch starke Laugen unter Rückbildg. der Tertiärbasen gespalten wurden. — Diphenoxyacetylchlorid gibt in Chlf. mit Br *Bisbromphenoxybromacetylbromid*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}_4 = (\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2\text{C} \cdot \text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{Br}$; farblose Nadeln, aus Lg. u. Pae., F. 63° . — Diphenoxyacetylchlorid gibt in CCl_4 , mit etwas PBr_5 u. Br beim Erwärmen bis zur Beendigung der HCl-Entw. ein Prod., das mit Zn-Wolle in Ä. nicht reagiert; bei dem Vers., das *Diphenoxybromacetylbromid* mit NaHCO_3 -Lsg. zu verseifen, trat Phenolabspaltung ein. — *Diphenoxymalonsäurehalbchlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{C}(\text{CO} \cdot \text{Cl})\text{COOH}$, verliert in gleicher Weise wie Diäthylmalonsäurehalbchlorid zuerst CO_2 unter Bldg. von *Diphenoxyacetylchlorid*. — *Di-p-kresoxyessigsäureäthylester*, *Glyoxylsäureäthylesterdi-p-tolylacetal*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Bldg. aus Dichloressigsäure u. p-Kresol u. Veresterung mit Ä. u. H_2SO_4 ; rotgelbes Öl, Kp.₆ 186 bis 187° . — *Di-p-kresoxymalonsäure*, *Mesoxalsäuredi-p-tolylacetal*, *Diäthylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$, Bldg. aus Dibrommalonsäurediäthylester + p-Kresolnatrium bei Siedetemp.; hellgelbes Öl, Kp._{0,8} 203 – 205° ; farblose Tafeln, aus CH_3OH , F. 62 – 63° . — Gibt mit sd. methylalkoh. KOH die *Säure* $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$, farblose Nadeln, aus Ä. u. Pae., F. 160° (CO_2 -Abspaltung). — Bei dem Vers., das zugehörige Malonsäureanhydrid über das Halbchlorid darzustellen, zeigte es sich, daß letzteres unter CO_2 -Abspaltung in *Di-p-kresoxyacetylchlorid* übergeht, das mit methylalkoh. KOH in *Di-p-kresoxyessigsäure* übergeführt wurde. — *Di- α -naphthoxyessigsäureäthylester*, *Glyoxylsäureäthylesterdi- α -naphthylacetal*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Bldg. aus Dichloressigsäure u. α -Naphthol u. Veresterung mit alkoh. HCl; farblose Nadeln, aus Ä. u. Pae., F. 73° . — *Bisphenylmercaptoessigsäure*, *Glyoxylsäurediphenylmercaptal*, Bldg. aus Dichloressigsäure u. Thiophenol; hellgelbe Nadeln, aus Lg., F. 104° ; färbt sich mit konz. k. H_2SO_4 langsam grün, beim Erwärmen wird die H_2SO_4 tief dunkelblau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2057–65. 18/9. Berlin, Techn. Hochsch.)

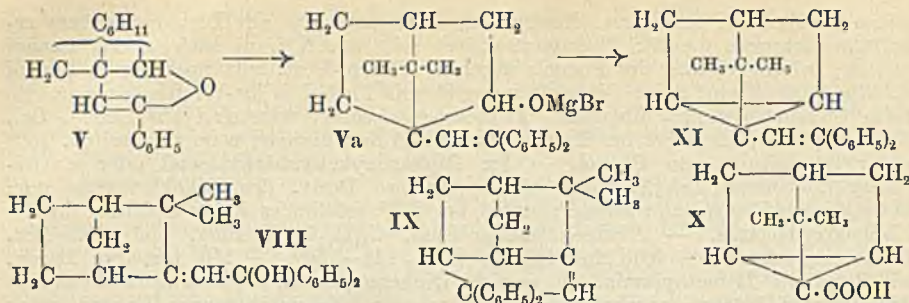
BUSCH.

Swigel Posternak und Théodore Posternak, *Über die Konfiguration des inaktiven Inosits*. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 11. Juli-Aug.-Heft 81–84. — C. 1929. II. 731.)

LINDENBAUM.

P. Lipp und M. Quaedyliog, *In ω -Stellung acylierte Camphene*. (Vgl. LIPP, KUPPERS u. HOLL, C. 1927. II. 1146.) ω -Benzoylcamphen wurden nach dem Schema: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{C} : \text{CH} \cdot \text{Br} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{13}\text{C} : \text{CH} \cdot \text{MgBr} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{11}\text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{R} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{14}\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ (VI) dargestellt, außerdem nach zwei anderen Methoden (vgl. den Versuchsteil). — Beim Umsatz von ω -Benzoylcamphen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ist primär der Alkohol VIII zu erwarten, der aber sofort eine Dehydratation zu IX erleidet. — Aus dem Phenylcamphyliidendihydrofuran V (vgl. l. c.) konnte über Va Verb. XI erhalten werden; bei ihrer Hydrierung wurde bedeutend mehr H_2 aufgenommen, als einer Äthylenlücke entspricht, vermutlich, weil eine isolierte Äthylenbindung in Konjugation zu den Phenylresten steht, so daß auch diese zum Teil angegriffen werden. Aus XI wurde durch oxydativen Abbau X erhalten. — Dieser Rk.-Mechanismus ($\text{V} \rightarrow \text{Va} \rightarrow \text{XI}$) bestätigt die ursprüngliche Auffassung über den Bau von V. Die Verb. ist aber nicht ganz einheitlich u. enthält geringe Mengen ω -Benzoylcamphen, wie aus der Bldg. von Umsetzungsprod. aus V mittels $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, die als solche des ω -Benzoylcamphens erkannt wurden, hervorgeht u. weiter aus der Bldg. von Camphenilon bei der Oxydation, das nicht aus dem Furan, sondern nur aus dem ω -Benzoylcamphen hervorgegangen sein konnte.

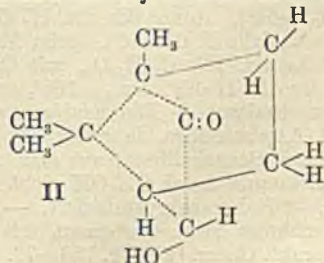
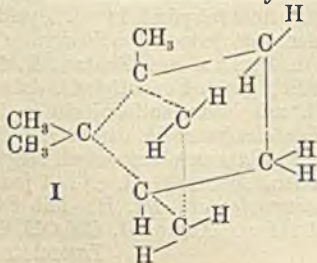
Versuche (Mikrobestst. von M. Lipp-Bredt-Savelsberg u. W. Schwan). ω -Bromcamphon ($[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -14,3$) gibt mit Mg-Pulver, 2-faches der Theorie, mit J geätzt, mit absol. Ä. überschichtet + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in absol. Ä. bei 40 – 50° u. Einw. von Acetonitril, Zers. des GRIGNARD-Komplexes mit Eis u. Einleiten von trockenem

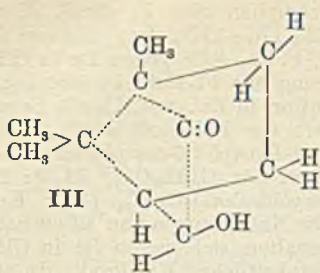


HCl bei 0° das salzsaure *Ketimin* $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NCl}$; aus CH_3OH oder A. u. Ä., Zers. 171—173° unter Verkohlung; k. wss. Lsgg. zerfallen schon nach ca. $\frac{1}{4}$ Stde., sehr schnell beim Kochen. — Zur Gewinnung von ω -Acetylcamphen wird ohne Umweg über das salzsaure Ketimin mit NH_4Cl -Lsg. zers.; man erhält es außerdem aus Camphen, Acetylchlorid oder -bromid u. MgBr_2 , $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ oder aus Camphen, Acetylchlorid u. SnCl_4 . — ω -Acetylcamphen, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; farblose, etwas ölige Fl.; riecht sehr angenehm, blumig, schmeckt herb, bitter; erstarrt nicht bei -15° ; Kp._{12} 112,6 bis 114° (korr.); $\text{D.}^{11,4}$ 0,98178; M_D 54,20; ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ $\overline{\text{F}}$ 52,76; $\text{E}\Sigma_D$ +0,80; $[\alpha]_D^{20} = -43,66^\circ$. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, F. 199,5—200,5° (korr. Zers.). — *Oxim*, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON}$, farblose, schaumige Blättchen, aus wss. CH_3OH , F. 95—105° (unscharf). — Die absol.-äth. Lsg. von ω -Acetylcamphen gibt mit trockenem HCl bis zur Sättigung nach einigen Stdn. citronengelbe Färbung, wird dann allmählich braunrot; mit konz. H_2SO_4 kirschrote Färbung; Überchlorsäure liefert schon als 20%ig. wss. Lsg. ähnliche Erscheinungen. Verss., HBr in Eg. zu addieren, führten zu lockeren, tiefrot gefärbten Mol.-Verbb., Essigsäure + wenig konz. H_2SO_4 gibt lediglich eine tiefrote, vergängliche Mol.-Verb. — Eine Lsg. von 0,416 ccm Acetylcamphen auf 1000 ccm RINGER-Lsg. wirkt (nach JOACHIMOGLU) lähmend auf das isolierte Froschherz; bei Verwendung verdünnter Lsg. tritt verlangsamte Herzaktion ein; auf Blutergelmuskulatur wirkt die Lsg. stark erregend; keine bakterizide Wrkg. auf Colikulturen. — Das Keton gibt in absol. Ä. mit Pt-Mohr u. H_2 Acetylisocamphen, Kp._{11} 117°; beständig gegen KMnO_4 ; bildet leicht ein *Semicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ON}_3$, farblose Tafeln, F. 203° (Zers.). Als Vorlauf entsteht ein leicht mit Semicarbazid kondensierbares Prod., Kp._{11} 98°. — ω -Acetylcamphen gibt beim oxydativen Abbau mit KMnO_4 u. K_2CO_3 bei 40° Essigsäure u. Camphenilon; *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Prismen, F. 221 bis 222° (korr., Zers.). — ω -Isovalerylcamphen, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}$ (VI, $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2$), Bldg. aus grignardiertem ω -Bromcamphen in äth. Lsg. mit Isovaleronitril u. Zers. mit Eis u. NH_4Cl ; farblose, unangenehm leimartig riechende Fl.; Kp._0 131—132°; $\text{D.}^{12,4}$ 0,9437; M_D 68,44; ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}$ $\overline{\text{F}}$ 66,61; $\text{E}\Sigma_D$ +0,83. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ON}_3$; Nadeln, aus Bzl., F. 186—187° (Zers.). — Die Rk. von ω -Acetylcamphen mit $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ führte zu keinem eindeutigen Resultat; mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ entsteht über das nicht faßbare Carbinol der doppelt ungesätt. KW-stoff: 1,1-Phenylcamphenyläthylen, $\text{C}_{18}\text{H}_{22} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$; farbloses, fast geruchloses Öl, $\text{Kp.}_{0,19}$ 126 bis 127°; ist autoxydabel u. beginnt nach kurzer Zeit seine Methylengruppe als CH_2O abzuspalten. — Grignardiertes ω -Bromcamphen gibt mit Benzocarbonitril in Ä. u. Zers. mit Eis u. NH_4Cl das Ketimin; $\text{Kp.}_{0,4}$ 132—133°; salzsaures Ketimin $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NCl}$, aus CH_3OH u. absol. Ä., Zers. 213,5—214,5°. — *Pt.-Doppelsalz*, goldgelbe Spießel, aus CH_3OH u. absol. Ä., Zers. 213,5—214,5°. — Das salzsaure Ketimin gibt mit sd. verd. H_2SO_4 ω -Benzoylcamphen, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Kp.}_{0,7}$ 137—138,5°; schwach gelblich gefärbtes Öl, fast geruchlos, gibt gelbrote, lebhaft Farbrk. mit konz. H_2SO_4 ; ist gegen Br in CHCl_3 lange Zeit beständig; $\text{D.}^{10,3}$ 1,0568; M_α 74,86; M_D 75,54; $\text{M}_{\beta-\alpha}$ 2,44; $\text{M}_{\gamma-\alpha}$ 4,09; ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ $\overline{\text{F}}$ M_D 72,25; $\text{E}\Sigma_D$ +1,37. — ω -Benzoylcamphen gibt mit HBr in Eg. ω -Benzoylbornylbromid, Prismen, aus Pentan, F. 73°. Dieses gibt mit Ag-Acetat in Eg. ω -Benzoylborneol, Blättchen, aus wss. CH_3OH , F. 84—84,5°. — Beim oxydativen Abbau von ω -Benzoylcamphen in Bzl. mit KMnO_4 in sodaalkal. wss. Lsg. bei 50° entsteht Camphenilon u. Benzoesäure, in absol.-äth. Lsg. gibt es mit $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ u. Zers. mit Eis u. NH_4Cl 1,1-Phenylcamphenyläthylen, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ (s. o.); $\text{Kp.}_{0,07}$ 104—105,5°; $\text{D.}^{10,3}$ 1,0033; M_α 76,96; M_D 77,52; $\text{M}_{\beta-\alpha}$ 2,14; $\text{M}_{\gamma-\alpha}$ 3,52; ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ $\overline{\text{F}}$ M_D 76,39; $\text{E}\Sigma_D$ +0,48. — Die Carbonylgruppe im ω -Benzoylcamphen ist gegen die üblichen

Carbonylreagenzien fast indifferent. — ω -Benzoylcamphen gibt in absol. Ä. mit C_6H_5MgBr bei Siedetemp. Verb. $C_{23}H_{21}$ (IX); $Kp_{0.5}$ 176—177°, fast farblose M.; rautenförmige, farblose Blättchen, aus wss. CH_3OH , F. 83—84°; gegen Br in $CHCl_3$ u. $KMnO_4$ in Eg. ungesätt. — Gibt bei der Hydrierung mit Pt-Mohr in äth. Lsg. u. H_2 ein Hydrierungsprod., $Kp_{0.4}$ 172°, bei der Oxydation in Bzl. mit $KMnO_4$ Benzoesäure u. Ausgangsmaterial; mit 9 $\frac{0}{10}$ ig. Ozon reagiert der KW-stoff in 4 $\frac{0}{10}$ ig. Eg.-Lsg. sehr leicht unter schwacher Erwärmung. — 5-Phenyl-2,3-camphyliden-2,3-dihydrofuran (V, vgl. I. c.); $D_{10.4}$ 1,0670; M_D 74,50; ber. für $C_{17}H_{20}O$ $\frac{1}{14}$ 71,68; $E\Sigma_D$ +1,17; gibt mit C_6H_5MgBr 1,1-Diphenyl-2-tricyclenyläthylen, $C_{23}H_{21}$ (XI); $Kp_{0.5}$ 183—186°; Spieße, aus verd. CH_3OH , F. 70—71°. Die Mutterlaugen von XI enthalten geringe Mengen der Rauten von IX. Die Spieße verhalten sich gegen Br in $CHCl_3$ ungesätt.; ihre Kontakthydrierung lieferte kein einheitliches Rk.-Prod., da stets wechselnde Mengen H, bis zu 3 Moll., aufgenommen wurden. — Verb. XI gibt bei der Ozonisation in 1 $\frac{0}{10}$ ig. Eg.-Lsg. mit 9 $\frac{0}{10}$ ig. Ozon Benzophenon (Phenylhydrazon, $C_{19}H_{16}N_2$, F. 135°) u. Tricyclensäure (X), Tafeln, aus wss. Aceton, F. 149—150°. — Verb. V gibt in Bzl. mit $KMnO_4$ in pottaschealkal. Lsg. bei 50—60°, wobei nur ein Teil angegriffen wird, Camphenon u. Benzoesäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2311—22. 18/9. Aachen, Techn. Hochsch.) BUSCH.

J. Bredt, Über die Konstitution des Manasseschen α - und β -Oxycamphers (ortho-exo- und ortho-endo-Oxycamphers). II. (I. vgl. C. 1926. I. 3540.) Vf. wirft einleitend einen Rückblick auf die Ergebnisse, welche die Unterss. von MANASSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 3811 u. früher), KARRER u. TAKASHIMA (C. 1925. II. 177), FORSTER u. SHUKLA (C. 1926. I. 642) u. seine eigenen Unterss. (I. Mitt.) über die Oxycampher gezeitigt haben. Im Gegensatz zu den engl. Autoren, welche behaupten, daß sich α - u. β -Oxycampher nicht grignardieren lassen, u. aus diesem Grunde die etwas abgeänderte cycl. Formel von KARRER u. TAKASHIMA annehmen, fand Vf., daß sich beide Oxycampher restlos grignardieren lassen. Somit sprechen alle Befunde für die offene Oxyketonform. — Die bisher rätselhafte Tatsache, daß der β -Oxycampher mit CH_3OH u. HCl einen dimeren Methyläther (Bisacetal) u. mit $SOCl_2$ ein dimeres Chlorid, der stereoisomere α -Oxycampher dagegen nur monomere Derivv. liefert, läßt sich durch die räumliche Konfiguration des Campher- bzw. Oxycampher-mol. u. die dadurch bedingte einseitige Behinderung mancher Rkk. erklären. Das Camphanmol. läßt sich als eine unregelmäßige Pyramide mit 3 verschiedenen Zonen (I) auffassen. Die 1. Zone wird durch die Gruppe $C(CH_3)_2$ gebildet, welche Vf. als dimethylierten Mesomethylenrest bezeichnet; sie bildet die Brücke im Hexamethylenring. Die 2. Zone besteht aus den Gruppen CH u. $C-CH_3$; H u. CH_3 liegen in der Ebene der Brücke. Die 3. Zone (Basis der Pyramide) besteht aus den 4 CH_2 -Gruppen. Die 4 C liegen in einer Ebene. Von den 8 H liegen je 4 wieder in einer Ebene, 4 unterhalb u. 4 oberhalb der C-Basis. Die ersten 4 H sind dem Inneren der Pyramide zugewandt u. bilden das kleinere Viereck; die letzteren 4 H sind auf den Außenflächen der Pyramide voneinander abgewandt u. bilden das größere Viereck. Erstere bezeichnet Vf. als in endo-Stellung, letztere als in exo-Stellung befindlich. Die beiden raumisomeren Oxycampher lassen sich durch die Formelbilder II u. III darstellen. II = ortho-exo-Oxycampher (bisher α -Oxycampher), III = ortho-endo-Oxycampher (bisher β -Oxycampher); abgekürzt o-ex- u. o-en-. Daß III ein dimeres Acetal u. Chlorid, II nur monomere Verb. bildet, ist jetzt verständlich, weil nur in der endo-Stellung der acetalartige Zusammenschluß zweier Moll. unbehindert erfolgen kann (Formeln vgl. Original). — II, bisher als sehr zersetzlich beschrieben, ist in reinem Zustand u. in verschlossenen, dunklen Flaschen aufbewahrt, ebenso haltbar wie III, obwohl manchmal ohne sichtlichen Grund Zers. eintritt. — Die monomeren dimeren Methyläther von II u. III konnten jetzt näher charakterisiert





Formel fortfällt. Der Methyläther von II entsteht folglich nicht, wie früher (I. Mitt.) angenommen, über das Chlorid, sondern direkt aus II u. CH_3OH unter der W.-entziehenden Wrkg. des HCl.

Versuche. (Mit H. Ahrens und P. Scholl.) Darst. von d- u. d,l-Isonitrosocampher unter Verwendung von Na-K-Amid vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 95 [1917]. 65. Der inakt. Campher reagiert schwerer als der akt. Überführung der Isonitrosocampher in die Campherchinone nach dem Formaldehydverf. von LAPWORTH u. ROYLE (C. 1920. III. 479). — Red. der Chinone zu II u. III wie in der I. Mitt. angegeben, jedoch äth. Lsg. mit Soda schütteln. Bei der Red. mit Al-Amalgam in Ä. entsteht ein Gemisch mit nur 30–35% III u. entsprechend mehr II. — Trennung von II u. III: Gemisch mit so viel k. 10% HCl-Gas enthaltendem CH_3OH versetzen, daß eben alles gel. ist, nach 1-tägigem Stehen Bisacetal (aus III) absaugen, in die Lsg. wieder HCl leiten, bis zur beendeten Krystallabcheidung stehen lassen, Filtrat mit Soda neutralisieren, mit Dampf dest., wobei zuerst der CH_3OH , dann langsam II übergeht. Destillat mit NaCl sättigen, ausäthern. Weitere Reinigung event. über die Semicarbazone, wodurch aber die FF. keine Änderung erfahren. *Akt. o-ex-Oxycampher* (II), aus Pentan durch Ausfrieren, F. 197–198°, $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +17,3^\circ$ in A.; *Semicarbazone*, derbe Krystalle aus verd. Eg., F. 183–184°. *Rac. II*, F. 200°; *Semicarbazone*, Nadeln aus verd. Eg., F. 182 bis 183°. *Akt. o-en-Oxycampher* (III), F. 211°, $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +9,05^\circ$ in A.; *Semicarbazone*, bei schnellem Erhitzen F. 215–216° (frühere Angabe 223–224° zu hoch). *Rac. III*, F. 212–213°; *Semicarbazone*, aus W., F. 215–216°. — *Monomeres o-en-Oxycampher-methyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$. In sd. absol. methylalkoh. Lsg. des akt. dimeren Äthers bis zur klaren Lsg. HCl leiten, CH_3OH verdampfen, im Vakuum dest. (Kp., 81°, Kp.₁₅ 105 bis 106°, langsam erstarrend, F. 37–38°, D_4^{23} 0,9996, $n_{\text{D}}^{23} = 1,4636$, $M_{\text{D}} = 50,20$ (ber. für die Methoxyketonformel 50,25, für die Cycloacetalformel 49,68). *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, aus Lg., F. 124°. — *Monomeres o-ex-Oxycampher-methyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus II in sd. CH_3OH mit HCl-Gas (24 Stdn.), mit Dampf dest., eisgekühltes Destillat mit eiskaltem Pentan ausschütteln, Pentanlsg. mit Na_2SO_4 trocknen. Kp.₁₅ 105–107°, D_4^{21} 1,0202, $n_{\text{D}}^{21} = 1,474$ 26, $M_{\text{D}} = 50,16$. *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, nach Auskochen mit Lg. aus verd. CH_3OH , F. 204°. — *Allomethylbornylenylglykol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Äth. Lsg. von akt. III unter Eiskühlung in 4 Moll. CH_3MgJ tropfen, 5–6 Stdn. kochen, mit NH_4Cl zers., Prod. mit W.-Dampf übertreiben (schwer flüchtig), Destillat ausäthern. Aus Lg., F. 163–164°. — Glykol aus rac. III zeigte roh F. 97–100° u. ließ sich nicht umkrystallisieren. — Aus akt. II wurden erhalten: ein mit W.-Dampf flüchtiges Prod., Krystalle, F. 209–210°, nicht umkrystallisierbar, u. ein nicht flüchtiges Prod., Krystalle aus Pentan, F. 217–218°. Sämtliche Glykole spalten beim Kochen mit verd. H_2SO_4 , W. ab u. liefern ein mit W.-Dampf flüchtiges Öl von Kp. 217–218°, nach Campher riechend, aber ungesätt. — *Acetat des akt. III*, aus Pentan durch Ausfrieren, F. 61–62° (früher 63–64°). *Acetat des akt. II*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$, mit Acetanhydrid in sd. Pyridin, aus Pentan, ebenfalls F. 61–62°. Beim Mischen beider tritt jedoch Verflüssigung ein. — *Benzoat des akt. III*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$, mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in Pyridin, aus Pentan, F. 84–85°. *Benzoat des akt. II* ölig, Kp._{0,33} 168°, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, daher nicht ganz rein erhalten. — *Benzolsulfonat des akt. III*, mit Benzolsulfochlorid in Pyridin, aus verd. Ameisensäure, dann CH_3OH , F. 110°. *Benzolsulfonat des akt. u. rac. II*, F. 79 bis 80°. Das Benzolsulfonat aus dem ursprünglichen Oxycampher gemisch zeigte F. 95 bis 96° u. konnte durch CH_3OH nicht zerlegt werden. MANASSE (l. c.) hat jedoch die Verb. 79–80° herauskrystallisiert. — *Schwefligsäureester des akt. II*. Mit SOCl_2 in Pyridin mehrere Stdn. erwärmen, mit verd. HCl fällen. Aus verd. CH_3OH , F. 130°. (Journ. prakt. Chem. [2] 121. 153–72. März.)

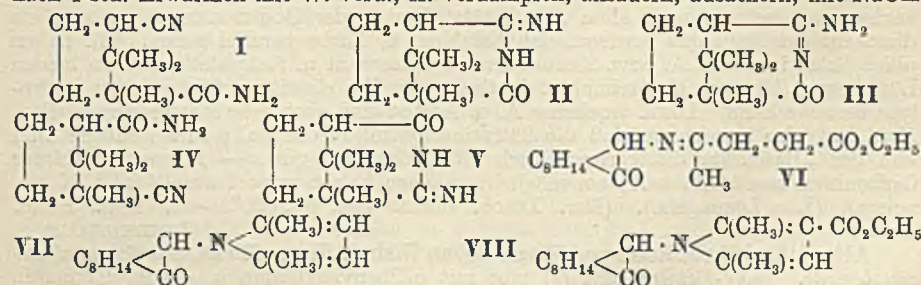
LINDENBAUM.

Julius Bredt und Maria Bredt-Savelsberg, *Über die Konstitution des Manasseschen β -Oxycamphers und über eine neue Darstellungsweise des Epicamphers*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Der α -Oxycampher entsteht außer durch Red. des Campherchinons auch aus Campher durch biolog. Oxydation (vgl. ISHIDATE, C. 1928. II. 654), u. seine Konst. als 3-Oxy-2-oxocamphan ist daher äußerst wahrscheinlich. Den β -Oxycampher hat man bisher für ein Stereoisomeres des α -Oxycamphers aufgefaßt, indem man annahm, daß nur das 3-ständige CO des Campherchinons als das reaktionsfähigere reduziert würde. Noch nicht veröffentlichte Verss. haben jedoch Zweifel an dieser Auffassung entstehen lassen. Vff. haben daher das OH aus dem β -Oxycampher mittels Na-Amalgams eliminiert. Mit diesem Agens will MANASSE aus seinem ($\alpha + \beta$)-Oxycampher u. β -Oxycampher ausschließlich Campher erhalten haben. ISHIDATE hat damit α -Oxycampher zu Campher reduziert u. dadurch obige Konst. endgültig bestätigt. Vff. erhielten nun aus β -Oxycampher keinen Campher, sondern glatt *Epicampher* (diesen vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 89 [1914]. 240). Folglich ist β -Oxycampher als 2-Oxy-3-oxocamphan oder *o-Oxoborneol* zu formulieren. Der sonst schwer zugängliche Epicampher läßt sich so vorteilhaft darstellen. — Die Bldg. der beiden Oxycampher aus Campherchinon ist wohl so zu erklären, daß unter H-Addition in 1,4 zuerst Dioxycamphenylen (nebenst.) entsteht, welches sich dann nach beiden möglichen Richtungen zum gesätt. Oxyketon stabilisiert.

Versuche. (Mit **Elisabeth Bund**.) *Epicampher*. Lsg. von akt. β -Oxycampher in w. W. unter kräftigem Rühren mit Na-Amalgam versetzen, nach 12-std. Stehen Prod. mit W.-Dampf übertreiben u. in das *Semicarbazon*, aus CH_3OH , F. 230°, überführen. Daraus mit HCl regeneriertes Keton zeigte nach Dampfdest. u. Sublimation F. 189°. — *Bromderiv.*, aus Lg., F. 133°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -68^\circ$ in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2214—16. 18/9. Aachen, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Hans W. Egli, *Über einige neue Campherbasen*. I. *Über zwei isomere Ketoimide des Camphersäureimids*. Bei der üblichen Darst. von Isonitrosocampher entstand öfters eine bas. Substanz von der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, welche sich durch HNO_2 leicht in Camphersäureimid überführen ließ. Dieses Verb. haben schon TIEMANN u. KERSCHBAUM (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33 [1900]. 2960) durch Umlagerung von α -Camphernitrilsäureamid (I) mittels Alkali erhalten, aber nicht weiter untersucht. Vf. fand, daß sich methylalkoh. KOH für diese Rk. am besten eignet. Er erteilt der Base Formel II oder III; wahrscheinlich liegt Tautomerie vor. Für II sprechen die leichte Lsg. auf Zusatz von Alkali zur alkoh. Suspension (Enolform) u. die allerdings schwer erfolgende Abspaltung der Imidgruppe durch HCl, für III die Bldg. eines Phenylthioharnstoffderiv. u. der Abbau mit HNO_2 . — Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte durch Darst. der isomeren Base V aus β -Camphernitrilsäureamid (IV) bestätigt werden. V ist viel leichter l. als II (III) u. kann ebenfalls zu Camphersäureimid abgebaut werden.

Versuche. α -Ketimid des Camphersäureimids, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (II u. III). Durch Versetzen der konz. alkoh. Lsg. von I (aus Isonitrosocampher u. PCl_5 , dann in gekühltes 25°/ig. NH_4OH eintragen) mit methylalkoh. KOH (2:3) u. Fällen mit W. Prismen aus A., F. 278°, wl. in A., unl. in W., Chlf. Liefert, in salzsaurer Lsg. mit NaNO_2 erwärmt, unter N-Entw. Camphersäureimid. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$, rhomb. Prismen aus verd. HCl, wasserfrei F. 250°. *Pikrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_5$, gelbe Nadeln, F. 269°. *Benzoat*, F. 230°. *Saures Tartrat*, F. 180°. *Saures Oxalat*, F. 146°. — *Benzoylederiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ in Pyridin. Nadeln aus A., F. 204°. — *Phenylthioharnstoffderiv.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_3\text{S}$. Mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCS}$ in wenig A. (W.-Bad). Prismendrusen aus A., F. 234°. — β -Ketimid des Camphersäureimids, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (V). Aus IV wie oben, nach 1-std. Erwärmen mit W. verd., A. verdampfen, ansäuern, ausäthern, mit NaOH



alkalisieren, mit Chlf. ausziehen. Krystalle aus W., F. 238°. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{17}ON_2Cl$ krystallin., F. 230°. *Pikrat*, $C_{10}H_{19}O_8N_5$, F. 293°.

II. *Kondensationen von α -Aminocampher mit γ -Diketonen und γ -Ketonsäureestern.* α -Aminocampher kondensiert sich mit Lävulinsäureester sehr träge; es entsteht mit schlechter Ausbeute die SCHIFFSCHE Base VI, krystallin., F. 150°. Dagegen verläuft die Rk. mit Acetylaceton sehr lebhaft u. führt zum Pyrrolderiv. VII. Dieses ist sehr widerstandsfähig gegen Red.-Mittel u. läßt sich nur mit Sn u. HCl zum Pyrrolinderiv. reduzieren, welches als $SnCl_2$ -Doppelsalz isoliert wurde. Das freie Pyrrolin konnte wegen Unbeständigkeit nicht isoliert werden. Mit Acetylacetessigester kondensiert sich α -Aminocampher zu VIII, welches sich durch Eliminierung des $CO_2C_2H_5$ in VII überführen läßt.

Versuche. α, α' -Dimethyl- α -pyrrolcampher, $C_{16}H_{23}ON$ (VH). Komponenten mit sehr wenig Eg. auf W.-Bad kurz erwärmen, Krystallbrei im Vakuum trocknen u. dest. Kp.₁₀ 176°, Blättchen, F. 90°, kaum bas., an der Luft oder mit Säuren rotbraun, dann verharzend. Gibt rote Fichtenspank. u. in trockenem Ä. ein krystallisiertes Hydrochlorid, welches mit der geringsten Feuchtigkeit in braune Schmiere übergeht. — *Carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{27}O_3N$ (VIII). Darst. ebenso ohne Dest. Nadeln aus A., F. 139°. — *Carbonsäure*, $C_{17}H_{23}O_3N$. Durch Erwärmen mit methylalkoh. KOH. Nadeln aus A., F. 232°. Liefert, über den F. erhitzt, VII. — *SnCl₂-Doppelsalz des α, α' -Dimethyl- α -pyrrolinamphers*, $(C_{16}H_{25}ON, HCl)_2, SnCl_2$. VII in A. mit Sn u. konz. HCl auf W.-Bad erhitzen, bis mit W. kein Nd. mehr ausfällt (ca. 6 Stdn.). Krystallin., F. 149°. — *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{28}ONCl$. Aus vorigem mit H_2S . Krystallin., F. 232°. — *Pikrat*, $C_{22}H_{28}O_8N_4$. Voriges in Ä. mit NaOH zerlegen, äth. Lsg. waschen, mit wss. Pikrinsäurelsg. schütteln. Gelbe Krystalle, F. 194°.

α -Aminocampher bildet unter starker Wärmeentw. ein $ZnCl_2$ -Doppelsalz, $C_{20}H_{31}O_2N_2, ZnCl_2$, Nadeln aus A., F. unscharf 217—234°, wl. in A., ll. in W. Wird durch NaOH in die Komponenten gespalten. — Bei der Kondensation von α -Aminocampher mit Chloraceton entstanden Spuren einer indifferenten Substanz von F. 226° u. einer bas. Substanz von F. 186°, außerdem Campherchinon. (Helv. chim. Acta 12. 270—77. 15/3. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

W. Dilthey und W. Alfusz, *Zur Kenntnis der Methoxytriphenylcarbeniumsalze. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. VIII.)* (VII. vgl. C. 1929. II. 1291.) An den p-Methoxyderiv. des Triphenylcarbinols haben BAEYER u. VILLIGER ihr „Potenzengesetz der Basizität“ auf colorimetr. Wege ermittelt, u. obwohl ZIEGLER u. BOYE (C. 1928. I. 502) den absol. Wert dieser Hydrolysentitationen bestreiten, ergeben ihre Messungen doch ungefähr dasselbe Bild. — Um die Genauigkeit des Verf. zu erhöhen, verwenden Vff. die reinen Perchlorate, welche ohne Lösungsm. krystallisieren. *Methoxytriphenylcarbeniumperchlorat*, $C_{20}H_{17}O_5Cl$ (I), orangegelbe, grünglänzende Nadeln, F. 192°. *Dimethoxytriphenylcarbeniumperchlorat*, $C_{21}H_{19}O_6Cl$ (II), orangerote, violettglänzende Nadeln, F. 212°. *Trimethoxytriphenylcarbeniumperchlorat*, $C_{22}H_{21}O_7Cl$ (III), orangerote, stahlblauglänzende Nadeln, F. 192—193°. Lsgg. von II u. III in absol. Aceton wurden mit wss. A. oder wss. Aceton titriert, wobei die Lsgg. von II bald entfärbt waren, während die Färbung bei III schließlich erst auf Zusatz eines Tropfens NaOH verschwand. Die Hydrolyse tritt also bei II viel früher u. vollständiger ein als bei III u. ist erkenntlich an der zunehmenden sauren Rk., ihrem Rückgang durch Erhöhung der Temp. u. Konz. usw. — Aber auch in scheinbar absol. Lösungsmm. (A., Aceton) verlassen die bei größerer Konz. farbigen Lsgg. beim Verdünnen u. werden schließlich farblos. LIFSCHITZ u. GIRBES (C. 1928. II. 881), ferner WALDEN nehmen Leitfähigkeitsmessungen zufolge an, daß auch in den farblosen Lsgg. Carboniumionen vorhanden sind, wodurch allen „Basizitäts“-Bestst. der Boden entzogen würde, da diese auf der Annahme beruhen, daß Salzbdg. u. Farbe parallel gehen. Vff. haben obige Salze in absol. A. bzw. Aceton erneut untersucht u. festgestellt, daß in beiden Lösungsmm. langsam Entfärbung u. deutlich saure Rk. eintritt, welche nur auf Hydrolyse beruhen kann. Absol. trockener A. u. Aceton sind eben sehr schwer herzustellen. Man darf also annehmen, daß die Titrationshydrolyse ein relativ richtiges Bild von der „Basizitäts“-Steigerung durch OCH_3 -Gruppen gibt. — Existenz farbloser Carboniumionen bleibt trotzdem möglich. Solchen Salzen wäre Formel $[R_3CL]X$ beizulegen (L = Lösungsm.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2078—81. 18/9. Bonn, Univ.)

LINDENBAUM.

Alfred Archibald Boon und Hugh Bryan Nisbet, *Einige Reaktionen des m,m'-Dinitrobenzils.* m,m'-Dinitrobenzil (I) gibt mit o-Phenylendiamin u. o-Toluyldiamin

Chinoxaline, mit Benzidin u. Tolidin in A. Molekülverb. während Benzil sich mit Benzidin in Eg. kondensiert. Aus I u. Acetophenon entsteht die Verb. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (II). Aceton reagiert nicht mit I. — 2,3-Di-m-nitrophenylchinoxalin, $C_{20}H_{12}O_4N_4$. Aus I u. o-Phenylendiamin in A. Nadeln aus A. F. 208°. Fast unl. in A. — 2,3-Di-m-nitrophenyl-5-methylchinoxalin, $C_{21}H_{14}O_4N_4$. Aus I u. 2,3-Diaminotoluol. Schwach gelbe Nadeln. F. 208—210°. Wl. in A., l. in h. Aceton oder Bzl. — Verb. aus m,m'-Dinitrobenzil u. Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2 + C_{11}H_9O_6N_2$. Aus je 1 Mol. I u. Benzidin in sd. absol. A. Schokoladebraune Tafeln aus A. F. 163,5°. Wird durch Säuren zers. Ist in 2,4-Dinitrotoluolsg. (kryoskop.) fast völlig dissoziiert. Kann zur Isolierung von I aus den bei der Nitrierung von Benzil entstehenden Prodd. dienen. — Verb. aus m,m'-Dinitrobenzil u. o-Tolidin, $C_{14}H_{16}N_2 + C_{14}H_8O_6N_2$. Schokoladebraune Tafeln aus A. F. 164°. — α -m-Nitrobenzoyl- β -benzoyl-m-nitrostyrol, $C_{22}H_{14}O_6N_4$ (II). Aus I u. Acetophenon in A. mit 0,1-n. NaOH. Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 158°. (Journ. chem. Soc., London 1929. 1901—02. Sept. Edinburgh, Heriot-Watt College.)

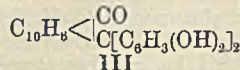
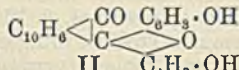
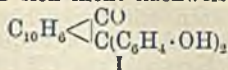
OSTERTAG.

Alexander Schönberg und Otto Schütz, *Über die Beziehungen zwischen der Dissoziationsstendenz von Thioacetalen und von Verbindungen der Äthanreihe; ein Beitrag zur Hexaphenyläthanforschung*. 14. Mitt. über organische Schwefelverbindungen. (13. vgl. C. 1929. II. 416.) Die früher (6. Mitt.; C. 1927. II. 249) begonnenen Unterss. über den therm. Zerfall von Dibenzylmercaptolen arom. Ketone wurden fortgesetzt. Es wurde gefunden, daß in allen Fällen $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ entsteht. Ferner treten S, H_2S , Stilben u. Dibenzyldisulfid auf, deren Bldg. von der Natur des Mercaptols u. der Zers.-Temp. abhängt. — Die therm. Beständigkeit (Dissoziationsstendenz) dieser Mercaptole wurde jetzt an einem größeren Versuchsmaterial eingehend untersucht. Wählt man als Vergleichssubstanz das Benzophenondibenzylmercaptol, $(C_6H_5)_2C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (I), so lassen sich die Mercaptole in 3 Gruppen gliedern, nämlich solche, welche in therm. Hinsicht beständiger, ungefähr ebenso beständig u. unbeständiger sind als I. Ersatz der mit * bezeichneten C_6H_5 -Gruppen durch H, CH_3 , $C_6H_5 \cdot CH_2$, $C_6H_5 \cdot CO$ u. $C_6H_4 \cdot C_6H_4$ (Radikale A) wirkt dissoziationshemmend; Ersatz durch o- u. p- $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4$, α - u. β - C_6H_4 , p- $NO_2 \cdot C_6H_4$, p- $C_6H_5 \cdot C_6H_4$, $C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4$ u. $C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4$ (Radikale B) wirkt dissoziationsbegünstigend; Ersatz durch p- $Cl \cdot C_6H_4$ ist von geringem Einfluß. Diese Resultate gewinnen an Interesse, wenn man zum Vergleich die Hexaphenyläthangruppe heranzieht. Hier führt ein symm. Ersatz von 2, 4 oder 6 C_6H_5 -Gruppen durch die Radikale A zu Verb. kleinerer, dagegen Ersatz durch die Radikale B zu Verb. größerer Dissoziationsstendenz. Vff. glauben daher folgende „Regel“ aufstellen zu können: „Führt ein symm. Ersatz von 2, 4 oder 6 C_6H_5 -Gruppen des Hexaphenyläthans durch 1- oder 2-wertige Reste zu einer Verb. mit größerer (kleinerer) Dissoziationsstendenz, so führt ein analoger Ersatz in I ebenfalls zu einer Verb. mit größerer (kleinerer) Dissoziationsstendenz.“ Man muß folglich annehmen, daß die solvolyt. Dissoziation der Äthane u. die therm. Dissoziation der Dibenzylmercaptole durch dieselben Ursachen hervorgerufen werden. An Hand obiger Regel dürfte es möglich sein, die Dissoziationsstendenz noch unbekannter Verb. der Äthanreihe vorherzusagen. — Auf eine ganz ähnliche, für die polymeren Thioaldehyde u. Thioketone abgeleitete Regel (11. Mitt.) wird hingewiesen.

Versuche. (Mit M. Arend, U. Ostwald u. F. Kaplan.) Die Best. der relativen Dissoziationsstendenz der Dibenzylmercaptole wurde wie früher (6. Mitt.) ausgeführt. Die Capillaren müssen völlig gleich sein. Die Temp. wird immer so gewählt, daß beide Substanzen geschm. sind. Eine wesentliche Abhängigkeit der relativen Wärmebeständigkeit von der Temp. besteht nicht. — o,o'-Dimethoxybenzophenondibenzylmercaptol, $C_{29}H_{28}O_2S_2$. Keton (dieses vgl. 9. Mitt.) 12 Stdn. mit Oxalylchlorid kochen, auf sd. W.-Bad im Vakuum zur Trockne bringen, Rückstand in Bzl. mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ bis zur beendeten HCl-Entw. kochen, verdampfen. Krystalle aus CH_3OH , F. 107—108°. H_2SO_4 -Lsg. rotbraun. Bei 163° nach 1,5 Min. blau (I farblos u. unverändert). — p,p'-Dimethoxybenzophenondibenzylmercaptol (6. Mitt.). Bei 150° nach 2 Min. gelbgrün (I unverändert). — p,p'-Dimethoxythiobenzophenon. Aus vorigem durch 1-std. Erhitzen im evakuierten Kolben auf 170—225°, tiefblaue M. in h. A. aufnehmen, in der Kälte ausgefallenes Öl auf Ton im Vakuum über P_2O_5 erstarren lassen. Blaue Krystalle aus Ä., F. 117—118°. — Phenyl- α -naphthylketondibenzylmercaptol, $C_{31}H_{26}S_2$. Keton mit PCl_5 1,5 Stdn. auf 150—160° erhitzen, $POCl_3$ im Vakuum entfernen, mit

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ wie oben kondensieren, Rohprod. in Ä. mit verd. NaOH waschen. Nadeln aus A.-Aceton (1:3), F. 136°. H_2SO_4 -Lsg. tiefrot. Bei 170° nach 1,5 Min. grünblau (I unverändert). — *Phenyl- β -naphthylketondibenzylmercaptol*, $C_{31}H_{28}S_2$. Keton mit Oxalylchlorid 12 Stdn. kochen, dann wie oben. Krystalle aus A., F. 98°. H_2SO_4 -Lsg. weinrot. Bei 170° nach 1 Min. grün (I unverändert). — *p*-Chlorbenzophenondibenzylmercaptol, $C_{27}H_{23}ClS_2$. Durch Lsg. von Keton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ u. etwas $ZnCl_2$ in Eg. HCl-Gas leiten, bis das ausgefallene Öl erstarrt. Krystalle aus A.-Aceton (1:3), F. 106—107°. H_2SO_4 -Lsg. rotgelb. Bei 183° nach 1 Min. oder 175° nach 1,5 Min. blau (I ebenso, kein Unterschied). — *p,p'*-Dichlorbenzophenondibenzylmercaptol, $C_{27}H_{22}Cl_2S_2$. Keton mit PCl_5 1 Stde. auf 150° erhitzen, dann wie oben. Blättchen aus A., F. 90—95°. H_2SO_4 -Lsg. braungelb. Therm. Verh. wie bei vorst. Verb. — *p*-Nitrobenzophenondibenzylmercaptol, $C_{27}H_{23}O_2NS_2$. Aus Keton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$, $ZnCl_2$ u. HCl-Gas wie oben. Krystalle aus Lg., F. 101—105°. H_2SO_4 -Lsg. orangerot. Bei 165° nach 1 Min. grün (I unverändert). — *m,m'*-Dimethyl-*p,p'*-diäthoxybenzophenondibenzylmercaptol, $C_{33}H_{36}O_2S_2$. Keton (dieses vgl. 3. Mitt.; C. 1925. II. 2154) mit Oxalylchlorid 6 Stdn. kochen, dann wie oben. Öliges Rohprod. mit wenig CH_3OH verreiben, ungel. Teil in Ä. mit NaOH waschen usw. Nadeln aus CH_3OH , F. 92—93°. H_2SO_4 -Lsg. gelbrot. Bei 159° nach 1 Min. blaugrün (I unverändert). — *Xanthondibenzylmercaptol* (6. Mitt.). Darst. verbessert durch Kochen des Dichlorids in Ä. statt in Bzl. — *Thioxanthondibenzylmercaptol*, $C_{27}H_{25}S_3$. Thioxanthon mit Oxalylchlorid 7 Stdn. kochen, dann wie üblich. Aus Pae., F. 83°. H_2SO_4 -Lsg. weinrot. Bei 147° nach 30 Sek. tiefbraungrün (I unverändert). — *Thioxanthion*. Aus vorigem analog dem Xanthion (6. Mitt.). Eigg. vgl. 9. Mitt. — *Phenyl-[p-diphenyl]-ketondibenzylmercaptol*, $C_{33}H_{28}S_2$. Aus dem Keton mit Oxalylchlorid usw. Nadeln aus A., F. 108°. H_2SO_4 -Lsg. gelbrot. Bei 200° nach 20 Sek. tiefblau (I schwachblau). — *Di-[p-diphenyl]-ketondibenzylmercaptol*, $C_{39}H_{32}S_2$. Wie üblich. Rohprod. mit w. Ä. ausziehen, Ä.-Rückstand erstarrt teilweise. Nach Reinigung mit k. Aceton Krystalle aus A., F. 115—116°. H_2SO_4 -Lsg. rot. Bei 156° nach 3 Min. tiefblau (I unverändert). — *Formaldehyddibenzylmercaptol*. Bei 190° nach 2,5 Min. unverändert (I blau), im Hochvakuum bei 165° unzers. sd. — *Acetondibenzylmercaptol* dest. bei 195° unzers. — *Benzaldehyddibenzylmercaptol*. Bei 200° nach 2 Min. unverändert (I blau). — *Fluorendibenzylmercaptol* (6. Mitt.). Bei 178° nach 45 Sek. unverändert (I hellblau). — *Benzildibenzylmercaptol* (6. Mitt.). Bei 182° nach 40 Sek. unverändert (I blau). — *p,p'*-Anisildibenzylmercaptol (6. Mitt.). Bei 185° nach 70 Sek. grasgrün (voriges unverändert). — *p,p'*-Di-[dimethylamino]benzildibenzylmercaptol, $C_{32}H_{34}ON_2S_2$. Eg.-Lsg. des Diketons mit HCl-Gas sättigen, nach Zusatz von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ weiter HCl einleiten, mit W. fällen. Gelbliche Nadeln aus A., F. ca. 166° (Zers.). Bei 173° nach 1 Min. rotbraun (Benzildibenzylmercaptol unverändert). — *Acenaphthenchinondibenzylmercaptol* (7. Mitt.). Bei 195° nach 2 Min. orange (Benzildibenzylmercaptol unverändert). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2322—37. 18/9. Charlottenburg, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Ilie Matei, *Über die Kondensation von Acenaphthenchinon mit Phenolen*. ZSUFFA (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2915) hat aus Acenaphthenchinon u. Resorcin in Ggw. von $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$ die Verb. II erhalten, konnte aber das Kondensationsprod. mit Phenol nicht isolieren. Dies ist Vf. durch Verwendung von konz. H_2SO_4 gelungen. Die fast quantitativ entstehende Verb. besitzt Formel I. Bei den mehrwertigen Phenolen arbeitet man zweckmäßig in Eg. als Verdünnungsmittel. Mit Resorcin entsteht die ZSUFFASche Verb. II, mit Hydrochinon ein Isomeres mit anderer Stellung der OH-Gruppen, mit Brenzcatechin Verb. III. Es wird durchweg angenommen, daß die Kondensation in p-Stellung oder, wenn diese besetzt ist, in o-Stellung zu einem OH erfolgt. Von allen Verbb. wurden die Acetylderivv. dargestellt. Die freie CO-Gruppe ließ sich nicht nachweisen.



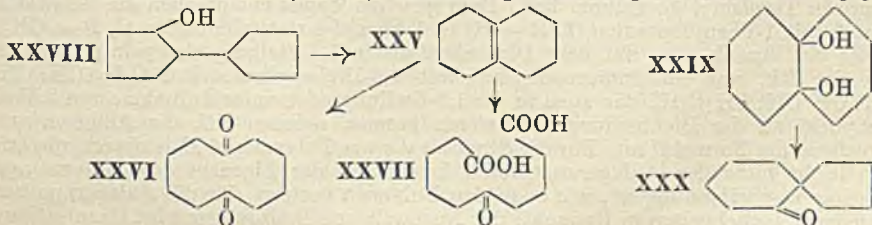
Versuche. *Diphenolacenaphthenon* oder *1,1-Di-[4'-oxyphenyl]-2-oxoacenaphthen*, $C_{24}H_{16}O_3$ (I). 5 g Acenaphthenchinon in 15 cm w. Phenol lösen, nach Abkühlen 3 cm konz. H_2SO_4 eintropfen. Rk. beendet, wenn eine Probe in verd. NaOH völlig l. ist. In W. gießen, blauen Nd. aus alkal. Lsg. umfällen. Rötlichgelbe Nadeln aus sd. A. + W., F. 257—258°. Alkal. Lsgg. rötlich. Liefert mit sd. Acetanhydrid das *Diacetylderiv.*, $C_{28}H_{20}O_5$, Nadeln aus A. oder Eg., F. 141°. — *Anhydroidihydrochinon-acenaphthenon* oder *Anhydro-1,1-bis-[2',5'-dioxiphenyl]-2-oxoacenaphthen*, $C_{24}H_{14}O_4$ (II).

3 g Acenaphthenchinon u. 4 g Hydrochinon in 30 cem Eg. mit 8 cem konz. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Stde. auf W.-Bad erhitzen, in viel W. gießen, Prod. aus alkal. Lsg. umfällen. Nadeln aus A. + W., F. 281°. *Diacetylderiv.*, $C_{28}H_{18}O_6$, aus A. + W., Erweichen bei 110°, F. 125°. — *Anhydrodiorescinacenaphthenon* oder *Anhydro-1,1-bis-[2',4'-dioxiphenyl]-2-oxoacenaphthen* (II). Analog. Rötlichgelb, amorph, F. 266—268° (Zers.). Die alkal. Lsgg. fluorescieren grün. — *Dibrenzcatechinacenaphthenon* oder *1,1-Bis-[3',4'-dioxiphenyl]-2-oxoacenaphthen*, $C_{24}H_{16}O_6$ (III). Ebenso, schließlich noch 30 cem Eg. zugeben, Filtrat mit W. bis zur Trübung versetzen. Mkr. Krystalle aus verd. Eg. oder A., Zers. oberhalb 200°, zwischen 250 u. 270° schm. *Tetraacetylderiv.*, $C_{32}H_{24}O_8$, aus A. + W., F. 97—98°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2095—98. 18/9. Jassy, Univ.) LINDENBAUM.

Walter Hüchel, Rolf Danneel, Albert Schwartz und Achim Gercke, *Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. V. $\Delta_{9,10}$ -Octalin.* (IV. vgl. C. 1927. I. 2549.) Vff. wollten zur Nachprüfung der aus der VAN'T HOFFSchen Auffassung folgenden BREDTSCHEEN Regel (C. 1902. I. 1102. 1919. III. 38) die Bigg. des $\Delta_{1,9}$ -Octalins untersuchen. Bei den Darst.-Vers. entstand aber $\Delta_{9,10}$ -Octalin (XXV). NAMETKIN u. GLAGOLEFF haben kürzlich (C. 1929. II. 426) einen KW-stoff beschrieben, den sie für $\Delta_{9,10}$ -Octalin hielten. Nach Ansicht der Vff. ist aber die Eintheiligkeit dieses KW-stoffes nicht bewiesen, u. die Identität mit dem von Vff. beschriebenen KW-stoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die nachstehenden, aus cis- u. trans-, α - u. β -Dekalol durch W.-Abspaltung entstehenden Octaline u. Octalینگemische werden beschrieben (I—XXV). *Trans- β -Dekalol* (I, F. 75°) gibt nach LEROUX (Ann. Chim. [8] 21 [1910]. 458) mit $KHSO_4$ *trans- Δ_2 -Octalin* (II) vom F. —24°, das ein *Dibromid* (III) vom F. 85° u. ein fl. *Nitroschlorid* (IV) gibt. II liefert bei der Oxydation *trans-Cyclohexandiessigsäure* (V) vom F. 167°. I gibt nach GRÜN u. CZERNY (C. 1926. I. 1796) ein fl. *Octalin* (VI), dessen *Nitroschlorid* (VII) fl. ist u. dessen *Dibromid* (VIII) den F. 159° besitzt. *Cis- β -Dekalol* (IX) vom F. 105° gibt mit $KHSO_4$ ein Gemisch von *cis- Δ_1* (X) u. *cis- Δ_2 -Octalin* (XI), da die Oxydation *cis-Cyclohexandiessigsäure* (XIV, F. 159—161°) u. *cis-Cyclohexanpropioncarbonsäure* (XV, F. 103°) ergibt; daraus *Dibromid* vom F. 61° (XII) u. weißes *Nitroschlorid* (XIII, F. 186°). IX gibt mit $ZnCl_2$ ein *Octalin* (XVI), dessen Oxydation ölige Säuren u. XIV liefert, ein *blaues Nitroschlorid* (XVII, F. 91°) u. ein *weißes* (XVIII, F. 180°) hat. *Trans- α -Dekalol* (XIX, F. 63°) gibt mit $KHSO_4$ ein *Octalin* (XX), mit einem *Dibromid* (XXI, F. 144—145°). *Cis- α -Dekalol* (XXII, F. 93°) gibt sowohl mit $KHSO_4$, wie mit Naphthalinsulfosäure ein Octalینگemisch vom F. —50 bis —42°, das VIII u. XVII gibt. Die Zers. des *Toluolsulfosäureesters* (XXIII) von XXII gibt Octaline vom F. —60 bis —40°, die ein *weißes Nitroschlorid* (XXIV, F. 127°) u. XVII geben. Aus β -Dekalolgingemisch wird ein *Octalینگemisch* erhalten aus dem XVII, u. daraus $\Delta_{9,10}$ -Octalin (XXV) vom F. —24° mit $NaOCH_3$ gewonnen wird. Die Konst. wird wahrscheinlich gemacht durch die THIELESche Regel (C. 1913. I. 1600), nach der blaue Nitroschloride bei der Lage der Doppelbindung zwischen 2 tertiären C-Atomen entstehen. Bewiesen wird die Konst. durch Oxydation zu *Cyclodekandion* (XXVI) u. δ -Ketosebacinsäure (XXVII).

XXV entsteht auch aus *trans-Cyclopentylcyclopentanol* (XXVIII). Die Verbrennungswärme wurde von F. MÜLLER bei W. A. ROTH zu 1450 kcal./Mol. bestimmt, für II 1448—1451 kcal./Mol. Im Röntgenbild fand KATZ (C. 1928. I. 2160) bei II keinen scharfen äußeren Ring im Gegensatz zu XXV, das also wie Naphthalin die von der VAN'T HOFFSchen Theorie verlangte Starrheit u. daraus folgende Orientierung der Teilchen besitzt.

II wird mit Pt-Mohr in Ä. u. Eg. etwa 3-mal so schnell hydriert wie XXV. In Ä. verläuft die Hydrierung in beiden Fällen etwas langsamer u. dabei entsteht aus XXV cis- u. trans-Dekalin im Verhältnis 1:1, in Eg. dagegen 2:1. Gegen $KMnO_4$ ist es beständig; die BAEYERSche Probe fällt negativ aus. Bei energ. Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht δ -Ketosebacinsäure (XXVII). Mit Benzopersäure reagiert es leicht, II dagegen

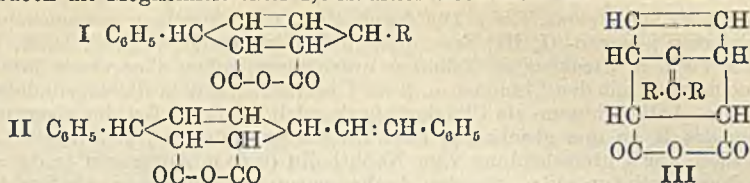


schwer. In HClO_4 -Lsg. wird das Oxyd von XXV leicht zum Glykol XXIX hydratisiert, das mit starker H_2SO_4 Pinakolinumlagerung zum Cyclohexanonspirocyclopentan (XXX) erlidet.

Versuche. 9-Nitroso-10-chlordekalin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ONCl}$ (XVII), aus β -Dekalolgemisch mit ZnCl_2 bei 180 – 195° , Octalin mit W.-Dampf, dann über Na dest. Kp.₇₄₀ 192 bis 194° ; mit Äthylnitrit u. HCl bei -10° , aus Aceton F. 91° . — $\Delta_{9,10}$ -Octalin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ (XXV), aus XVII mit NaOCH_3 , über Na dest. Kp.₇₄₀ 194 – 196° , F. -34° , $-36,5$ bis $-35,5^\circ$. — Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ (XXXI), entsteht als Nebenprod. bei der Dest., F. 150° . — Benzoylverb., $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (XXXII), aus vorstehendem in Pyridin, F. 136° . — 9,10-Dibromdekalin aus XXV, F. 163 – 164° . — Tetrachlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4$, in CHCl_3 aus XXV, F. 167° , daneben fl. Dichlorid. — Octalinozonid, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$, in Pae. bei 0° 2 Tage lang ozonisiert, aus A. F. 168° . Außerordentlich stabil im Vakuum destillierbar. — Cyclodekandion, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (XXVI), durch Ozonisierung von XXV in Eg. u. W. 1:1 18 bis 24 Stdn., aus Ä. F. 100° , aus der wss. Lsg. δ -Ketosebacinsäure (XXVII), daraus Semicarbazon, F. 180° , ident. mit Ketosebacinsäure u. deren Semicarbazon aus Dekalon. — Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, aus den Rückständen der Ozonisierung in Pae. u. Eg. mit NaOH , aus PAc. F. 37° , dann 52° (unbeständig, verändert sich). — Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$, F. 137° . — Benzoylverb., F. 118° . — Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 192 – 195° , aus Ä. — Cyclodekandiondioxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, aus XXXVI u. Hydroxylaminhydrochlorid in A., F. 231° , daneben immer etwas Oxim, F. 137° . — Cyclodekandiamine aus vorstehendem mit Na u. A., Kp.₃ 122 – 128° u. 135 – 140° , das höher sd. aus Ä., F. 50° , bildet leicht Carbaminat. Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_5$, rot, aus höher sd. F. 210° (Zers.), aus niedrig sd. F. 249° (Zers.). — Cyclodekandiol-1,6, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus Cyclodekandion nach WILLSTÄTTER mit Pt-Mohr u. H_2 in Eg., aus Essigester oder CHCl_3 , F. 148° . — Ozonisierung des Octalinalgemisches aus Dekalol gibt schlechte Ausbeute an Cyclodekandion, daneben ölige Säuren u. V. — Weißes Nitroschlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ONCl}$, aus dem A., der zum Waschen des blauen XVII gedient hat, aus Aceton F. 135° . Daraus Nitropiperidid, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ON}_2$, F. 181° . — Aus den fl. Nitroschloriden, erhalten durch Absaugen der festen, mit Zn u. Eg. Octalinalgemisch vom Kp.₁₀ 74 – 77° u. Ketongemisch. Daraus Semicarbazongemisch, das in 3 Fraktionen zerlegt wurde, durch CH_3OH , CH_2Cl , Essigester. 1. Semicarbazon, F. 230° , ist das Semicarbazon vom trans- α -Dekalon. 2. Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$, F. 240° , daraus ungesätt. Keton, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, dessen Oxim ident. mit XXXI, Benzoylderiv., breite Spieße ident. mit XXXII. 3. Semicarbazon, F. 275° , Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$, feine Nadeln, F. 157° . Benzoylverb., F. $134,3^\circ$. — Katalytische Hydrierung von XXV in Eg. gibt 65% cis- u. 35% trans-, in Ä. 50% cis- u. 50% trans-Dekalin. — Titration mit Benzopersäure nach MEERWEIN, zum Vergleich von II u. XXV. XXV gibt cis-Oxido-9,10-dekalin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$. Kp.₁₂ 82 – 83° — Dekalin-9,10-diol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ XXIX (Analyse stimmt nicht). Aus vorstehendem in 0,02-n. HClO_4 , aus PAc. mehrere Fraktionen, F. 79 – 89° u. $84,5$ – 92° . — Diacetat, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, F. 169° . — Cyclohexanonspirocyclopentan (XXX), aus XXIX in H_2SO_4 , riecht nach Pfefferminz. Oxim, F. 64° (nach MEISER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 2055, F. 55 – 60°). — Semicarbazon, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}_3$, aus A. Nadeln, F. 192° . (LIEBIGS Ann. 474. 121–44. 26/9. Göttingen, Univ. u. Freiburg i. Br., Univ.) GOLDFINGER.

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. IV. Mitt. Über die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an arylierte Diene, Triene und Fulvene. (Mitbearbeitet von Paul Pries.) (III. vgl. C. 1929. II. 564.) Bei der Übertragung der „Maleinsäureanhydridrk.“, die sich als ein besonders fein ansprechendes Reagens auf „konjugierte“ Doppelbindungen erwiesen hat, auf arylierte Diene, Triene u. Fulvene verlief die Anlagerung des Anhydrids in allen Fällen ohne Schwierigkeiten, wobei in mehreren Fällen der Beweis dafür erbracht wurde, daß sich die Addition im Sinne des THIELESchen Theorems in 1,4-Stellung abspielt. Aus 1,4-Diphenylbutadien erhielten Vff. das Anhydrid I ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), das sich durch Dest. des Ca-Salzes der entsprechenden Säure in Terphenyl überführen ließ. Dem gleichen Typus entsprechen die Additionsprodd. mit 1-Phenylbutadien (I, $\text{R} = \text{H}$) u. 1-Phenyl-4-methylbutadien (I, $\text{R} = \text{CH}_3$), wobei die Verankerung mit dem Dien ebenfalls in 1,4-Stellung stattgefunden hatte. Bei der Rk. von Maleinsäureanhydrid mit 1,6-Diphenylhexatrien, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH:CH:CH:CH:CH:CH-C}_6\text{H}_5$, das auch in der 1,6-Stellung oder unter Aufnahme von 2 Moll. Anhydrid an die Dienbindungen reagieren konnte, nehmen Vff. die Addition entsprechend der Formel II an. Für die Struktur der aus Fulvenen u. Maleinsäureanhydrid sich leicht bildenden Anlagerungsprodd. kamen bei der Eigenart des Systems „gekreuzter Doppelbindungen“, wie es in den Fulvenen vorliegt, für die Anlagerung verschiedene Möglichkeiten in Betracht; der Nachweis von Benzophenon bei Ozonisations-

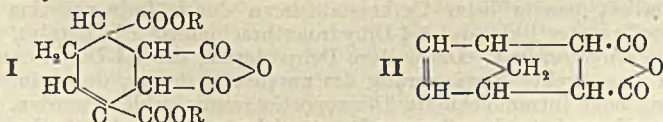
verss. mit dem Additionsprod. aus 6,6-Diphenylfulven u. die weitgehende Analogie mit ähnlichen Verbb. der Terpene u. Campher führten Vff. zur Annahme der Formel III, wobei jedoch die Möglichkeit einer 1,6-Addition noch nicht auszuschalten ist.



Versuche. 3,6-Diphenyl-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Durch Zusammenschmelzen von Maleinsäureanhydrid u. trans-trans-1,4-Diphenylbutadien. Aus Bzl. Blättchen, F. 207°, in den gewöhnlichen organ. Lösungsm. nur wl. Bei der trockenen Dest. des Ca-Salzes der entsprechenden freien Säure mit Kalk u. Zn-Pulver im Quarzrohr Bldg. von Terphenyl, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$. Aus Bzl. u. A. Blättchen vom F. 208°. — 3-Phenyl- Δ^4 -cis-tetrahydrophthalsäureanhydrid, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (I, $\text{R} = \text{H}$). Durch Erhitzen von Maleinsäureanhydrid mit 1-Phenylbutadien auf dem Wasserbade. Aus Lg. unter Bzl.-Zusatz harte Krystallnadeln, F. 120°. Ll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsm., swl. in W., Lg. u. PAE. Bei der trockenen Dest. des Ca-Salzes der Säure mit Kalk u. Zn-Staub Bldg. von Biphenyl (F. 69°). — 3-Phenyl-6-methyl- Δ^4 -cis-tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (I, $\text{R} = \text{CH}_3$). Mit 1-Phenyl-4-methylbutadien. F. 158—159°. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (II). Durch Schmelzen von Maleinsäureanhydrid mit 1,6-Diphenylhexatrien. Aus Bzl. F. 194°. — Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (III, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Durch Erhitzen von molekularen Mengen Maleinsäureanhydrid u. Diphenylfulven. Aus Essigester F. 168°. — Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (III, $\text{R} = \text{CH}_3$). Mit Dimethylfulven. F. 137°. — Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Durch Addition von Maleinsäureanhydrid an 6-Styrylfulven. F. 137—138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2081—87. 18/9. Kiel, Univ.)

POETSCH.

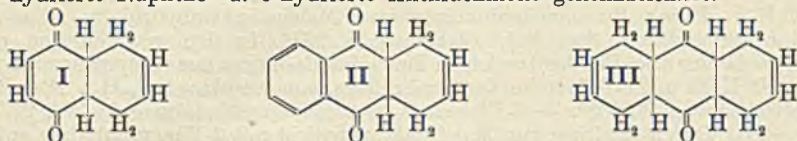
Otto Diels und Kurt Alder, *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*. V. Mitt. Über Δ^4 -Tetrahydro-o-phthalsäure (Stellungnahme zu der Mitteilung von E. H. Farmer und F. L. Warren: *Eigenschaften konjugierter Doppelbindungen*. VII.) (IV. vgl. vorst. Ref.) Durch Oxydation des cis- Δ^4 -Tetrahydro-o-phthalsäureanhydrids, das Vff. aus Maleinsäureanhydrid u. Butadien synthetisierten (vgl. C. 1928. I. 1186), mit Permanganat wurde Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure erhalten, u. dadurch die gewählte Formulierung für das Anhydrid mit der Doppelbindung in Δ^4 -Stellung einwandfrei bewiesen. E. H. FARMER u. F. L. WARREN (vgl. C. 1929. II. 732) hatten durch Addition von Maleinsäureanhydrid an Muconester eine Verb. erhalten, der sie die Konst. I erteilten



u. die bei der Verseifung Hexahydroprehnitsäure lieferte. Einen zwingenden Beweis für diese Auffassung halten Vff. für nicht erbracht, da die versuchte Überführung von I in Prehnitsäure nicht gelungen war, während der negative Verlauf der DIECKMANN-Rk. bei dem Ester der Hexahydroprehnitsäure einen anderen Additionsverlauf nicht mit Sicherheit auszuschließen vermag. Nach einer weiteren Kritik an der Art der Beweisführung der genannten Autoren für die Addition von Maleinsäureanhydrid an $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien in der 1,4-Stellung weisen Vff. auf den von ihnen erbrachten sicheren Nachweis für die 1,4-Addition von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien an aufgelockerte Doppelbindungen hin (vgl. nachsteh. Ref.). Die von FARMER u. WARREN (l. c.) als unsicher angesehene Formulierung II für das Additionsprod. von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien halten Vff. durch ihre Synthese von Norcampher aus Acrolein u. Cyclopentadien als mit Sicherheit bewiesen. — Die Oxydation des Δ^4 -Tetrahydrophthalsäureanhydrids (aus Butadien u. Maleinsäureanhydrid) mit KMnO_4 in Na_2CO_3 -Lsg. lieferte das Dianhydrid der Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$, vom F. 246—248° (Zers.), das aus sd. W. die niedriger schmelzende Form der Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$ (F. 188—189°), in Form zu Rosetten vereinigter Nadeln bildete. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2087—90. 18/9. Kiel, Univ.)

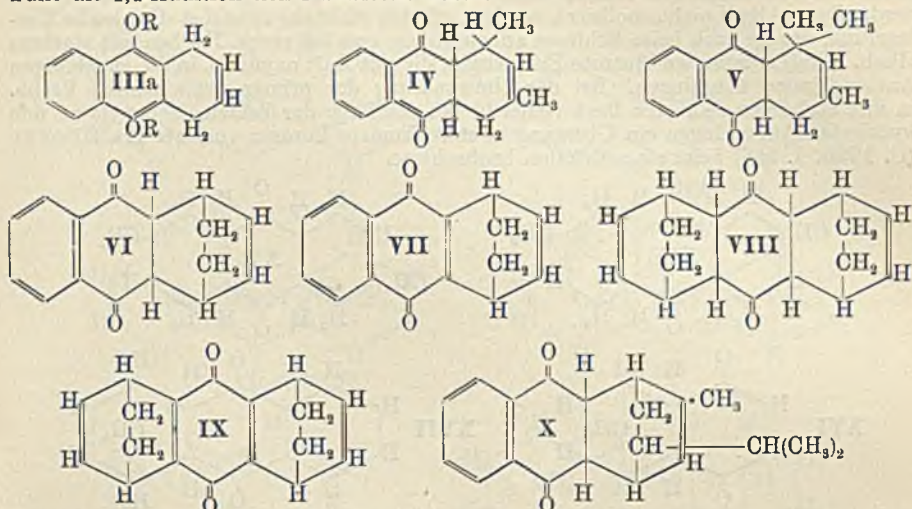
POETSCH.

Otto Diels und Kurt Alder, *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*. VI. Mitt. Kurt Alder und Gerhard Stein: *Über partiell hydrierte Naphtho- und Anthrachinone mit Wasserstoff in γ - bzw. δ -Stellung*. (Mitbearbeitet von Paul Pries und Hans Winckler.) (V. vgl. vorst. Ref.) Die durch die „Dien“-Synthese gewonnenen Typen von hydrierten p-Benzo- (I, III) bzw. α -Naphthochinonen (II) (vgl. C. 1928. I. 1186) sind nach Verh. u. Struktur als Diketone aufzufassen, sollen aber wegen ihres genet. Zusammenhanges mit den Chinonen u. ihrer Überführbarkeit in die zugrundeliegenden Naphtho- u. Anthrachinone als Chinone abgehandelt werden. Bei der eigentümlichen Lagerung des H an den gleichzeitig zwei Ringen angehörigen „Zwillings“-C-Atomen werden diese zur Unterscheidung vom Naphthalin (α, β) u. Anthracen (α, β, γ = meso) für den Naphthalintyp als γ -, für den Anthracentyp als δ -Stellung, die Verbb. selbst als γ -hydrierte Naphtho- u. δ -hydrierte Anthrachinone gekennzeichnet.

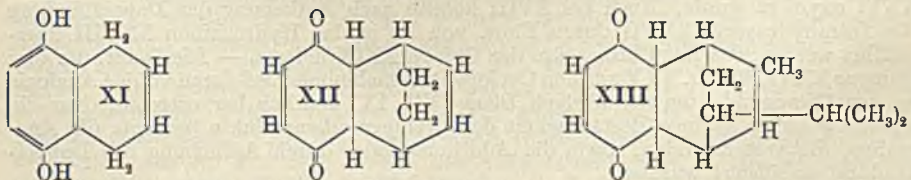


δ -Hydrierte Anthrachinone. Die durch Vereinigung von α -Naphthochinonen mit acycl. bzw. cycl. Dien-KW-stoffen gebildeten δ -hydrierten Anthrachinone zeigen eine ausgeprägte Neigung, unter Wanderung der δ -H-Atome zu enolisieren. Mit alkoh. Kali bilden sich tiefgefärbte K-Salzlsgg. der entsprechenden 1,4-Dihydroanthrahydrochinone (IIIa, R = K), oder mit Essigsäureanhydrid entstehen stark fluoreszierende Diacetate (IIIa, R = CO·CH₃), die bei Behandlung mit alkoh. Alkali in die K-Enolate übergehen. Die von SCHROETER (vgl. C. 1925. I. 507. 1929. I. 2052) als *Dihydroanthrahydrochinondiäcetat* erkannte Diäcetylverb. des „Dihydro- β -oxanthranols“ von GODCHOT (Bull. Soc. chim. France [4] 1. [1907]. 720) erwies sich trotz größter Ähnlichkeit als verschieden von dem aus Butadien- α -naphthochinon erhaltenen Diäcetat IIIa (R = CO·CH₃) mit 1,4-hydriertem C-Atom, so daß dem Diäcetat von GODCHOT die Struktur einer 1,2-Dihydroverb. zukommt, wie SCHROETER bereits aus anderen Überlegungen folgerte. Bei der Luftoxydation obiger Enolatlsgg. führte die Dehydrierung statt zum 1,4-Dihydroanthrachinon unter Eliminierung von 4 H-Atomen direkt zum Anthrachinonsystem. Dieser über mehrere Zwischenphasen verlaufende Vorgang konnte durch die Isolierung von 1,4-Dihydroanthrachinon, das bei der vorhandenen „Dihydro“-Spannung in 1,4-Stellung (vgl. SCHROETER, l. c.) über das Anthrahydrochinon zum Anthrachinon oxydiert wurde, sichergestellt werden. Beim Schütteln einer alkoh. Lsg. von II mit Pd-Kolloid unter Ausschluß von Luft findet die Abwanderung des δ -Wasserstoffs an den meso-Sauerstoff statt. Das entstehende IIIa (R = H) verliert bereits beim Umkrystallisieren durch Luftoxydation die beiden Oxywasserstoffe unter Bldg. des 1,4-Dihydroanthrachinons. Die katalyt. Red. von II führte zum *Teltracenchinon*. Die weitere Dehydrierung des 1,4-Dihydroanthrachinons kann durch eine direkte Abwanderung des zweiten H-Paares, durch intermolekulare Dehydrierung oder intramolekulare Disproportionierung erklärt werden. Dieses Dehydrierungsverf. erwies sich außer zur Darst. vieler substituierter Anthrachinone sehr nützlich für den Nachweis der 1,4-Addition von Dien an Chinone, sowie für die Konstitutionsaufklärung von Dien-KW-stoffen. So konnte das aus Methyl-2-pentadiol-2,4 erhaltene Dien als 1,3-Dimethylbutadien erkannt werden (vgl. C. 1929. II. 564), da die aus α -Naphthochinon u. dem fraglichen KW-stoff erhaltene Verb. IV bei der Luftoxydation glatt in 1,3-Dimethylantrachinon überging. Bei dem mit 1,1,3-Trimethylbutadien gebildeten Additionsprod. V erreichte die Dehydrierung bereits nach Austritt der beiden δ -ständigen H-Atome unter Bldg. von 1,1,3-Trimethyl-1,4-dihydroanthrachinon ihr Ende. Die durch Addition cycl. Diene an α -Naphthochinon gewonnenen Verbb. mit eingebauten Brücken zeigten bei der Dehydrierung einen anderen Rk.-Verlauf. Das aus $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien erhaltene Prod. VI ging unter Verlust von nur 2 H-Atomen aus der δ -Stellung in 1,4-endo-Äthylen-1,4-dihydroanthrachinon (VII) über, das beim Erhitzen auf seinen F. quantitativ in Äthylen u. Anthrachinon zerfiel. In analoger Weise spaltete sich das aus Bis-[cyclohexadien]-chinon (VIII) entstehende 1,4,5,8-Bis-[endo-äthylen]-1,4,5,8-tetrahydroanthrachinon (IX) in C₂H₄ u. Anthrachinon. Dadurch gewinnt das für Verbb. mit eingliedrigen Brücken entwickelte Theorem von BREDT (C. 1924. II. 1690), nach dem von den Brückenköpfen keine Doppelbindungen ausgehen, auch für zweigliedrige Brücken Gültigkeit. Bei dem aus α -Phellandren u.

α -Naphthochinon erhaltenen Körper X führte die therm. Dissoziation unter Herausschälen von Isopropyläthylen zum β -Methylantrachinon, so daß diesem Abbau eine allgemeine Bedeutung für die Konstitutionsermittlung von 1,2-Dihydrobenzolderiv. zukommen dürfte. Das aus 1-Phenylbutadien u. α -Naphthochinon primär entstandene δ -hydrierte Anthrachinon erlitt sofort durch Einw. von unverändertem Chinon Dehydrierung zu dem bislang unbekanntem 1-Phenylantrachinon, so daß auch in diesem Falle die 1,4-Addition sicher bewiesen wurde.

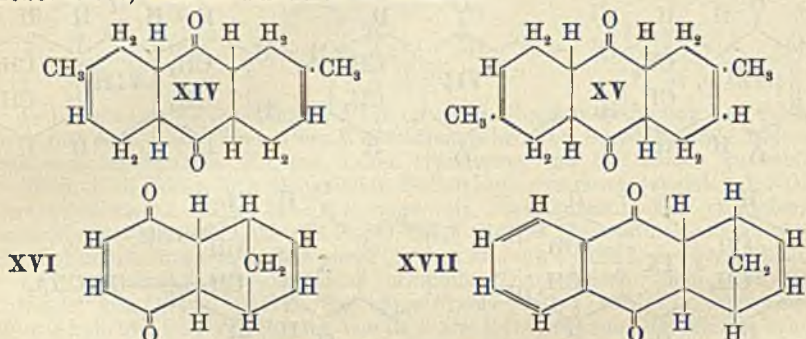


γ -Hydrierte Naphthochinone. Die durch Addition von 1 Mol. eines acycl. oder cycl. Dien-KW-stoffs an p-Benzochinon gewonnenen γ -hydrierten Naphthochinone vom Typus I zeigten dieselbe Enolisierungsfähigkeit wie die δ -hydrierten Anthrachinone. Aus I entstand dabei über das Diacetat oder direkt nach Zusatz einer Spur HBr-Eg. unter Verschiebung der γ -Wasserstoffe 1,4-Dihydro-5,8-dioxynaphthalin (XI), das im Gegensatz zu den Verb. vom Anthrachinontypus leicht zu isolieren war. Die katalyt. Red. von XI lieferte 1,2,3,4-Tetrahydro- α -naphthochinon, das bei der Oxydation mit FeCl_3 glatt in das 1,2,3,4-Tetrahydro- α -naphthochinon überging; Oxydation von XI führte zum 1,4-Dihydro- α -naphthochinon, das alle Eigentümlichkeiten der p-Chinone aufwies. Bei der Kondensation mit $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien bzw. α -Phellandren entstanden die Additionsprodd. XII bzw. XIII. XII lagerte sich mit HBr-Eg. in das entsprechende Hydrochinon um, das sich mit FeCl_3 zum 1,4-endo-Äthylen-1,4-dihydro- α -naphthochinon oxydieren ließ. Letzteres erlitt in völliger Analogie zu VII den charakterist. therm. Zerfall in C_2H_4 u. α -Naphthochinon.



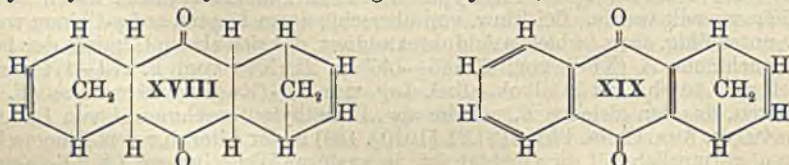
Bisdienchinone. Beim Erhitzen von p-Benzochinon mit 2 Moll. Dien entstanden Bisdienchinone vom Grundtypus III, deren Diketonecharakter durch Dioxim-bldg. sichergestellt wurde. Bei Einw. von überschüssigem Isopren auf p-Chinon wurden 2 Moll. unter Bldg. eines farblosen Adduktes addiert, das sich als ein Gemisch der beiden Bisisoprenchinone A (XIV) vom F. 145–146° u. B (XV) vom F. 170–171° erwies. XIV ließ sich durch Luft in alkoh.-alkal. Lsg. zum 2,7-Dimethylantrachinon (F. 169°) dehydrieren, das den gleichen F. wie die als „Dimethylantrachinon A von LAVAUX“ (vgl. LAVAUX, Ann. Chim. Phys. [8] 21 [1910]. 138) in der Literatur verzeichnete Verb. aufwies u. vermutlich mit dieser ident. ist; in analoger Weise lieferte XV 2,6-Dimethyl-

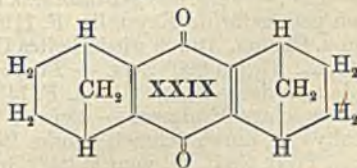
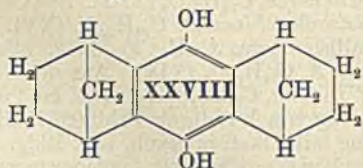
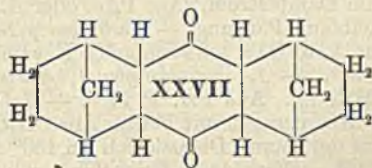
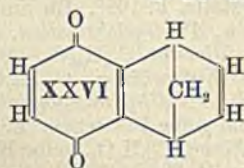
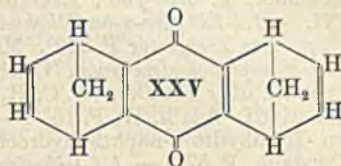
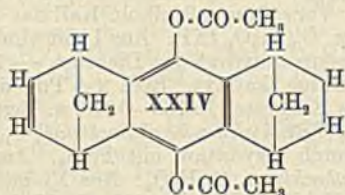
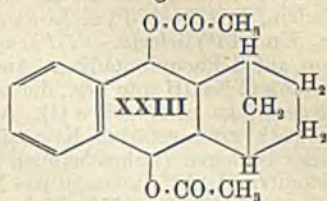
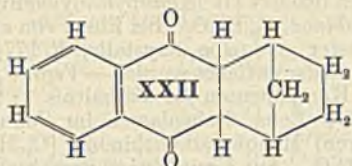
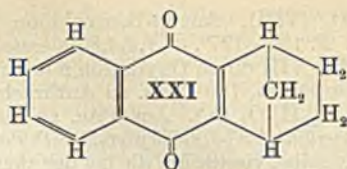
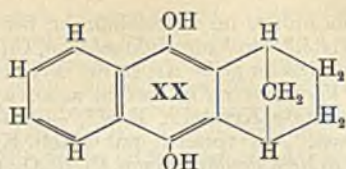
anthrachinon. Wurden die beiden Bisisoprenchinone über den F. erhitzt, bildeten sich zwei isomere Verbb. A' (F. 242°) u. B' (F. 243°), die ihrerseits bei der Dehydrierung 2,7- bzw. 2,6-Dimethylantrachinon lieferten u. ohne Zweifel mit dem von v. EULER u. JOSEPHSON (C. 1920. III. 244) aus Isopren u. Chinon erhaltenem Präparat vom F. 234° (Gemisch von A' u. B') ident. sind, das diese als Oktahydro-2,6-(2,7?)-dimethylantrachinon formulierten. Während sich die Monodienchinone u. Dien- α -naphthochinone leicht enolisieren ließen, wurden die Bisdienchinone nicht acetyliert u. von verd. alkoh. Alkali nicht enolisiert, sondern erlitten vielmehr zunächst die gleiche Umlagerung, der sie auch beim Erhitzen anheimfielen; erst bei energ. Kochen mit starkem alkoh. Alkali entstanden blutrote Enolatlgg., die mit Luft oxydiert, in die zugehörigen Anthrachinone übergingen. Bei der Umwandlung der primär entstehenden Verbb. in ihre stabileren Isomeren liegt vielleicht bei der Lage der beiden Carbonyle zu den hydrierten Außenringen ein Übergang in stereoisomere Formen vor, wie ihn HÜCKEL (C. 1925. I. 956) beim cis- α -Dekalon beobachtete.



Cyclopentadienchinone. Die mit Cyclopentadien gebildeten Chinone XVI, XVII u. XVIII, deren Struktur verschiedentlich in Zweifel gezogen wurde, nahmen wegen ihrer Unbeständigkeit die vielleicht in ihrem räumlichen Bau zu suchen ist, eine Sonderstellung ein. So lieferte XVII bei Behandlung mit Acetanhydrid kein Diacetat, sondern es entstand neben Cyclopentadien u. α -Naphthochinondiacetat das Chinon XIX, das bei der katalyt. Red. 4 H-Atome aufnahm unter Bldg. des Hydrochinons XX, das aber an der Luft bereits zum Chinon XXI oxydiert wurde. Wurde XVII jedoch zuerst hydriert, bildete sich das Dihydroprod. XXII, das sich unter Wanderung des δ -Wasserstoffs ohne jeden Zerfall zu XXIII acetylieren ließ. Die Einw. von Essigsäureanhydrid auf XVI lieferte neben Hydrochinondiacetat als Hauptanteil einen farblosen Körper der Konst. XXIV, der beim Verseifen in das entsprechende Hydrochinon überging. Oxydation des letzteren mit Chromsäure führte zum Chinon XXV, das mit einem zweiten Anteil des Acetylierungsgemisches ident. war. Bei der Umlagerung von XVI mit HBr-Eg. zeigte sich dessen Unbeständigkeit wieder darin, daß sich das zu erwartende Hydrochinon nicht isolieren ließ, sondern gleich zum Chinon XXVI oxydiert wurde. Auch bei XVIII konnte nach Aufhebung der Doppelbindung die Tetrahydroverb. XXVII durch Einw. von Br in das Hydrochinon XXVIII übergeführt werden, das mit Chromsäure das Chinon XXIX lieferte. — Die Darst. der drei Chinone XXVI, XIX u. XXV aus den Cyclopentadienchinonen ließ deren völlige Analogie zu den Chinonaddukten der übrigen Diene (VII, IX) deutlich hervortreten. Nur die außergewöhnlich geringe Beständigkeit der Cyclopentadienaddukte bedingte die Anomalien, die verschwand, sowie die Additionsprod. durch Aufhebung der Doppelbindung stabilisiert wurden.

Versuche. *Butadien- α -naphthochinon* (II). F. 105—106°. *Dioxim*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$. Mit Hydroxylaminchlorhydrat. Aus Essigester Krystalle, die sich über 200° verfärbten





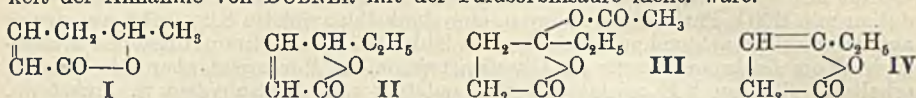
u. bei schnellem Erhitzen bei 250° völlig zersetzten. *Diacetat*, $C_{18}H_{16}O_4$ (IIIa, R = $CO \cdot CH_3$). Aus II durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Aus Acetonitril glitzernde Krystalle, F. $262-263^{\circ}$. Durch Zusatz von Br in Chlf. das *Dibromid des Diacetats*, $C_{18}H_{16}O_4Br_2$. Bei $233-234^{\circ}$ Zers. unter HBr-Entw. Beim Erwärmen des Diacetats oder II mit alkoh. Kali Verseifung zum *Anthrachinon*. — *1,4-Dihydroanthrachinon*, $C_{14}H_{10}O_2$. Durch Schütteln von II in alkoh. Lsg. mit Pd-Kolloid in W. Aus Essigester citronengelbe Nadeln. F. bei raschem Erhitzen bei $208-210^{\circ}$ unter Dunkelfärbung. Mit alkoh. Kali Dunkelfärbung, die bei Zutritt von Luft unter Abscheidung von Anthrachinon aufhelt. — *Tetracacenchinon*, $C_{14}H_{12}O_2$. Durch Hydrierung von II (+ Pd). F. 158° (aus Essigester). — *Isopren- α -naphthochinon*, $C_{15}H_{14}O_2$. Aus Isopren u. α -Naphthochinon. F. 81° . *Diacetat*, $C_{19}H_{18}O_4$. Fluoreszierende Krystalle, F. 191° . — *2-Methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_2$. Aus vorigem Diacetat mit alkoh. Kali u. Einblasen von Luft. Aus A. F. 175° . — *Verb. aus α -Naphthochinon u. 1,3-Dimethylbutadien*, $C_{16}H_{16}O_2$ (IV). Aus CH_3OH , F. 81° . *Diacetat*, $C_{20}H_{20}O_4$. F. 174° . — *1,3-Dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_2$. Aus vorigem Diacetat mit Luft in alkoh.-alkal. Lsg. F. 162° . — *Verb. aus 1,1,3-Trimethylbutadien u. α -Naphthochinon*, $C_{17}H_{18}O_2$ (V). Aus A. F. 119° . — *1,1,3-Trimethyl-1,4-dihydroanthrachinon*, $C_{17}H_{16}O_2$. Aus vorigem mit alkoh. Kali u. Luft. Aus A. goldgelb gefärbte Krystalle, F. 162° unter Aufschäumen. — *Verb. aus $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien u. α -Naphthochinon*, $C_{16}H_{14}O_2$ (VI). Aus A. F. 135° . *Diacetat*, $C_{20}H_{18}O_4$. Aus Essigester. F. 185° . — *1,4-endo-Äthylen-1,4-dihydroanthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_2$ (VII). Aus vorigem Diacetat mit alkoh. Kali unter Durchleiten von Luft. Beim Erhitzen bei $160-180^{\circ}$ Gasentw. ohne zu schmelzen. Bei der therm. Zers. im Reagensglas bei $180-190^{\circ}$ Bldg. von Anthrachinon. — *Biscyclohexadienchinon*.

$C_{18}H_{20}O_2$ (VIII). Aus p-Benzochinon u. Cyclohexadien im Einschlußrohr bei 100°. Aus A. F. 196—197°. — *1,4,5,8-Di-endo-äthylen-1,4,5,8-tetrahydroanthrachinon*, $C_{18}H_{16}O_2$ (IX). Aus VIII durch Oxydation mit Luft. Aus Essigester gelbe Krystalle. Bei raschem Erhitzen bei ca. 180° Zers. zu Anthrachinon. — *Verb. aus α -Phellandren u. α -Naphthochinon*, $C_{20}H_{22}O_2$ (X). Aus PAe. zu Drusen vereinigte Krystalle, F. 88°. — *1,4-endo-[Isopropyläthylen]-1,4-dihydro-2-methylanthrachinon*. Aus vorigem mit alkoh. Kali u. Luft als gelbe, viscose M., die bei der therm. Zers. β -Methylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_2$, (blaßgelbe Nadeln, F. 175—176°) u. Isopropyläthylen (isoliert als Isopropyläthylendibromid, $C_5H_{10}Br_2$, Kp.₁₁ 61°) lieferte. — *1-Phenylanthrachinon*, $C_{20}H_{12}O_2$. Bei Einw. von α -Naphthochinon auf 1-Phenylbutadien. Aus Essigester goldgelbe Krystalle, F. 177—178°. Mit Zn-Staub u. NaOH rote Lsg., die mit Luft wieder entfärbt wurde. — *Verb. $C_{10}H_{10}O_2$ aus p-Benzochinon u. Butadien (I)*. Aus den Komponenten im Verhältnis 1:1. Aus PAe. schwach grün gefärbte Krystalle, F. 58°. Beim Stehenlassen im Sonnenlicht Bldg. eines isomeren (wahrscheinlich polymeren) Monobutadienchinons, $[C_{10}H_{10}O_2]_x$. Aus Acetonitril F. 252°. *Diacetat von XI*, $C_{14}H_{14}O_4$. Aus I mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. F. 134—135°. Lieferte bei der Verseifung mit alkoh. Kali das Hydrochinon XI. — *1,4-Dihydro- α -naphthohydrochinon*, $C_{10}H_{10}O_2$ (XI). Aus I mit einer Spur HBr in Eg. Aus Essigester F. 212°. Mit Essigsäureanhydrid das Diacetat. — *1,2,3,4-Tetrahydro- α -naphthohydrochinon*, $C_{10}H_{12}O_2$. Durch katalyt. Red. (+ Pd) des Diacetats von XI über das *Diacetat*, $C_{14}H_{16}O_4$ (aus Essigester F. 186—187°) u. Verseifung mit alkoh. KOH. Aus h. W. F. 185°. — *1,2,3,4-Tetrahydro- α -naphthochinon*, $C_{10}H_{10}O_2$. Aus dem Tetrahydro- α -naphthohydrochinon durch Oxydation mit $FeCl_3$. Aus PAe. gelbe Krystalle, F. 57°. — *1,4-Dihydro- α -naphthochinon*, $C_{10}H_8O_2$. Aus XI mit $FeCl_3$ u. Dest. im Dampfstrom. Aus PAe. oder A. gelbe Krystalle, F. 109°. Im Sonnenlicht tief dunkelblaue Färbung. — *Verb. aus p-Benzochinon u. Δ^{13} -Cyclohexadien*, $C_{12}H_{12}O_2$ (XII). Aus A. u. PAe. schwach gelbe Krystalle, F. 98°. *Diacetat*, $C_{10}H_{10}O_4$. Aus Essigester F. 164°. — *1,4-endo-Äthylen-1,4-dihydro- α -naphthohydrochinon*, $C_{12}H_{12}O_2$. Aus XII mit HBr-Eg. Aus Bzl. F. 178°. — *1,4-endo-Äthylen-1,4-dihydro- α -naphthochinon*, $C_{12}H_{10}O_2$. Aus vorigem mit $FeCl_3$. Aus CH_3OH leuchtend gelbe Blättchen. F. 98—99°. Lieferte bei der therm. Dissoziation bei 180° α -Naphthochinon, $C_{10}H_6O_2$, gelbe Krystalle, F. 125—126°. — *Verb. aus p-Benzochinon u. α -Phellandren*, $C_{16}H_{20}O_2$ (XIII). Aus CH_3OH schwach gelb gefärbte Krystalle, F. 119°. — *Bisoprenchinon B*, $C_{16}H_{20}O_2$ (XV). Aus Isopren u. Chinon. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. F. 170—171°. *Dioxim*, $C_{16}H_{22}O_2N_2$. Gegen 290° Zers. — *Bisoprenchinon A*, $C_{16}H_{20}O_2$ (XIV). Aus den alkoh. Mutterlaugen des vorigen. Aus A. F. 145—146°. *Dioxim*, $C_{16}H_{22}O_2N_2$. Zers. bei 290 bis 295° bei raschem Erhitzen. — Bei der Umlagerung von XV durch Erhitzen in Essigsäureanhydrid, durch Schmelzen oder Behandlung mit Alkali in alkoh. Lsg. Bldg. eines isomeren Prod. $C_{16}H_{20}O_2$ vom F. 242°, in gleicher Weise aus XIV ein Umlagerungsprod. vom F. 243°. — Die Dehydrierung der Bisoprenchinone lieferte aus XV *2,6-Dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{12}O_2$, F. 237—238° (aus A.), aus XIV *2,7-Dimethylanthrachinon* vom F. 169°. — *1,4-endo-Methylen-1,4-dihydroanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_2$ (XIX). Bei Acetylierung von α -Naphthochinonocyclopentadien (XVII) am Rückflußkühler. Aus A. gelbe Nadeln, F. 156°. Aus der Mutterlauge *α -Naphthohydrochinondiäacetat*, $C_{14}H_{12}O_4$. Aus CH_3OH u. Lg. F. 130°. — *1,4-endo-Methylen-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinon*, $C_{15}H_{12}O_2$ (XXI). Durch katalyt. Hydrierung von XIX. Aus CH_3OH goldgelbe Nadeln, F. 138°. — *Verb. $C_{15}H_{14}O_2$ (XXII)*. Durch katalyt. Red. von XVII. Aus verd. A. F. 117°. *Diacetat*, $C_{19}H_{18}O_4$ (XXIII). F. 185°. Beim Erwärmen von XXII als auch XXIII mit alkoh. Kali blutrote Lsg., aus der sich beim Einleiten von Luft XXI abschied. — *Verb. $C_{20}H_{18}O_4$ (XXIV)*. Durch Acetylierung von Monocyclopentadienchinon (XVI). Aus Essigester F. 250°. Aus der Mutterlauge *Hydrochinondiäacetat*, $C_{10}H_{10}O_4$, F. 124—125°. — *Verb. $C_{16}H_{14}O_2$* . Durch Verseifung von XXIV. Aus verd. A. u. Essigester F. 298° (von 280° ab Braunfärbung). — *Verb. $C_{16}H_{12}O_2$ (XXV)*. Durch Oxydation des vorigen Hydrochinons mit Chromsäureanhydrid in Eg. Rote Krystalle, F. 252° (Zers.). Entstand ebenfalls als Nebenprod. bei der Acetylierung von XVI. — *Verb. $C_{16}H_{15}O_2$ (XXVIII)*. Aus Tetrahydrobiscyclopentadienchinon (XXVII) durch Dehydrierung mit Br. Aus A. u. Eg. F. 289°. *Diacetat*, $C_{20}H_{22}O_4$. Aus Essigester F. 226°. — *Verb. $C_{16}H_{16}O_2$ (XXIX)*. Aus vorigem durch Oxydation mit Chromsäure. Gelbe Krystalle, F. 252°. — Die katalyt. Red. von XXV führte zu XXVIII (F. 289°, Diäacetat, F. 226°). — *Verb. $C_{11}H_8O_2$ (XXVI)*. Durch Umlagerung u. Oxydation von XVI mit $FeCl_3$. Aus PAe. gelbe Nadeln, F. 70°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2337—72. 18/9. Kiel, Univ.)

POETSCH.

R. Lukeš, Über einige Derivate der Homolävulinsäure. Bei der von DÖBNER

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 23. [1890]. 2376) für die *Parasorbinsäure* angenommene Lactonstruktur I oder II, die bei der Alkohololyse einen Sorbinsäureester u. mit Alkali Salze der Sorbinsäure lieferte, müßte die Verseifung von II in Analogie zum β -Angelicolacton (Bldg. von Lävulinsäure) zu Derivv. der Homolävulinsäure führen. Zu diesem Zweck stellte Vf. durch Acetylierung der Homolävulinsäure das γ -Acetoxy- γ -caprolacton (III) her, das sich in Essigsäure u. 2-Äthyl-5-oxo-4,5-dihydrofuran (IV) spalten ließ. Mit Anilin bildete sich aus IV Homolävulinsäureanilid, bei Einw. von Trimethylamin isomerisierte sich IV zum 2-Äthyl-5-oxo-3,4-dihydrofuran (II), das bei der Richtigkeit der Annahme von DÖBNER mit der Parasorbinsäure ident. wäre.



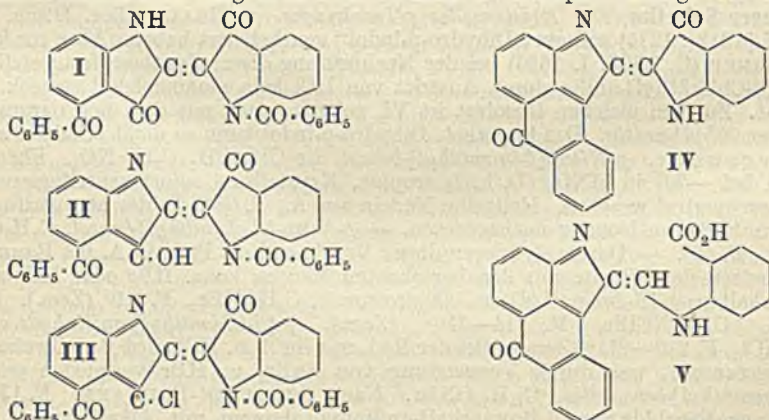
Versuche. γ -Acetoxy- γ -caprolacton, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ (III). Aus Homolävulinsäure u. Acetanhydrid u. Dest. des Rk.-Gemisches bei 10 mm. Neutrale Fl. vom Kp_{10} 135 bis 136°. Swl. in W. $d_{15}^{13.1} = 1,1507$, $n_D^{13.1} = 1,44731$. Bei der Verseifung Bldg. von Essigsäure u. Homolävulinsäure (Oxim, F. 75°). — 2-Äthyl-5-oxo-4,5-dihydrofuran, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (IV). Durch Dest. von III bei 10 mm. Neutrale Fl., unl. in W., Kp_{10} 75 bis 78°. $d_{15}^{10.8} = 1,0662$, $n_D^{10.8} = 1,45835$. Mit Anilin Bldg. von Homolävulinsäureanilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Aus Bzl. F. 92°. — 2-Äthyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (II). Durch Erhitzen von IV mit Trimethylamin auf dem Wasserbad. Kp_{10} 99—101°. $d_{15}^{12.3} = 1,0704$, $n_D^{12.3} = 1,46467$. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie I. 461—66. Aug. Prag, Techn. Hochschule.) POETSCH.

Harry Sobotka, Zur Existenz des *p*-Indolrings. v. BRAUN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 1274) will ein „Dihydro-*p*-indol“ synthetisiert haben. Aber vor kurzem hat FERBER (C. 1929. I. 1693) bei der Nachprüfung dieser Synthese festgestellt, daß aus *p*- β -Chloräthyl-anilin durch Austritt von HCl kein monomolekulares sek. Amin entsteht. Zu dem gleichen Resultat ist Vf. gelangt, auch mit dem neu dargestellten *p*- β -Bromäthyl-anilin. Das hypothet. Dihydro-*p*-indol kann so nicht erhalten werden.

Versuche. *p*-Nitro- β -bromäthyl-benzol, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Phenäthylbromid bei -70° in HNO_3 (D. 1,52) tropfen, Kristallbrei sofort zentrifugieren, mit Eiswasser neutral waschen. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 68°. In der abzentrifugierten Lsg. wurde das *m*-Isomere nachgewiesen. — *p*-Nitro- β -chloräthyl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}$. Analog. F. 48°. — Durch Hydrieren dieser Verb. mittels PtO_2 in A. bei Raumtemp. u. Versetzen der Filtrate mit den berechneten Mengen konz. HBr oder HCl wurden glatt erhalten: *p*- β -Bromäthyl-anilinhydrobromid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NBr}_2$, F. 219° (Zers.). Hydrochlorid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NClBr}$, F. 214—216° (Zers.). *p*- β -Chloräthyl-anilinhydrochlorid, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NCl}_2$, F. 210—211° (Zers.). Bei der Red. mit SnCl_2 u. HCl wird Br teilweise gegen Cl ausgetauscht, was durch Verwendung von SnBr_2 u. HBr vermieden wird. — *p*- β -Bromäthyl-benzanilid, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ONBr}$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN. F. 137°. — Verss. zur Ringbildg.: *p*- β -Bromäthyl-anilinhydrobromid mit Alkali zerlegt, Amin in Ä. aufgenommen, Ä. abdest., noch 1 Stde. auf nicht über 65° erwärmt. Rückstand erstarrt unter Ä., der nur Spuren löste, amorph. In W. gel., mit Alkali gefällt. Kleinere Hälfte in Ä. l., mit W.-Dampf flüchtig, noch Br-haltig, nach Analysen anscheinend $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. In Ä. unl. Teil bestand aus hochmolekularen Prodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2191—94. 18/9. New York, Mount Sinai Hospital u. Univ.) LINDENBAUM.

Theodor Posner †, Walther Zimmermann und Siegfried Kautz, Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe. VIII. Über komplizierte Reaktionsprodukte aus Indigo und Benzoylchlorid. (VII. vgl. C. 1926. II. 2304.) Indigo liefert mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ außer dem *n*, *n'*-Dibenzoylderiv. einige komplizierte Prodd.: Cibagelb (vgl. VII. Mitt.), DESSOULAVI-Körper, Höchster Gelb R u. Ü (vgl. VI. Mitt.). Vf. erhielten noch ein weiteres Prod., welches sie Xylolkörper nennen. — Der DESSOULAVI-Körper entsteht aus jeder Indigosorte mit leidlicher Ausbeute, wenn man zunächst das Dibenzoylderiv. darstellt. Umwandlungen: Mit methylalkoh. NH_3 Austausch von Cl gegen NH_2 u. einem O gegen NH ; die Verb. ist auffallend beständig gegen HNO_2 u. liefert ein kristallisiertes Acetylderiv. Mit Anilin bei längerem Kochen Austausch von Cl gegen $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ u. Aufnahme von 1 H_2O . Mit A. der Athoxykörper (VI. Mitt.). Mit sd. W. + etwas Pyridin grünes, Cl-freies Prod. — Höchster Gelb R (aus DESSOULAVI-Körper u. k. konz. H_2SO_4) ist, wenn ganz rein, durchaus beständig u. kann aus Nitrobl. umkristallisiert werden. Spuren von Verunreinigungen jedoch bewirken beim Erhitzen Übergang in Höchster

Gelb U. R kann auch direkt aus Indigo erhalten werden. Wird durch Ozon in Eg. nicht angegriffen, liefert mit konz. HNO_3 Pikrin- u. Benzoesäure, aber keine Spur Phthalsäure. Mit sd. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. entstanden Benzoesäure, Azobenzol, eine gelbe Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (F. 178°) u. eine farblose Säure $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ (F. 225—227°). Vom *Leukoprod.* wurde ein *Benzoylderiv.* erhalten. — Der *Xylolkörper* wurde aus Indigo u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ in sd. Xylol bei Zusatz von etwas Cu erhalten. Er erwies sich als *Benzoylderiv. des Höchster Gelbs R.* zu dem er verseift u. aus dem er durch Benzoylieren dargestellt werden kann. — *Höchster Gelb U* (aus *DESSOULAVI*-Körper oder *Höchster Gelb R* mit w. H_2SO_4) ist wahrscheinlich ein Anthrachinonderiv., da es bei der Oxydation mit HNO_3 Phthalsäure liefert u. eine dunkelblauviolette Küpe gibt, aus der es auf Baumwolle leuchtend gelb aufzieht. Es bildet ein *Monohydrat* u. dieses ein *Methylderiv.* Vom *Leukoprod.* wurde ein *Dimethylderiv.* u. ein *Monoacetat*, aber kein Benzoat erhalten. Ein um 2 H reicheres Acetat entsteht mit Acetanhydrid u. Zinkstaub. Durch sd. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ -Pyridin wird der Farbstoff nicht angegriffen. — Bldg. u. Konst. dieser Verb. stellen sich Vff. wie folgt vor: Zuerst entsteht $\text{N,N}'$ -Dibenzoylindigo, aus diesem durch Wanderung eines Benzoyls, vielleicht in die o-Stellung zum CO, das *Höchster Gelb R* (I oder o-chinoide Formel II). Von diesem leitet sich der *DESSOULAVI*-Körper (III) durch Veresterung des OH mit HCl ab; diese Umwandlung gelingt durch sd. Acetanhydrid-Acetylchlorid. Durch Abspaltung von HCl aus III bzw. H_2O aus II u. gleichzeitige Abspaltung des N-Benzoyls entsteht das *Höchster Gelb U* (IV) u. dessen Monohydrat durch Ringspaltung zu V. — Die aus p-Tolylindigo u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ erhaltene Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (VI. Mitt.) besitzt F. 326°. — Schließlich werden noch einige Derivv. des 2-Indol-2'-thionaphthenindigos beschrieben.

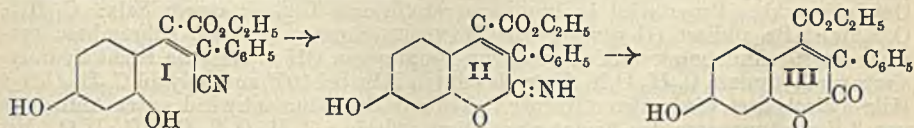


Versuche. *Höchster Gelb U*, $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (IV). III mit konz. H_2SO_4 mehrere Stdn. auf W.-Bad erhitzen, in W. gießen. Gelbe Blättchenbüschel aus Nitroblz. u. Xylol, F. 284°. — Oxydation von IV mit sd. HNO_3 (D. 1,4) ergab: 1. *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus Nitroblz., F. oberhalb 360°, meist unl. 2. *Verb.* $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$, aus Aceton + W. gelb, krystallin., F. 284—285°, teilweise l. in verd. NaOH (braun). 3. *o-Phthalsäure*. 4. Reichlich *Pikrinsäure*. — *Dimethylderiv. des Leuko-Höchster Gelbs U*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. IV in verd. NaOH mit Na-Hydrosulfit bei 60° verküpen (blauviolett), unter Eiskühlung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ behandeln, stets alkal. halten. Nach Reinigung in sd. CH_3OH mit Kohle u. etwas NaOH bordeauxrote Blättchen aus CH_3OH + W., F. 210°. — *Dihydroverb.* $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. IV in Aceton mit NaOH u. Hydrosulfit verküpen, blauviolette Acetonlsg. tropfenweise mit Gemisch von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ u. Pyridin versetzen. Orange gelbe Säulen, F. 276—279°. Geht beim Umkrystallisieren wieder in IV über. Benzoylierung ist nicht eingetreten. — *Acetylderiv. des Leuko-Höchster Gelbs U*, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus der wie vorst. hergestellten Acetonküpe mit Acetanhydrid u. Pyridin. Gelbe Säulen, F. 270°, aus Acetanhydrid umkrystallisierbar. Gibt mit alkoh. NaOH blauviolette Küpe, aus der sich an der Luft IV abscheidet. — *Monohydrat von IV*, $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (V). IV mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. 3 Stdn. kochen, dunkelblaues Filtrat mit W. verd., mit Eg. ansäuern. Ziegelrote Nadelchen, welche bei 210—220° wieder in IV übergehen, l. in Soda u. NH_4OH (orange gelb), NaOH u. HCl (blau). — *Methylderiv.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. NaOH. Scharlachrote Nadeln aus

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{W.}$, F. 166°. — *Höchster Gelb R*, $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (I oder II). 1. III in k. konz. H_2SO_4 lösen (blutrot), nach 16 Stdn. in Eiswasser gießen. 2. Indigo + ZnCl_2 in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ 10 Min. kochen, rote Lsg. in A. gießen. 3. Indigo, ZnCl_2 u. Benzoesäureanhydrid unter Rühren $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 150–160° erhitzen, in Bzl. gießen, rotes Pulver mit Xylol kochen, welches IV löst, I (II) zurückläßt. Grünstichig gelbe rhomb. Blättchen aus Nitroblz., F. 350–352°. Liefert mit konz. H_2SO_4 bei 150° IV. — *Mono-benzoylweiß des Höchster Gelbs R*, $\text{C}_{37}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2$. I (II) in Aceton in H-at wie oben verküpen, rotviolette Acetonlsg. mit Pyridin u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ versetzen, untere Schicht ablassen, Acetonlsg. mit W. fällen. Sandfarbene Bälkchen aus Bzl.-Pae., F. 223° unter Grünfärbung. H_2SO_4 -Lsg. violett, allmählich gelb. — *Xylolkörper* (Benzoylderiv. von II), $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$. 1. Indigo mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ u. etwas Cu in Xylol 9 Stdn. kochen, in A. gießen. 2. Ebenso aus Diacetylindigo (11 Stdn.) neben etwas I (II). 3. Ebenso in geringer Menge aus I (II), welches sehr langsam angegriffen wird. Sandfarbene Täfelchen aus Xylol, farblos aus Toluol, F. 243–244°. Wird durch k. konz. H_2SO_4 oder verd. NaOH (am besten unter gleichzeitigem Verküpen) zu I (II) verseift. — *DESSOULAVI-Körper*, $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ (III). 1. Dibenzoylindigo mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ ca. 12 Min. erhitzen, langsam A. zugeben, 24 Stdn. stehen lassen. 2. I (II) mit $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ in Acetanhydrid 4 Tage kochen, täglich $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ zugeben, filtrieren, Acetanhydrid im Vakuum abdest., W. zugeben. Krystalle aus Toluol, F. 241°. — *Verb. C₃₀H₂₀O₂N₄*. III in bei 0° gesätt. methylalkoh. NH_3 eintragen, in Eis stehen lassen, im Vakuum einengen. Orange gelbe Nadeln aus Xylol, F. 247°, l. in konz. HCl. Gibt kein Acetylderiv. — *Dihydroleukoacetal von IV*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. IV mit Acetanhydrid u. Zinkstaub 1 Stde. kochen, Filtrat mit W. versetzen. Gelbe Kryställchen aus Bzl.-Bzn., bei 230° sinternd, dann allmählich schm. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ rote Lsg. — *Verb. C₂₂H₁₆O₄N₂*. Cibagelb mit CH_3ONa -Lsg. bis zur Lsg. kochen (ca. 14 Stdn.), in 2-n. HCl filtrieren. Gelbes Pulver, F. 273°, ll. in NH_4OH . Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ entsteht das gleiche Prod., Lsg. schon nach ca. 5 Min. Liefert mit sd. Anilin Cibagelb, mit sd. A. das Äthylderiv.

Monobenzoyl-2-indol-2'-thionaphthenindigo, $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS}$. Indolthionaphthenindigo in Pyridin mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ 15 Min. kochen, in verd. HCl gießen, Prod. im Soxhlet mit A. extrahieren. Rote Nadeln aus Tetralin, dann Eg., F. 281°. Lsg. in alkoh. KOH gelbgrün. — *Dibenzoyl-2-indol-2'-thionaphthenindigoweiß*, $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NS}$. Wie vorst. unter Zusatz von Zinkstaub bis zur Entfärbung, mit W. versetzen, Schmierer aus Eg. + W. umfällen, im Soxhlet mit Pae. extrahieren. Weiße Kryställchen aus Xylol, dann Eg., F. 234° unter Rötung. — *Tribenzoyl-2-indol-2'-thionaphthenindigoweiß*, $\text{C}_{37}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{NS}$. Ebenso mit mehr $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$. Weiße Nadeln aus Eg., dann Toluol, F. 222° unter Rötung. — *Triacetyl-2-indol-2'-thionaphthenindigoweiß*, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{NS}$. Mit sd. Acetanhydrid u. Zinkstaub. Weiße Nadeln aus Xylol, F. 210–215° unter Rotviolett färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2150–66. 18/9. Greifswald.) LB.

W. Borsche, *Studien über die Synthese von Phenolketonen nach Hoesch*. III. **W. Borsche** und **J. Niemann**: *Über die Kondensation von Phenylcyanbrenztraubensäureester mit mehrwertigen Phenolen*. (II. vgl. C. 1929. I. 2982.) Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester mit mehrwertigen Phenolen der Resorcingruppe nicht nach HOESCH Phenolketimine. Er reagiert erst in Eg. u. liefert mit Resorcin 3-Phenyl-7-oxycumarin-4-carbonsäureäthylester (III), dieser gibt durch Methylieren, Verseifen u. Dest. 3-Phenyl-7-methoxycumarin von BAKER (C. 1928. I. 701), wodurch die Konst. aufgeklärt ist. Das Resorcin kondensiert sich dabei nach folgendem Schema zunächst zum entsprechenden Zimtsäurenitril (I), das sich dann über das Imino-lacton II in das Cumaron verwandelt.



Desgleichen mit Orcin u. Phloroglucin. — β -Ketonsäureester reagieren auch analog mit Resorcin in Eg.-HCl.

Versuche. 3-Phenyl-7-oxycumarin-4-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (III). Aus Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester u. Resorcin in viel Eg., HCl einleiten, dann ZnCl_2 u. HCl. Am nächsten Tag mit viel W. fällen, aus Methanol gelbe Nadeln, F. 190 bis 191°. — 3-Phenyl-7-oxycumarin-4-carbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Verseifen des Esters mit n. KOH gibt aus verd. Methanol die Säure, gelbe Plättchen vom F. 300–301°. —

3-Phenyl-7-methoxycumarin-4-carbonsäureäthylester, $C_{19}H_{18}O_5$, aus III mit Diazomethan, gelbliche Blättchen aus Methanol, F. 123—124°. — 3-Phenyl-7-methoxycumarin-4-carbonsäure, $C_{17}H_{12}O_5$, aus dem Ester mit Methanol n. KOH (1:1) 2 Stdn. gekocht, aus Methanol gelbe Nadeln, F. 288°. — 3-Phenyl-7-methoxycumarin, aus Säure durch Dest.; aus Methanol, F. 124°. — Phenylcyanbrenztraubensäureester kondensiert sich mit Resorcin in Ggw. von H_2SO_4 nicht. — 5(?) -Methyl-3-phenyl-7(?) -oxycumarin-4-carbonsäureäthylester, $C_{19}H_{16}O_5$, aus Phenylcyanbrenztraubensäureester u. Orcin wie III, F. 231°. — 3-Phenyl-5,7-dioxycumarin-4-carbonsäureäthylester, $C_{18}H_{14}O_6$. Wie oben mit Phloroglucin, F. 298°. — 4-Methyl-7-oxycumarin, aus Acetessigester u. Resorcin wie oben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2043—45. 18/9. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

GOLDFINGER.

Praphulla Chandra Guha und Devendra Nath Datta, Bildung heterocyclischer Verbindungen aus Äthylvanthogenameisensäureäthylester. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 12. 79—93. — C. 1929. I. 2779.)

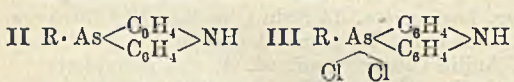
LINDENBAUM.

Praphulla Chandra Guha und Tarani Kanta Chakraborty, Ringschluß von Hydrazomonothiodicarbonamiden mittels Essigsäureanhydrids: Bildung von Imino-thiobiazolidonen und Iminomercaptotriazolinen. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 12. 94—104. — C. 1929. I. 2780.)

LINDENBAUM.

O. Seide und J. Gorski, Herstellung und Untersuchung einiger Abkömmlinge des Phenarsazins. Einige Phenarsazinderiv. vom Typus II wurden nach dem Verf. von AESCHLIMANN (C. 1927. I. 2910) aus 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin (I) u. RMgX dargestellt. Dieselben geben mit konz. H_2SO_4 charakterist. Färbungen. Sie nehmen in CCl_4 -Lsg. 2 Cl auf, u. die gebildeten Perchloride (III), dunkelrote Öle, zerfallen beim Erhitzen im Vakuum in RCl u. I. Leitet man aber in die Verb. II bei höherer

Temp. HCl-Gas ein, so werden sie in die betreffenden Dichlorsarsine u. Diphenylamin gespalten: $I + 2 HCl = R \cdot AsCl_2 + (C_6H_5)_2NH$.



Ganz analog wird I durch HCl in $AsCl_3$ u. $(C_6H_5)_2NH$ gespalten. Aus letzteren Verss. folgt, daß die von BURTON u. GIBSON (C. 1926. I. 3054) u. von SCHERLIN u. EPSTEIN (C. 1928. II. 1878) festgestellte Bldg. von I aus $R \cdot AsCl_2$ u. $(C_6H_5)_2NH$ nicht so erfolgen kann, daß zuerst die Verb. II entstehen u. diese durch den freierdenden HCl in I u. RH gespalten werden.

Versuche. 10-Methyl-9,10-dihydrophenarsazin, $C_{13}H_{12}NAs$ (nach II). In 2 Moll. CH_3MgJ unter Schütteln langsam 1 Mol. I eintragen, 20 Min. erwärmen, unter Eiskühlung mit W. zers. usw. Plättchen aus A., F. 107—108°, ll. außer in W. H_2SO_4 -Lsg. orangefarbig. Ruft auf der Haut Jucken hervor. — 10-Äthyl-9,10-dihydrophenarsazin, $C_{14}H_{14}NAs$. Mit C_2H_5MgBr . Nadeln aus 50%ig. A., F. 71—72°. H_2SO_4 -Lsg. dunkelorange farbig. — 10-Phenyl-9,10-dihydrophenarsazin, $C_{18}H_{14}NAs$. Mit C_2H_5MgBr . Prismen aus A., F. 148—149°. H_2SO_4 -Lsg. dunkelrot. — 10- α -Naphthyl-9,10-dihydrophenarsazin, $C_{22}H_{16}NAs$. Mit α - $C_{10}H_7MgBr$. Prismen aus A., F. 154—155°. H_2SO_4 -Lsg. carminrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2186—91. 18/9. Moskau, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Hermann Leuchs, Umwandlungen der Base $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ aus *Kakothelin*. (Über *Strychnosalkaloide*, L.) (II. vgl. C. 1929. I. 2887.) Das Alkaloid $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$, ein Nebenprod. der HANSEN-Säure (vgl. C. 1922. III. 1198) enthält kein Carboxyl, lagert Methyljodid zu einem Jodmethylat an u. gibt mit SO_2 eine kristallin. Verb. Eine Ketogruppe ist nicht nachweisbar, dagegen eine $C=C$ -Doppelbindung durch Oxydationsrkk. Brom wird in bromwasserstoffsaurer Lsg. zu einem Salz: $C_{17}H_{18}O_3N_2Br_4 \cdot HBr$ addiert (Gegensatz zur HANSEN-Säure); aus der Dibrombase entsteht mittels Ammoniak durch Ersatz von Brom gegen OH u. NH_2 ein leicht hydrolysierbares Hydramin $C_{17}H_{23}O_3N_3 \cdot HBr$, das durch HBr bei 100° zum Glykol $C_{17}H_{22}O_5N_2 \cdot HBr$ hydrolysiert wird; dieser Körper liefert mit Essigsäureanhydrid unter Aufnahme von 3 Essigsäureresten das Acetat eines Diacetylderiv.: $C_{21}H_{26}O_7N_2 \cdot C_2H_4O_2 \cdot H_2O$. Mit Methanolammoniak liefert das Alkaloid selbst durch Ersatz von Brom gegen Wasserstoff ein gut kristallin. Salz $C_{17}H_{21}O_3N_2Br \cdot HBr$. Die Ursache der Red. ist noch nicht sicher geklärt. Durch Hydrolyse der Dibrombase mit Baryt entsteht das oben erwähnte Glykol direkt; es reagiert neutral u. bildet ein Jodmethylat. In Bicarbonatlsg. reagiert es mit Permanganat unter Verbrauch von 6—8 OH; die Rk.-Prodd. konnten nicht gefaßt werden. Brom lagert in bromwasserstoffsaurer Lsg. 2OH an u. dehydriert eine CHOH-Gruppe zur CO-Gruppe, die durch ein Semicarbazon nachgewiesen werden

konnte (analog der HANSEN-Säure, C. 1926. I. 405; 1929. II 77). Das Oxydationsprod. kann durch HgO zu einer einbas. Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$ dehydriert werden; diese Säure ist nunmehr beständig gegen Permanganat, enthält also keine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mehr. Das Alkaloid $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ enthält also: ein tertiäres N-Atom, eine N-CO-, eine $>\text{CHOH}$ -Gruppe, zwei aliph. gebundene Bromatome u. nur eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung.

Versuche, z. T. mit W. Wegener u. A. Hoffmann. *Freie Base*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ aus der wss. Lsg. des Hydrobromids mittels Ammoniak bei 0° ; kurze Prismen; aus Aceton in rechtwinkligen u. 5-seitigen Tafeln; Rk. bas.; ll. in Chlf.; bei 195 — 200° Sintern, kein F. — *Jodmethylat* $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$; aus vorst. Base u. Methyljodid in Methylalkohol; Prismen, aus W. Tafeln; F. gegen 245° (Zers.). — *Verb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_4\text{HBr}$, aus der Base $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ u. Brom-Bromwasserstoffsäure; Prismen u. Blättchen. — *Monobromverb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{HBr}$, aus der Base $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ u. Methanol-Ammoniak, 3 Stdn. bei 100° , eindampfen u. aufnehmen in W.; derbe Krystalle, aus n-HBr sechsseitige Prismen. — *Verb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HBr}$, aus dem Hydrobromid der C_{17} -Base u. wss. Ammoniak, 3 Stdn. bei 100° , eindampfen in Vakuum, in CO_2 -W. bei 0° aufnehmen, mit Silbercarbonat Bromionen ausfällen, einengen u. in n-HBr aufnehmen: Nadeln u. dünne Prismen. — *Verb.* $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{HBr}$, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit n. HBr auf 100° ($\frac{1}{2}$ Stde.); Oktaeder u. Polyeder; wl. in h. Methylalkohol. — *Hydrat der Hanssensäure* (?), $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{HBr}$, entsteht als Nebenprod. der vorst. Verb. bei Umsetzung des Bromids der C_{17} -Base mit Baryt. — *Freie Base* $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$, aus dem Hydrobromid der C_{17} -Base mit Silbercarbonat oder n. Lauge; Polyeder aus 3—5 Teilen W.; reagiert gegen Lackmus neutral; unl. in Aceton; liefert mit HCl, HJ u. HNO_3 Salze. — *Jodmethylat vorst. Base*, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$, aus vorst. Verb. u. Methyljodid in Methylalkohol, 3 Stdn. bei 100° , beim Anreiben mit W. Krystalle; aus Methylalkohol Prismen u. Lanzetten; schwach saure Rk.; Salz sintert bei 210° , bei 220° Aufschäumen; ll. in W. — *Acetylderiv. der Base* $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$: $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, aus der Base u. Essigsäureanhydrid, 1 Stde. bei 100° , mit Ä. verd. u. filtrieren; aus dem Filtrat würfelige Tafeln u. derbe Prismen; Salz sintert bei 95° , F. 118° , bei 160° Aufschäumen; Rk. sauer; ll. in W., Aceton, Chlf., den Alkoholen, Essigester u. Bzl. — *Oxydationsprod.* $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2 \cdot \text{HBr}$, aus dem Bromid der Base u. Brom-Bromwasserstoffsäure, 2—3 Stdn. bei 100° , Entfernen der Säure mittels Silbercarbonat, eindampfen in Vakuum u. krystallisieren aus n-HBr: Feine Nadeln; *Semicarbazon* $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_5 \cdot \text{HBr}$, aus vorst. Verb. u. Semicarbazidsalz; derbe Prismen aus n-HBr; sll. in W. — *Oxydationsprod.* $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$, aus vorst. Verb. u. gelbem Quecksilberoxyd in n-HBr, $\frac{1}{2}$ Stde. kochen, filtrieren, H_2S einleiten, filtrieren u. im Vakuum stark einengen; derbe Dreiecke, Trapeze u. abgeschnittene Tetraeder aus W.; *Nitrat*, *Bromid* u. *Jodid*: Kurze Prismen u. Täfelchen, in W. ll. u. dissoziiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1929—35. 18/9. Berlin, Univ.)

A. HOFFMANN.

Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke, *Der Abbau von Brucin und Strychninderivaten zum gleichen Produkt. (Über Strychnosalkaloide LI.)* (L. vgl. vorst. Ref.) Vff. gelang der Nachweis, daß das Brucin ein o-Dimethoxystrychnin ist, dadurch, daß sie aus dem Strychnin auf dem Wege über Dinitrostrychninhydrat u. Diaminostrychnin durch dessen Oxydation mittels Chromsäure die schönkrystall. Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten konnten, die WIELAND u. Mitarbeiter (C. 1929. I. 2887) kürzlich durch Oxydation des Brucins mit dem gleichen Mittel gewannen. Verss., einen dem Brucinabbau mittels Brom über die HANSEN-Säure ähnlichen Strychninabbau durchzuführen, mißlangen sowohl beim Dinitro- wie beim Diaminostrychnin; ebensowenig lieferte letzteres mit salpetriger Säure einen der HANSEN-Säure ähnlicheren Körper. Die Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ erhielt man auch aus dem Monoaminostrychnin, das durch Red. des bereits bekannten Mononitrostrychnins (Monatsh. Chem. 6 [1885]. 844) erhalten wurde. Letzteres lieferte mit Permanganat in Aceton die ebenfalls bereits bekannte Nitrostrychninonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 2425), die früher aus Strychninonsäure durch Nitrierung gewonnen wurde.

Versuche. *Mononitrostrychnin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$, aus gepulvertem Strychnin u. Salpetersäure (1,41) bei 0° , zum Schluß bei 20° ; beim Eingießen in W. von 40 bis 50° fielen derbe Krystalle u. kurze Prismen (vgl. LÖBISCH u. SCHOOP, Monatsh. Chem. 6 [1885]. 844); *Perchlorat*: schwer l. sechsseitige Blättchen; *Pikrat*, swl. dünne Prismen; *freie Base*: F. 240° (LÖBISCH u. SCHOOP, l. c.: 225°) unter Zers. 4- u. 6-seitige Blättchen aus verd. A.; in Ä. wl., in Aceton schwer l. — *Dinitrostrychninhydrat*: $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ (vgl. TAFEL, LIEBIGS Ann. 301. 332), aus der Mononitroverb. u. $5\frac{1}{2}\%$ ig. HNO_3 , 1 Stde.

am Rückflußkühler; gelbe, rechteckige Prismen. *Perbromid*, aus der freien Dinitrobase u. Brom-Bromwasserstoffsäure; rotbraune Tafeln. — *Monomethyl ester des Dinitrostrychninhydrates*, $C_{22}H_{21}O_7N_4 \cdot HCl$, aus freiem Hydrat (vgl. TAFEL, l. c.) u. 10%₀ig. methylalkoh. Salzsäure, $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler; goldgelbe, sechsseitige Tafeln, aus W. dünne Prismen; Sinterpunkt 215—230° unter Zers. — *Monoaminostrychnin*, $C_{21}H_{23}O_2N_3$, aus Nitrostrychninnitrat u. Zinnchlorür in salzsaurer Lsg. bei 100°; Doppelverb. desamins in schiefen Prismen, die in 2-n. Salzsäure h. gel. u. nach Entfernen des Zinns im Vakuum eingeeengt wurden; mit Lauge oder Ammoniak feine Nadeln, aus A. quadrat. Blättchen; F. im Vakuum 275—278°; Rk. bas., ll. in Chlf., wl. in Aceton, kaum l. in Ä.; in W. bei 100°: 1:570; mit Chromschwefelsäure tintenartige Lsg. — *Diaminostrychnin*, $C_{21}H_{24}O_2N_4$, aus frischem Dinitrostrychninnitrat u. Zinnchlorür in kochender salzsaurer Lsg.; Doppelsalzfällung wurde rasch gel., entfärbt u. durch überschüssige Lauge das Diamin gefällt. Nadeln, aus A. oder W.; bis 300° kein F.; ll. in Chlf., swl. in Aceton, kaum l. in Ä. Rk. stark alkal.; Geschmack bitter; mit $FeCl_3$ rote Lsg. — *Säure* $C_{17}H_{22}O_8N_2$ (vgl. WIELAND, C. 1929. I. 2887), aus vorst. Diamin u. Chromschwefelsäure, bzw. aus dem Monoamin u. dem gleichen Medium. 5—6 Stdn. bei 60—95°; derbe hexagonale Tafeln aus W.; $[\alpha]_D^{21} = +45,5^\circ/d$ bzw. $+46,90^\circ/d$ (WIELAND, l. c. $[\alpha]_D^{21} = +49,2^\circ$). — *Nitrostrychninonsäure* $C_{21}H_{19}O_8N_3$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 3883) aus Nitrostrychnin u. Permanganat (100H) in Aceton, 4 Stdn. unter Rühren bei 0°; der abfiltrierte Manganschlamm wurde in schwefeliger Säure gel.; Lsg. mit Chlf. extrahiert. Das bei der Lsg. zurückgebliebene Harz gab mit Aceton Krystalle. Chlf.-Extrakt u. Krystalle wurden in n. Bicarbonat gel., mit Chlf. extrahiert, mit Säure gefällt u. aus Eg. zu fast farblosen sechsseitigen Blättchen umkrystallisiert. F. je nach Art des Erhitzens 256—266° (Zers. nach Sintern). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2176—80. 18/9. Berlin, Univ.) A. HOFFMANN.

Hermann Leuchs und Alfred Hoffmann, Reduktion und Oxydation der C₁₇-Alkaloide aus Brucin. (Über Strychnosalkaloide, LII.) (LI. vgl. vorst. Ref.) Die Isolierung des Alkaloids $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ (C. 1922. III. 1198) aus den Mutterlaugen der HANSEN-Säure gelang neuerdings durch Extraktion der vorsichtig ammoniakal. gemachten Lsg. mit Chlf. In der Wärme erfolgt teilweise Zers. des freien Alkaloids: ca. 50% werden als bromwasserstoffsäures Salz wieder erhalten; der Rest spaltet HBr zu ungesätt., bromfreien Basen ab. Die Rk. ist nicht umkehrbar. Das Alkaloid enthält eine alkoh. OH-Gruppe, wie die Bldg. eines Monoacetylderiv. beweist. Der aus der Base mittels Baryt entstehende bas. Glykol $C_{17}H_{22}O_5N_2$ (vgl. vorst. Ref.) müßte demnach 3 OH-Gruppen tragen; er liefert indes nur ein Diacetylderiv.; das dritte OH wird als W. abgespalten; n-HBr spaltet aus dem Diacetylprod. leicht ein Acetyl ab unter Bldg. eines Monoacetylderiv.

Die Red. des Alkaloids $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ mittels Na-Amalgam liefert 2 isomere Basen, $C_{17}H_{22}O_3N_2$; daneben konnte noch ein Anhydrid der beiden, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, als Hydrojodid isoliert werden. Die Basen enthalten eine permanganatempfindliche C=C-Doppelbindung. Die Oxydation mit Chromsäure liefert bei der einen Base ein Prod. der Formel $C_{17}H_{22}O_4N_2$, entstanden durch Dehydrierung der sekundären Alkoholgruppe zum Keton u. W.-Aufnahme in die Säureamidgruppe.

Die Alkaloide $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ u. $C_{17}H_{22}O_5N_2$ sind in Aceton u. W. nicht permanenbestandig; Oxydationsprod. konnten aber nicht gefaßt werden. Dagegen konnte die Base $C_{17}H_{22}O_5N_2$ mit $\frac{1}{3}$ Mol Chromsäure zu der bereits im vorst. Ref. beschriebenen Säure von WIELAND (C. 1929. I. 2887) $C_{17}H_{22}O_6N_2$ oxydiert werden. Bei Anwendung von $\frac{2}{3}$ Mol CrO_3 , der theoret. erforderlichen Menge, entstand ein Prod., das zwar die gleiche Zus. wie die WIELAND-Säure aufwies, sich aber hinsichtlich seiner physikal. Daten: Krystallform, Löslichkeit, opt. Drehung, von dieser deutlich unterschied u. erst durch weitere Oxydation in diese übergeführt wurde, der somit wahrscheinlich die Formel $C_{17}H_{20}O_6N_2$ zukommt.

Die WIELANDSCHE Säure enthält ebenso wie das Alkaloid $C_{17}H_{22}O_5N_2$: das bas. C-N-Atom, die Säureamidgruppe, eine C=C-Doppelbindung, die durch Brom zu einer mittels HgO dehydrierbaren Gruppierung wird oxydiert werden können; ferner das bisher unbestimmte O-Atom. Die Oxydation des Alkaloids hat sicher die hydroxyhaltigen Gruppen angegriffen u. 2 davon zunächst zum Keton dehydriert.

Versuche. *Alkaloid* $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$, aus Mutterlaugen des Kakothelins (C. 1922. III. 1198), die, bei 0° ammoniakal. gemacht, mit Chlf. extrahiert werden. Chlf.-Lsg. wird mit n. HBr geschüttelt u. in die saure Lsg. SO_2 eingeleitet. Die abgeschiedene SO_2 -Verb. wird in W. gel. u. im Vakuum eingedampft. Nach Zugabe von HBr kry-

stalliert das Bromid, das mittels Ammoniak k. zers. wird; Base reagiert stark alkal., unbeständig in h. W. — *Monoacetylderiv. des Alkaloids*, $C_{19}H_{22}O_4N_2Br \cdot C_2H_5O_2$, aus freier Base u. Essigsäureanhydrid, 1 Stde. bei 100° u. Fälln mit Ä.; dünne Prismen oder Nadeln; Rk. schwach sauer bis neutral; F. 200° (Zers.), ll. in Chlf., wl. in W. u. Methylalkohol; aus W. oder Methylalkohol schiefe Plättchen oder zugespitzte Prismen, aus Aceton 6-seitige Täfelchen, die bei 210° sintern unter Zers. — *Base* $C_{17}H_{21}O_3N_2Br$ (vgl. vorst. Reff.), aus der SO_2 -Verb. u. Methylalkohol-Ammoniak, 24 Stdn. bei 20° , 3 Stdn. bei 100° ; Nadeln aus W.; aus Methanol derbe Tafeln, F. $232-234^\circ$ (Zers.); Rk. stark alkal.; *Bromid*, aus der Base u. n. HBr; sechsseitige Prismen. — *Base* $C_{17}H_{22}O_3N_2$, aus dem Bromid $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2 \cdot HBr$ u. Natriumamalgam (10H) u. W. bei 0° ; aus Methanol Prismen, aus A. quadrat. Tafeln; Rk. stark alkal.; Sinterpunkt 120° , F. 220° ; ll. in W.; daneben höher schm. kurze Prismen u. Nadeln aus A., F. 290° (Zers.) im Vakuum. — *Verb.* $C_{17}H_{22}O_3N_2$, aus der Base $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ u. Chromschwefelsäure, 4 Stdn. bei $70-100^\circ$; freie Verb. amorph, Rk. sauer; *Bromid*: schiefe Prismen; sintert bei 93° ; F. 220° (Zers.). — *Alkaloid* $C_{17}H_{22}O_5N_2$, vgl. vorst. Reff.; das dort beschriebene *Hydrat der Hansensäure* ist nicht als solches zu betrachten, sondern als Deriv. des Alkaloids $C_{17}H_{22}O_5N_2$, $[\alpha]_D^{20} = 6,06^\circ/d$; *Monoacetylderiv.* $C_{19}H_{22}O_5N_2$, aus dem Diacetylderiv. (vgl. vorst. Reff.) u. Bromwasserstoffsäure. 6-seitige Täfelchen. — *Oxydation der Base* $C_{17}H_{22}O_5N_2$ durch Chromsäure zu $C_{17}H_{22}O_6N_2$; die Base wurde mit Chromschwefelsäure (2OH) oxydiert; neutrales Rk.-Prod.; rautenförmige, dicke Tafeln, die bei 220° gelb werden u. bis 310° nicht schm. In k. W. 1:100 l. $[\alpha]_D^{26} = +35,7^\circ/d$; $[\alpha]_D^{20} = +35,6^\circ/d$; *Hydrobromid* $C_{17}H_{22}O_6N_2 \cdot HBr$, flache, rechtwinklige Prismen; *Semicarbazon* $C_{18}H_{25}O_6N_5 \cdot HBr$, aus dem Hydrobromid u. Semicarbazidsalz; Prismen. — *Säure* $C_{17}H_{22}O_6N_2$, aus vorst. Verb. $C_{17}H_{22}O_5N_2$ durch Weiteroxydation mit Chromschwefelsäure (2OH) oder aus der Base $C_{17}H_{22}O_5N_2$ direkt mit Chromschwefelsäure (4 OH oder mehr); ident. mit der Säure C_{17} von WIELAND (C. 1929. I. 2887). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2303—11. 18/9. Berlin, Univ.) A. HOFFMANN.

Ernst Späth und Friedrich Kuffner, *Die Identität des Pectenins mit dem Carnegin*. Das Alkaloid *Pectenin* aus der Kaktée *Cereus pecten aboriginum* Engelm. (HEYL, C. 1901. II. 813) ließ sich durch Vergleich der FF. u. Analyse des Chlorhydrats ($211,5$ bis $212,5^\circ$), Pikrats, $C_{13}H_{19}O_2N + C_0H_5O_7N_3$ ($212-213^\circ$), u. Trinitro-m-kresolats, $C_{13}H_{19}O_2N + C_7H_5O_7N_3$ ($169-170^\circ$), mit dem *Carnegin* (vgl. SPÄTH, C. 1929. I. 2782) identifizieren. Vff. schlagen vor, den Namen *Pectenin* durch *Carnegin* zu ersetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2242—43. 18/9. Wien, Univ.) OSTERTAG.

—, *Über ein neues isomeres Yohimbin*. I. Chem. Teil von R. Lillig. Das Yohimbin des Handels ist von einem bisher unbekanntem Isomeren begleitet, dem α -Yohimbin, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, aus A. polyedr. glänzende Kristalle, die bei 105° 15% an Gewicht verlieren u. dann den F. 246° (Zers.) zeigen. $[\alpha]_D^{20} = -25,05^\circ$ (A.; $c = 2,056$). Die Base ist lichtempfindlich, l. in A., Aceton, Ä., Chlf., Essigester, Pyridin. Sie kann titrimetr. bestimmt werden; Indicator Tetrabromphenolsulfophthalein. *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$, wollig filzige Nadeln vom F. 286° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +58,3^\circ$ (W.; $c = 1,05$). Ist leichter l. als das Yohimbinhydrochlorid. *Nitrat*, wollige Nadeln, die sich bei ca. 276° zers. u. in W. schwerer l. sind als Yohimbinitrat. *Pikrat*, glänzende goldgelbe Kristalle, die sich bei ca. 213° zers., in A. viel schwerer l. als Yohimbinpikrat. — α -Yohimboasäure, $C_{20}H_{24}O_3N_2$, aus verd. A. oder Pyridin lockeres Kristallpulver, das bei 105° $4,9\%$ an Gewicht verliert u. dann bei 280° schm. $[\alpha]_D^{20} = +56,9^\circ$ (Pyridin; $c = 1,932$). Ist l. in CH_3OH , verd. A., Pyridin, verd. Essigsäure u. verd. Alkalien. — II. Pharmakolog. Teil. Von H. Kreitmair. Das neue Isomere hat fast dieselbe Wrkg. wie Yohimbin, schädigt aber die Respiration viel weniger stark als dieses. (Mercks Jahresbericht 42. 20—26. Mai.) OHLE.

—, *Über Harmin, ein mit dem Banisterin (Yagein) identisches Alkaloid*. I. Chem. Teil von O. Wolfes und O. Ivers. Kurze Übersicht über die bisher vorliegende Literatur betr. die Alkaloide Banisterin = Yagein = Harmin. Neu ist die Darst. des *N-Benzyltetrahydroharmins*, $C_{20}H_{26}O_2N$, aus Tetrahydroharmin u. Benzylchlorid in sd. CH_3OH (1,5 Stdn.). Aus A. Kristalle vom F. $109-110^\circ$. *Hydrochlorid*, aus A.-Ä., F. 236° . — II. Pharmakolog. Teil. Von H. Kreitmair. Die chem. Identität von Banisterin u. Harmin wird auch durch die pharmakolog. Prüfung bestätigt. Sie wirken auf das Zentralnervensystem erregend, indem sie charakterist. Rkk. motor. Natur (Zittern, klon.-ton. Krämpfe) u. psych. Natur (bei Hunden tollwut-ähnliche Zustände) auslösen. *Harmalin* wirkt im gleichen Sinne, entfaltet seine Wirksamkeit aber schon bei viel geringeren Dosen bei nahezu gleicher Toxizität. Sie sind

für das Kreislaufsystem sehr wenig, für die Atmung dagegen stark giftig. Am isolierten Kaninchenuterus ist Harmin wirkungslos, dagegen wirksam im Organismus, was auf zentrale Einflüsse zurückzuführen ist. — III. Die t h e r a p e u t. W i r k s a m k e i t des Harmins von K. Beringer, Heidelberg. Harmin wirkt vor allem bei den Erkrankungen des extrapyramidal-motor. Systems, in erster Linie bei den Folgezuständen der Encephalitis epidemica (Parkinsonismus), aber nur symptomat. (Mercks Jahresbericht 42. 5—19. Mai.) OHLE.

L. Zechmeister und P. Tuzson, *Zur Kenntnis des Xanthophylls*. II. (I. vgl. C. 1928. II. 2028.) Die Gewinnung des Xanthophylls aus der Brennessel wurde verbessert. Auch bei der Hydrierung der neuen Präparate trat nach Aufnahme von 8 H₂ Farblosigkeit ein, u. das Zwischenprod. besaß die Zus. eines Hexadecahydroderiv. Aber das Perhydroderiv. drehte jetzt im Gegensatz zu früher rechts. Besondere Verss. zeigten, daß das Perhydroderiv. keineswegs zur Racemisierung oder gar Umkehr seiner Drehungsrichtung neigt. Dadurch erhob sich von neuem die Frage nach der einheitlichen oder zusammengesetzten Natur des Xanthophylls. Auch KARRER u. Mitarbeiter (C. 1929. II. 1014) haben Zweifel an der Einheitlichkeit des Farbstoffs geäußert, nachdem es ihnen gelungen ist, den F. bis auf 186—187° zu steigern. Vff. haben den Farbstoff polarimet. geprüft u. gefunden, daß zwar alle Präparate rechts drehen, die Höhe der Drehwerte aber mit der Brennesselsorte u. dem Gewinnungsverf. stark schwankt. Besondere Verss. zeigten, daß das Drehvermögen durch die Lösungsm. nicht beeinflusst wird. Daraus folgt, daß das Xanthophyll des grünen Blattes aus einander sehr ähnlichen, aber ungleich drehenden Komponenten besteht.

V e r s u c h e. Brennesselmehl mit k. 90%ig. A. extrahiert, filtrierten Auszug mit Ä. u. W. vermischt, obere Schicht mehrfach mit 30%ig. methylalkoh. KOH geschüttelt, gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, auf kleines Vol. eingengt, mit Pae. gefällt, Nd. aus CH₃OH umkrystallisiert. — Hexadecahydroxanthophyll, C₄₀H₇₂O₂. Durch Addition von 8 H₂ in Eg. in W. gießen, ausäthern, mit Kohle reinigen. Farbloses, dickes Öl, etwas intensiver riechend als Perhydroxanthophyll, $[\alpha]_D^{18} = +26,5^{\circ}$ in Bzl., $+23,2^{\circ}$ in Chlf. — D r e h w e r t e. I = nach dem WILLSTÄTTER-STOLLSchen Acetonverf. gewonnen; II = nach dem A.-Verf. der Vff. gewonnen. 1. Reihe: Xanthophyll I bzw. II, C₄₀H₅₆O₂, F. 175—176° (korr.), $[\alpha]_C^{18} = +137^{\circ}$ bzw. $+192^{\circ}$ in Chlf. Perhydroderiv. I bzw. II, C₄₀H₇₈O₂, $[\alpha]_C^{18} = +21^{\circ}$ bzw. $+16,4^{\circ}$ in Chlf. 2. Reihe (andere Brennesselsorte): Xanthophyll I bzw. II, $[\alpha]_C^{27} = +162,5^{\circ}$ bzw. $+139^{\circ}$. — Einw. von Br in Chlf. auf Carotin u. Xanthophyll: Beide liefern mit großer Geschwindigkeit farblose Additionsprod. Versetzt man die Lsgg. in Chlf. mit überschüssiger 0,1-n. Br-Lsg. in Chlf., gibt Thiosulfatlg. zu u. schüttelt, so werden beide Schichten farblos. Qualitativ unterscheiden sich beide Farbstoffe dadurch, daß Xanthophyll mit Br in Chlf. eine olivgrüne Übergangsfarbe gibt, nicht aber Carotin. Quantitative Verss. ergaben, daß bei einer Einw.-Dauer von nicht über 1—2 Stdn. beide Farbstoffe, Carotin anscheinend etwas träger, rund 8 Br₂ addieren, entsprechend der Aufnahme von 8 O aus Benzopersäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2226—32. 18/9.) LB.

L. Zechmeister und V. Vrabély, *Zur Deutung der colorimetrischen Hydrierungskurve von Carotinoiden*. ZECHMEISTER u. Mitarbeiter (C. 1928. II. 670. 2028) haben gezeigt, daß Carotin u. Xanthophyll sehr ähnliche colorimetr. Hydrierungskurven geben, u. aus deren fast geradlinigem Verlauf gefolgert, daß das ungesätt. System dieser Farbstoffe aus 8 konjugierten u. 3 schwerer reduzierbaren Doppelbindungen besteht. Zur Gewinnung einer krit. Grundlage für die Beurteilung derartiger Kurven wurde der konstitutionell ziemlich aufgeklärte Bixinmethylester dem gleichen Verf. unterworfen. Nach KUHN u. Mitarbeitern (C. 1929. I. 1464) enthält Bixin außer CO₂H u. CO₂CH₃ noch 4 CH₃, so daß 18 C-Atome 9 Doppelbindungen tragen, welche sicher ununterbrochen konjugiert sind. Über Perhydrobixin vgl. KUHN u. Mitarbeiter (C. 1928 II. 775) u. KARRER u. Mitarbeiter (C. 1929. II. 1013). Bixinmethylester sollte eine ganz geradlinige Kurve geben, wenn das Rk.-Gemisch in jedem Zeitpunkte aus völlig hydriertem Prod. besteht. Diese Forderung wird jedoch nicht streng erfüllt, indem die Kurve etwa vor Verbrauch des letzten H₂ stark einzubiegen beginnt. Die Kurve deckt sich mit dem bis zum Punkte 9 H₂ reichenden Teile der Carotinkurve genau: Verlust von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ der Farbintensität nach Aufnahme von 2, 4, 6 H₂; Richtung der Geraden auf den Punkt 8 H₂, der aber infolge der Einbiegung nicht erreicht wird. Die Zweiteilung der Doppelbindungen des Carotins u. Xanthophylls wird wahrscheinlich im Sinne 9 + 2 (bisher 8 + 3) vorzunehmen sein.

V e r s u c h e. Bixin aus Bixa orellana, aus Essigester, F. 193° (korr.). — Methyl-

ester, $C_{26}H_{32}O_3$, aus Essigester. Wurde in viel Eg. bei 70° gel., erkaltete Lsg. nach Zusatz von Pt-Mohr hydriert, letzteres nach vorzeitigem Stillstand der Hydrierung mit Luft aktiviert. Völlige Entfärbung trat erst ganz am Schlusse ein. — Bixin kann durch Vergleich mit einer $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. colorimet. bestimmt werden. Die $0,2\%$ ig. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. ist einer Bixinlg. gleichwertig, welche in 1 l Chlf.-Essigester (1:1) rund 10 mg Farbstoff enthält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2232—35. 18/9. Pécs [Ungarn], Univ.)

LINDENBAUM.

N. Zelinsky und N. Semiganowsky, *Über die Zersetzung des Cholesterylens und des Cholesteryläthers durch Aluminiumchlorid.* ZELINSKY u. LAWROWSKY (C. 1928. II. 512 u. früher) hatten gefunden, daß die bei der therm. Zers. des Cholesterins in Ggw. von $AlCl_3$ gebildeten höher sd. KW-stoffe („schweres Öl“) rechts drehen, u. daß die Drehung bei Behandlung mit H_2SO_4 verschwindet. Es war somit ein Zusammenhang zwischen ungesätt. Charakter u. opt. Aktivität des „schweren Öls“ zu erwarten. Daher haben Vff. das noch ungesättigtere Cholesterylen (F. 79° , $[\alpha]_D = -94^\circ 30'$ in Toluol) der gleichen Zers. unterworfen. Nach einem Vorvers. unter at-Druck wurde Cholesterylen mit ca. 20% $AlCl_3$ unter 16 mm zers. Erhalten 59% Destillat (KW-stoffgemisch). Leichte Fraktionen mit W.-Dampf in Ggw. von Alkali abdest., Rückstand im Vakuum fraktioniert. Alle Fraktionen waren opt.-inakt. u. wiesen JZZ. zwischen 4,5 u. 7,2 auf. Die ungesätt. Bruchstücke werden also fast ganz reduziert; die JZ. des Cholesterylens ist ca. 72. Ein Zusammenhang zwischen opt. Aktivität u. ungesätt. Charakter besteht also wirklich. — Zum Vergleich wurde Cholesterin der gleichen Behandlung unterworfen. Die betreffenden Fraktionen wiesen Drehungen bis $+7^\circ 9'$ u. JZZ. von 58—72 auf. Hier ist obiger Zusammenhang besonders deutlich; JZ. des Cholesterins 67—68. Der große Unterschied im Charakter der schweren Öle aus Cholesterylen u. Cholesterin ist um so auffallender, als Cholesterin durch Abspaltung von H_2O unter der Wrkg. des $AlCl_3$ zunächst in Cholesterylen umgewandelt werden sollte. — Cholesteryläther (F. 188—195°, $[\alpha]_D = -56^\circ 13'$ in Chlf.) lieferte mit $AlCl_3$ ein Zers.-Prod., welches dem des Cholesterylens sehr ähnlich war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2199—2202. 18/9.)

LINDENBAUM.

N. Zelinsky und N. Semiganowsky, *Über die optische Aktivität der durch Zersetzung von Harzsäuren mittels Aluminiumchlorids gewonnenen Kohlenwasserstoffe.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (ZELINSKY u. LAWROWSKY, C. 1929. I. 3057 u. früher) wurde die therm. Zers. von Harzsäuren in Ggw. von $AlCl_3$ untersucht. Die Säuren wurden durch Lösen des weißen Harzes der Nadelbäume in Ä., Ausschütteln mit Soda u. Fällen mit HCl gewonnen u. waren opt.-inakt. Sie wurden mit 20% $AlCl_3$ wie üblich zers. u. lieferten ca. 73% dunkelgrünes, nach Phenol riechendes Destillat. Die leichten Fraktionen wurden mit Dampf in Ggw. von Alkali abgetrieben (8%). Sie zeigten nach Dest. über $Na^{20} = 1,4847$, waren also reich an arom. KW-stoffen, entfärbten $KMnO_4$ rasch, zeigten nach Hydrierung über Pt-Kohle bei 200° $n^{20} = 1,4628$ u. waren jetzt indifferent gegen $KMnO_4$. Das mit Dampf nicht flüchtige schwere Öl wurde in Ä. aufgenommen, getrocknet u. im Vakuum über Na fraktioniert. Die Fraktionen waren grünlichgelb, fluorescierten blau, drehten rechts u. waren stark ungesätt. Sie wurden zusammen nochmals der Zers. mit $AlCl_3$ unterworfen u. lieferten jetzt außer viel Pech ein stark nach Erdöl riechendes, sehr schwach mit $KMnO_4$ reagierendes, dem Zers.-Prod. des Cholesterylens (vorst. Ref.) sehr ähnliches Destillat. Dieses wurde nach Entfernen der leichten Anteile wie oben in Fraktionen zerlegt, welche opt.-inakt. u. fast gesätt. waren, woraus wieder die Abhängigkeit des Drehungsvermögens vom Grad der Ungesättigtheit hervorgeht. — Bei der primären Zers. opt.-inakt. Harzsäuren mit $AlCl_3$ entstehen also rechtsdrehende KW-stoffe. Vff. sind der Ansicht, daß die Harzsäuren keine Racemate darstellen, sondern daß ihre opt. Neutralität durch zufällige Kompensierung verursacht wird. Die Tatsache, daß aus Harzsäuren Erdöl-KW-stoffe erhalten wurden, die reich an arom. KW-stoffen sind, macht es wahrscheinlich, daß an den erdölbildenden Prozessen auch Pflanzenharze beteiligt sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 2202—05. 18/9. Moskau, Univ.) LB.

L. M. Chapman Rawlins und Carl L. A. Schmidt, *Studien über die Verbindungen zwischen gewissen basischen Farbstoffen und Proteinen.* Da die Farbstoffe für die Zwecke der vorliegenden Unters. einerseits in verd. Alkalien l. sein, andererseits mit den Proteinen unl. Ndd. geben mußten, blieb die Wahl auf drei Verb. beschränkt: Methylenblau, Safranin Y u. Indulin-Scharlach. Von Proteinen wurden untersucht: Casein, Fibrin, Gelatine u. Edestin. Die Titrationskurven zeigen, daß im Gebiet vom $pH = 11$ Gelatine 70×10^{-5} Äquivalente Farbstoff, Casein 210×10^{-5} , Edestin

70×10^{-5} u. Fibrin 168×10^{-5} Äquivalente Farbstoff bindet. Vff. schließen aus ihren Ergebnissen, daß die Bindung von Eiweiß u. bas. Farbstoff unter den innergehaltenen Versuchsbedingungen in stöchiomet. Verhältnissen stattfindet. Abweichungen davon sind dadurch zu erklären, daß bei der hohen Alkalikonz. partielle Hydrolyse des Eiweißmol. stattgefunden hat. Für das Basenbindungsvermögen scheint der Geh. an Aminodicarbonsäuren maßgebend zu sein. (Journ. biol. Chemistry 82. 709—16. Juni. Berkeley, Univ.) OHLE.

E. Biochemie.

John J. Abel, *Die Chemie in Beziehung zur Medizin*. Überblick über die Bedeutung der Chemie für die Medizin, über Fortschritte in der Anwendung der Arzneimittel, über auf Störung des chem. Gleichgewichts im Körper beruhende Krankheiten (Avitaminosen, Krebs, Erkältung) u. die Bedeutung der Hormone. (Journ. chem. Education 6. 1045—64. Juni. Baltimore, John Hopkins Univ.) RÖLL.

—, *Egerton Charles Grey (1887—1928)*. Nachruf auf E. C. Grey. Besondere Würdigung seiner Forschungen über den Stoffwechsel von Bakterien, vor allem Bacterium Coli. (Biochemical Journ. 23. 1—2.) MEIER.

—, *Diarmid Noël Paton (1859—1928)*. Nachruf. (Biochemical Journ. 23. 3.) MEIER.

Ernst A. H. Friedheim, *Über das Oxydations-Reduktionspotential von Säugetiergeweben*. Das Oxydations-Reduktionspotential des unverd. Breies verschiedener Gewebe wird im N_2 -Strom gemessen. Die Reihenfolge der Organe bzgl. der E_h -Werte ist mit Ausnahme der Hoden bei den verschiedenen Tierarten dieselbe, die Leber hat das am stärksten, die Milz das am wenigsten negative E_h . Krebsgewebe zeigt kein wesentlich niedrigeres Reduktionsvermögen als n. Gewebe. Bei Verdünnung des Organbreies (gepufferte Lsg.) in geometr. Progression nehmen die entsprechenden Potentiale in arithmet. Progression ab. Der Endwert des Potentials (Hg-Elektroden) bleibt einige Zeit konstant u. fällt dann langsam. Asept. Autolyse erhöht E_h nur bei Muskelbrei. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 266—68. 29/7.) KRÜGER.

René Wurmser und Jean Geloso, *Ein Glucosederivat als Bestandteil des Oxydations-Reduktionsgleichgewichtes der Zellen*. (Vgl. C. 1928. II. 625.) In einer alkal., unter Vaselineöl gehaltenen Lsg. von Glucose (G) bildet sich in einer von der Temp. u. der $[OH']$ abhängigen Zeit eine mit dem Stoff G' des von den Vff. früher angenommene Gleichgewichts: $G \rightarrow \dots G' \rightleftharpoons A + H_2$ ident. Substanz; G' oxydiert sich schnell in der Kälte durch Dehydrogenation, entweder in Ggw. eines Acceptors (Methylenblau) oder in Ggw. von O_2 . Nach Durchleiten von O_2 entfärbt eine solche Lsg. Methylenblau nicht mehr sehr schnell, nach eigenem Stehen unter Vaselineöl gewinnt sie aber ihr Reduktionsvermögen wieder, indem sich G' auf Kosten eines Vorläufers G_1 rasch regeneriert. G_1 oder G' ist wahrscheinlich eine Dienolform der Glucose. Die Form der bei elektrometr. Titration der G' enthaltenen Lsg. nach der CLARKschen Methode erhaltenen Kurve beweist die Existenz eines reversiblen Gleichgewichts; der für E_0' bei $p_H = 7$ u. 20° gefundene Wert entspricht $r_H = 15$. Die Neubldg. von G' aus G_1 ist hinreichend schnell gegenüber der Oxydationsgeschwindigkeit von G' , daß auch im O_2 -Strom eine Glucoselsg., in der sich diese Stoffe entwickelt haben, ein Potential unter $r_H = ca. 24$ bewahrt. — Die Bedeutung der Ergebnisse für das Verständnis des Regulationsmechanismus des intracellularen p_H wird diskutiert. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1186—88. 29/4.) KRÜGER.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Hrsg. von Emil Abderhalden. Abt. 3, Tl. B, H. 5; Abt. 4, Tl. 7 C, H. 4; Abt. 5, Tl. 2, H. 13. = Lfg. 303—305. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. 4^o.

Abt. 3. Physikalisch-chem. Methoden. Tl. B. Methoden d. Kolloidforschg. H. 5. <Schluß>.

Rudolf Köhler: Methoden der Viscosimetrie kolloider Lösungen. — **Marie Wreschner**: Methoden zur Bestimmung des kolloid-osmotischen Druckes in biologischen Flüssigkeiten. — **Reinhold Fürth**: Methoden zur Bestimmung der elektrischen Struktur kolloider Stoffe, insbes. d. Biokolloide. Inh.-Verz. u. Sachreg. zu Abt. 3, Tl. B. (S. 721 bis 875, XX S.) = Lfg. 303. M. 9.—

Abt. 4. Angewandte chem. u. physikal. Methoden. Tl. 7 C. Untersuchungs- u. Forschungsmethoden d. Pharmazie, H. 4.

Adolf Mayrhofer: Qualitative mikrochemische Methoden zur Untersuchung der Heilmittel. — **Otto Dafert**: Quantitative Mikroanalyse. (S. 1145—1336.) = Lfg. 304. M. 10.—

Abt. 5. Methoden zum Studium d. Funktionen d. einzelnen Organe d. tier. Organismus. Tl. 2. Allg. u. Vergleich. Physiologie. H. 13.

Alexander Gurwitsch: Methodik der mitogenetischen Strahlenforschung. — Karl O. Henckel: Die Mikroveräschung. — Ernst Jantzen u. Hans Schmalfuss: Schonendes Eindampfen bei niederen Temperaturen. — Paul Vonwiller u. Alfred Vannotti: Die Capillarskopie mit starken Vergrößerungen. — Hans Pfeiffer: Der isoelektrische Punkt von Protoplasten und seine Ermittlung. (1401—1596.) = Lfg. 305. M. 11.—

E₁, Enzymchemie.

L. Lutz, *Über die löslichen Fermente der Hymenomyceten. Vergleich der anti-oxydierenden Wirkung des Tannins und der Phenolkonstituenten ätherischer Öle.* (Vgl. C. 1929. II. 2055.) Unter der Wrkg. der Pilzoxidasen aus *Stereum hirsutum*, *S. purpureum* u. *Coriulus versicolor* zeigte sich Tannin wesentlich leichter oxydabel als die anderen Phenole (Kresol, Thymol, Kavakrol, Eugenol usw.). Zeitweilig vermag es sogar die Aktivität der Pilzoxidasen zu hemmen u. andere mit ihm vermischte Substanzen vor Oxydation zu schützen. Die anti-oxydierende Wrkg. des Tannins scheint seine wichtigste biologische Funktion zu sein. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 134—35. 17/7.)

WEIDENHAGEN.

H. Colin und A. Chaudun, *Das Wirkungsgesetz der Sucrase: freies Wasser, Viscosität und Hydrolysegeschwindigkeit.* (Vgl. C. 1929. I. 2482.) Die Widersprüche zwischen den Ergebnissen der Vf. (C. 1919. III. 826) u. von INGERSOLL (C. 1926. II. 231) u. die Theorie von INGERSOLL über die Wrkg. eines *Saccharose*-überschusses auf die Hydrolysegeschwindigkeit werden diskutiert. — In *gelatinehaltigem* Medium ist die Spaltung der *Saccharose* durch *Sucrase* verlangsamt, die Veränderungen der Inversionsgeschwindigkeit sind annähernd proportional den Änderungen der Fluidität. *Lactose*, die ohne Einfluß auf das Invertin ist, verzögert die Hydrolyse der *Saccharose* ebenso wie *Saccharose* selbst, Lsgg. von *Saccharose* bzw. *Saccharose* + *Lactose*, die gleich schnell hydrolysieren, haben auch dieselbe Viscosität. *Glycerin* scheint dagegen neben seinem Einfluß auf die Viscosität noch eine besondere Wrkg. auf die Hydrolyse auszuüben. Weder die Viscosität noch der W.-Geh. genügen, um in allen Fällen die Besonderheiten der diastat. Hydrolyse der *Saccharose* in konz. Lsg. zu erklären. (Bull. Soc. Chim. biol. 11. 258—67. März.)

KRÜGER.

Andor Fodor, *Das Fermentproblem.* (Zugl. Einführg. in d. Chemie d. Lebenserscheinng.) 2., umgearb. Aufl. Dresden: Th. Steinkopff 1929. (XI, 283 S.) gr. 8°. M. 20.—; geb. M. 22.—.

E₂, Pflanzenchemie.

T. Araki und Y. Miyashita, *Über die Bestandteile von Zanthoxylum setosum, Hemsl.* (Vgl. C. 1928. II. 674.) Um die Konst. des l. c. beschriebenen Dimethoxycumarins zu ermitteln, wurde die durch Hydrolyse desselben erhaltene Dimethoxy-o-cumarsäure methyliert zur *Trimethoxyzimtsäure*, C₁₂H₁₄O₅, F. 168°, u. diese oxydiert. Die so erhaltene Säure, Krystalle, F. 144°, war ident. mit *Asaronsäure* oder *2,4,5-Trimethoxybenzoesäure*, C₁₀H₁₂O₅, welche zum Vergleich durch Oxydation von *Asaron* dargestellt wurde. Obige Säure C₁₂H₁₄O₅ ist folglich *2,4,5-Trimethoxyzimtsäure* u. die Ausgangssubstanz *6,7-Dimethoxycumarin* oder *Äsculetindimethyläther*. Ein aus *Äsculetin* dargestelltes Präparat war ident. mit dem Prod. aus *Zanthoxylum setosum*. — Die Cyclisierung der *4,5-Dimethoxy-o-cumarsäure* zum *6,7-Dimethoxycumarin* gelang nur mit PCl₅ in Chlf., u. zwar mit sehr geringer Ausbeute. Bei der Kondensation mit ZnCl₂ u. etwas HCl oder H₃PO₄ entstanden wenig Nadeln von F. 176—177° noch unbekannter Natur. (Journ. pharmac. Soc. Japan 49. 113—15. Aug.)

LINDENBAUM.

Stanley G. Willimott, *Vitamine und andere Bestandteile der Citrusöle und verwandter Produkte.* Während die physikal. Eigg. u. die chem. Bestandteile der *Citrusöle* schon lange eingehend erforscht worden sind, stammt die für die Industrie dieser Öle sehr wichtige Kenntnis über den Geh. an *Vitaminen* in *Citrusölen* aus dem letzten Jahrzehnt. *Orangenfrüchte* enthalten verhältnismäßig reichliche Mengen *Vitamin A*, *Citronenfrüchte* nur wenig, die *Grape-Frucht* prakt. keines. *Vitamin B* scheint hauptsächlich in der äußeren Schalenschicht, *Vitamin C* hauptsächlich im Fruchtsaft angereichert zu sein. Während die Ggw. von *Vitamin A*, *B*, *C* feststeht, ist der Geh. von *Vitamin D* offenbar noch nicht festgestellt. Die Unterss. über Entstehung u. Verteilung der *Vitamine* in den Früchten bedürfen der Erweiterung; hierbei ist der Einfluß von oxydierenden *Enzymen* von Bedeutung. Vf. gibt einen Überblick über

die bisher auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten u. die einschlägige Literatur. (Tabellen.) (Perfumery essent. Oil Record 20. 270—75. Aug.) ELLMER.

John W. Crist und Marie Dye, *Blattgrün und Vitamin A in pflanzlichen Geweben.* (Vgl. C. 1929. II. 313.) Die äußeren grünen Teile von Salat, Kohl usw. sind wesentlich vitamin-A-reicher als die innern, nicht blattgrünhaltigen. Diese Tatsache ist bei der Einschätzung des Vitamingeh. einer Kost wohl zu beachten. (Scient. Monthly 27. 166—71. 1928. Michigan State Coll. of Agricult. a. appl. Science.) WADEHN.

Peirier, *Caloncobaarten Kameruns, die gegen Lepra wirksame Öle liefern.* Beschreibung der in Kamerun wachsenden Bäume *Caloncoba glauca*, *echinata* u. *Welwitschii*, Beschreibung u. Angabe der Zus. der Samen von *C. glauca* u. *C. Welwitschii*, Konstanten der daraus gewonnenen Öle. Bzgl. der analyt. Daten wird auf das Original verwiesen, erwähnt sei nur die hohe opt. Aktivität ($[\alpha]_D^{21} = 47,5^{\circ}$ u. $50,0^{\circ}$) dieser fetten Öle. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 124—28. 1/8. Marseille, Fac. des Sciences.) HERTER.

B. Troitzki, *Chemische Zusammensetzung des Kenafs (Hibiscus cannabinus) in Beziehung zu den Vorgängen der bakteriellen Maceration.* (Vgl. auch C. 1929. II. 2471.) Kenaf ist durch einen hohen Geh. an Ca- u. Mg-Salzen gekennzeichnet. Trotz hohem Geh. an Proteinen u. organ. Basen reicht dessen N-Geh. für die Maceration nicht aus. Die Hauptmenge der Kohlenhydrate von Kenaf besteht aus Polysacchariden (ca. 9,7% Stärke u. Dextrin), bei völliger Abwesenheit von Disacchariden. Es enthält große Mengen Pektine, Gerbstoffe, Phosphatide, Cellulose etc. Unter den organ. Stoffen wurden gefunden: Wachse, Harze u. undefinierbare Substanzen, die den Wachsen u. Harzen nahe stehen. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] 29. 415—30.) SCHÖNF.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

J. Cluzet und T. Kofman, *Wirkung der Ultraviolettstrahlen allein und kombiniert mit Röntgenstrahlen auf die Keimung.* Schwache Ultraviolettbestrahlung hatte auf Pflanzenkeimlinge keinen Einfluß, stärkere führte zur Entwicklungshemmung. Die Wrkg. der Röntgenstrahlen wird durch gleichzeitige Ultraviolettbestrahlung nicht vermindert, eher sogar verstärkt. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 820—21. 5/7. Lyon, Lab. de physique méd.) OPPENHEIMER.

R. Bonnet, *Die Stickstoffveränderung während der Keimung.* Keimverss. an *Lupinus luteus* u. *Ervum lens* auf dest. W. im Dunkeln bei 20° haben gezeigt, daß sich der Stickstoff vor der Keimung größtenteils als Eiweißstickstoff (85% des Total-N) in den Samen vorfindet. Der Rest ist Amin-, Amid-, Nitrat-, Allantoin- u. Harnstoff-N. Ammoniak findet man nie. Der Keimung geht eine intensive Proteolyse voraus. Wenn die Pflanze sich bis zu einem gewissen Grade entwickelt hat, entstehen darin Proteine auf Kosten von Aminstickstoff. NH_3 vermehrt sich um so stärker als die Samen an Gluciden arm sind. Asparagin entsteht einerseits als Folge des Eiweißabbaus unter NH_3 -Entw. u. andererseits als Folge der Synthese, in deren Verlauf sich NH_3 an ternäre Ketten anlagert. Es bestehen Ähnlichkeiten zwischen der Asparaginbildung im Pflanzenreich u. der Harnstoffbildung im Tierreich. Die Abbauprodukte sind Harnstoff, Allantoinensäure u. die Alkaloide, die sich im Verlauf der Entw. vermehren. Nitratstickstoff spielt während der Keimung bei der Stickstoffumwandlung keine Rolle. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 373—75. 26/8.) JUNG.

Roger J. Williams, Marion E. Warner und Richard R. Roehm, *Der Einfluß verschiedener Bereitung auf das Wachstum von Bäcker- und Brauerhefen.* (Vgl. C. 1927. I. 1492.) Alle 6 von den Vff. untersuchten Hefen zeigten einen sehr deutlichen Antrieb des Wachstums, wenn wechselnde Mengen von Hefeextrakten einem synthet. Medium zugegeben werden. Sie zeigten aber keine „optimale“ Konz. an Hefeextrakt, weder wenn eine 18- noch wenn eine 48-std. Wachstumsperiode angewendet wurde; d. h. in jedem Falle wurden die größten Erträge erhalten, wenn der meiste Extrakt zugefügt wurde. Sind giftige Stoffe im Extrakt zugegen, so können diese Ergebnisse nicht erhalten werden. Bei den meisten, wenn nicht bei allen 6 Hefen, schien eine kürzere Wachstumsperiode (18 Stdn.) geeigneter für quantitative Studien der Hefeernährung, als eine längere (48 Stdn. u. mehr). Werden lange Perioden gewählt, so können sehr kleine Mengen an akt. Material ein unregelmäßig großes Anwachsen im Hefeertrag bewirken. Ungachtet dieser oben genannten Gleichförmigkeiten reagiert jede einzelne der verschiedenen Hefearten (sogenannte *Saccharomyces cerevisiae*) mehr oder weniger unterschiedlich gegen verschiedene „Bios“-Präparate. In einigen Fällen ist der Unterschied im Verh. sehr ausgeprägt. Dies deutet auf mögliche tiefsetzende Unterschiede in den metabol. Vorgängen in verschiedenen Arten. Die Ergebnisse zeigen, daß die meist-

konzentrierte Fraktion der Vff. (adsorbierbar durch Fullererde) in Verbindung mit dem unadsorbierbaren Rückstand 2 der Hefen deutlich in sehr geringen Dosen anregt u. einen wechselnden, doch deutlichen Einfluß auf die anderen hat. Bei Hefe Nr. 578 haben Dosen dieses Konzentrats von 0,000 05 mg pro cem einen deutlichen Einfluß. Dasselbe Präparat hat geringen Einfluß auf eine oder zwei der geprüften Hefen u. hat gleichfalls geringen Einfluß auf irgendeine Hefe, wenn nicht der „nichtadsorbierte Rückstand“ zugegen ist. Die Wrkg. von „ α -Bios“ u. „ β -Bios“ u. diejenige von Inosit auf die 6 geprüften Hefen sind geringerer Ordnung u. benötigen die Ggw. verhältnismäßig großer Mengen dieser Substanzen. (Journ. Amer. chem. Soc. 51. 2764—74. Sept. Eugene [Oregon], Univ.)

KINDSCHER.

Paul Genaud, *Der Ionenaustausch zwischen Hefezellen und Ammonchloridlösung*. Beim Auswaschen von Wein- oder Preßhefe mit dest. W. werden nur geringe Mengen von Salz entfernt. Wäscht man mit einer $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. von NH_4Cl , so variiert das Cl^- nur innerhalb der Fehlergrenzen. Die Konz. des NH_4^+ der Lsg. vormindert sich von n_0 auf n_1 in einer Menge, die unabhängig ist von der Menge der Hefe u. der vorhandenen Lsg. In der Lsg. erscheinen K^+ u. Ca^{++} zusammen in einer Menge, die dem verschwundenen NH_4^+ äquivalent ist. $n_0 - n_1 = \text{K}^+ + \text{Ca}^{++}$. Der $\text{Ca}^{++} + \text{K}^+$ -Geh. der Hefe zeigt eine entsprechende Abnahme. Die lebende Zelle erscheint demgemäß in einem labilen Gleichgewicht mit dem umgebenden Milieu. Sie verhält sich wie ein unl. Salz, deren Anion immer unl. ist, indes die Kationen sich teilweise mit den Kationen der Umgebung umsetzen. Die Hefezelle verhielte sich demnach wie ein unl. K-Ca-Proteinat. Nach den Gesetzen der Massenwrkg. muß das NH_4^+ um so mehr Ca^{++} verdrängen, je konzentrierter die NH_4Cl -Lsg. ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1513—14. 3/6.)

GUGGENHEIM.

Fritz Windisch, „Über kochbeständige Heferassen.“ Der dahingehende Befund von RENNING (vgl. C. 1929. I. 3111) wird auf Infektion zurückgeführt. (Webschr. Brauerei 46. 231—32. 8/6. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.)

KOLBACH.

B. Troitzki, *Die Fermente bei der aeroben und anaeroben Gärung von Pektinsubstanzen*. (Vgl. auch C. 1929. II. 2470.) Enzyme spielen bei der Pektin-gärung eine große Rolle. Sie entstammen sowohl den der Maceration unterworfenen Textilpflanzen, wie auch der Mikroflora der Macerationsfl. Vf. untersuchte den Einfluß von *Amylase*, *Invertase*, *Katalase* u. *Peroxydase* auf die Maceration von *Hibiscus cannabinus* u. *Apocynum*. Die Halme von *Apocynum* enthalten diese Enzyme in kleiner Menge, in größerer Menge wurden sie bei Flachs gefunden, insbesondere Peroxydase. *Hibiscus cannabinus* enthielt reichlich Enzyme, aber keine Peroxydase. In der Macerationsfl. sind die Enzyme reichlich vorhanden bei anaerober Maceration u. fehlen bei aerober Maceration. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] 29. 315—30.)

SCHÖNFELD.

E₄. Tierchemie.

V. Brustier und L. Bugnard, *Spektrographische Untersuchungen der Gewebslipide*. Der Rückstand der Trockengewebe nach A.-Extraktion wird der Verseifung u. Extraktion nach KUMAGAWA unterworfen. Man erhält auf diese Weise die dem Zellstroma anhaftenden Lipide. Die Lsgg. in A. absol. (1%) dieser Extraktivstoffe zeigten Absorptionsbanden bei 2823, 2684, 2628 u. 2550 U. Ä. Es liegt also eine immerhin auffallende Ähnlichkeit mit *Ergosterin* vor, die die Vff. veranlaßt, die Ggw. von Ergosterin in den Zelllipiden als bewiesen zu betrachten. (Compt. rend. Soc. Biol. 101. 420—22. 14/6. Toulouse, Fac. de méd. Lab. de physiques.)

OPPENHEIMER.

Adam Cairus White, *Über die Verteilung verschiedener Phosphorsäurefraktionen auf die einzelnen Herzabschnitte*. Bestst. an Rinderherzen ergaben regelmäßig für die rechte Vorkammer den größten W.-Geh. bzw. kleinsten Geh. an Trockensubstanz. Ihr folgt die linke Vorkammer. Am trockenstanzreichsten sind die beiden Kammern, die unter sich keine gleichmäßigen Unterschiede aufweisen. Der Gesamt-P-Geh. der Herzabschnitte steigt in der Reihenfolge: Rechter Vorhof, linker Vorhof, rechte Kammer, linke Kammer. Dieser Unterschied bleibt fast immer auch bei Umrechnung auf die Trockensubstanz erhalten. Der Geh. an säurel. Phosphorsäure ist in der frischen Substanz u. in der Trockensubstanz des linken Vorhofs regelmäßig größer als in der des rechten; der Geh. der Kammern an dieser Fraktion übertrifft wieder den des linken Vorhofs. Der Phosphatid-P ist in der frischen u. in der trockenen Substanz der Vorhöfe erheblich niedriger als im Ventrikel. Der rechte Vorhof ist phosphatidärmer als der linke. (Ztschr. physiol. Chem. 183. 184—90. 26/8. Frankfurt, Univ.)

GUGGENH.

[russ.] W. Gulewitsch, Die chemische Zusammensetzung des menschlichen Organismus. Moskau: Verlag der I. Moskauer Staatlichen Universität 1929. (29 S.) Rbl. 0.30.

E₅. Tierphysiologie.

W. Klein, *Aufbau und Funktionsvorgänge in der Schilddrüse und ihre Beziehungen zum Jodgehalt*. Vf. konnte in seinen Verss. an Wild- u. Hausschweinen u. an wildlebenden Wiederkäuern nachweisen, daß zwischen Aufbau der Schilddrüse, ihren Funktionsbildern u. dem J-Geh. direkte Beziehungen bestehen u. daß period. eine bestimmte Zellart (Kugelnzellen) bei der Verflüssigung u. dem Abbau des Kolloids auftreten muß, die aber keine umgewandelten Epithelzellen darstellt, vielleicht aus Sprossen der Endothelzellen in der Drüse selbst entsteht. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 37. 545—47. 31/8. Bonn-Poppelsdorf.) FRANK.

E. G. Kurt Wolff, *Acht Erfolge mit einem neueren Lebermittel („Heprakton“ Merck) bei Anaemia perniciosa*. Heprakton (Herst. MERCK) wird aus gefrorener Rindorlebor hergestellt. Es ist ein gelblich-braunes, feinkörniges Pulver, das ohne wesentliche Geschmacksbelästigung für sich allein, mit Apfelsm. Kaffee o. dgl. einverleibt werden kann u. von dem 1 g = 50 g Frischleber entspricht. Die Erfolge bei der Behandlung von Anaemia perniciosa waren durchaus zufriedenstellend. (Münch. med. Wchschr. 76. 1409—10. 23/8. Dresden-Johannstadt, Stadtkrankenh.) FRANK.

Owen S. Gibbs, *Löslichkeit von Harnsäure im Blut*. (Vgl. C. 1929. I. 2658.) Im Blute der Hühner wurde ein sehr hoher Prozentsatz von Harnsäure festgestellt, der die bisher bekannten Zahlen für die Löslichkeit der Harnsäure im Serum übersteigt. Das mit Heparin oder Oxalat ungerinnbar gemachte Hühnerblut wurde zentrifugiert, filtriert u. die klare proteinfreie Lsg. mit dem 10-fachen Vol. reinen Acetons versetzt. Ein weißer Nd. fiel aus, der sich als unreiner, aber l. Harnsäurekomplex erwies. Zweifellos enthält Hühnerblut Harnsäure in einer besonders 1. Form, was vielleicht auch beim Menschenblut der Fall ist. (Science 70. 241—42. 6/9. Dalhousie Univ.) BEHRLE.

S. Higuchi, *Über die menschlichen Isohämolysine*. Die Isohämolysine sind meistens parallel mit den Isohämagoagglutininen im Blute vorhanden. Da von den ersteren 2 Arten existieren, muß es auch 2 Formen von Rezeptoren der Blutkörperchen geben. Bei Seren, aus denen die Autohämagoagglutinine entfernt worden sind, zeigt sich der isohämolyt. Titer stärker als bei unbehandelten. Das Serum, welches 30 Min. lang auf 56° erwärmt u. dadurch inaktiv gemacht worden ist, aktiviert wieder, wenn man dem Inaktivserum als Komplement Serum von demselben Typ wie die Blutkörperchen, welche bei der Isohämolyse gebraucht worden sind oder aber Kaninchenserum oder Meer-schweinchenserum zusetzt. Die hämolyt. Kraft ist aber weit schwächer als beim ursprünglichen Zustand des Serums. Die Isohämolyse wird gehemmt, wenn man Serum von demselben Typ wie die Blutkörperchen hinzufügt, welche bei der Isohämolyse gebraucht werden. Das Isohämolysin befindet sich im Globulinteil, nicht aber im CO₂-Euglobulinteil oder im Albuminteil des Serums. Es geht verloren, wenn man es 20 Min. lang einer Temp. von 63° aussetzt. Der Titer des Isohämolysins ist individuell verschieden. Der höchste Titer ist das Vermögen, in 8facher Verdünnung die Blutkörperchen vollständig zu hämolysieren. Es bestehen keinerlei Beziehungen zwischen der Wa.Rk. u. dem Titer des Isohämolysins des Serums. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 13. 428—40. 20/7. Fukuoka [Japan], Univ.) FRANK.

Emile-F. Terroine und Thérèse Reichert, *Einfluß der Salzzration auf die Größe der Stickstoffretention während des Wachstums*. (Vgl. C. 1927. II. 845.) Tägliche Zulage von 10 g eines Salzgemisches aus NaCl, KCl, K₂HPO₄ u. Ca-Citrat, entsprechend 4 g Asche, zu einer Nahrung aus 100 g Stärke, 12 g N in Form von Casein, Malzextrakt, Citronensaft u. Lebertran, bewirkte an jungen Schweinen eine merkliche Steigerung der N-Retention. Diese bleibt aus, wenn die einzelnen Salzkomponenten — 1,16 g NaCl, 1,01 g KCl, 2,32 g K₂HPO₄, 3,4 g Ca-Citrat — gesondert beigelegt werden. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1268—70. 6/5.) GUGGENHEIM.

R. Hürthle, *Die Beeinflussung der Säurebasenverhältnisse des Körpers durch Mineralstoffpräparate*. II. Mitt. *Untersuchung über Brusfabasen*. (I. vgl. C. 1926. II. 2324.) Es wurde das Präparat Brusfabasen (Herst. CHR. BRUNNENGRÄBER, Schwaan) bzgl. seiner Beeinflussung der Säurebasenverhältnisse des Körpers geprüft. Das Präparat enthält Na, K, Ca u. Mg an Fruchtsäuren gebunden u. kommt in Form eines sehr süß schmeckenden, zähen Sirups in den Handel. Es ergab sich, daß bei täglicher Darreichung von gerade noch ertragbaren Mengen eine nachweisbare Umstimmung des Körpers nach der alkal. Seite hin nicht eintrat. Erst durch Zufuhr solcher Mengen,

die nur von wenigen Personen aufgenommen werden konnten, gelang es, eine Erhöhung der Alkalireserve u. eine geringe Verschiebung der Blutrk. nach der alkal. Seite u. auch nur auf kurze Zeit hervorzurufen. Das einfachste u. sicherste Mittel zur Erzielung einer nachhaltigen Umstimmung nach der alkal. Seite hin bleibt eine an Gemüsen u. Früchten reiche, an Zerealien, Kartoffeln u. Fleisch arme Kost. (Münch. med. Wechschr. 76. 1405—06. 23/8. Greifswald, Univ.) FRANK.

G. B. van Kampen, *Die Dürere Krankheit*. Aus den Resultaten eigener Verss. sowie auch der Unterrs. anderer Forscher schließt der Vf., daß die beim Vieh durch Verfütterung von Sojabohnenschrot häufig auftretende Krankheit, die als Dürere Krankheit bezeichnet wird, nicht auf das Vorhandensein eines giftigen Stoffes zurückzuführen ist, der sich durch Einw. von Trichloräthylen auf irgendeinen Bestandteil der Sojabohnen bildet, sondern daß das Entstehen dieser Krankheit auf einem Mangel bei der Fütterung beruht, daß nämlich ein Bestandteil, der für die Lebensunterhaltung unentbehrlich ist, in dem mit Tri extrahierten Mehl fehlt. Die Untersuchungsergebnisse deuten auf einen Mangel an Lipoiden hin, es ist aber möglich, daß auch noch andere wichtige Stoffe durch die Extraktion entfernt worden sind. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 108. 287—301. Juli. Wageningen.) JUNG.

Ph. Bamberger, *Bestrahlte Frischmilch*. Nach dem Hanauer- u. dem Scheidt-System bestrahlte Frischmilch, unvermischt Säuglingen regelmäßig 3—12 Monate lang verabreicht, erwies sich als völlig unschädlich u. als völlig ausreichendes Prophylaktikum gegen Rachitis. Nach dem Hanauer System bestrahlte Frischmilch rief, unvermischt zugeführt, zuverlässig auch bei schwerster Rachitis Heilung hervor. Das Heilungstempo war langsamer als das mit der Ultraviolett Lampe u. mit industriell hergestellten Vitarinen erzielbare. Diese Milch, die sich in täglichen Mengen von 400—600 ccm als zuverlässiges Heilmittel erwiesen hatte, schützte Ratten erst in einer Menge von 0,75 bis 1 cem pro Tag u. Tier vor der Rachitis. 100 cem Hanauer Milch entsprechen etwa 5—6 g Handelslebertran. Die mit SCHEIDT-Apparatur bestrahlte Milch erwies sich als weniger wirksam. Die Heilungsvorgänge verliefen langsamer, waren aber immer nachweisbar. (Dtsch. med. Wechschr. 55. 1547—50. 13/9. Greifswald, Univ.) FRANK.

Hans Seel, *Wirkungen und Nebenwirkungen des bestrahlten Ergosterins*. Im experimentellen Tiervers. in Dosen von 0,1—0,0001 mg erwies sich bestrahltes *Ergosterin* als deutlich antirachit. wirksam. Bei der experimentellen Rattenrachitis wird bald nach Beginn der Fütterung mit vitaminfreier Kost der Grundumsatz in ziemlich starkem Maße verringert. *Vigantol* vermag diese Einschränkung des Ruheumsatzes aufzuheben u. die rachit. Knochenveränderungen zu heilen. P in einer Dosierung von 0,01 bis 0,000 01 mg pro Tag u. Dosis, sowie Ferrobicarbonat u. Ferrosulfat können zwar ebenfalls den gesunkenen Ruheumsatz wieder bis zur Norm steigern, sind jedoch auf die rachit. Knochenveränderungen ohne heilenden Einfluß. Die Stoffwechselwrkg. des bestrahlten Ergosterins ist daher nicht als spezif. anzusehen. Zufuhr größerer Mengen *Vigantols* (1—100 mg pro kg Körpergewicht bei Ratten u. Mäusen) bewirkt Einschränkung des Gewichtes bis zu 30%, Freßlust n. Abmagerung. Bei Kaninchen wird durch große Mengen *Vigantol* auch der Blutkalkspiegel erhöht. Künstlich rachit. gemachte Tiere sind gegenüber größeren Mengen bestrahlten Ergosterins empfindlicher als n. ernährte Tiere. Die rachit. Knochenveränderungen werden hierbei wenig beeinflusst, die Tiere gehen vielmehr innerhalb kurzer Zeit ein. Hinweis auf die Bedeutung des *Vigantols* bei der Rachitistherapie. (Münch. med. Wechschr. 76. 1413—17. 23/8. Halle, Univ.) FRANK.

G. Kühn, *Zur therapeutischen Dosierung von Vigantol dilutum*. Als Maß eines wünschenswerten therapeut. Erfolges wird für die prakt. Dosierung des *Vigantols* die durchschnittliche Wirksamkeit der Höhensonnenkur betrachtet. Als dieser etwa gleichwertig ergab sich die Behandlung mit täglich 20—25 Tropfen *Vigantol dilutum* = ca. 2 mg bestrahlten Ergosterin, nur auf die Dauer von 4 bis 6 Wochen, keinesfalls länger. (Münch. med. Wechschr. 76. 1419—20. 23/8. Würzburg, Univ.) FRANK.

M. Rodecurt, *Über Hautveränderungen bei Säuglingen nach Vigantoldarreichung*. Es konnte mit Sicherheit das Auftreten von Hautveränderungen, besonders Pigmentierung, bei einzelnen Kindern nach *Vigantoldarreichung* festgestellt werden. Die Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus. (Münch. med. Wechschr. 76. 1420. 23/8. Karlsruhe, Landes-Frauenklinik.) FRANK.

Ph. Zoelch, *Über neuere Behandlungsverfahren der englischen Krankheit im Dienste der allgemeinen Rachitisbekämpfung*. I. Mitt. *Über Erfahrungen mit der Quarzlampe bei Rachitis*. Zur wirksamen Prophylaxe der Rachitis mittels Quarzlampebestrahlung

ist mehrmonatige Anwendung erforderlich, doch dürfte deren prakt. Durchführung an Massen in der offenen Fürsorge nicht möglich sein. Durchführbar ist sie sowohl im Einzelfalle als auch in einem größeren Kreise Behandlungsbedürftiger in Säuglingsheimen. Die Gefahr einer erhöhten Infektionsbedrohung bei Massenbestrahlungen erscheint gering. (Münch. med. Wchschr. 76. 1420—23. 23/8. Münch. Univ.) FRANK.

H. Hentschel und A. Roszkowski, *Über neuere Behandlungsverfahren der englischen Krankheit im Dienste der allgemeinen Rachitisbekämpfung*. II. Mitt. *Erfahrungen mit bestrahlter Frischmilch als Antirachitikum*. (I. vgl. vorst. Ref.) Ausführlicher klin. Bericht u. Anführung der Ergebnisse der Unterss. an Ratten nach Zufuhr bestrahlter Milch. Vff. können auf Grund ihrer Beobachtungen der Behandlung oder Vorbeugung der Rachitis mit *bestrahlter Frischmilch* nicht das Wort reden. (Münch. med. Wchschr. 76. 1423—30. 23/8.) FRANK.

Alfred Wiskott, *Über neuere Behandlungsverfahren der englischen Krankheit im Dienste der allgemeinen Rachitisbekämpfung*. III. Mitt. *Bestrahltes Ergosterin gegen Rachitis*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. sieht in der Verabreichung von bestrahltem Ergosterin in Form der üblichen Handelspräparate, besonders des *Newigantols*, ein vorzügliches Hilfsmittel für die Rachistherapie. Schädigungen sind bei dieser Indikation in den empfohlenen niedrigen Dosen nicht zu erwarten. Die generelle Verwendung in der Rachitisprophylaxe kann erst nach dem Vorliegen von Ergebnissen aus Kleinverss. empfohlen werden. Die Behandlung nichtrachit. Krankheitszustände mit bestrahltem *Ergosterin* ist nur in vorsichtigster Dosierung unter strenger ärztlicher Kontrolle statthaft. (Münch. med. Wchschr. 76. 1430—33. 23/8.) FRANK.

O. Ullrich, *Über neuere Behandlungsverfahren der englischen Krankheit im Dienste der allgemeinen Rachitisbekämpfung*. IV. Mitt. *Versager der Rachistherapie und Tier-rachitis*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. führt eine Reihe von Mißerfolgen bei der Behandlung der Rachitis mit bestrahltem *Ergosterin* an. Aus der Tatsache, daß die von der Spontanrachitis sehr verschiedene Rattenrachitis auf das gleiche therapeut. Prinzip reagiert, kann aus der guten Wirksamkeit des bestrahlten Ergosterins nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß ein Mangel dieses Stoffes die letzte u. einzige Ursache der Rachitis ist. (Münch. med. Wchschr. 76. 1433—36. 23/8.) FRANK.

Eugen Babsky und Minna Eidinowa, *Beiträge zum Studium der motorischen Tätigkeit des Dünndarms*. II. Mitt. *Über den Einfluß des Darmdrüsenstoffes auf die motorische Funktion des Dünndarms*. Der aus einer THIRY-VELLA-Fistel des oberen Dünndarmteils von Hunden gewonnene Darmsaft hat als solcher bei intravenöser Injektion keinen Einfluß auf die motor. Tätigkeit des Dünndarms. Nach Ansäuerung des Darmsaftes mit 0,5—1% Milch-, Salz- oder Essigsäure ist eine starke Wrkg. auf die motor. Tätigkeit zu beobachten. Diese Eig. bleibt auch nach Neutralisation der Säure erhalten. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 222. 649—55. 20/8. Moskau, Physiol. Lab., W. A. OBUCH-Inst. f. Gewerbekrankh.-Forsch.) WADEHN.

Eugen Babsky und Minna Eidinowa, *Beiträge zum Studium der motorischen Tätigkeit des Dünndarms*. III. Mitt. *Über den Cholininfluß auf die motorische Funktion des Dünndarms*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. des Cholins auf den Dünndarm ist weitgehend von dem Zustand dieses Organs abhängig. Eine vereinzelte energ. Kontraktion, nach welcher Tonus u. Kontraktion entweder abnehmen oder zum Anfangsstande zurückkehren, wurde in 64% der Fälle nach Cholininjektion (0,25—15,0 mg pro kg Katze) beobachtet. In 4% war die Injektion von einer Kontraktionshemmung u. Tonusabfall begleitet u. in 18% der Fälle Veränderung der motor. Dünndarm-tätigkeit überhaupt nicht wahrzunehmen. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 222. 656. 20/8. Moskau, Physiol. Lab., W. A. OBUCH-Inst. f. Gewerbekrankh.-Forsch.) WADEHN.

Ch. Achard und M. Enachesco, *Die Chlorausscheidung bei den akuten Krankheiten und deren Beziehungen zu dem Säurebasengleichgewicht*. Bestst. des Reservealkali des Blutes, des pH des Harnes u. der Cl-Ausscheidung bei akuten fieberhaften Erkrankungen — Angina, Pneumonie, Erysipel, Pleuritis, Lungentuberkulose, Pb-Vergiftung — ergaben Beziehungen, welche mit dem Verlauf der Krankheit parallel gingen. Während des Höhepunktes der Krankheit zeigte die Harnacidität hohe, die Alkalireserve u. die Cl-Ausscheidung niedere Werte. Beim Abklingen des Fiebers u. der Rekonvalescenz nähern sich die Verhältnisse der Norm, die Alkalireserve rascher als die Acidität. Das Plasma-Cl wies dieselben Schwankungen auf, wie das Harn-Cl, war während des Fiebers subnormal u. stieg beim Abklingen desselben an, entsprechend der Rückkehr der Chloride aus den Blutkörperchen u. den Geweben. Auch bei Hydropsie treten analoge Verschiebungen der Cl-Ausscheidung auf, welche jedoch unabhängig

von dem Säurebasengleichgewicht der Gewebe sein können. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1457—59. 5/6.)

GÜGGENHEIM.

W. Hausmann und **O. Krumpel**, *Über die Absorption von Farbstoffen und Leukoverbindungen als Vorbedingung der photobiologischen Sensibilisation im Ultraviolett.* (Biochem. Ztschr. 209. 142—47. 14/6. Wien, Univ. u. Graph. Lehr- u. Versuchsanstalt. — C. 1929. II. 1318.)

KRÜGER.

Julius Leva, *Wird Arsen durch die menschliche Haut resorbiert? Ein Beitrag zur Arsenbehandlung durch Bäder nach Erfahrungen mit der Dürkheimer Maxquelle.* Nach äußerer Anwendung der As-haltigen Dürkheimer Maxquelle in Form von Bädern u. von Packungen mit dem aus der Maxquelle gewonnenen Sediment entsteht eine erhöhte As-Ausscheidung im Urin, die das n. Durchschnittsquantum der As-Ausscheidung um ein Vielfaches übertrifft. Diese Erscheinung ist auf eine Resorptionswrkg. der Körperhaut selbst zurückzuführen. Hinweis auf eine Erweiterung der bisher üblichen innerlichen As-Kuren als Badekuren mit dem hochwertigen As-Wasser der Maxquelle. (Münch. med. Wehschr. 76. 1368—70. 16/8.)

FRANK.

A. Buschke, *Thallium.* Die spezif. Wrkgg. des TI beruhen im wesentlichen auf dessen Beeinflussung des vegetativ-endokrinen Systems. Zur Epilation durch TI sind nur sonst gesunde Kinder vor der Pubertät heranzuziehen, wobei auf Dosierung des Mittels besondere Vorsicht zu verwenden ist. Kombination mit Röntgentherapie kann erfolgreich sein, ist aber unsicher. Nicht jeder Fall von Pilzerkrankung der Kopfhaut, bei dem Epilation erforderlich ist, braucht mit TI behandelt zu werden, das sich besonders für Massenbehandlung eignet. (Dtsch. med. Wehschr. 55. 1546—47. 13/9. Berlin.)

FRANK.

E. S. Feegrade, *Untersuchungen über die larventötende Wirkung von Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Magnesiumsulfat in natürlichen Wässern.* Reife Larven von *Aedes argenteus* wurden durch Brunnenwasser, das 3,78 g Na_2SO_4 u. 0,48 g NaNO_3 in 100 000 Teilen enthielt, nicht geschädigt. Ein Zusatz von 0,2—25 g KNO_3 zum Liter hatte keinen nachteiligen Einfluß auf die Larven; 30 g wirkten innerhalb 48 Stdn. tödlich, während eine gleiche Menge NaNO_3 vertragen wurde. Eine Kombination von 10 g KNO_3 u. 8 g NaNO_3 pro l wirkte nach 48 Stdn., eine solche von 8 g MgSO_4 u. 10 g KNO_3 nach 17 Stdn. tödlich. (Indian Journ. med. Res. 17. 249 bis 250. Juli. Rangoon, Harcourt Butler Inst. of Public Health.) MURSCHHAUSER.

Joseph L. Meyer, *Farbstoffausscheidung durch die Gebärmutterschleimhaut.* Vers. an trächtigen u. nicht trächtigen Hunden zeigten, daß *Mercurochrom*, *Pyridium* u. *Acriflavin* in die Gebärmutterschleimhaut ausgeschieden werden, während *Methylenblau* diese Eig. nicht hat. Das Verh. von *Gentianaviolett* ist noch fraglich. (Journ. Lab. clin. Med. 14. 936—39. Juli. Chicago, Northwestern Univ.)

SCHNITZER.

M. H. Mac Keith, *Die pharmakologische Wirkung gewisser synthetischer alkaloidartiger Körper.* VI. hat die pharmakol. Wrkg. von 10,21-Ätheno-5,10,16,17,18,19-hexahydroacridolin, 10,21 - Äthano - 5,10,15,16,17,18,19,20 - octahydroacridolin, 5,10,16,17,18,19 - Hexahydroacridolinessigsäure, K - Salz der 5,10 - Dihydroacridin - 9-aminoessigsäure, 9-[(β -Oxyäthyl)-amino]-acridin, 9-[(Dimethyl-acetaly)-amino]-acridin, 9-Methyl-6-amino-5,10-dihydroacridin, 16,17,18,19-Tetrahydroacridolin, Anhydro-[5,10-dihydroacridin-9-aminoessigsäure], Anhydro-[5,10-dihydroacridin-9-amindiessigsäure], Tetrahydro- γ -chinolon u. Tetrahydro- γ -chinolonhydrochlorid, dargestellt von CLEMO, PERKIN u. ROBINSON (C. 1924. II. 2520), untersucht, die nach diesen Autoren in genet. Beziehungen zu den Strychnosalkaloiden stehen. Nur vier zeigten überhaupt pharmakol. Eigg., doch lag die tödliche Dosis zwischen 200 u. 700 mg pro kg Frosch, während sie bei Strychnin 5,5 mg pro kg beträgt. (Quarterly Journ. Pharm. Pharmacol. 2. 169—73. April/Juni. Oxford, Univ.)

HERTER.

Raymond-Hamet, *Über einige pharmakologische Eigenschaften des Alkaloids der Banisteria Caapi.* Das aus *Banisteria Caapi* isolierte, von verschiedenen Autoren als *Yajein*, *Telepathin* u. *Banisterin* bezeichnete Alkaloid, dessen chem. Identität mit Harmin ELGER (C. 1928. I. 1535) nachgewiesen hatte, verhält sich auch in pharmakolog. Hinsicht wie dieses Alkaloid. Am chloralose-anästhesierten Hund bewirkt 1 mg/kg eine oben merkbliche Blutdrucksenkung, 4 mg/kg senken den Blutdruck um 6—7 cm. Die Blutdrucksenkung ist nicht vagaler Natur. Die Herztätigkeit wird durch kleinere Dosen nicht beeinflusst, größere bedingen eine Verlangsamung. Herzstillstand erfolgt jedoch erst nach Injektion von 69 mg/kg. 4 mg/kg verlangsamen die Atmung, 12—20 mg beschleunigen sie. Die blutdrucksteigernde Wrkg. von $2\frac{5}{100}$ mg Adrenalin wird durch 10—12 mg Harmin aufgehoben, bisweilen sogar umgekehrt. Diese antagonist. Wrkg.

ist cardialer Natur. 2—10 mg Harmin verursachen eine ziemlich lang andauernde Hemmung der Darmkontraktionen. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 1519—21. 3/6.)

GUGGENHEIM.

H. Fühner, *Versuche zur Entgiftung des Chloroforms*. Verss. an weißen Mäusen. Spättodesfälle nach CHCl_3 -Narkosen sind mit größter Wahrscheinlichkeit nicht auf das CHCl_3 selbst, sondern auf seine im Organismus entstehenden Oxydationsprodd. zurückzuführen. Im Tiervers. läßt sich die schädliche Nachwrkg. des CHCl_3 verringern, wenn man ein niedrig sd. CHCl_3 verwendet, das 10% A. enthält. Vf. empfiehlt weiter, 20%ig. A. vor Einleitung der Narkose in solcher Menge trinken zu lassen, daß dadurch Schläfrigkeit u. Euphorie herbeigeführt werden. Die Haltbarkeit des CHCl_3 im Organismus dürfte durch diese A.-Einleitung der Narkose erhöht, die zur Narkose erforderliche CHCl_3 -Menge vermindert werden. Möglicherweise läßt sich durch Antikatalysatoren, wie *Cystein*, *Insulin*, *Zucker*, die Oxydation des CHCl_3 im Organismus verlangsamen u. durch entsprechende Ernährung (Haferkost) der Patient gegenüber der CHCl_3 -Nachwrkg. widerstandsfähiger machen. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1331—32. 9/8. Bonn.)

FRANK.

Eichholtz, *Zur Theorie der Avertinnarkose*. *Avertin* ist dasjenige Schlafmittel, das am schnellsten resorbiert u. am schnellsten entgiftet wird, u. das bei rektaler Zuführung die größte narkot. Breite besitzt. Diese, d. h. der Quotient aus letaler Dosis u. minimaler Narkosedosis, beträgt für *Avertin* bei rektaler Zuführung 1,7. Sie wird vergrößert durch Ä. u. andere Inhalationsnarkotica, einzelne Schlafmittel u. bestimmte anorgan. Salze, sie wird verringert durch Kombination mit NaBr u. NaCl. Die größte bisher beobachtete narkot. Breite betrug im Experiment bei Kombination mit KCl = 3,3. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1537—38. 13/9. Königsberg, Univ.)

FRANK.

B. O. Pribram, *Die Steuerungsmöglichkeit der Avertinnarkose durch Thyroxin*. Klin. Bericht. Es gelingt mittels *Thyroxin*, intravenös zugeführt, die *Avertinnarkose* im Bedarfsfalle wesentlich abzukürzen u. die Entgiftung zu beschleunigen. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1457—58. 30/8. Berlin, St. Hildegard-Krankenh.)

FRANK.

Otto Mallebrein, *Narcylen als modernes Geburtsanästhesierungsmittel*. Die Vorzüge des *Narcylens* vor dem *Lachgas* werden gewürdigt, vor allem seine erheblich größere Narkosebreite, so daß mit einer geringeren Gasmenge u. reichlich O_2 leicht Betäubungen zu erreichen sind. (Münch. med. Wchschr. 76. 1381—82. 16/8. Karlsruhe, Landesfrauenklinik u. Hebammenlehranstalt.)

FRANK.

Gertrud Lullies, *Unsere Erfahrungen mit Dilaudid*. *Dilaudid* kann zwar das *Morphin* nicht in allen Fällen ersetzen, bewährt sich jedoch als gutes, schmerzstillendes Mittel, ohne daß Gewöhnung eintritt. (Münch. med. Wchschr. 76. 1463—64. 30/8. Charlottenburg, Städt. Krankenh.)

FRANK.

Hans Sehestedt, *Weiteres zur Frage der Nirvanolwirkung*. (Vgl. C. 1929. II. 189.) Vf. hält es für erwünscht, daß nach den verschiedenen Berichten über Todesfälle durch *Nirvanol* dieses als Schlafmittel aus dem Arzneischatz für Erwachsene gestrichen wird. Dagegen möchte er *Nirvanol* in der Kinderheilkunde bei Behandlung des Veitstanzes nicht missen, allerdings auch hier nur unter Aufsicht in einer Anstalt u. nach strenger Indication. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1511—12. 6/9. Münster i. W., Kinderklinik.)

FRANK.

Adolf Hartwich, *Zur lokalen Behandlung rheumatischer Erkrankungen mit einem Jodsalicylsäureester (Rheukomen)*. *Rheukomen* (Herst. Chem. Fabrik ALBERT MENDEL, Berlin) ist ein Einreibungsmittel, welches J in leicht abspaltbarer Form, verbunden mit einem Salicylsäureester, enthält. Es bewährte sich bei Behandlung von Muskelrheumatismus, Ischias, Intercostal neuralgie u. postinfektiösen Neuritiden. (Münch. med. Wchschr. 76. 1331—32. 9/8. Frankfurt a. M., Univ.)

FRANK.

Heinz Taterka und **Paul Borchardt**, *Hohe Salicylgaben bei der Behandlung der akuten und chronischen rheumatischen Polyarthritiden*. Durch Zufuhr großer Gaben von *salicylsäurem Natron*, bis zu täglich 8 g, wurden bei Behandlung akuter u. chron. rheumat. Polyarthritiden günstige Resultate erzielt, besonders gute durch kombinierte Behandlung mit dem *Streptokokkenserum „Höchst“*. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1470 bis 1471. 30/8. Berlin-Neukölln, Städt. Krankenh.)

FRANK.

Iw. Tanew und **G. Haschnow**, *Zur Behandlung der menschlichen Malaria mit Plasmochin*. Klin. Bericht. *Plasmochin* wirkte in den meisten Fällen schnell u. sicher auf die Gameten sämtlicher Malariarten, die nach 3—8-tägiger Behandlung aus dem peripheren Blute verschwinden. Versager sind außerordentlich selten. Auf die Ringe wirkt *Plasmochin* schwächer u. langsamer als *Chinin*. Hier ist eine Kombination mit

Chinin, das aber auch allein gut wirkt, angebrachter. Bei Schwarzwasserfieber ist Plasmochin unersetzlich, für die Prophylaxe der Malaria besitzt es die größte Bedeutung. (Münch. med. Wchschr. 76. 1243—46. 26/7. Burgas [Bulgarien], Staatskrankenh.) FK.

Hildegard Klages, *Vorsicht bei Pyriferverhandlung*. Bei einem Fall von Tabes, bei dem nur geringfügige grippeähnliche Erscheinungen mit leichtem Fieber bestanden, ereignete sich im Anschluß an eine 2. Pyrifereinjektion ein schwerer Collaps, der nach einigen Tagen zum Tode führte. Vf. mahnt zur Vorsicht bei Anwendung von Pyriferver. (Münch. med. Wchschr. 76. 1338. 9/8. Fürstenwalde/Spree, Stadtkrankenh.) FRANK.

Rothenberg, *Drosithym zur Behandlung des Keuchhustens und der Katarrhe der oberen Luftwege*. Mit *Drosithym* „Bürger“ (Herst. JOH. BÜRGER, Wernigerode a. H.), einem durch Dialyse aus Sonnentau u. Quendel hergestellten Präparat, ließen sich bei Keuchhusten der Säuglinge u. Kinder Linderung u. Besserung erzielen. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1471. 30/8. Berlin.) FRANK.

Walter Schaefer, *Zur Partagonbehandlung der weiblichen Gonorrhöe*. Klin. Bericht über gute Erfolge mit *Partagonstäbchen* bei lokaler Therapie der weiblichen Gonorrhöe. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1420—21. 23/8. Göttingen, Univ.) FRANK.

Georg L. Dreyfus, *Lösungsmöglichkeiten des Salvarsans in indifferenten, entgiftenden und wirkungssteigernden Flüssigkeiten*. Vf. berichtet über seine Erfahrungen mit den verschiedensten Lösungsmm. für *Salvarsan*. Die Lösungsmöglichkeit in Leitungswasser ist zweifellos eine Vereinfachung u. Verbilligung, kann generell aber nicht empfohlen werden, weil man noch an vielen Orten mit zu vielen Unbekannten arbeiten muß. Einwandfrei dagegen ist steriles, bidest. W. aus Quarzglasapp. In zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt, ist das W. jahrelang haltbar, anderenfalls empfiehlt sich die Aufbewahrung des redest. sterilen W. in sterilen Jenaer Glaskolben. Von die Toxizität des Salvarsans herabsetzenden Lösungsmm. werden besprochen: *Traubenzuckerlsg.*, *Milchzuckerlsg.*, *Detoxin*, *Strontiuuran*, *CaCl₂-Lsg.* u. *Serum*. Die hyperton. Lactose erhöht ebenso wie die hyperton. Dextrose die Toleranz gegenüber As dadurch, daß eine Entgiftung der Salvarsane stattfindet. Strontiuuran ist ein ausgesprochenes Desensibilisierungsmittel, auch dann, wenn Traubenzucker oder Milchzucker versagen. *CaCl₂-Lsg.* wirkt ähnlich wie Strontiuuran, aber schwächer u. weniger angenehm. Als die Wirksamkeit des Salvarsans steigernde Lösungsmm. werden *Septojod* u. *Tonophosphan* besprochen. Das Jodid, Jodat u. Hypojodit enthaltende *Septojod* mit einem Gesamtgeh. an J von rund 3% bewährte sich sehr gut bei Behandlung infektiöser Erkrankungen des Zentralnervensystems, unangenehme Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. Durch die Kombination von Salvarsan mit Tonophosphan wird die Wirksamkeit der Behandlung, besonders in der Rekonvalescenz nach einer Malariakur, wesentlich erhöht, die Anwendung empfiehlt sich ganz allgemein zur Behandlung der Lues in allen Stadien, wenn gleichzeitig ein energ. Stoffwechsellstimulans indiziert ist. (Münch. med. Wchschr. 76. 1285—88. 2/8. Frankfurt a. M., Städt. Krankenh. [Sandhof].) FRANK.

Hans Handovsky, *Potenzierende Wirkung von Eumydrin und Papaverin auf den Darm*. Vf. konnte eine potenzierende Wrkg. von *Eumydrin* u. *Papaverin* feststellen. Es konnte durch $\frac{1}{64}$ der wirksamen Eumydrindosis bewirkt werden, daß bereits $\frac{3}{8}$ der wirksamen Papaverindosis zum völligen Stillstand der Darmperistaltik führten. Man kann demnach schon mit kleinen Eumydrin- u. Papaverindosen eine beträchtliche stillstehende Wrkg. auf die glatte Muskulatur erzielen. Größere Eumydrinkonz. zeigen diese potenzierende Wrkg. nicht. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1423—24. 23/8. Göttingen, Univ.) FRANK.

F. Metzler, *Über Erfahrungen mit dem Seekrankheitsmittel Vasano*. Klin. Bericht über günstige Erfolge bei Behandlung der Seekrankheit mit *Vasano*. (Münch. med. Wchschr. 76. 1463. 30/8.) FRANK.

Ernst Zadek, *Leberschädigungen durch chronische Bleivergiftung*. Klin. Bericht. Vf. führt mehrere Fälle von Leberschädigungen infolge chron. Pb-Vergiftung an u. weist darauf hin, daß für die Klinik der Leberkrankheiten in diagnost. u. therapeut. prophylakt. Hinsicht die Berücksichtigung dieser Krankheitsursache bei der großen Zahl Pb-gefährdeter Berufe erforderlich ist. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1336—38. 9/8. Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenh.) FRANK.

Ernst-Friedebert Walker, *Bemerkenswerter Fall von Sandoptalvergiftung*. Bericht über einen Vergiftungsfall bei einem zweijährigen Kinde, das im Spiel 9 *Sandoptal*-tabletten von je 0,2 g verschluckt hatte. Die schweren, für Barbitursäure typ. Krankheits-

erscheinungen konnten nach 2 Tagen behoben werden. (Münch. med. Wochschr. 76. 1464. 30/8. Luckau, Kreiskrankenh.) FRANK.

F. Iwanow, *Über Vergiftungen mit Aprikosenkernen*. In einem Vergiftungsfalle konnten im Magen HCN u. Reste von Aprikosenkernen nachgewiesen werden. Die Kerne frischer Aprikosen enthielten 0,96⁰/₀, Kirschkerne 0,91⁰/₀ u. Pflaumenkerne 0,84⁰/₀ Amygdalin. (Pharmaz. Journ. [russ.] 1928. 606—08.) SCHÖNFELD.

Peter Rona, *Praktikum der physiologischen Chemie*. Tl. 2. Berlin: J. Springer 1929. 8°.

2. Blut, Harn von Peter Rona u. Hans Kleinmann. (XIX, 764 S.) M. 39.60.
[russ.] L. Tscherkess, Vitamine und Avitaminosen. Moskau-Leningrad: Staatlicher Verlag 1929. (526 S.) Rbl. 4.50.

F. Pharmazie. Desinfektion.

R. Ciferri, *Die Verwendung von Paradichlorbenzol bei der Konservierung von Herbarien*. 3 Proben von Pflanzen, die im Herbarium leicht zu Schaden kommen, wurden 1 Jahr lang je ohne Zusatz bzw. mit Naphthalin bzw. mit *p*-Dichlorbenzol dem Staub u. den Motten ausgesetzt. Die erste Probe war fast ganz zerstört, die zweite teilweise u. nur die mit *p*-Dichlorbenzol war ganz unversehrt. (Science 70. 240. 6/9. Agric. Exp. Stat. Moca, Dominikan. Republik.) BEHRLE.

H. Davis, *Eine Bemerkung über Enzianextrakt*. Vf. bemängelt den Ausdruck „weicher Extrakt“ als zu unbestimmt. Er untersuchte den W.-Geh. von 5 *Enzian-extrakten*, indem er 0,5 g Extrakt in 5 ccm h. W. löste, in einer Glasschale auf dem Wasserbad eindampfte u. bei 102° trocknete. Er erhielt Werte von 16,03—23,52⁰/₀. Die Viscosität hing nicht allein von der Feuchtigkeit ab. Vielleicht spielt die Temp. des Eindampfens oder die Beschaffenheit der Droge eine Rolle. Vf. empfiehlt, die Best. des W. nach seiner Methode auszuführen u. 20⁰/₀ zuzulassen. Alkaloidhaltige Extrakte sollten dagegen auf einen bestimmten Alkaloidgeh. eingestellt werden. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 242. April/Juni. Swansea, Techn. Coll.) HERTER.

—, *Präparate und Drogen*. Ausführliche Literaturübersicht für 1928 über alte u. neue Arzneimittel u. Drogen. (Mercks Jahresbericht 42. 31—292. Mai.) HERTER.

David Hooper, *Über die Standardisation von China-Febrifuge*. Unter den Namen *Febrifuge* u. *Quinetum* kommt ein Gemisch der China-Gesamtalkaloide in den Handel. Früher, als es ausschließlich aus der Rinde von *Cinchona succirubra* gewonnen wurde, war die Zus. leidlich einheitlich (Chinin 10, Cinchonidin 40, Cinchonin 32, amorphe Alkaloide 10⁰/₀, Chinidin Spuren, Feuchtigkeit, Asche, unl. Anteile 8⁰/₀), wenn auch erhebliche Abweichungen vorkamen. Mit dem Rückgang der Kulturen dieses Baumes wird das Mittel mehr u. mehr aus *C. Ledgeriana*, *C. officinalis* u. deren Bastarden mit *C. succirubra* gewonnen. Die Zus. schwankt seitdem noch viel stärker, im allgemeinen haben die amorphen Alkaloide u. Chinidin auf Kosten der anderen Stoffe zugenommen. So hat das Mittel keinerlei Aussicht, trotz anerkannter Wrkg., offizinell zu werden, wenn nicht Bestrebungen Erfolg haben, die auf Rückkehr zur Gewinnung aus *C. succirubra*, Mischung genügender Mengen Rinde u. Auswahl der Bäume hinzielen, wodurch die Gewinnung eines Präparates mit ziemlich konstanter Zus. ermöglicht werden würde. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 186—88. April/Juni.) HERTER.

J. Gnessin, *Untersuchung von Osarsol*. Das Präparat entspricht dem deutschen Spirocid u. enthält 26,73⁰/₀ As. (Pharmaz. Journ. [russ.] 1928. 600—02.) SCHÖNF.

E. Waljaschko und N. Waljaschko, *Über das Caseinpräparat „Kalkas“, ein Ersatz für Larosan*. Ein von den Vff. nach den Angaben von STELZNER (Münch. med. Wochschr. 1921) für die Darst. von Larosan hergestelltes Ca-Caseinat hat sich als ein guter Ersatz für Larosan erwiesen. (Pharmaz. Journ. [russ.] 1928. 699 bis 702.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Ampullen*. Die röhrenförmige Ampulle wird an beiden Enden mit einer gegen den Ampulleninhalt neutralen M., wie z. B. Wachs, Paraffin, Celluloseester etc. zugestopft, die sich leicht durchstechen läßt. (Poln. P. 9179 vom 23/12. 1927, ausg. 10/10. 1928. D. Prior. 22/1. 1927.) SCHÖN.

Swigel Posternak und Theodor Posternak, Genf, *Herstellung von Eisenverbindungen der Phosphorkerne der im Eigelb enthaltenen Proteide*. (D. R. P. 482 267

Kl. 12 p vom 1/2. 1927, ausg. 10/9. 1929. Schwz. Prior. 17/1. 1927. — C. 1929. II. 1179 [E. P. 283 866.]

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von herzwirksamen Hormonen* durch Extraktion von Warmblüterherzen mit W. oder wss. organ. Lösungsmitteln, wobei die Hormone frei von Ballaststoffen wie Eiweiß erhalten werden. Die erhaltenen Prodd. sind sterilisierbar, etwa durch Erhitzen auf 100°. — Z. B. werden zerkleinerte *Rinder- oder Schweineherzen* mit W. bei gewöhnlicher Temp. mehrmals extrahiert u. die nötigenfalls im Vakuum konz. Lsg. mit 50—60°/ig. A. versetzt, wobei die Ballaststoffe ausfallen. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit starkem A. behandelt u. hierauf in W. gel. Die wss. Lsg. kann entweder durch Erhitzen oder durch Zusatz von Trikresol oder Phenol sterilisiert werden. — Wird die Extraktion mit Hilfe von W.-unl. organ. Lösungsm. durchgeführt, so gehen die Ballaststoffe in das Lösungsm. (z. B. Ä.), so daß es gelingt, die Hormone von den Begleitstoffen in einem Arbeitsgang zu trennen. Etwa noch vorhandene Lipide werden nach Eindampfen der wss. Hormonlsg. durch Behandlung des sirupösen Rückstandes mit Aceton entfernt. Bei Anwendung von getrocknetem Ausgangsmaterial wird in diesem Fall gleichzeitig mit W. u. Ä. extrahiert. — Die Extraktion läßt sich auch in der Weise durchführen, daß man zunächst mit einem in W. l. organ. Lösungsm. wie Aceton extrahiert, die erhaltene Lsg. hierauf durch Abkühlen auf 10—12° von Ballaststoffen teilweise befreit, hierauf im Vakuum konz. u. die Lipide mit Hilfe eines geeigneten Lösungsm. wie CH_2Cl_2 abtrennt. Die so gereinigte wss. Lsg. wird hierauf sterilisiert. (E. P. 279 445 vom 17/10. 1927, Auszug veröff. 14/12. 1927. D. Prior. 20/10. 1926 u. E. PP. 306 606, 306 608 [Zus.-Patt.] vom 17/10. 1927, Auszug veröff. 31/3. 1929. D. Prior. 20/10. 1026.)

ALTPETER.

Arthur Vondran, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zur Desinfektion*. Das Verf. besteht darin, daß in einem Desinfektionsraum der Luft- oder Gasstrom verschieden geleitet werden kann. Dies wird dadurch erreicht, daß der Raum oben u. unten 2 Öffnungen besitzt, die durch ein Rohr miteinander verbunden sind, in dem hintereinander ein Ventilator, Trockner u. Erhitzer eingebaut sind. Durch Ventile wird der Gasstrom abwechselnd in der einen u. in der anderen Richtung geleitet. — Durch dieses Umschalten wird eine schnellere u. wirksamere Desinfektion erzielt, als wenn das Gas nur in einer Richtung strömte. (F. P. 657 968 vom 23/7. 1928, ausg. 29/5. 1929. D. Prior. 26/3. 1928.)

SARRE.

Karlo Al. Svoboda, Belgrad, *Herstellung eines Mittels zur Imprägnierung der Schuhe, zur Verminderung der Schweißabsonderung der Füße usw.* Das Mittel besteht aus I-Menthol, p-Chlor-m-kresol, o-Chlorkresol, Formalin u. Terpentinöl in A. (Jugosl. P. 6 019 vom 9/7. 1928, ausg. 15/6. 1929.)

SCHÖNFELD.

Hermann Thoms, Betäubungsmittel und Rauschgifte. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. (VII, 192 S.) Hlw. M. 9.20.

G. Analyse. Laboratorium.

John J. Hodgson, *Ein empfindliches Mikromanometer*. Das Konstruktionsprinzip des Manometers ist folgendes: ein kommunizierendes Rohr besteht aus einem weiten u. einem engen Schenkel. Der letztere ist schräg gelegt, so daß einer geringen Niveaudifferenz in den beiden Schenkeln eine große Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus in dem engen Schenkel entspricht. In den weiten Schenkel taucht ein in seiner Eintauchtiefe verstellbarer Körper, dessen Höhenverstellung an einer Mikrometerschraube abgelesen werden kann. Der weite u. der enge Schenkel sind mit den beiden Räumen, in denen Druckdifferenz herrscht, verbunden. Eine durch eine solche Druckdifferenz verursachte Verschiebung des Meniskus im schrägen Schenkel wird durch entsprechendes Höher- oder Tieferstellen des Tauchkörpers kompensiert u. aus der abgelesenen Veränderung die Druckdifferenz berechnet. Ablesegenauigkeit: $2,5 \cdot 10^{-5}$ mm Wassersäule. (Journ. scient. Instruments 6. 153—56. Mai.)

RÖLL.

H. Kraut, K. Lobinger und F. Pollitzer, *Apparat zur Vakuumdestillation empfindlicher Lösungen*. Vff. beschreiben einen App., der die bei der üblichen Ausführung der Vakuumdest. stets auftretende Erhitzung von Teilen der zu dest. Fl. auf eine erheblich höhere Temp. als die im Dampf gemessene durch dauernde, rasch kreisende Bewegung verhindert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 62. 1939—41. 18/9. München, Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

A. HOFFMANN.

Lionel K. Arnold, *Flaschenschüttelapparat*. Beschreibung eines mit einfachen Mitteln herstellbaren App., der Proben zu schütteln u. zugleich mehrere Stunden lang eine gleichbleibende Temp. zu erhalten gestattet. (Chemist-Analyst 18. Nr. 5. 14—15. 1/9. Ames, Iowa, State Coll., Engin. Exp. Station.) BLOCH.

Mieczysław Grochowski, *Neuer Apparat zur raschen und genauen Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten*. Vf. hat einen nach der „Steighöhenmethode“ arbeitenden App. für die Best. der D. von Fl. konstruiert, den er *Differential-Densimeter „Emge“* nennt. Der App. erfordert ca. 10 ccm Fl., arbeitet mit der Genauigkeit der MOHR-WESTPHALschen Waage u. eignet sich auch für die Unters. von flüchtigen u. giftigen Fl. (Przemysl Chemiczny 13. 387—90. Chem. Forschungsinst., Abt. Kohlo.) SCHÖNFELD.

Colin Gyrrh Jackson, *Ein Quecksilber-Verdrängungsvolumeter*. Ein Volumeter, in dem das durch einen in das Hg eingebrachten Körper verdrängte Hg-Volumen direkt abgelesen werden kann, wird beschrieben. (Journ. scient. Instruments 6. 261—62. Aug.) RÖLL.

—, *Automatischer Meßapparat zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Dichte in Suspensionen*. Das zur Messung der Viscosität der Suspensionen dienende Viscosimeter arbeitet nach dem MAC MICHAELschen Prinzip, d. h. es mißt den Widerstand, den ein in der Suspension rotierender glatter Zylinder findet. Der Zylinder wird durch einen Elektromotor angetrieben, dessen Gehäuse frei um die Motorwelle drehbar ist. Bei Änderung des Widerstandes, den die Suspension dem rotierenden Zylinder bietet, hat das Gehäuse des Motors das Bestreben, sich gegen den Anker des Motors zu verdrehen; die dabei resultierende Kraft kann zur Auslösung eines Signals oder zur Einschaltung einer Fördereinrichtung, die die Suspension durch Zufuhr von fester Substanz oder Fl. verdickt oder verdünnt, verwendet werden. Anwendungsgebiet der Apparatur ist hauptsächlich die Papier- u. Zellstoffindustrie, doch ist sie selbstverständlich auch auf anderen Gebieten anwendbar. (Chem. metallurg. Engin. 36. 362—63. Juni.) RÖLL.

William T. Anderson jr., Hugh D. Fraser und Lester F. Bird, *Transmission ultravioletter Strahlung durch einen Quarzprismenmonochromator*. Es wurde die relative Ultravioletturchlässigkeit eines großen Quarzkrystall-Prismenmonochromators vom CERNU-Typus untersucht u. gefunden, daß der Monochromator 11% der eintretenden ultravioletten Strahlung durchließ. Eine Filtermethode zur Best. der gesamten von einer Lichtquelle ausgesandten Ultraviolettenergie wird angegeben. (Journ. opt. Soc. America 17. 454—62. Dez. 1928. Newark, N. J., Hanovia Chemical & Mfg. Co.) RÖLL.

C. J. Smith, *Eine Röntgenröhre mit Glühkathode zur Anwendung in der Spektroskopie*. Beschreibung einer zerlegbaren Röntgenröhre mit Glühkathode u. Anleitung zur Selbsterst. Angabe einer einfachen Kühlvorr. für die Kathode. (Journ. scient. Instruments 6. 251—53. Aug. Sheffield, Univ.) RÖLL.

P. Lambert und J. Lecomte, *Ein Registrierspektrometer für das Infrarote*. Vff. beschreiben an Hand einer Skizze die von ihnen entworfene Vorr. Dieselbe liefert automat., unter Ausschaltung individueller Fehler, innerhalb 20 Min. eine photograph. Aufzeichnung. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 155—58. 22/7.) K. WOLF.

F. H. Gage, *Spektrophotometrie im Ultraviolett*. Beschreibung eines einfachen App. zur Messung der Ultraviolettabsorption von Lsgg., der den raschen Wechsel zweier Küvetten mit Lsg., sowie reinem Lösungsm. vor dem Spektrographen gestattet. (Journ. scient. Instruments 6. 256—58. Aug. Cardiff, Welsh National School of Medicine.) RÖLL.

L. Boez, *Anordnung einer Chinhydron-Mikroelektrode*. Beschreibung einer Anordnung, bei der für kleinste Fl.-Mengen eine große, der Vergiftung weniger ausgesetzte Pt-Blech-Elektrode benutzt wird. (Compt. rend. Soc. Biologie 101. 524—26. 21/6. Inst. Pasteur de Saïgon.) KRÜGER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

H. Leysalt, *Die Bestimmung des Schwefels in Bleiglanz und metallischem Blei*. Die Best. des S nach dem Bromwasserstoffverf. (vgl. C. 1929. I. 113) ergibt auch bei Bleiglanz, bei Gemischen von Bleiglanz u. Weichblei u. bei metall. Blei allein zuverlässige Werte. Zur Erzeugung eines langsamen H₂-Stromes während der Entw. des H₂S wurde zugleich mit der Bleiglanzprobe reines Zn in den Entwicklungskolben gebracht, bei der S-Best. im Pb ist dieser Zusatz unnötig. Da dieses „Entwicklungsverf.“ auch zur S-Best. in zinnhaltigen Cu-Legierungen gut geeignet ist, dürfte es auch für alle in HBr

1. Bleisorten u. für Cu, Sn etc. enthaltende Bleilegierungen brauchbar sein. (Ztschr. analyt. Chem. 77. 209—13. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) BLOCH.

J. R. Neller, *Eine Untersuchung der Genauigkeit der Gutzeit-Methode für Arsenik*. Die GUTZEIT-Methode zur Best. von As wurde in allen Einzelheiten geprüft. H_2SO_4 ist möglichst zu vermeiden, das Papier erst mit $HgBr_2$ zu tränken, dann zu schneiden, der Wattebausch muß mit W. gesätt. sein. Es ist gleichgültig, ob man bei 18—20° oder bei 30—33° arbeitet. Der mittlere Fehler betrug in Serien von 8—11 Bestst. 6,7—8,8%, doch dürfte man mit 2 Bestst. dieselbe Genauigkeit erreichen. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists 12. 332—41. 15/8. Pullman, Wash., Landw. Vers.-Stat.) HERTER.

Lindsay G. Armstrong, *Bestimmung von Antimon im Handelsarsen*. Bis zu 5 g der Probe wird in einem Kolben mit 100 ccm HCl u. Hg-Natriumsulfid versetzt u. das Ganze fast bis zur Trockne eingedampft. Dann wird wiederum 50 ccm HCl hinzugefügt u. die Lsg. 10 Min. lebhaft gekocht, indem man gelegentlich noch einen Krystall Natriumsulfid dazugibt. Darauf wird auf 150 ccm mit W. verd., der Überschuß von SO_2 durch Kochen entfernt u. mit 0,1-n. Kaliumbromat in der üblichen Weise titriert. (Chemist Analyst 18. No. 4. 8. 1/7.) WINKELMANN.

Leo G. Dake, *Ein neuer Laboratoriums-Alkalimesser*. Es ist ein neuer einfacher App. zur Best. der CO_2 in Carbonaten beschrieben u. abgebildet. (Chemist-Analyst 18. No. 4. 16. 1/7. Buffalo, N. Y.) WINKELMANN.

Josef Lindner, *Über die Bestimmung des Hydroxyd- und Carbonatgehaltes von Laugen*. (Vgl. C. 1927. II. 2557.) Die Best. des Hydroxydgeh. von kohlenensäurehaltigen Laugen neigt auch bei Abwesenheit von SiO_2 zu negativen Abweichungen. Höhere Konz. sowohl des Peroxyds, als auch des Carbonats bewirken ein stärkeres Hervortreten der Fehler. Verdünnen der Lauge vor der Fällung ermöglicht daher eine Einschränkung oder Behebung der Analysefehler. Die Verss. zeigen, daß die Fällung der Kohlensäure mit $BaCl_2$ in der Kälte vorzunehmen ist. (Ztschr. analyt. Chem. 78. 188—98. Innsbruck, Univ.) WINKELMANN.

H. F. Bradley, *Bemerkungen über rasche Bestimmung des Zinks in sulfidischen Erzen*. Zu 5 g Erz füge etwa 1 g $KClO_3$, feuchte mit 2 ccm W. an, setze 6 ccm HNO_3 (1,42) zu, behandle 3—4 Min. bei mäßiger Hitze, dann dampfe schnell zur Trockne ein (5—10 Min.), füge 2—3 ccm konz. HCl zu, koche 40 Sek. — wodurch alle Nitrate zerstört u. alle Metalloxyde aufgelöst werden —, wasche mit w. NH_4Cl -Lsg. (175 g im l), verd. auf 15—20 ccm mit dieser Lsg., setze NH_4 -Persulfat zur Oxydation des Mn, u. 10 ccm konz. NH_4OH zu u. koche 3 Min., filtriere, wasche 6-mal mit h. NH_4Cl -Waschlsg. (50 g im l), gebe zum Filtrat (120 ccm) 12—14 ccm konz. HCl, koche 15 Min. mit Bleigranalien u. titriere mit Ferrocyanid unter Anwendung von Diphenylbenzidin als innerem Indicator. (Chemist-Analyst 18. Nr. 5. 7—8. 1/9. Park City, Utah.) BLOCH.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Eiderman, *Methylrot als Indicator bei der quantitativen Bestimmung einiger Alkaloide*. *Hydrastin* u. *Chinin* können in den Extrakten volumetr. bestimmt werden. Bei der Hydrastinbest. können Methylorange u. Methylrot als Indicatoren verwendet werden. Bei der Best. der Alkaloide der Chinarinde erhält man mit Hämatoxylin u. Methylrot die gleichen Resultate. (Pharmaz. Journ. [russ.] 1928. 602—06.) SCHÖNF.

Norman Evers, *Einige Beobachtungen über die Antimontrichlorid-Farbreaktion auf Vitamin A*. Die $SbCl_5$ -Rk. auf Vitamin A fällt mit Reagenzien verschiedener Herst. verschieden stark aus. Trotz der dadurch etwas erniedrigten Werte wird empfohlen, das $SbCl_5$ aus wasserfreiem Chlf. umzukristallisieren, in ebensolchem zu lösen u. die Lsg. nicht länger als einen Monat aufzubewahren. Die Werte fallen um so höher aus, je geringer der Geh. des Rk.-Gemisches an Öl ist, besonders bei hoch akt. Ölen, wie Ochsenleberfett. Weitgehend kann man diesen Fehler vermeiden durch Verd. des zu untersuchenden Fettes mit einem inakt. Öl, wie Erdnußöl, so daß die zu messende Fl. 2% Öl enthält. Zusatz von akt. Fett, in dem das Vitamin durch Bestrahlung zerstört ist, hat dieselbe Wrkg. Auch die Eigenfarbe des Fettes beeinflußt das Resultat in ähnlicher Weise. Läßt man sie durch Aufbewahren der Lsg. von Fett in Chlf. im Dunkeln ausbleichen, so wird der Einfluß der Fettkonz. auf die Ablesung vermindert. (Quarterly Journ. Pharmaz. Pharmacol. 2. 227—37. April/Juni. Lab. von Allen & Hanburys, Ltd.) HERTER.

H. Fühner, *Rectale Strophanthinvergiftung*. Der „Fall Mertens-Dr. Richter“. Bericht über die Unters. der Leichenteile einer durch rectale Zuführung von Strophan-

ihm vergifteten Frau (MERTENS). Im Blut, Magen, Dünndarm u. Scheide der Leiche konnte kein Strophanthin nachgewiesen werden, wohl aber gelang es, mit einem Auszuge aus dem Herzen an mehreren isolierten Herzen von Grasfröschen den für Strophanthin charakterist. systol. Stillstand herbeizuführen. Ein Vergleich mit reinem Strophanthin ergab, daß in dem Herzextrakt eine Giftmenge enthalten war, die etwa $\frac{1}{100}$ mg Strophanthin entsprach. Aus dem Dickdarminhalt der Leiche ließ sich ein weit wirksamerer Extrakt gewinnen. Er war etwa 10mal so giftig als der Extrakt aus dem Herzen. Hieraus u. aus der Art der Vergiftungserscheinungen schließt Vf., daß der Tod der Frau mit größter Wahrscheinlichkeit auf rectal beigebrachtes kristallisiertes g-Strophanthin oder eine Mischung von diesem mit Cocain zurückzuführen ist. (Dtsch. med. Wchschr. 55. 1408—09. 23/8. Bonn, Univ.) FRANK.

Carl Sandström, *Über die perorale Verabreichungsweise und die Röntgentechnik bei Cholezystographien*. Man kann Jod-Tetragnost (*Tetraiodphenolphthaleinnatrium*) sehr gut peroral verabreichen, entweder in wss. Lsg. oder als Emulsion in kohlen-saurer W. Vorbereitung des Patienten u. Technik der Unters. u. Aufnahme werden genau beschrieben. (Mercks Jahresbericht 42. 293—306. Mai. Stockholm, Maria-Krankenhaus.) HERTER.

W. J. Beardsley und F. J. Bolton, *Die Haltbarkeit von Syrupus B. P.* Die üblichen Methoden zur Best. von Invertzucker geben bei Ggw. von viel Rohrzucker unrichtige Werte. Gute Resultate wurden erzielt beim Erhitzen mit FEHLINGScher Lsg. 10 Min. auf 63°, wenn für 10 ccm 44 $\frac{1}{10}$ ig. Sirup 0,0014 g CuO subtrahiert wurden. Bei mehr als 0,25% Invertzucker im Sirup liefert auch das titrimetr. Verf. von BENEDICT richtige Ergebnisse. Diese Methoden wurden zur Unters. von *Rohrzuckersirup* angewandt. Es ergab sich, daß die Invertzuckermenge von der Dauer u. Höhe des Erhitzens bei der Herst. abhängt. Bis 90° findet keine Inversion statt. Von Einfluß ist auch das bei der Bereitung meist fallende pH, das vor dem Kochen meist bei 7,0 oder darüber, nachher zwischen 6,5 u. 4,5 lag. Niedrigem pH entspricht meist viel Invertzucker. Es empfiehlt sich, den Sirup bei 90° zu bereiten. — Beim Aufbewahren findet nur sehr langsame Inversion statt, wenn der Sirup nicht stark sauer (pH < 6,2) ist oder Bakterien Zutritt haben. Bemerkenswert ist, daß man durch Kochen mit FEHLINGScher Lsg. den Invertzuckergeh. eines Sirups einigermaßen abschätzen kann. Reiner Sirup gibt beim Kochen in 20 Sekunden keinen Nd., solcher mit 0,01% Invertzucker in 11, mit 0,02% in 6, mit 0,03% in 3 Sek., mit 0,04% sofort einen Nd. Der Nd. ist bläulichgrün bis 0,03, grün bis 0,05, grünlichgelb bei 0,1, leuchtend gelb bei 0,2, orange bei 0,3% Invertzucker. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 196 bis 204. April/Juni. Lab. von Thos. Hodgkinson, Prestons u. King.) HERTER.

Charles M. Caines, *Die Untersuchung von Bilsenkrautblättern und Bilsenkraut extrakt B. P.* In Fortsetzung einer Unters. über Belladonnapräparate (CAINES u. EVERS, Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 1 [1928]. 311) wurden verschiedene Verff. zur Best. von *Hyoscyamin* in Blättern u. Extrakt von *Bilsenkraut* (*Hyoscyamus*) nachgeprüft. Ein neues Verf., das gravimetr. u. titrimetr. Best. zugleich gestattet, wird genau angegeben, in den Grundzügen angelehnt an das Verf. des engl. Arzneibuchs. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 271—75. April/Juni. Lab. van Allen & Hanburys, Ltd.) HERTER.

Charles M. Caines, *Eine Mitteilung über die Haltbarkeit von Unguentum Belladonnae B. P.* Innerhalb von 9 Monaten änderte sich der Alkaloidgeh. von *Unguentum Belladonnae* des engl. Arzneibuchs nicht. Die Analysenmethode wird genau beschrieben. Fl. Extrakte von Belladonna behielten jahrelang ihre volle Stärke. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 276—77. April/Juni. Lab. von Allen & Hanburys, Ltd.) HERT.

J. Hirt, *Die galenischen Zubereitungen des Besenginsters; ihre Gehaltsbestimmung*. Es wird festgestellt, daß der Nd. von *Spartein* mit Silicowolframsäure in W. etwas l., in 1%ig. H₂SO₄ u. in überschüssigem Fällungsmittel unl. ist. Zur Best. in Extrakten, Tinkturen usw. extrahiert man es mit Ä. u. NH₃, schüttelt die äther. Lsg. mit verd. H₂SO₄, dann mit W. aus, fällt in der Kälte mit 5%ig. Silicowolframsäure, filtriert nach $\frac{1}{2}$ Stde., wäscht mit 1%ig. H₂SO₄, glüht u. wägt. Beim Fällen in der Hitze entsteht ein schwer filtrierbarer Nd. Zur Best. in Pulver der Droge extrahiert man durch Perkolation mit der 7—10-fachen Menge 70%ig. A. Blüten, blühende Spitzen u. Früchte sowie daraus hergestellte galen. Zubereitungen wurden auf ihren Geh. an *Spartein* geprüft (Tabelle im Original). Die Spitzen enthalten 10-mal mehr Alkaloid als die Blüten. Zur Identifizierung von Ginsterpräparaten wird die Gelbfärbung von

Scoparin mit NH_3 u. die Orangerotfärbung von Spartein mit gelbem Schwefelammon empfohlen. (Journ. Pharmac. Chim. [8] 10. 111—24. 145—61. 16/8.) HERTER.

L. E. Warren, *Die Wertbestimmung von Jalapenknollen*. Sechs Methoden zur Best. des Harzes in *Jalapenknollen* werden krit. verglichen, schließlich unter Zugrundelegung der amerikan. u. der französ. Arzneibuchmethode ein neues Verf. entwickelt, das gute Resultate gibt u. einfacher u. schneller auszuführen ist als die genannten. Ausführung: 10 g Droge mit 50 ccm A. 30 Min. am Rückfluß kochen, perkolieren bis ca. 95 ccm Perkolat, auf 100 ccm auffüllen. 25 ccm Fl. eintrocknen, 2—3-mal mit 15 ccm sd. W. waschen, abkühlen, dekantieren durch ein Filter. Rückstand in Gefäß u. Filter in 15 ccm w. A. lösen, mit A. nachwaschen, eindampfen, bei 100° gewichtskonstant trocknen. (Journ. Assoc. official. agricult. Chemists 12. 324—32. 15/8. Washington, D. C.) HERTER.

T. Tusting Cocking und **Sydney K. Crews**, *Die Petrolätherprobe auf die Reinheit von Ricinusöl*. Nach dem engl. Arzneibuch muß ein Gemisch von 10 ccm *Ricinusöl* u. 7 ccm PAc. (D. 0,67—0,70, Kp. 50—60°) bei 15,5° klar sein. Bei Zusatz weiterer 3 ccm PAc. soll die Lsg. trübe werden, sich bei 21° klären u. unterhalb 18° wieder trüben. Vf. untersuchten die Gründe für das von verschiedenen Autoren festgestellte Versagen der Rk. Sie fanden, daß nur PAc., der arom. KW-stoffe enthält, für die Probe brauchbar ist; der entspricht aber nicht der Pharmakopöe. Bei Anwendung von reinem Hexan schwankte der Klärungspunkt bei verschiedenen Proben reinen Öls um 9,5°; um den Klärungspunkt von 22,3° eines Öls zu erreichen, mußte ein anderes Öl mit 9% Olivenöl versetzt werden. Die mit Pentan u. Heptan erhaltenen Werte wichen noch mehr von den geforderten ab. (Quarterly Journ. Pharmac. Pharmacol. 2. 217—23. April/Juni. The British Drug Houses, Ltd.) HERTER.

William Archibald Naish und John E. Clennell, *Select methods of metallurgical analysis*.

London: Chapman & Hall 1929. (508 S.) 8°. 30 s. net.

Ronchèse, *L'analyse des urines*. 4^e édit. Paris: J.-B. Baillière et fils 1929. (432 S.) Br.: 25 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. W. Hinchley, *Chemisch-technische Fortschritte im Jahre 1928*. Vf. bespricht die Fortschritte der Verwendung von *Kautschuk* für den chem. Apparatebau u. faßt die Neuerungen des Jahres 1928 auf dem Gebiete des Korrosionsschutzes zusammen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 19—20. 49—52. Jan.) SIEBERT.

Ernst Jantzen und **Hans Schmalfuss**, *Schonende Verdampfung bei niederen Temperaturen. Direktes Kondensieren der Dämpfe auf Wasser oder Eis*. (Forts. von C. 1929. II. 615.) Abhandlung über das Eindampfen bei Temp. um den Eispunkt, indem die Dämpfe durch Absaugen, Absorption, oder Tiefkühlung entfernt werden. Die Berechnung von Drucken u. Temp. beim Verdampfen u. nachfolgenden Kondensieren auf Eis wird erörtert. (Chem. Fabrik 1929. 387—91. 399—401. 28/8.) JUNG.

Dryce Equipment Corp., V. St. A., *Aufbewahrung von als Kühlmittel dienender fester Kohlensäure*. Der Kohlensäurebehälter ist in den Kühltank eingebaut, daß die entweichende gasförmige CO_2 nicht mit den zu kühlenden Prodd. in Berührung kommt u. daß es diese durch besondere Führung der abziehenden Gase von der Außenluft therm. isoliert. (F. P. 661 487 vom 4/10. 1928, ausg. 25/7. 1929.) DREWS.

Dryce Equipment Corp., V. St. A., *Aufbewahrung von als Kühlmittel dienender fester Kohlensäure*. Der Kohlensäurebehälter ist innerhalb des Kühltanks so angeordnet, daß die entweichende gasförmige CO_2 nicht mit den zu kühlenden Prodd. in Berührung kommt. Der Kohlensäurebehälter besteht aus nicht wärmeisolierendem Material, z. B. aus Metall. (F. P. 661 779 vom 3/10. 1928, ausg. 30/7. 1929.) DREWS.

Bronisław Rogoziński, **Adam Rodziewicz** und **Juljan Bronisław Kurowski**, *Posen* und **New York**, *Konzentration von Flüssigkeiten*. Die Fl. oder Lsgg. werden zerstäubt bzw. wird aus ihnen eine dünne Schicht auf einer Oberfläche erzeugt, die aus einem Material besteht, das mit der Fl. nicht reagiert; dies geschieht in einer Atmosphäre nicht gesätt. Gases, dessen Strom ständig zugeführt u. nach Sättigung wieder abgeführt wird. Das Verf. eignet sich für die Konz. von Gerbstofflsgg., das Kondensieren von Milch etc. (Poln. P. 9115 vom 8/4. 1927, ausg. 10/10. 1928.) SCHÖNFELD.

Grafes Handbuch der organischen Warenkunde mit Einschluß der mechanischen Technologie und technischen Warenprüfung. Hrsg. von Victor Grafe. Bd. 3, Halbbd. 1, 2. Stuttgart: C. E. Poeschel 1929. 4^o.

3, 1. Die Gärungsgewerbe. Riechstoffe. Organische Säuren. Natürliche Farb- u. Gerbstoffe. (XXIII, 770 S.) Subskr.-Pr. M. 45.—; Lw. M. 48.50; f. Bezieher d. Gesamtwerkes Subkr.-Pr. M. 40.—; Lw. M. 43.50. — 3, 2. Kautschuk. Tier- u. Pflanzenfette. Wachse. (XVIII, 419 S.) Subskr.-Pr. M. 25.—; Lw. M. 28.—; f. Bezieher d. Gesamtwerkes Subskr.-Pr. M. 22.—; Lw. M. 25.—.

IV. Wasser; Abwasser.

Fritz Diller, *Über Reinigungsversuche von Rohwasser*. Es werden die Wasserreinigungsverf. mit Aluminiumsulfat, mit Kalk-Aluminiumsulfat u. mit H₂SO₄-Aluminiumsulfat beschrieben u. auf ein u. dasselbe Rohwasser angewendet. Die erhaltenen Daten sind in einer Tabelle zusammengestellt. Aus diesen ist zu ersehen, daß mit dem Kalk-Aluminiumsulfatverf. in bezug auf Entfärbung u. Entmanganung die besten Resultate erzielt wurden. Allerdings ist hier die Ausfällungszeit wesentlich länger als bei dem H₂SO₄-Aluminiumsulfatverf. (Papierfabrikant 27. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 521—23. 25/8.) BRAUNS.

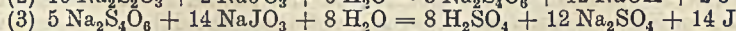
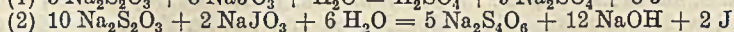
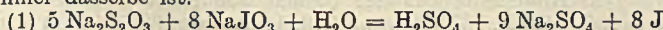
J. Besse, *Die Reinigung von Gerbereiabwässern mittels kolloidaler Tonerde*. Vf. beschreibt ein Verf., mit Hilfe von kolloidalem Töpferton Gerbereiabwässer zu klären. Die Abwässer werden mit Schwefelsäure schwach angesäuert, dabei fallen Calciumsulfat u. Proteinsubstanzen aus es entwickelt sich H₂S. Man fügt nun eine kolloidale Lsg. von 20 g Ton im Liter zu u. rührt um. Es bildet sich ein reichlicher Nd., der sich schnell absetzt u. alle Verunreinigungen enthält. Die überstehende Fl. ist klar u. gibt beim Schütteln keinen Schaum. Vf. gibt Analysen für 4 Abwässer vor u. nach der Reinigung. (Cuir. techn. 22. 244—46; Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 13. 503—07. Sept.) STATHER.

E. D. Feldmann, New York, *Mittel zur Verhinderung der Kesselsteinbildung*. Dem Kesselspeisewasser werden Alkaliseifen von sulfonierten Fetten oder fetten Ölen zugesetzt, die vorher unter Druck erhitzt wurden. — Z. B. wird Ricinusöl mit H₂SO₄ unterhalb 35° behandelt. Das Prod. wird gewaschen u. mit Natronlauge neutralisiert. Die Seife wird dann bei 3 at auf 150° erhitzt u. für sich verwandt oder vorher mit einer Harzseifenlsg. emulgiert oder ein Harz oder eine gewöhnliche Seife zugesetzt. (E. P. 311 550 vom 7/5. 1928, ausg. 29/5. 1929.) M. F. MÜLLER.

Aktiebolaget Separator, Stockholm, und **William Stanley Flight**, London, *Behandlung der Abwässer aus der Wollwäscherei*. Man bringt die Wollwaschwässer in einen Absitzbehälter für eine kurze Zeit, die zur Entfernung der kristallinen. Teilchen oder des Sandes ausreicht. Das so vorbehandelte W. wird einer oder mehreren Zentrifugen zugeführt, wo die ständige Trennung u. Entfernung der amorphen Stoffe des tonigen Materials u. des *Wollfettes* bewirkt wird. Die Vorr. ist durch eine ununterbrochen wirkende Bodenentleerung gekennzeichnet. (E. P. 308 634 vom 22/12. 1927, ausg. 25/4. 1929.) ENGEROFF.

V. Anorganische Industrie.

Juan José de Ugarte, *Die leichte Abscheidung des Jods. Natriumthiosulfatverfahren*. Das Verf., auch das der Bodenabscheidung genannt, wurde von C. C. SMITH (Caliche 8 [1927]. 515) beschrieben u. beruht auf der Red. des NaJO₃ mittels Na₂S₂O₃ bei Ggw. von H₂SO₄. Der Prozeß soll nach diesem Autor entweder nach (1) oder nach (2) u. (3) der unten angegebenen Rkk. verlaufen, wobei zu beachten ist, daß sich beim Zusammenziehen der beiden letzteren Rkk. Gleichung (1) ergibt, das Endergebnis also immer dasselbe ist.



Die Rk. (1) soll immer eintreten, ihr Ausmaß aber abhängig sein von der Menge der zugesetzten H₂SO₄, die wieder nach dem Jodgeh. zu bemessen ist. Die Beendigung der Rk. nach (1) dauert 17, die von (2) u. (3) 87 Stdn. Das Jod setzt sich auf dem Boden der Kasten in sehr dichter Schicht, ohne Auftreten von HNO₃ u. einer Verdunstungsverluste bedingenden Abscheidung feinen Jods an der Oberfläche ab. Die Arbeitstemp. soll 22° betragen. Die Unters. in der Praxis hat ergeben, daß die zu-

zusetzende Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1,25 kg auf das kg zu gewinnenden Jods u. die Menge der H_2SO_4 1,16 kg (?) auf das Liter Mutterlauge betragen soll, während sich die Zunahme der Azidität als der Formel entsprechend erweist. Das Verf. bietet mannigfache Schwierigkeiten. (Caliche 11. 49—51. Mai.)

FRIEDRICH.

W. Froehlich, *Über die Löslichkeit einzelner und mehrerer Salze in Wasser und Lauge bei Temperaturen unterhalb und oberhalb 100°*. Es wurden bestimmt die Löslichkeitswerte von KCl, NaCl, MgSO_4 u. von NaCl neben KCl in W., von MgSO_4 in verschiedene Mengen von MgCl_2 enthaltendem W., von NaCl neben KCl in prakt. Sylvinitlöselauge u. in einer Lauge Q 20 (VAN'T HOFF) u. von Carnallit in der letzteren Lauge. Alle Bestst. wurden bei Temp. zwischen 100—200° im Autoklaven durchgeführt, in einzelnen Fällen auch sonst bekannte Zahlen unterhalb 100° nachgeprüft. Die Werte werden in Gew.-% graph. dargestellt u. die Kurven bis zur Schmelztemp., in der das Verhältnis von Salz zu Lösungsm. wie 100:0 wird, verlängert. Diese Linie trifft für gleichzeitig gel. Mengen KCl + NaCl in 100 g Lsg. in einem absol. geraden Verlauf auf den F. eines 1 Mol. NaCl auf 4 Moll. KCl enthaltenden Gemisches bei 722°, entsprechend dem bekannten Schmelzdiagramm des Gemisches beider Chloride, während NaCl von 120° ab eine unveränderte Löslichkeit von 16,4% aufweist. Die neuesten Bestst. der Löslichkeit von MgSO_4 konnten bestätigt u. abweichende Resultate der vorliegenden Arbeit wie älterer Autoren auf labile Hydrate als Bodenkörper zurückgeführt werden, welche zwischen den stabilen $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen. (Mitt. Kali-Forschungs-Anst. 1929. 37—66.)

FRIEDRICH.

W. Froehlich und E. Ritter, *Über die Verarbeitung von Sylvinit bei Temperaturen oberhalb 100°*. Lösen, Krystallisation, Wärmebedarf. Auf Grund der Löslichkeitswerte für an NaCl u. KCl gesätt. Lsgg. (vgl. vorst. Ref.) wird die Abscheidung an gel. Salz bei der Kühlung h. Lsgg. errechnet. Die größte Löslichkeit des NaCl in an KCl gesätt. Lsgg. liegt bei 80°. Bis zu dieser Temp. wird also bei der Abkühlung NaCl neben KCl abgeschieden, von denen ersteres von bei 150° gesätt. u. auf 20° gekühlten Lsgg., wenn ausgiebig bewegt wird, gerade wieder gel. wird. Bei Lösetemp. unter 150° kann also NaCl-freies, über 150° nur NaCl enthaltendes KCl erhalten werden. Tritt die Kühlung unter Verdampfung von W. ein, wie dies besonders auch in der Vakuumkühlapparatur geschieht, so fällt als Effekt dieser ein Gemisch von NaCl u. KCl an, das die Resultate entsprechend beeinflusst. In jedem Falle kann soviel W. zugegeben werden, daß das NaCl in Lsg. erhalten wird. Die Art u. Mengenverhältnisse von Salz u. Lauge sowie das zuzusetzende W. sind für Lösetemp. von 100 u. 200° u. Kühlung mit oder ohne Verdampfung bei Zusatz von W. oder ohne solchen berechnet, unter Bezugnahme auf die prakt. Verhältnisse des Sylvinitlösen, denen noch ein besonderer Schlußabsatz mit wärmetheoret. Betrachtungen über das Lösen oberhalb 100° gewidmet ist. (Mitt. Kali-Forschungs-Anst. 1929. 67—89.)

FRIEDRICH.

G. Leimbach und A. Pfeiffenberger, *Das System $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ im Temperaturgebiete von 0°, 10°, 25°, 50°, 75° und 100° C.* Neubdruck der bereits C. 1929. I. 3080 ref. Arbeit unter Berichtigung einiger Fehler u. Auslassungen. (Caliche 11. 61—85. Mai.)

FRIEDRICH.

O. Küster, *Die wirtschaftlichen und technischen Gesichtspunkte bei der Mahlung des Caliche auf Grund der auf den angeführten Salpeterwerken entnommenen Proben*. Bei den Verss. wurde Caliche derselben Art mit Mahlanlagen verschiedener Art u. Caliche verschiedener Art mit derselben Mahlanlage gemahlen. Die günstigsten Resultate wurden erhalten, wenn das zerkleinerte Material in kürzester Zeit der weiteren Einw. der Mahlanlage entzogen wird, wie dies durch Druckzerkleinerung in den in der Salpeterindustrie üblichen Anlagen geschieht, während die durch Schlag oder Stoß mittels Hämmern oder Kugeln arbeitenden Mühlen größeren Kraftverbrauch zeigen u. auch mehr unerwünschtes Feingut liefern. Belanglos für den Kraftverbrauch auf den qm neu gewonnener Oberfläche ist, bei welchen Korngrößen diese auftritt, so daß der Kraftverbrauch errechnet werden kann, welcher bei bestimmter Mahlanlage u. demselben Caliche für eine gewünschte Korngröße erforderlich ist. Das Feinmaterial fällt bei Mahlung in zwei Etappen (z. B. Brecher u. Walzenstuhl) größtenteils in der ersten Etappe, u. zwar in um so größerer Menge an, je stärker die Zerkleinerung in dieser ist. Bei n. Beschickung ist der Anfall an Feinem bei einem bestimmten Caliche unabhängig von der Art der Apparatur. Um die Bldg. von Feinmaterial hinten zu halten, ist das Mahlen in zwei Etappen zu empfehlen. Der Kraftverbrauch für das Mahlen in zwei Etappen ist nicht größer als bei der Zerkleinerung auf dieselbe Korngröße in einer Etappe. Aus der Gesamtoberfläche u. der Oberfläche

des Groben ergibt sich ein Maß für die Güte der Mahlanlage. (Caliche 11. 52—60. Mai. Lab. Chorillos.)
FRIEDRICH.

Paul Martial Chevalier-Girard, Frankreich, *Herstellung von Schwefelsäure aus Gips*. Fein zerkleinertes CaSO_4 wird mit Kohle bei Rotglut reduziert, wobei CaS u. CO_2 entstehen. Ersteres wird durch die gebildete CO_2 in Ggw. von Wasserdampf zers. Der hierbei neben CaCO_3 entstandene H_2S wird in geeigneten Brennern unter Luftzutritt verbrannt. Das gebildete SO_2 wird nach bekannten Verf. in H_2SO_4 übergeführt. (F. P. 660 916 vom 5/1. 1928, ausg. 18/7. 1929.) DREWS.

Théophile Schlösing, Frankreich, *Verfahren zur Absorption nitroser Gase*. In der Absorptionsfl. ist das zu benutzende CaO gel. Die Absorptionsfl. wird durch Zugabe von CaO in geeigneten Mengen alkal. gehalten. (F. P. 659 489 vom 17/12. 1927, ausg. 28/6. 1929.) DREWS.

Société d'Études Minières et Industrielles, Frankreich, *Verfahren zur Reinigung von Stickstoff-Wasserstoffgemischen*. Das Gasgemenge wird bei beliebigem Druck unterhalb 600° über einen aus Kohle, vorzugsweise in Stücken, bestehenden Katalysator geleitet. Der im Gasgemisch enthaltene O_2 oxydiert unter diesen Umständen die Verunreinigungen wie CO , KW -stoffe, S - oder P -Verbb. Das Verf. hat besondere Bedeutung für die NH_3 -Synthese. (F. P. 659 252 vom 14/12. 1927, ausg. 26/6. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Phosphor oder Phosphorsäure und einem hydraulischen Bindemittel*. Geeignete Ca - u. Al -Rohphosphate werden gemischt u. unter Zusatz von Kohle ohne weitere mineral. Beimengungen im elektr. Ofen geschmolzen. Die neben dem P erhaltene Schlacke eignet sich als hydraul. Bindemittel, insbesondere für Hochofenzemente. Man schm. beispielsweise 76,4 Teile eines Al -Phosphates ($23,4\%$ Al_2O_3 , $39,3\%$ SiO_2 u. $13,3\%$ P) mit 105 Teilen Ca -Phosphat ($47,3\%$ CaO , $0,7\%$ SiO_2 u. $15,3\%$ P) in Ggw. von Koks. Auf 1 kg P erhält man ungefähr 4 kg Schlacke von etwa folgender Zus.: $30,8\%$ SiO_2 , $18,7\%$ Al_2O_3 u. $50,0\%$ CaO . (F. P. 659 743 vom 14/8. 1928, ausg. 2/7. 1929. D. Prior. 21/9. 1927.) DREWS.

Société des Phosphates Tunisiens, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen von Phosphaten bei der Herstellung von Phosphorsäure unter Gewinnung von Calciumcarbid als Nebenprodukt*. Die Phosphate werden zusammen mit Kohle u. einem geeigneten SiO_2 -haltigen Flußmittel der Einw. eines elektr. Lichtbogens ausgesetzt. Die bei dieser Rk. frei werdenden Gase werden oxydiert, u. zwar zweckmäßig durch Zugabe von Luft. Letztere wird gegebenenfalls erwärmt; ihre Menge soll möglichst nicht größer sein, als dem frei gemachten P entspricht. Im Ofen selbst unterscheidet man drei Zonen, in denen die verschiedenen Rkk. vor sich gehen. In der 1. Zone mit verhältnismäßig hoher Temp. erfolgt unter dem Einfluß einer reduzierend wirkenden Atmosphäre die P -Bldg. Gleichzeitig entsteht CaC_2 , das von Zeit zu Zeit in fl. Zustand aus dem Ofen abgezogen werden kann. In der 2. Zone des Ofens wird die der Oxydation des P dienende Luft zugeführt, während in der 3. Zone die vorhandene CO_2 zu CO reduziert wird, welches das gebildete P_2O_5 mit sich nimmt. Unter Umständen ist noch eine besondere nachträgliche Oxydation der den Ofen verlassenden P_2O_5 -haltigen Gase erforderlich. Die abziehenden Gase durchströmen einen Wärmeaustauscher. Für eine Charge verwendet man beispielsweise 680 kg Mineralphosphat u. 320 kg Koks. (F. P. 658 770 vom 11/6. 1928, ausg. 19/6. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gewinnung von Alkalimetallen aus ihren Sulfiden*. Die auch als Rohschmelzen verwendbaren Ausgangsstoffe werden mit Eisenfeilspänen, zweckmäßig unter Zusatz von Oxyden oder Carbonaten der Erdalkali-, Leicht- oder Schwermetalle, vorzugsweise CaO , gemischt u. die Gemische auf Rotglut erhitzt. Das entstandene Alkalimetall dest. ab. (F. P. 660 529 vom 17/9. 1928, ausg. 12/7. 1929. D. Prior. 20/9. u. 13/10. 1927.) KÜHLING.

Georges Fayol, Frankreich, *Herstellung von Natriumfluorid aus natürlichem Flußspat*. Natürliches fein gepulvertes CaF_2 wird mit Na_2CO_3 im Überschuß bei ca. 800 bis 850° behandelt. Das Reaktionsprod. wird in w. W. gel. u. das gebildete CaCO_3 u. das nicht umgesetzte Fluorid durch Dekantieren u. Filtration von der Lauge getrennt. Aus letzterer wird durch Abkühlen das NaF gewonnen. (F. P. 660 374 vom 28/12. 1927, ausg. 10/7. 1929.) DREWS.

Vereinigte Aluminiumwerke A.-G., Deutschland, *Herstellung von Natriumfluorid und alkalischen Kaliumverbindungen*. K_2SiF_6 wird mit K_2CO_3 umgesetzt. Zu der erhaltenen KF -haltigen Lsg. wird nunmehr Na_2CO_3 in Lsg. zugegeben. Die Um-

setzungslsg., die nicht an den Rkk. teilnimmt, enthält sowohl KF als auch Verb. alkal. Charakters. (F. P. 658 155 vom 27/7. 1928, ausg. 31/5. 1929. D. Prior. 2/5. 1928.) DREWS.

Mathieson Alkali Works, New York, Erzeugung von Calciumhypochlorit, dad. gek., daß man *Kalkmilch* chloriert, dann *Ätzkali* zusetzt, weiter chloriert u. das $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ abscheidet. Der Zusatz von *Ätzkali* erfolgt dann, wenn das Hypochlorit auszufallen beginnt. (D. R. P. 477 386 Kl. 12i vom 24/5. 1927, ausg. 10/6. 1929. A. Prior. 4/8. 1926.) SCHÜTZ.

[russ.] E. Britzke, Ausnutzung der Gase, die im Prozeß der Phosphordestillation in Öfen vom Hochofentyp erhalten werden. Moskau: Staatlicher technischer Verlag 1929. (12 S.) Ohne Preis.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Paul Sanborn, Wie die Jeffrey-Dewitt Isolatorenfabrik den Gießschlicker herstellt. Da Na_2CO_3 - u. Wasserglaslsgg. die Gipsformen zerstörten u. bei gewissen Konz. Blasenbildung hervorriefen, wurde die Verflüssigung mit gutem Erfolg mit Humussäure vorgenommen, die aus Ligniten extrahiert wurde, die einigen Tönen beigemischt war. (Ceramic Ind. 13. 256—57. Sept.) SALMANG.

—, *Richtige Bereitung des Gemenges gibt gute Trockenprozeßemail.* Die Rohstoffe dürfen keine Klumpen enthalten, die Schmelzung soll bei hoher Temp. vor sich gehen, während der Erkaltung der Fritte wird gerührt, um Entmischung zu verhüten. (Ceramic Ind. 13. 278—79. Sept.) SALMANG.

Walter Schulz, Das Mahlen der Emails. Gute Anweisungen zur Auswahl von Mühlen, deren Betrieb u. die Prüfung des Erzeugnisses. (Keram. Rdsch. 37. 596—99. 29/8. Berlin-Friedrichshagen.) SALMANG.

Hans Melzer, Weißer Grund. Vf. schildert die mühseligen, von allen Emailfachleuten betriebenen Verss., den dunklen Co-Grund durch einen weißen Grund zu ersetzen. Leider sind noch keine prakt. Ergebnisse erzielt worden. (Glashütte 59. 646 bis 649. 9/9.) SALMANG.

Hans Melzer, Lichtgefärbte Blechgrundemailen. (Vgl. vorst. Ref.) Wenn es auch keinen weißen Grund gibt, so kann man doch lichtgefärbte Grundemailen herstellen. Man schmilzt hierfür der Grundfritte ein Trübungsmittel bei oder vermischt die Grundfritte mit einer anderen, die reich an Trübungsmitteln ist. (Glashütte 59. 664—66. 16/9.) SALMANG.

Bernhard Neumann, Antike Gläser. IV. (III. vgl. C. 1928. I. 2983). Vf. ließ mehrere altägypt. u. altbabylon. Gläser untersuchen, die die ältesten, bis jetzt bekannt gewordenen Gläser darstellen. 4 ägypt. Gläser von etwa 1500 v. Chr. waren tiefblau, 3 fast opak, 1 durchsichtig. Sie haben 0,1—0,19% W., kein Pb oder Co, die Blaufärbung rührte von Cu her. Fadenförmige, über das Glas gelegte Streifen waren mit Sn getrübt. Die Gläser enthielten 62,7—67,80% SiO_2 . Sie sind also verhältnismäßig günstig zusammengesetzt. Die Zusammensetzung der Basen im Glase deutet darauf hin, daß sie aus Wüstensand eingeschmolzen wurden. 2 assyr. Gläser waren ebenfalls blau, aber eines von ihnen durch Co blau gefärbt. Eines der Gläser war grünlich verwittert mit 37,8% W., während der Kern 0,92% W. enthielt. Beide Gläser hatten 65% SiO_2 , durch SnO_2 waren beide Gläser getrübt. Sie enthalten wie die meisten, aber nicht alle antiken Gläser etwas Mn, das immer in bestimmter Absicht zugesetzt wurde. Ferner konnten Reste von röm. Millefiorigläsern untersucht werden. Diese müssen starke Spannungen gehabt haben, denn sie sind in sehr viele kleine Stücke zerfallen, die wieder alle gesprungen sind. Alle Schalen waren nach der Herst. innen ausgeschliffen worden. Die Gläser waren wieder durch CuO gefärbt u. enthielten 66,8 u. 69% SiO_2 . (Ztschr. angew. Chem. 42. 835—38. 17/8. Breslau, Techn. Hochsch.) SALMANG.

Eichhorn, Gesponnenes Glas — ein Lauschaer Erzeugnis. (Glas u. Apparat 10. 177—78. 8/9.) SALMANG.

Adolf Dietzel, Die Krystallisationsgeschwindigkeit der technischen Natron-Kalk-Silicatgläser. (Vgl. ZSCHIMMER, C. 1929. I. 1492.) 24 Schmelzen mit Unterschieden von 2 zu 2% im Na_2O - u. CaO -Geh. werden im Pt-Tiegel erschmolzen u. durch Umschmelzen homogenisiert. Die Krystallisationsgeschwindigkeit wurde bestimmt für jede Phase u. für die Gesamtheit der Phasen. Mkr. wurden gefunden: Cristobalit, Wollastonit u. in untergeordnetem Maße Tridymit, Pseudowollastonit u. röntgeno-

metr. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$. Es konnte kein Einfluß der Wärmevergangenheit auf die Krystallisationsgeschwindigkeit ermittelt werden. Bei einer Viscosität von etwa 10^7 Poisen liegt die untere Entglasungsgrenze, bei der die Krystalle ihre Form noch ändern können. Die KG-Kurve ist bei den „kurzen“ CaO-reichen Gläsern spitz, bei den „langen“ SiO_2 -reichen flacher. Die Ergebnisse wurden im Vierdimensionaldiagramm dargestellt. In Na-reichen Gläsern (18% Na_2O) wirkt CaO bis 8% günstig auf die Glasigkeit. Bei Na-armen Gläsern (12% Na_2O) wirkt Kalk bis 12% günstig. Die Temp. der KG-Maxima wurden als Isothermen u. die kürzesten Entglasungszeiten für die Bldg. von 10μ Krystalllänge werden als Isochronen in Diagramme eingetragen. Denkt man sich das Isothermendiagramm räumlich, so zieht sich ein „Tal“ von dem Punkt $18\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 9\% \text{CaO}$ nach dem Punkt $12\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 13,7\% \text{CaO}$; auf dieser Linie liegen alle Glaszusammensetzungen, bei denen das KG-Maximum gegenüber der Umgebung relativ am niedrigsten liegt. Setzt man den Natrongeh. gleich x , den Kalkgeh. gleich y , so ist die Gleichung dieser Linie $y = 23,3 - 0,79x$. Ähnlich bekommt man im Isochronendiagramm eine Kammlinie, die der größten Glasigkeit entspricht. Sie entspricht der Gleichung: $y = 27,7 - \sqrt{62x - x^2} - 422$. Beide Linien schneiden sich unter einem spitzen Winkel. Die Projektion der Kammlinie schmiegt sich der „Tallinie“ aus dem Isothermendiagramm von MOREY u. BOWEN an. Als Mittel der 3 Kurven kann eine Gleichung betrachtet werden: $y\% \text{CaO} = 26 - x\% \text{Na}_2\text{O}$. D. h.: Der Natron- u. Kalkgeh. soll zusammen 26% betragen. In Wannen darf die oberste Entglasungstemp. nicht unterschritten werden. Für Häfen wähle man die Zusammensetzungen der Kammlinie des Isochronendiagramms. Oft muß auch die Breite der Entglasungszone berücksichtigt werden. (Sprechsaal 62. 506—09. 524—25. 543—44. 562—68. 584—85. 603—04. 619—21. 638—39. 657—60. 5/7. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

SALMANG.

L. Riedel und E. Zschimmer, *Über die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit des Kupfer-Rubinglases von der Anlaufzeit, Anlauftemperatur und Konzentration des Gesamtkupfers*. Ein Grundglas $75\% \text{SiO}_2$, $15\% \text{Na}_2\text{O}$ u. $10\% \text{CaO}$ wurde mit steigenden Mengen CuO u. Reduktionsmitteln bei $1350-1450^\circ$ eingeschmolzen. Das Verhältnis des zur Oxydation der Reduktionsmittel nötigen O u. des in CuO gebundenen O war immer 12:1. Nach dem Läutern wurde 15 Min. mechan. gerührt. Die nach dem Pressen farblose M. wurde durch einen Senkprozeß zu Plättchen verarbeitet. Das Tempern erfolgte in einem als Thermolement ausgebildeten Schiffchen. Die parallel geschliffenen Plättchen wurden auf ihre Durchlässigkeit für verschiedene Wellenlängen untersucht. Der opt. Charakter des Rubinglases wird durch das Grün $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ bestimmt, wo das Minimum der Durchlässigkeit liegt. Die Temperzeiten wurden variiert u. deren Einfluß auf die Durchlässigkeit bestimmt. Die Temp.-Funktion gleicht der von TAMMANN angegebenen Funktion für Kernzahl u. Krystallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Fll. Das Minimum liegt bei 685° . Diese Anschauung ist bereits von ZSIGMONDY geäußert worden. Bei sonst gleichen Vers.-Bedingungen wurde der Einfluß der Cu-Konz. ermittelt. Durch Debyeogramme wurde nachgewiesen, daß metallisches Cu der Farbstoff der Gläser ist. Die der Rubinfarbe vorangehenden Farbtöne beruhen wahrscheinlich ebenfalls auf Ausscheidung von fein verteilt metallischen Cu, da die Reduktionsmittel allein keine Färbung erzeugten. Für die Technik folgt aus den Vers., daß die Durchlässigkeit des grünen Lichts möglichst gering sein muß. Das läßt sich erreichen durch Erhöhung des Cu-Geh., Verlängerung der Anlaufzeit u. möglichst genaue Innehaltung der günstigsten Temp. Die Toleranz in der Cu-Konz. darf $0,01\%$ vom Glase nicht überschreiten. Die Cu-Konz. soll niedrig bleiben. Die krit. Temp. liegt bei dem hier verarbeiteten Glase für den Temperprozeß bei etwas unter 600° , bei unmittelbarer Bereitung bei $735-660^\circ$. Das Lebrigwerden der Gläser beruht auf zu hohem Cu-Geh. (Keram. Rdsch. 37. 197—200. 237—39. 270—72. 545—47. 581 bis 582. 634—36. 12/9. Karlsruhe, Techn. Hochsch.)

SALMANG.

F. A. Bannister, *Eine Beziehung zwischen der Dichte und dem Brechungsindexponenten von Silicatgläsern und ihre Anwendung zur Bestimmung der Edelsteinimitationen*. Trägt man in einem Koordinatensystem mit der D. als Abszisse u. der Lichtbrechung als Ordinate die gefundenen Werte für die einzelnen Gläser nach Familien ($100 \text{SiO}_2 \cdot 40 \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{PbO}$ bzw. $100 \text{SiO}_2 \cdot 40 \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{BaO}$ usw.) geordnet ein, so erhält man Linien, welche sich in einem Punkte schneiden, dessen Koordinaten N u. D sind. Die einzelnen Geraden haben dann die Gleichung $N = aD + b$, woraus $a = -b/D + N/D$. Aus den gemessenen Werten läßt sich a u. b berechnen. Die gemessenen Werte für b stimmen sehr gut mit den aus der Gleichung berechneten überein. Mit Hilfe

einer näher beschriebenen graph. Methode gelingt es nun, unbekannte Gläser unter Verwendung der gefundenen Lichtbrechung n u. der gefundenen Dichte d nach der Gleichung $(n - N)/(d - D) = a$ einzelnen Familien zuzuordnen. Mit Hilfe dieser graph. Methode können auch Edelsteine von wertlosen Glasimitationen unterschieden werden. (Mineral. Magazine 22. 136—54. Sept.)

ENSZLIN.

C. E. Fulton, *Eine aktuelle Methode zur Herstellung von Glasgemenge*. Beschreibung der bekannten Methoden der Gemengebereitung. (Ceramic Ind. 13. 274—75. Sept. Pittsburgh Plate Glass Co.)

SALMANG.

M. Besborodow und **M. Schur**, *Erforschungsversuch der Gleichmäßigkeit des Glasgemengesatzes*. Bei 3 Glasarten wurde festgestellt, daß die Gleichmäßigkeit von der Zahl der Durchschauflungen abhängig ist. Am besten ist es, 12 × durchschauflungen. Dann nimmt die Gleichmäßigkeit wieder ab. Bei einem gewöhnlichen Soda-Sulfat-Kalk-Sandversatz lag allerdings die beste Mischung bei 16 Durchschauflungen. Die Feuchtigkeit des Gemenges u. seine Korngröße wurden durch die Zahl der Mischungsverss. nicht berührt. Die Feuchtigkeit war auch beim Durchmischen an verschiedenen Tagen fast dieselbe. Sie nahm aber bei langem Lagern stark zu. (Glashütte 59. 463—65. 481—84. 30/6.)

SALMANG.

Oskar Lecher, *Fehlerhaftes Einlegen im Hafenofer*. Betriebsanweisungen zum Vermeiden von Schmelzfehlern. (Sprehsaal 62. 677. 12/9. Cottbus.)

SALMANG.

Heinz Schlechtweg, *Zur Theorie des Glasziehens und Blasens*. (Ann. Physik [5] 2. 805—46. 4/9.)

FABER.

A. Fioletow, *Über das Vorkommen von einigen selteneren Elementen in Tonen*. In einer Reihe von russ. Tonen wurde TiO_2 colorimetr., mit dem Indicator H_2O_2 bestimmt. Die untersuchten prim. Tone hatten einen TiO_2 -Geh. von 0,22—1,35%, die sek. Tone einen TiO_2 -Geh. von 0,94—2,72%. Die russ. Tone enthalten demnach viel TiO_2 . Der TiO_2 -Geh. schwankt sehr bedeutend, sogar innerhalb der Grenzen einer u. derselben Lagerstätte. Dies deutet darauf hin, daß die techn. Tone unbedingt nach dem Geh. an TiO_2 sortiert werden müssen, wegen der Wrkg. von TiO_2 auf ihre techn. Eigg. — Bei der Best. von V_2O_5 in russ. Tonen zeigten sich die üblichen Methoden schwer anwendbar. Die Best. wurde folgendermaßen ausgeführt: Eine mit Soda u. Salpeter zusammengeschem. Probe wurde mit h. W. ausgelaugt; die Hauptmenge von SiO_2 u. Oxyden wurde mittels Ausdampfung nach HILLEBRAND abgeschieden. Zum alkal. Filtrat von SiO_2 usw., das auf 100 cem konz. wurde, wurden 5 Tropfen einer gesätt. Lsg. der Leukoverb. von Malachitgrün u. Essigsäure bis zur sauren Rk. hinzugefügt u. die Mischung aufgeköcht. Die erhaltene Blaufärbung wurde mit der der Standardlg. verglichen. Der Indicator wurde nach HATTERMANN (Prakt. Anleit. f. d. Studium d. organ. Chem. S. 225) hergestellt; er ist weniger beständig als die von ihm gefärbten Lsgg., er soll deshalb nicht über 3 Monate verwendet werden. In einem wss. Auszug wurde der V_2O_5 -Geh. wie folgt bestimmt: 10 g Ton wurden mit 300 cem sd. W. übergossen u. 1 Monat stehen gelassen. Das Filtrat wurde auf 100 cem konz. u. darin nach dem oben angegebenen Verf. V_2O_5 colorimetr. mit Leuko-Malachitgrün bestimmt. Die untersuchten Tone können in 2 Gruppen eingeteilt werden: 1. fast ausschließlich aus Kaolinit, $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$, bestehende Kaoline, 2. eigentliche Tone, die außer Kaolinit auch andere Silicate u. Oxyde von Fe, Mg, Ti, Zr u. a. enthalten. Die Tone der 2. Gruppe enthalten viel mehr V_2O_5 als die Kaoline. Nur ganz wenig V_2O_5 geht in den wss. Auszug über; der größte Teil des V_2O_5 bildet wohl einen Bestandteil der Fe-Mg-Silicate. Die größten Mengen von V_2O_5 enthielten die prim. u. die nur auf eine kleine Strecke hinübergetragenen Kaoline, wobei das V_2O_5 manchmal fast ganz in den wss. Auszug übergeht; in den sek. Kaolinen sind nur ganz kleine Mengen oder gar kein V_2O_5 enthalten. Wo viel TiO_2 vorhanden ist, findet man also wenig V_2O_5 u. umgekehrt. Das gilt aber nicht für Tone, die mit Fe, Mg usw. verunreinigt sind. Der V_2O_5 -Geh. der unters. Tone u. Kaoline bewegte sich zwischen 0,004—0,075%. (Keram. Rdsch. 35. 270—72. 1927. Moskau.)

SCHÖNFELD.

L. Rudolph, *Tonreinigung durch Schlämmen*. (Dtsch. Ton-Ziegel-Ztg. 6. 507. 13/9.)

SALMANG.

J. W. Hepplewhite jr., *Gewetterter Ton verleiht halbverglaster Ware Qualität*. Ein Bindeton gewann sehr an Verarbeitbarkeit, wenn er mehrere Monate gewettert wurde, bis er zerfiel. Dann wurde er mit etwa 30% W. gesumpft u. in Filterpressen abgepreßt. (Ceramic Ind. 13. 262. Sept.)

SALMANG.

Oskar Lecher, *Über das Brennen kalkhaltiger Tone*. Schilderung der Einflüsse von Kalk auf Sinterung u. Färbung der Tone. Feine Verteilung ist unerläßlich, weil

der Kern von Teilchen mit mehr als 2 mm Durchmesser nicht mehr durchbrennt. Schlammung eignet sich zum Entfernen des Kalkes, ist aber teuer. (Chem.-Ztg. 53. 669—71. 28/8. Kottbus.) SALMANG.

J. R. Thoenen, *Mineralwolle. Eine kurze Beschreibung einer wenig bekannten Industrie.* Sie wird aus kalkhaltigen Silicatmineralien oder aus Hochofenschlacke gemacht. Die Rohstoffe werden in Kupolöfen mit W.-Mantel u. Koksbeschickung niedergeschmolzen. Die unten abfließende Schlacke wird durch einen Dampfstrahl von hohem Druck zerrissen u. kometgleich durch die Luft geschleudert. Die zarten Fäden fallen in einen Raum, in dem sie gesammelt werden. Die Wolle wird roh oder verarbeitet als Isolator gegen Wärme u. Schall gebraucht. (Canadian Mining Journ. 50. 793—94. 23/8. U. S. Bureau of Mines.) SALMANG.

Hans Engel, *Vergleich zweier neuzeitlicher amerikanischer Portlandzementfabriken.* (Tonind.-Ztg. 53. 1237—40. 29/8. Stettin.) SALMANG.

G. Kathrein, *Chemische Vorgänge in Portlandzementmörteln.* Ein Zement wurde mit gleichen Teilen feinstgemahlener Zuschlags versetzt u. nach Abbildung in verschiedenen Zeiträumen auf freien Kalk untersucht. Als Zuschläge wurden benutzt: Quarz, Bimsstein, Orthoklas, Augit, Calcit u. Kaolin. Bei Verwendung von Bimsstein war der Geh. an freiem Kalk am geringsten, dann kam der Reihenfolge nach: Kaolin u. Quarz, die 3 übrigen Zuschlagstoffe ergaben ungefähr dieselben hohen Werte. Durch Autoklavenbehandlung wird auch die Rk. zwischen Zement u. den schwer reagierenden Stoffen herbeigeführt. Bemerkenswert sind die Vorgänge zwischen Zement u. Kaolin. (Zement 18. 1098—1102. 5/9. Wien, Techn. Hochsch.) SALMANG.

G. Assarsson und N. Sundius, *Über die Konstitution des hydratisierten Portlandzements.* In einer Diskussion der bisherigen Ergebnisse der Klinkerforschung wird die Zus. des Klinkers besprochen. Der wichtigste hydraul. Anteil dürfte die Zus. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ haben. Bei der Hydratation bildet sich eine kolloide silicat. Grundmasse, ein Hydroaluminat u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das z. T. in Carbonat übergeht. Vff. stellen sich die Hydratation folgendermaßen vor: Zunächst werden alle Klinkermineralien hydrolysiert. Bei einem gewissen Geh. an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird das hydratisierte Trialuminat stabil u. wird mit Hilfe alles vorhandenen Al gebildet. Die Silicate geben weiter CaO an das W. ab. Auch die Ferrite geben CaO ab u. zwar vollständig, so daß $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgeschieden wird. Nach dem Vorgang von LERCH u. BOGUE (C. 1926. II. 1325) wurde der abgebundene Zement mit einem Gemisch aus Alkohol u. Glycerin behandelt, um $\text{Ca}(\text{OH})_2$ herauszulösen. Das rückständige Zementpulver enthielt keinen freien Kalk mehr. Dieser war also nun seiner Menge nach bekannt. Ebenso konnte durch die Best. der gebundenen CO_2 der Geh. an CaCO_3 bestimmt werden. Alles Al wurde als $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in Rechnung gestellt. Nach Abzug der geringen Menge Fe_2O_3 blieb nun nur noch der Silicatkomplex übrig von einer Zus. $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1,04$. Dieses überraschende Ergebnis besagt also, daß das Trisilicat des Zementes beim Abbinden 1 CaO an W. abgibt. (Sver. geolog. Undersökning 23. 7 Seiten. Sep.) SALMANG.

R. Blin, *Praktische Mitteilungen über die Fabrikation der hydraulischen Kalke und Zemente.* (Vgl. C. 1929. II. 1060.) Allgemeine Angabe über die Fabrikation. Stammabäume der Erzeugnisse, Fabrikationsschema. (Technique mod. 21. 403—06. 1/7.) SALMANG.

—, *Ein neuzeitliches Kalkwerk.* Beschreibung des neuen Kalkwerkes der MANNESMANN-Röhrenwerke am Bahnhof Neanderthal. (Tonind.-Tg. 53. 1319 bis 1320. 12/9.) SALMANG.

F. Niebling, *Das Blaudämpfen von Klinkern und Dachziegeln.* Das Blaudämpfen erfolgt am besten in einem period. arbeitenden Einzelofen. Nach dem Brennen bei Rotglut wird der Ofenraum allseitig abgeschlossen u. durch Zugabe von Teeröl, Lumpen, Holz usw. die Atmosphäre reduzierend gestaltet. Es lagert sich C auf u. in den Scherben ab, zugleich tritt Reduktion des Fe^{+++} zu Fe^{++} ein. Durch Zugabe von etwa 30 kg Salz zum Feuer kann man eine dünne Salzglasur erzeugen. (Dtsch. Ton-Ziegel-Ztg. 6. 491—93. 6/9.) SALMANG.

L. A. Palmer, *Die Absorptionseigenschaften von Tonziegeln.* 10 verschiedene Ziegel wurden bei gewöhnlicher Temp. u. bei der Siedetemp. des W. auf ihre W.-Aufnahme untersucht. Das in kaltem W. angenommene W. wird mit Y, das nach 7-std. Kochen aufgenommene Y + Z genannt. Das Verhältnis $Y/(Y + Z) = X$. 3 Konstanten werden eingeführt: B u. C werden prakt. aus den Kaltsättigungsverss., K aus den Verss. mit k. u. mit h. W. ermittelt. Sie sind von der Natur des Rohstoffs abhängig. K ist zudem von der Wärmevergangenheit des Ziegels unabhängig. Es ergeben sich

folgende Beziehungen: $Y = K X^3$, $dZ/dX = K X (2 - 3 X)$, $C = W/T^{1/2} - B T$. (Bureau Standards Journ. Res. 3. 105—27. Juli.) SALMANG.

K. Schaechterle, *Die Zuschlagstoffe für die Herstellung von Beton und ihre Behandlung*. Bedeutung der richtigen Auswahl u. Mischung der Zuschlagstoffe mit den anderen Rohstoffen. Abbildungen u. Beschreibung von Kies-, Klassier- u. Waschanlagen nebst Kostenaufstellung. (Beton u. Eisen 28. 313—20. 5/9.) SALMANG.

Hans Kühl, *Ein einfacher Sedimentationsapparat*. Nach gemeinsamen Versuchen mit Wolfgang Graf Czernin. (Vgl. RICHARZ, C. 1929. II. 927.) Die üblichen Schlämmerverf. mit strömenden Medien haben nach Ansicht des Vf. den Fehler, daß sie entgegen der Siebmethode bei den feinsten Teilchen anfangen. Er tritt deshalb für die Sedimentation ein. Der benutzte Apparat besteht aus einer 130 cm langen Röhre, in die die Aufschlämmlung von Zement in Alkohol eingetragen wird. Um nun ein „Durchschießen“ der oberen Schichten durch die unteren, evtl. spezif. leichteren Schichten zu verhindern, werden die betr. Teile des Rohres durch aufgelegte Spiralen elektr. geheizt. Es gelingt so, die Fraktionierung durchzuführen. Die feinsten Anteile werden zuweilen durch andere Teilchen verunreinigt. (Tonind.-Ztg. 53. 1247—50. 29/8. Berlin, Techn. Hochschule.) SALMANG.

W. H. Simmons, *Einige technische Prüfungen feuerfester Stoffe*. Vf. gibt Beschreibungen u. Prüfungsergebnisse der folgenden von W. STEGER u. K. ENDELL angegebenen Apparate: Apparatur zur Prüfung des Erweichungsverhaltens, der Wärmedehnung bis 1000 u. bis 1600° u. eines Ofens für die Bestimmung der Widerstandsfähigkeit gegen Temp.-Wechsel. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 5. 338—41. Aug.) SALMANG.

Haegermann, *Über Irrtümer bei der Auswertung von Raumbeständigkeitsproben (Kaltwasserprobe)*. Bei der Kaltwasserprobe werden die abgebandenen Kuchen durch W.-Lagerung auf ihre Raumbeständigkeit geprüft. Dabei zeigten sich Risse bei einem sonst raumbeständigen Zement. Vf. wies durch Vers. nach, daß diese Risse entstehen, wenn die Proben unmittelbar nach dem Abbinden eingelegt werden. Während des Abbindens ist die Kalkbindung merkwürdigerweise so stark, daß Risse nicht entstehen. Sie entstehen auch nicht, wenn die Proben vorschriftsmäßig erst mehrere Stunden nach dem Abbinden eingelegt werden. Die Ursache der Risse ist der starke Lösungsdruck des Kalkes u. anderer l. Stoffe nach außen unmittelbar nach der Abbindung. (Zement 18. 1095—98. 5/9.) SALMANG.

W. H. Glanville, *Ein Spezialmultiplexextensometer zur Messung von Schwindung und Adhäsionskräften zwischen Beton und Stahl*. Man pflegte bisher die Adhäsion dadurch zu bestimmen, daß man eine Stahlstange in Beton einbettete u. die Kraft maß, die notwendig war, um sie aus dem Betonverband zu entfernen. Die durch die Schwindung des Betons ausgeübte Pressung auf die Stange wurde dabei unvollkommen erfaßt. Vf. gebraucht an Stelle des Stabes ein Rohr, das innerlich Fixpunkte enthält, die Messungen gestatten. Die Kräfteverteilung auf der Rohrlänge, die durch Schwindung u. durch Herausziehen des Rohres aus dem Beton entsteht, kann jetzt verfolgt werden. (Journ. scient. Instruments 6. 7—10. Jan. Building Research Station.) SALMANG.

Alphonse André, Frankreich, *Leuchtende Emailen*. Emailsätze üblicher Zus. werden zusammengeschmolzen, fein gepulvert, mit einer Leuchtmasse, z. B. ZnS, gemischt u. auf den zu emailierenden Gegenstand aufgeschmolzen. Oxydierbare, z. B. eiserne Gegenstände, werden vor dem Aufschmelzen der Emailen mit einer Schicht überzogen, welche sie gegen Oxydation schützt. (F. P. 660 964 vom 11/1. 1928, ausg. 10/7. 1929.) KÜHLING.

Ignaz Kreidl, Österreich, *Trübungsmittel für Emailen*. Zu Zirkonsilicat gibt man Alkali- oder Erdalkaliverbb., z. B. NaOH oder Na₂CO₃ in möglichst geringem Überschuß u. erhitzt, z. B. auf 800°. (F. P. 661 138 vom 27/9. 1928, ausg. 22/7. 1929.) KÜHLING.

Ignaz Kreidl, Österreich, *Getrübte Emailen*. Ref. nach E. PP. 297 724, 297 725 u. 297 737 vgl. C. 1929. I. 1141/42. Nachzutragen ist, daß die Zusatzmittel, welche die Trübung bewirken, zweckmäßig in kolloiddisperser Form verwendet werden. (F. PP. 661 036, 661 037 u. 661 038 vom 25/9. 1928, ausg. 19/7. 1929. Oe. Priorr. 29/6. u. 3/12. 1927.) KÜHLING.

Soc. an. des Usines de la Basse Meuse und Otto Ruppel, Belgien, *Farbige Überzüge emailartigen Aussehens*. Die zu überziehenden vorzugsweise aus Zement, Mörtel o. dgl. bestehenden Gegenstände werden mit Gemischen von Portlandzement,

Schlackenzement, Farbstoff u. dem Schwermetallsalz einer organ. Säure, z. B. Valeriansäure bedeckt u. dann 2—3 Wochen lang der Einw. feuchter, CO₂ enthaltender Luft ausgesetzt. Zwecks Verkürzung des Verf. kann man die M. auch schon nach 2 Tagen in ein Bad eintauchen, welches ein l. Carbonat u. ein l. Silicat enthält. (F. P. 662 073 vom 12/10. 1928, ausg. 2/8. 1929. Blg. Prior. 15/11. 1927.) KÜHLING.

Johannes Eisele, Ludwigshafen, *Fürbringer-Muffelofen zum Brennen von Porzellan, Steingut, Glas, Hohlglas u. dgl. mit mehreren Feuerungen* im Heizkanal zum Aufschmelzen farbiger Ausschmückungen, dad. gek., daß dem Einfuhrkanal ein Vorwärme kanal vorgebaut ist u. der Hauptfeuerung zwei oder mehr Vorfeuerungen vorgeschaltet sind, von denen vorzugsweise die erste den Einfuhrkanal u. den Vorwärme kanal vorwärmt. — Der Ofen ist im Gegensatz zu bekannten Öfen nicht nur für Porzellan, sondern auch für Steingut, Glas u. dgl. verwendbar. (D. R. P. 482 355 Kl. 80c vom 13/7. 1926, ausg. 12/9. 1929.) KÜHLING.

L. J. Kolb, übert. von: R. W. Hackett, Upper Darby, und A. G. Worrall, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Sicherheitsglas*. Bei zusammengesetzten Gläsern aus Glasscheiben, die durch eine Celluloidschicht miteinander verbunden sind, wird an den Kanten das Celluloid durch eine sich drehende Drahtbürste bis zu einer Tiefe von 3/32 Zoll entfernt; die entstandene Rille wird dann mit einem Gemisch aus einem Metallpulver, einem pflanzlichen Öl u. einem Harz gefüllt. (E. P. 312 368 vom 24/5. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 25/5. 1928.) FRANZ.

Willy Kinberg, Tschechoslowakei, *Porige keramische Gegenstände*. Ton, Kaolin u. dgl. werden vor dem Brennen mit wss. Lsgg. getränkt, welche ein neutrales Alkalimetallsalz u. Alkalicarbonat enthalten. (F. P. 660 870 vom 22/9. 1928, ausg. 18/7. 1929. D. Prior. 14/11. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Farbige keramische Erzeugnisse*. Tonen, welche bei ihrer Verarbeitung zu keram. Massen wenig oder häufig gefärbte Waren liefern, wird fein verteiltes Fe₂O₄ zugesetzt, vorzugsweise bei der Red. aromatisiert. Nitrokörper mittels Fe entfallende Rückstände. (F. P. 658 886 vom 10/8. 1928, ausg. 21/6. 1929. D. Prior. 26/8. 1927.) KÜHLING.

Urbain Bellony Voisin, Cette, *Herstellung von Tonerde-Zementen*. Teilref. nach F. P. 583 555 (s. C. 1925. I. 2721). Nachzutragen ist, daß eine Rohstoffmischung von solcher Zus. verwendet wird, daß im fertigen Zement die Menge des CaO höchstens gleich der Hälfte der Summe des Geh. des Zementes an SiO₂ u. Al₂O₃ ist. (D. R. P. 482 185 Kl. 80b vom 30/4. 1925, ausg. 3/3. 1929. F. Prior. 6/5. u. 20/5. 1924.) KÜHL.

Otto Keune, Magdeburg, *Herstellung von geschmolzenem Portlandzement aus Hochofenschlacke und Kalkstein*, dad. gek., daß die schmelzfl. Hochofenschlacke mit einem Schmelzfluß, der aus Kalkstein u. CaCl₂, Kalkstein u. CaF₂ oder Kalkstein, CaCl₂ u. CaF₂ besteht, innig gemischt u. dann in der für Schmelzzement bekannten Weise weiterverarbeitet wird. — Der Zusatz von Flußmitteln setzt die Schmelztemp. von Gemischen von Hochofenschlacke u. Kalkstein so weit herab, daß das Verf. wirtschaftlich durchführbar wird. (D. R. P. 482 327 Kl. 80b vom 27/2. 1927, ausg. 11/9. 1929.) KÜHLING.

Buderussche Eisenwerke und Max Zillgen, Wetzlar, *Nutzbringende Beseitigung von Gichtstaubschlamm*, dad. gek., daß der Gichtstaubschlamm auf den fertig gebrannten Klinker aufgespritzt wird. — Das Aufspritzen erfolgt (bei der Zementerzeugung) beim Austritt des Klinkers aus dem Drehofen oder bei seinem Eintritt in die Kühltrommel. (D. R. P. 482 326 Kl. 80b vom 3/10. 1926, ausg. 12/9. 1929.) KÜHLING.

Guillaume Lescure, Frankreich, *Herstellung eines wasserbeständigen und isolierenden Überzuges für Oberflächen*. Ein aus Zement, verschiedenen Arten Sand u. granulierter Schlacke bestehender Mörtel wird in CaCl₂-haltigem W. angerührt u. auf die zu schützende Oberfläche aufgetragen. Gegebenenfalls wird die Unterlage vorher geglättet durch Auftragen einer Schicht aus Zement u. Schlacke, die in W. angerührt sind. (F. P. 659 996 vom 5/9. 1928, ausg. 5/7. 1929.) HEINE.

Ichiro Kotani, Tokio, *Feuchtigkeit aufnehmende Anstriche für Betonmauern*. Man gibt zu einem gut durchgemischtem Gemenge, das aus 10 kg Asbest u. 5—80 kg Tonerde besteht, u. zwar auf 1—3 Teile dieser Mischung 1—6 Teile Portlandzement u. 1—10 Teile feinen Sand. Die M. wird mit W. zu einer Paste angerührt u. streichfähig gemacht. (Japan. P. 79 319 vom 16/12. 1927, ausg. 14/1. 1929.) IMADA u. ENGEROFF.

Clinton Motors Corp., übert. von: E. A. Hoffmann, Reading, V. St. A., *Mörtel*. Mörtel- u. dgl. -mischungen werden in Trommeln o. dgl. einer langsamen Drehbewegung

unterworfen. Es wird Entmischung der M. verhütet u. es werden Luftblasen entfernt. (E. P. 308 207 vom 25/2. 1929, Auszug veröff. 15/5. 1929. Prior. 19/3. 1928.) KÜHL.

Schweiz. Drahtziegelfabrik Akt.-Ges., Lotzwil, Bern, Schweiz, *Aus Metallfäden und Nichtmetallfäden bestehendes Gewebe*. Zum Verweben verwendet man ein Garn aus Eisendraht u. Sisalhanf oder einer anderen Faser; das hieraus hergestellte Gewebe wird dann in erhitztes fl. Bitumen getaucht u. mit Sand, zerkleinerten Ziegelsteinen usw. bestreut, um ein besseres Haften des Gipses zu erzielen. (E. P. 312 355 vom 14/5. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 25/5. 1928.) FRANZ.

[russ.] **A. Panow**, Porzellanherstellung. Moskau-Leningrad: Staatlicher Verlag 1929. (80 S.) Rbl. 0.40.

Ludwig Stuckert, Die Emailfabrikation. Ein Lehr- u. Handb. f. d. Emailindustrie. Berlin: J. Springer 1929. (VIII, 276 S.) gr. 8°. Lw. M. 29.—

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

D. Drushinin, *Versuche mit Kalisalzen von Solikamsk im Jahre 1927*. Kalidüngung bewährte sich bei Zuckerrohr, Gerste, Lupine etc. Die Kalisalze von Solikamsk waren der Wrkg. anderer K-Salze sehr häufig überlegen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy. Nr. 294. Trans. Scient. Inst. Fertil. Nr. 61. 71—88.) SCHÖNFELD.

Franz Schacht, *Die Pflanzennährstoffe im Reservevorrat des Bodens*. Abhandlung über Stickstoff, Phosphor, Kalium u. Kalk im Reservevorrat des Bodens, über das verschiedene Düngebedürfnis der einzelnen Bodenarten unter besonderer Berücksichtigung der Phosphordüngung. (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 26. 293—95. 5/9.) JUNG.

K. Scharrer und **J. Schwaibold**, *Bodenabsorptions- (bzw. Adsorptions-) und Elutionsversuche mit Jod*. Die untersuchten Böden ordnen sich hinsichtlich der Adsorption von Jodiden, Jodaten, Perjodaten u. Jod in folgende Reihe: Hochmoor, Niederungsmoor, tertiärer Decklehm, sandiger Ton, Miocänsand. Perjodate wurden meist (mit Ausnahme des Hochmoors) am stärksten adsorbiert, dann folgen Jodat u. Jodid. Jod selbst wurde von den Moorböden schlechter adsorbiert als von den Mineralböden. Nur bei der Adsorption von Jod spielt die Bodenrk. eine Rolle. Die Kationen der verwendeten Jodsalze üben einen wechselnden, keinen eindeutigen Einfluß aus. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 182. 193—206. 19/8. München, Techn. Hochsch.) TRÉNEL.

E. Ungerer, *Über pflanzenphysiologisch wichtige schwerlösliche Phosphate*. Zusammenfassung u. Ergänzung früherer Unters. (C. 1927. II. 2626) über die Veränderung der Phosphate durch W. u. Elektrolyte, sowie durch Austauschadsorption, über das Verh. von Eisen- u. Al-Phosphat im Boden u. über pflanzenphysiolog. Unters. mit Al- u. Eisenphosphat. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung. Abt. A. 12. 349—62. 1928. Breslau.) JUNG.

N. Jegorow, *Bedingungen der Anwendung und Wirksamkeit der Phosphate in „Schwarzerde“*. Nochmals über die Umwandlung von P_2O_5 im Boden. (Vgl. C. 1928. II. 1258.) Verss. mit Lsgg. von NaH_2PO_4 u. Na_2HPO_4 haben gezeigt, daß der Übergang der organ. Substanz in Lsg. vom Kalkgeh. der Lsg. abhängt. Der Umwandlungsprozeß wird durch Ca- u. Fe-Salze gefördert, die Hauptrolle in Schwarzerden spielt jedoch Ca. Ca-Phosphate verhalten sich anders als die Na-Phosphate. Mittels Na_3PO_4 gelingt es leicht, die organ. Substanz sowohl der Schwarzerde, wie der „Podsol“-Erde in Lsg. zu bringen. (U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy. Nr. 294. Trans. Scient. Inst. Fertil. Nr. 61. 104—05.) SCHÖNFELD.

M. F. Morgan und **P. J. Anderson**, *Die Wirkung einiger Stickstoffdünger auf die Bodenreaktion*. Verss. über den Einfluß verschiedener N-Dünger auf die Bodenacidität haben gezeigt, daß Ammoniumsulfat den stärksten Einfluß auf die Bodenrk. hat, der Boden wird saurer. $NaNO_3$ macht den Boden weniger sauer, Baumwollsamemehl hat keinen nennenswerten Einfluß, getrocknetes Fischmehl hat geringe Neigung, den Boden saurer zu machen. Harnstoff bewirkt, nachdem die anfängliche Periode der Ammoniakbildg. vorüber ist, mehr saure Bedingungen. K- u. Ca-Nitrat zeigten keinen Einfluß. (Report Connecticut agricult. Exp. Stat. 51. T. 51—55. 1928.) JUNG.

Paul Niemeyer, *Zersetzung und Wirkung von Stroh- und Torfstreualldünger im Boden*. Um die Wirkungsweise der beiden Düngersorten auf das Pflanzenwachstum festzustellen, wurden Vegetationsverss. mit Rüben angestellt. Untersucht wurde ferner

die Zers. von Stroh- u. Torfstreustalldünger im Boden. Die Zers. des Gesamtkohlenstoffs war im Boden in der Strohdüngerreihe weitaus lebhafter als in der Torfdüngerreihe. Auch die zugeführten Pentosane des Strohdüngers werden schneller zersetzt. Die nur langsam vor sich gehende Zers. der Lignine war in beiden Reihen gleich. Die Gesamtstickstoffmenge erfährt in der Torfdüngerreihe in der ersten Zeit nach der Düngung eine geringere Abnahme als in der Strohdüngerreihe. Nach der Ernte war in allen Parzellen der zugeführte N verbraucht, ähnlich verhielt sich der II. N. Der Nitratstickstoffgeh. war bei sämtlichen Probenahmen in der Torfdüngerreihe höher. Der Geh. der Böden an citronensäurelöslicher Phosphorsäure erlitt keine Veränderung u. war in beiden Reihen gleich. Der Geh. an II. Kali war in der Strohdüngerreihe höher, die Verluste an Kali waren dagegen in der Torfdüngerreihe geringer als in der Strohdüngerreihe. Der Ertrag war höher in der Torfdüngerreihe u. ist wohl auf den höheren Geh. derselben an II. N zurückzuführen. Die Ausnutzung der II. Nährstoffe in dieser Reihe ist größer. Zur Berechnung der prozentualen Ausnutzung kann sowohl das Keimverf. von NEUBAUER als auch das Citronensäureverf. benutzt werden. (Landwirtschl. Vers.-Stat. 108. 305—48. Juli.) JUNG.

J. Allen Clark und Karl S. Quisenberry, *Vererbung des Ertrages und des Proteingehaltes bei Kreuzungen von Marquis- u. Kota-Frühlingsweizen in Montana*. Es wurde an Kreuzungen von Marquis- u. Kota-Weizen in Montana die Vererbung in bezug auf Ertrag u. Proteingeh. bestimmt. Unter den günstigen Bedingungen in Montana geben granlose Arten einen höheren Durchschnitt im Ernteergebnis, aber einen geringeren Proteingeh. Die Resultate weichen von den in Minnesota u. Norddakota unter ungünstigeren Bedingungen erhaltenen beträchtlich ab. (Journ. agricult. Res. 38. 205—17. 15/2.) JUNG.

Theodoreto de Camargo, R. Bolliger und Paulo Correa de Mello, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration des Anbaubodens auf die Entwicklung der Kaffeepflanze (Coffea arabica L.)*. Aus Verss. u. Beobachtungen geht hervor, daß der Kaffeebaum sauren Boden bevorzugt. Der günstigste Säuregrad für seinen Anbau ist zwischen $pH = 4,2$ u. $5,1$. Dieses Ergebnis stimmt mit den gegebenen Kulturverhältnissen überein, die meisten Kaffeebaumerden des Staates Sao Paulo (Brasilien) sind sehr kalkarm u. ihre Acidität ist selten unter $pH = 6,5$. Ein Zusatz von Kalk zu solchen Böden ist selbst in relativ geringen Mengen der Pflanze schädlich. Die Absorption von Basen wird durch die $[H^+]$ des Bodens nicht beeinflusst. (Compt. rend. Acad. Sciences 188. 878—80. 18/3.) JUNG.

J. E. Mc Murtrey, jr., *Der Einfluß von Bormangel auf das Wachstum von Tabakpflanzen in durchlüfteten und undurchlüfteten Lösungen*. Es wurde gefunden, daß Tabakpflanzen in Nährlsgg. der wichtigen Salze mit dest. W. sich nicht zu normaler Größe entwickeln, daß sie dagegen besser gedeihen, wenn man statt des dest. W. Leitungswasser nimmt. Setzt man aber der Lsg. mit dest. W. 0,5 Teile B per Million zu, so erhält man Pflanzen normaler Größe. Durch Bormangel wird außer der Größe der ganzen Pflanze besonders die Entw. der Knospe ungünstig beeinflusst. (Journ. agricult. Res. 38. 371—80. 1/4.) JUNG.

Thomas H. Mather, *Die Einwirkung von Düngemitteln auf die Art der Phosphorverbindungen und auf den Gehalt von Phosphor, Stickstoff und Kieselsäure im Heu*. Vf. hat die colorimetr. Methode zur Best. des P. von FISKE u. SUBBAROW (vgl. C. 1926. I. 2607) etwas abgeändert. Durch die Düngung mit Superphosphat (bis zu 2000 Pfd./acre) stieg der P-Geh. bis zu 175 $\%$. Der organ. gebundene P-Geh. wurde nur wenig erhöht. Der SiO_2 -Geh. der Asche dagegen wird durch die P_2O_5 -Düngung vermindert, so bei der Luzerne z. B. um 100 $\%$. Der Eiweißgeh. von Luzerne wurde wenig, der von Aisike stärker erhöht, u. der von Timothy u. Mischheu verringert. (Scient. Agriculture 10. 35—63. Sept. Edmonton [Canada], Univ.) TRÉNEL.

R. Holcomb, *Der Calcium- und Phosphorgehalt im Heu von Quebec*. Im Timothyheu lag der Ca-Geh. zwischen 0,04—0,2 $\%$, der P-Geh. zwischen 0,08—0,17 $\%$. Im Kleeheu waren die entsprechenden Zahlen 0,9—1,2 $\%$ u. 0,13—0,19 $\%$. Der Geh. an Ca u. P ist demnach in den untersuchten Kleearten höher als im Timothygras. (Scient. Agriculture 10. 28—34. Sept. Macdonald Coll. P. Q. [Canada].) TRÉNEL.

Willem Rudolfs, *Insekten und Chemie*. Überblick über die hauptsächlichsten Pflanzenschädlinge u. für Tiere u. Menschen schädliche Insekten u. die Methoden zu ihrer Bekämpfung. (Journ. chem. Education 6. 1100—1112. Juni. New Brunswick, New-Jersey, Landwirtschaftl. Vers.-Station.) RÖLL.

Frank Ewart Corrie, *Einige Wirkungen schlechter Ernährung. Ergänzung der Ration als ein Mittel zu verbesserter Gesundheit.* Die gesundheitlichen Schäden für den tier. Organismus durch Mineralmangel im Futter werden besprochen u. auf die Wichtigkeit einer Ergänzung im Weidefutter oder durch künstlichem Zusatz zum Futter hingewiesen. (Fertiliser 14. 183—84. 20/3.) JUNG.

Bayerische Stickstoffwerke Akt.-Ges., übert. von: **Methodi Popoff**, Berlin, *Erhöhung der Keimkraft von Samen.* Samen, z. B. von Roggen, Hafer und Gerste wird in 2 gleiche Teile unterteilt u. jeder Teil mit einer wss. Lsg. anorgan. Salze behandelt, bei 30—35° getrocknet, die Teile vermischt u. ausgesät. — Z. B. teilt man 100 kg Hafer in 2 gleiche Teile u. behandelt den einen mit einer Lsg. von je 1—1,5 kg MgCl₂ u. MgSO₄ in 100 l W., den andern mit 3 kg einer Lsg. von je 1—1,5 kg MgSO₄ u. MnSO₄ in 100 l W. So behandelte Samen behält die erhöhte Keimfähigkeit lange Zeit bei. (A. P. 1703362 vom 18/3. 1925, ausg. 26/2. 1929. D. Prior. 23/5. 1924.) SARRE.

Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo, Tokio, Japan, *Insektenvertilgungsmittel.* Man löst den wirksamen Bestandteil des Derrisbaumes in einer Mischung von Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen, höheren Alkoholen, höheren KW-stoffen oder höheren Fettsäuren mit Lösungsm. wie Bzl., CCl₄ oder Trichloräthan u. emulgiert die Lsg. mit Seife oder stellt mittels Gummi arabicum das Mittel in trockener Form dar. — Z. B. extrahiert man 100 g Derriswurzeln mit 10 l Ä., dampft die äth. Lsg. ab u. löst den Abdampfückstand in 150 g W. u. alkalifreiem Fischöl unter Zugabe von 150 g Bzl. Diese Lsg. wird mit einer 0,5%/ig. Seifenlsg. emulgiert oder mit 900 g Gummi arabicum in pulverförmige Form übergeführt. (E. P. 285797 vom 20/2. 1928, Auszug veröff. 15/3. 1928. Japan. Prior. 18/2. 1927.) SARRE.

[russ.] **M. Bachulin**, Torfdüngung. Moskau: Knigossojuz 1929. (71 S.) Rbl. 0.15.

[russ.] **S. Wolfkowsitch**, Extraktion der Phosphorsäure aus minderwertigen Phosphoriten durch Schwefelsäure-Ammoniumsulfatgemische. Moskau: Staatlicher technischer Verlag 1929. (12 S.) Ohne Preis.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Takeshi Takei und **Takejiro Murakami**, *Über das Gleichgewichtsdiagramm des Eisen-Molybdänsystems.* (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 16. 339—71. Sept. — C. 1929. II. 2243.) HANDEL.

Gunnar Wallquist, *Über den Einfluß der Zusammensetzung und der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften von Schnellstahl für schneidende Werkzeuge.* Eigene Unters. des Vfs. u. vergleichende Besprechung anderer neuerer Arbeiten auf dem gleichen Gebiet. Ergebnisse: Schnellstahl ist ein Stahl von ledeburit. Charakter, er besteht aus einer Grundmasse von Martensit + Austenit, in die Carbid eingebettet ist. Die carbidbildenden Eigg. der Legierungsmetalle bewirken die bedeutende Härte des Stahls. Beim Anlassen des Schnellstahls geht der Austenit in Martensit über u. es wird so eine weitere Härtung erreicht. — Einfluß der Zus.: Ein Geh. von Wolfram bewirkt bis zu einer gewissen Grenze eine Verbesserung des Schneidevermögens. Ein Ersatz des W durch Mo verbessert die Eigg. nicht. Beim Zusatz von V zu Chromwolframschnellstahl verbessert sich das Schneidevermögen mit steigendem V-Geh. Ein Zusatz von Co + Mo zu dieser Legierung verbessert das Schneidevermögen nochmals wesentlich. Der Kohlegeh. solcher Schnellstahle ist ziemlich hoch. — Der Einfluß der Härtungstemp. ist enorm. Eine Temperaturabweichung von nur 25° von der Optimaltemp. kann bewirken, daß nur 65—85% des maximalen Schneidevermögens erreicht werden. — Eine Änderung der Anlaßtemp. übt denselben verschlechternden Einfluß aus. Für Cr-W-V-Schnellstahle liegt die optimale Anlaßtemp. bei 590—600°, für Stahle mit einem Co-Geh. von 5% bei ca. 610°, für solche mit etwa 10% Co bei 620°. — Die Härte kann nicht generell als Wertmesser für die Eignung eines Schnellstahls für schneidende Werkzeuge angesehen werden. (Jernkontorets Annaler 1929. 305—50. Dannemorawerk der Fagersta Bruks Aktiebolag.) WILLSTAEDT.

H. R. Hanley, **C. Y. Clayton** und **David Walsh**, *Über die Bildung von unlöslichen Zinkverbindungen während des Röstprozesses.* Die Vff. machen darauf aufmerksam, daß sich beim Rösten einer Zinkblende, die FeS enthält, eine unl. Verb. ZnO·Fe₂O₃, Ferrit genannt, bildet. Die Vff. untersuchen nun den Einfluß der Röst-

temp. u. der Zus. des Röstgutes auf die Menge des gebildeten Ferrits. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 220. 15 Seiten Juli.) FABER.

K. Arndt, *Herstellung und Verwendung von Leichtmetallen*. Eine kurze Übersicht über die Rohstoffe, Gewinnung u. Anwendung der Metalle *Al, Mg, Ca, Be* u. *Na*. (Elektrotechn. Ztschr. 50. 1332—34. 12/9. Berlin.) LÜDER.

A. C. Halferdahl, *Das Problem der Behandlung kupferhaltiger Edelmetallerze* *vermittels des Cyanidprozesses*. Die rein elektrolyt. Fällung zur Entfernung des Cu aus Cyanidlsgg. unter Regenerierung der letzteren, ist nicht rentabel. Bessere Ergebnisse erzielt man durch Ansäuern der Lauge mit H_2SO_4 oder H_2SO_3 , wobei das Cu als Gemisch verschiedener Verb. ausfällt u. die entstandene HCN durch Lsgg. von KOH oder NaOH durch Überpumpen im Vakuum absorbiert wird. Ausbeute 25%. Aus dem gefällten Schlamm läßt sich ein großer Teil des in Form von $Cu_2(CN)_2$ vorhandenen Cyanids durch Zers. mit HCl wieder gewinnen. Eine weitere Methode besteht in der Elektrolyse der angesäuerten Lsg. mit Diaphragmen, während das MAC ARTHUR-Verf. den Schlamm mit KOH oder NaOH behandelt. $Cu_2(CN)_2$ kann auch durch Na_2S zers. werden. Besteht der Nd. vorwiegend aus $Cu_2(SCN)_2$, so hat die Behandlung mit Alkalien u. die nachfolgende Elektrolyse der angesäuerten Lsg. Aussicht auf Erfolg. Rhodanid kann weiter durch Zugabe von Cu¹-Salzen vor dem Ansäuern zers. werden. (Engin. Mining Journ. 128. 350—57. 31/8.) ENSZLIN.

J. W. Bolton und **S. A. Weigand**, *Über das erste Schrumpfen bei einigen Nicht-eisenlegierungen*. Die Vf. machen darauf aufmerksam, daß die auf der Bruchstelle eines schlechten (porösen) Bronzegußstückes erscheinenden schokoladebraunen Flecke, die gewöhnlich auf Oxydation des Metalles während des Schmelzens zurückgeführt werden, mit ursprünglicher Oxydation nichts zu tun haben. Durch dauernde Beobachtung der Güte der Fertigstücke in ihrem Werk bei Veränderung verschiedener Faktoren finden die Vf., daß diese „Oxydstellen“ zurückzuführen sind auf Porosität, die allgemein durch ein Schrumpfen während der Erstarrung verursacht wird. Die Gefahr, poröse Gußstücke zu erhalten, ist groß bei reduzierender Ofenatmosphäre (CO, entstanden durch Abdeckung der Schmelze mit Holzkohle). Anzustreben ist eine neutrale Ofenatmosphäre, die durch Gasanalyse u. nicht nur durch den Augenschein kontrolliert wird, richtiger Einguß u. die richtige Gießtemp. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 163. 16 Seiten. Jan. Cincinnati, Ohio, The LUNKENHEIMER Co.) FABER.

—, *Sondermessing und ihre mechanisch-metallurgischen Eigenschaften*. Ausgehend von dem sogenannten „Gleichwertigkeitskoeffizienten“ nach GUILLET, der bekanntlich angibt, wieviel Teile Zn im Messing von einem Teil eines anderen Metalls ersetzt werden, sind die Eigg. einer Reihe von Sondermessingen in Abhängigkeit von der chem. Zus. aufgeführt. Diese Sondermessing enthalten außer Cu u. Zn noch *Sn, Al, Fe, Pb, Ni* u. *Mn*. (Metallbörse 19. 1995—96. 7/9. Berlin.) LÜDER.

Ulrich Dehlinger, *Zur Theorie der Rekrystallisation reiner Metalle*. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß im Röntgenbild eine Verformung schon viel früher erkennbar wird als u. Mk.; schon nach einer geringen Verformung sind die letzten Linien verwaschen (LAUE-Aufnahme eines mittelkörnigen Bleches vor u. nach der Beanspruchung). Daraus schließt Vf., daß das vorher zusammenhängende Kristallgitter eines Kornes in einzelne Teile von wenig verschiedener Orientierung aufgespalten wird. Die häufig bei einer Verformung beobachtete Verbreiterung der Debyelinien rührt her von einer vielkristallinen Biegegleitung; der starke seitliche Druck beim Walzen u. Düsenziehen verbiegt die einzelnen Gleitlamellen elast. (vgl. C. 1929. II. 1583). Jedes Material kann nach der Verformung, wenn diese nur entsprechend geleitet wird, unverbreitete Linien haben; demgemäß sollen in einem verformten Material bei der überwiegenden Mehrheit der Kristallstücke einige Millionen Atome in einem regelmäßigen u. gleichgerichteten Gitterverband (Gitterbereich, Gleitlamelle) zusammenhängen. Die Grenzen dieser Bereiche sind die Gleitlinien. — Vf. unterscheidet nun zweierlei Arten von Gitterdeformationen: 1. Deformationen, die sich über einen ganzen Bereich annähernd gleichmäßig erstrecken; dies sind die eben betrachteten elast. inneren Verbiegungen u. Verzerrungen. 2. Deformationen, die von den Grenzen zweier Bereiche ausgehen u. sich in beide Bereiche hinein aber nur über einen Teil des Inneren erstrecken. Die Annahme dieser, Verhakungen genannten, Gitterdeformation ist notwendig, um die Tatsache zu erklären, daß der verformte Zustand mechan. stabil ist, was er bei Annahme von nur homogenen Verzerrungen nicht wäre. — Die Ausbildung diskreter Gleitbenen führt Vf. mit R. BECKER (C. 1925. II. 1832) auf die

SMEKALSchen Lockerstellen zurück; die Verfestigung eines verformten Materials besteht darin, daß die Lockerstellen im Verlauf der Gleitung unwirksam gemacht werden. Vf. berechnet dann das Gleichgewicht der Verhakungen. — Die Rekristallisationstemp. definiert der Vf. als die Temp., bei der die Geschwindigkeit der Rekristallisation sich sprunghaft ändert. Bei der Rekristallisation unterhalb der Rekristallisationstemp. nimmt die Kornzahl mit der Dauer der Glühung zu; über der Rekristallisationstemp. ist die Kornzahl unabhängig von Glühdauer u. Erhitzungsgeschwindigkeit. — Durch die Berechnungen des Vfs. wird die Tatsache verständlich, daß Rekristallisationstemp. u. Schubmodul parallel gehen. — Die Rekristallisation besteht nach Ansicht des Vfs. aus mindestens zwei aufeinanderfolgenden Vorgängen. Der erste ist die Auflösung der Verhakungen, die unter dem Einfluß der Temp.-Bewegungen instabil geworden sind; er ist äußerlich, auch röntgenograph., nicht sichtbar. Er bestimmt aber die Rekristallisationstemp. u. den übrigen zeitlichen Verlauf der Erscheinungen. Darauf erst folgen die weiteren Vorgänge, je nach den im verformten Zustand noch vorhandenen elast. inneren Spannungen, zunächst die Erholung oder sofort die Kornneubildung. — Da bei der Kornneubildung die Gitterteile, die am wenigsten elast. deformiert sind, die Atome der stärker elast. beanspruchten Teile ihrer eigenen Orientierung anpassen, so wird ein Zusammenhang zwischen Walzstruktur u. der Orientierung der neugebildeten Körner verständlich: Hatte ein Walzblech im verformten Zustand beim Einsetzen des Kornwachstums verbogene Gleitlamellen, u. außerdem eine Walzlage, so rekristallisiert es in einer bestimmten Orientierung, u. die Festigkeitskurve fällt steil ab; hatte es dagegen vor dem Kornwachstum keine Verbiegungen, so wachsen die Körner regellos. (Ann. Physik [5] 2. 749—93. 4/9. Stuttgart, Röntgenlab. d. Techn. Hochsch.)

FABER.

Thomas A. Wilson, *Untersuchungen über die Orientierung von Metallkristallen. I. Die Ermittlung der Orientierung von Metalleinkristallproben mittels Röntgenstrahlen von großem Durchdringungsvermögen.* Der Vf. beschreibt eine Methode, die es ermöglicht, die Orientierung von Metalleinkristallstücken, die ihrer Größe wegen nur eine LAUE-Aufnahme zulassen, rasch zu bestimmen. Zur Erzeugung der durchdringenden Röntgenstrahlen diente eine COOLIDGE-Röhre mit W-Anode, die bei 270 kV-Spannung mit 5 MA belastet wurde. Aus den LAUE-Aufnahmen wurde die Orientierung der Einkristalle mit Hilfe der gnomon. Projektion manchmal auch in Verbindung mit der stereograph. Projektion ermittelt. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1929. Nr. 210. 16 Seiten. Schenectady, N. Y., Research Lab., Gen. El. Co.; Department of Chemistry, Union College.)

FABER.

Matuschek, *Das Löten von Aluminium.* Der Vf. hat ein Lötverf. für Aluminium gefunden, bei welchem eine stark desoxydierend wirkende Mischung von Aluminiumfluorid, Zinkchlorid, Kryolith, Ammoniumbromid, Kaliumfluorid, Natriumfluorid, Phosphorsäureanhydrid, Metaphosphat, Lithiumchlorid u. Phenylendiamin, das Ganze in eine organ. Substanz versenkt, in Pulver- oder Stangenform verwendet wird. Dieses Lötpulver „Matu“ gestattet das Löten von Al bei sehr tiefen Temp. u. ohne Einlagemetall. (Recherches et Inventions 10. 190. Juli.)

JUNG.

Hans Hebberling, *Zur Rostschutzfrage.* Überblick über den derzeitigen Stand der Rostschutzfrage mit Bezug auf die neuere Literatur der Rostbekämpfung. (Farben-Ztg. 34. 2772—73. 31/8. München.)

KÖNIG.

Josef Augustin, *Einfluß der Füllmasse auf die Widerstandsfähigkeit der Aluminiumtuben.* (Vgl. C. 1929. II. 910.) Verss. haben gezeigt, daß Al-Tuben unter günstigen Bedingungen ohne Innenschutz für schwach saure oder alkal. Füllungen verwendet werden können. Es ist unmöglich, genaue Alkali- oder Säurekonzentrationsgrenzen festzustellen, bis zu denen blankes Al nicht angegriffen wird. Konz. über 0,5% scheiden von vornherein aus. Bei geringeren Konz. ist die Art der Säure oder Base, die Art der Fl. u. der Beistoffe für das Angreifen der Tube ausschlaggebend. Es wird daher empfohlen, nur prakt. neutrale Stoffe in blanke Tuben zu füllen, in anderen Fällen aber Tuben mit Innenschutz, einem goldgelben Kunstharz, zu verwenden. (Chem.-Ztg. 53. 692. 4/9. München.)

JUNG.

Hirsch, Kupfer- und Messingwerk Akt.-Ges. und Cyrano Tama, Messingwerk (Erfinder: **Cyrano Tama**, Berlin), *Durchführung von Schmelzelektrolysen* mit besonderer, vom Elektrolysenstrom unabhängiger elektr. Heizung, 1. dad. gek., daß die Schmelzelektrolyse in einem Reduktionsofen vorgenommen wird, wobei die Erhitzung des Schmelzbades durch mit ihm in Berührung stehende elektr. leitende Wärmeträger

erfolgt, in denen Wirbelströme induziert werden. — 2. Einrichtung zur Ausübung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß in einem von einer Induktionsspule umgebenen Schmelztiegel aus feuerfestem Material 2 Elektroden angeschlossen sind, die an eine Gleichstromquelle angeschlossen sind. — Die Erfindung soll bei der schmelzelektrolyt. Herst. von Al, Na, K o. dgl. verwendet werden. (D. R. P. 482 313 Kl. 40c vom 8/8. 1928, ausg. 11/9. 1929.)

KÜHLING.

Jean Lucien Andrieux, Frankreich, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metalloiden, Metallen, Legierungen*. Das Verf. nach dem Hauptpatent wird dahin abgeändert, daß man Schmelzbäder aus B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$ oder anderen geeigneten B-Verbb. zusammen mit den in Frage kommenden Salzen oder Verbb. benutzt. Das Verf. läßt sich verwenden für fraktionierte Elektrolyse, für die Reinigung gewisser Metalle, Aufarbeitung von Galvanisierungsrückständen, elektrolyt. Zementation u. ä. (F. P. 34495 vom 17/10. 1927, ausg. 20/6. 1929. Zus. zu F. P. 638 345; C. 1928. II. 1148.)

DREWS.

Gaston de Dudzele, Frankreich, *Entbleien metallurgischer Erzeugnisse*. Die zu entbleienden Gegenstände werden bei der Gleichstromelektrolyse als Anode geschaltet, als Elektrolyt dient Ätznatronlauge, welcher $NaCl$ u. NH_4Cl zugesetzt sind, die Kathode wird von den Gefäßwänden gebildet. Elektrolysiert wird bei etwa 100° mit niedrigen Spannungen. (F. P. 661 253 vom 21/1. 1928, ausg. 23/7. 1929.)

KÜHLING.

Bernhard Young, Frankfurt a. M., *Unmittelbare Herstellung von Metallen, insbesondere Eisen, aus Erzen oder Rückständen*, wobei kein Schmelzen stattfindet u. die Erze im Reduktionsraum von einer die Wiederoxydation ausschließenden Kohlenschicht umgeben sind, dad. gek., daß die bekannten, aus Erzen oder Rückständen, Zuschlägen, Reduktionskohle u. Bindemittel gebildeten Formlinge mit Hilfe eines Bindemittels mit einer Kohlschicht überzogen u. in dem Drehrohrföfen erhitzt werden. (D. R. P. 482 204 Kl. 18a vom 10/12. 1926, ausg. 10/9. 1929.)

KÜHLING.

Heinrich Siewers, Kellinghusen, *Unmittelbare Gewinnung von Eisen durch Reduktion von Eisenerzen und Schmelzen des erhaltenen Eisenschlammes* durch Einführung in einen Schmelzraum, auf dessen Sohle sich eine Schicht hochoerhitzten geschmolzenen Fe befindet, dad. gek., daß das in dem Heizraum des Ofens, der durch eine Tauchwand von dem Schmelzraum getrennt ist, erhitzte fl. Fe durch mechan. Mittel in eine kreisende Bewegung versetzt wird, so daß es aus dem Heizraum in den Schmelzraum strömt, wo es mit dem zu schm. Eisenschwamm in Berührung kommt u. hierauf in den Heizraum zurückströmt. — Stoffe, welche die Eigenschaften des erhältlichen Fe ungünstig beeinflussen, werden von dem Eisenschwamm ferngehalten. (D. R. P. 482 203 Kl. 18a vom 18/10. 1927, ausg. 10/9. 1929.)

KÜHLING.

Hampus Gustaf Emrik Cornelius, Stockholm, *Unmittelbares Erzeugen von Eisen oder Stahl oder anderen kohlenstoffarmen Metallen oder Legierungen* nach Patent 461 746 (C. 1928. II. 940), dad. gek., daß die Red. u. Schmelzung mit Briketten vorgenommen wird, deren D. kleiner als diejenige der während des Schmelzens gebildeten Schlacke ist. — Um das Schwimmen der Brikette noch mehr zu sichern, werden Schlackenbildner zugegeben, welche die Zählfl. der erhältlichen Schlacke erhöhen. (D. R. P. 482 202 Kl. 18a vom 30/3. 1924, ausg. 10/9. 1929. Zus. zu D. R. P. 461 746; C. 1928. II. 940.)

KÜHLING.

Federico Copaira Sarria, Frankreich, *Härtungsmittel*. Die zu härtenden Gegenstände werden in ein Gemisch etwa gleicher Teile fein gepulverter Holzkohle u. Na_2CO_3 eingebettet u. in offenen oder geschlossenen Behältern auf etwa 900° erhitzt. (F. P. 661 853 vom 27/1. 1928, ausg. 31/7. 1929.)

KÜHLING.

Louis Eugène Marie Grenet, Frankreich, *Härten von Stählen und Stahllegierungen*. Bei der Härtung mittels NH_3 wird die Härtungstemp. über die übliche Höhe von höchstens 650° auf etwa 700° gesteigert. Dabei wird eine geringere Oberflächenhärtung, aber eine verstärkte Härtung der tieferen Teile, höhere Festigkeit u. Glättfähigkeit erzielt. (F. P. 660 391 vom 29/12. 1927, ausg. 10/7. 1929.)

KÜHLING.

Friedr. Krupp Akt.-Ges. (Erfinder: Adolf Fry), Essen, *Härten von Gußeisen in seinen Randschichten und Gußeisenlegierungen*. (D. R. P. 482 277 Kl. 18c vom 18/3. 1927, ausg. 11/9. 1929. — C. 1928. I. 2368.)

KÜHLING.

Petits-Fils de Wendel & Cie., Frankreich, *Reinigung von Abfallzinn*. Der Rohstoff wird in drehbare gelochte Trommeln gebracht. Die Trommeln tauchen teilweise in ein $NaOH$ u. Na_2CO_3 enthaltendes h. Bad. Bei der Drehung der Trommel wird das Metall von allen Verunreinigungen befreit. (F. P. 661 818 vom 23/1. 1928, ausg. 30/7. 1929.)

KÜHLING.

Patentaktiebolaget Gröndal-Ramén, Schweden, *Schmelzen von Pyriten, besonders Kupferpyriten*. Die Erze werden in einem geschlossenen Hochofen mit einem solchen Überschuß an Reduktionsmittel erhitzt, daß der vorhandene u. zunächst als SO₂ entbundene Schwefel in freien Schwefel verwandelt u. der Luftsauerstoff an das Produktionsmittel gebunden wird. In den Pyriten enthaltenes As wird gleichfalls in elementarer Form gewonnen. (F. P. 659 095 vom 17/8. 1928, ausg. 24/6. 1929. Schwed. Prior. 3/9. 1927.) KÜHLING.

Paul Léon Hulin, Frankreich, *Leichtmetalle aus ihren Legierungen mit Schwermetallen*. Die als Rohstoffe dienenden Legierungen, z. B. Bleimagnesium-, Kupferaluminiumlegierungen u. dgl. bedecken in fl. Zustände den Boden eines Elektrolysisgefäßes u. bilden die Anoden eines elektrolyt. Stromkreises. Über ihnen befindet sich der aus einem geschmolzenen Halogensalz des auszuziehenden Metalls oder einem fl. Gemisch mehrerer derartiger Salze bestehende Elektrolyt. In diesen taucht die aus Cu, Bronze o. dgl. bestehende verstellbare Kathode. (F. P. 659 687 vom 21/12. 1927, ausg. 2/7. 1929.) KÜHLING.

Tito Rondelli, Frankreich, *Trennen der Bestandteile von Zinnlegierungen*. Die z. B. neben Sn Sb, Pb u. Cu enthaltenden zerkleinerten Legierungen werden, zweckmäßig bei Ggw. von SnCl₂ mit gasförmigem oder fl. Cl₂ behandelt, das Erzeugnis gegebenenfalls mittels metall. Sn zum niederen Chlorid reduziert u. die fl. Chloride von den festen u. voneinander durch Dest. getrennt. (F. P. 661 546 vom 5/10. 1928, ausg. 26/7. 1929.) KÜHLING.

Électro-Métaux, Frankreich, *Elektrolytisches Verchromen*. Den bekannten CrO₃ u. etwas Sulfat enthaltenden Elektrolytbädern werden Salze des Mg oder Al zugesetzt oder besser so viel MgO, Al₂(OH)₃ oder Gemenge von ihnen, daß die vorhandene CrO₃ in Bichromate des Mg oder Al verwandelt wird. Mittels solcher Elektrolyte wird gute Tiefenwrkg. erzielt. (F. P. 660 160 vom 10/9. 1928, ausg. 8/7. 1929. D. Priorr. 10/9. u. 26/9. 1927.) KÜHLING.

Alexandre Folliet und Pierre Pessé, Frankreich, *Verchromen von Eisen und Stahl*. Die zu verchromenden Gegenstände werden gereinigt, getrocknet u. in Mischungen verpackt, welche aus trockenem CrCl₃ oder einem Doppelsalz des CrCl₃ mit einem Alkal- oder Erdalkalichlorid, gemahlenem Chromeisenstein oder Cr(OH)₃ u. der zur Red. der Chromverb. zu Metall erforderlichen Menge von pulverförmigem Al bestehen. Die Massen werden möglichst schnell auf 900—1200° erhitzt. (F. P. 661 766 vom 29/9. 1928, ausg. 30/7. 1929.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Elektrolytisches Verchromen unebener Gegenstände*. Die zu verchromenden Gegenstände werden als Kathoden geschaltet u. zunächst mit Stromdichten elektrolysiert, bei welchen sich gallertartige Verb. des Cr auf der Kathode abscheiden. Später wird die Stromdichte erhöht. (F. P. 660 025 vom 6/9. 1928, ausg. 5/7. 1929. A. Prior. 6/9. 1927.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Deutschland, *Verchromen unebener Gegenstände*. Der Elektrolyt wird, z. B. durch eine als Anode geschaltete Düse in zerstäubter Form dem zu verchromenden, als Kathode geschalteten Gegenstand zugeführt. (F. P. 660 026 vom 6/9. 1928, ausg. 5/7. 1929. A. Prior. 6/9. 1927.) KÜHLING.

Carrier Engineering Co. Ltd., England, *Entfetten von Metallen*. Die zu entfettenden Metalle werden in k. Zustände durch einen mit den Dämpfen eines Fettlösungsm., vorzugsweise eines solchen Fettlösungsm. geführt, dessen Dämpfe schwerer sind als Luft. Das Fettlösungsm. kondensiert sich auf dem Metall, die Fl. tropft ab u. reißt das gelöste Fett mit. (F. P. 660 110 vom 8/9. 1928, ausg. 8/7. 1929. E. Prior. 13/6. 1928.) KÜHLING.

Maximilian v. Schwarz, Metall- u. Legierungskunde. 2., erw. Aufl. Stuttgart: F. Enke 1929. (VIII, 383 S.) 4^o. Aus: Chem. Technologie d. Neuzeit. 2. Aufl. M. 26.—; Lw. M. 29.—.

[**Russ.**] **G. Weinberg**, Leichte Aluminiumlegierungen. Moskau-Leningrad: Staatlicher Verlag 1929. (310 S.) Rbl. 3.25.

IX. Organische Präparate.

G. Petrow, *Bedeutung von Glycerin und Glykol für die verschiedenen Zweige der Technik*. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. 7 [48]. 18 bis 21.) SCHÖNFELD.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin, übert. von: Hans Meerwein, Königsberg, Herstellung von komplexen Metallalkoholaten. (A. P. 1 689 356 vom 1/11. 1926, ausg. 30/10. 1928. D. Prior. 12/11. 1925. — C. 1927. II. 1078 [E. P. 261377].) **ALTPETER.**

Ernest Fournau, Frankreich, Herstellung von Phenylmethylaminopropanol. Durch Einw. von α -Brompropionylbromid auf Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ entsteht mit 80%_{ig}. Ausbeute Brompropionphenon, $C_6H_5CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, Kp.₂₀ 135—137°. Dieses geht bei der Behandlung mit Methylamin in α - oder Bzl.-Lsg., wobei mit Eis zu kühlen ist, innerhalb 24 Stdn. in α -Methylaminoäthylphenylketon, $C_6H_5CO \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_3$ über, Kp._{1,5} 90—100°. Reduziert man das Hydrochlorid des letzteren mit H_2 in Ggw. von Pt-Schwarz nach LOEW (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 23 [1890]. 289), so erhält man in 70%_{ig}. Ausbeute ausschließlich racem. Phenylmethylaminopropanol (Ephedrin) ohne Beimengung von Pseudoverb. (F. P. 659 882 vom 23/12. 1927, ausg. 4/7. 1929.) **ALTPETER.**

Winthrop Chemical Co., Inc., New York, V. St. A., übert. von: Angelo Knorr, Berlin, und Albert Weissenborn, Potsdam, Derivate des 1-Oxo-2-alkylpropens-2 und ihre Reduktionsprodukte. (A. P. 1 716 822 vom 7/3. 1927, ausg. 11/6. 1929. D. Prior. 2/7. 1926. — C. 1928. I. 2308 [F. P. 628 739, E. P. 284 458].) **SCHOTTLÄNDER.**

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Aminoalkylarylcarbinolen oder N-Alkylaminoalkylarylcarbinolen durch Red. der zugehörigen Aminoketone mit einer oder mehreren OH-Gruppen im arom. Rest in alkal. Lsg. Als Katalysator läßt sich z. B. Ni verwenden. — ω -Methylaminoacetobrenzcatechin läßt sich so in verd. NaOH unter 0,2 at. Druck in fast theoret. Ausbeute in das racem. Monomethylaminomethyl-3,4-dioxyphenylcarbinol überführen. (E. P. 296 006 vom 22/8. 1928, Auszug veröff. 17/10. 1928. D. Prior. 22/8. 1927.) **ALTPETER.**

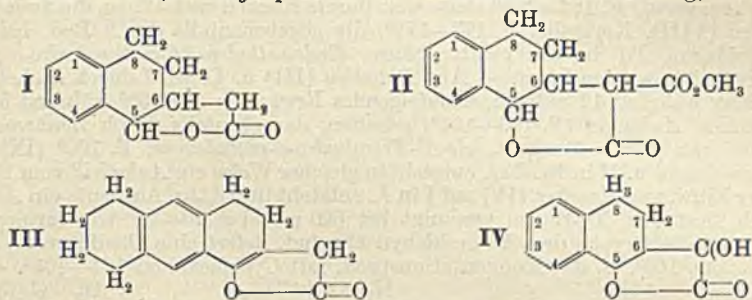
Winthrop Chemical Co., New York, V. St. A., übert. von: Otto Eisleb, Hofheim a. Taunus, Darstellung von o-N-Monoalkyl- und o-N-Monoalkyloxyalkylaminobenzoessäurealkaminestern. (A. P. 1 704 660 vom 11/10. 1926, ausg. 5/3. 1929. D. Prior. 28/10. 1925. — C. 1928. II. 1619 [E. P. 260 605 usw.].) **SCHOTTLÄNDER.**

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck (Connecticut), übert. von: Iwan Osromislensky, New York, Verfahren zur Herstellung von α -Metastyrolen durch Erhitzen längere Zeit auf höhere Temp. — Z. B. werden 50 g Styrol u. 3 g Äthylblz. 10 bis 40 Stdn. auf 180° im geschlossenen Rohr erhitzt. Nach dem Abdest. der unveränderten Ausgangsstoffe bleibt Äthylbenzol-metastyrol zurück. — 50 g Styrol u. 50 g 95%_{ig}. A. werden in gleicher Weise 24 Stdn. auf 170° erhitzt u. dabei wird Äthylalkohol-metastyrol als eine farblose glasartige u. spröde M. erhalten. — 2 g Campher, 2 g Naphthalin u. 100 g Styrol werden 24 Stdn. bei 170° unter Rückfluß erhitzt, wobei sich Campher-metastyrol u. Naphthalin-metastyrol bildet. Die Prodd. sind fest u. sehr biegsam. — In gleicher Weise werden Molekülverb. des Metastyrols hergestellt mit Bzl., Toluol, Xylol, Distyrol, Paraffin, Acetophenon, Anilin, Trinitroblz., Pikrinsäure, Kresol, Phenol, Essig-, Stearin- u. Salicylsäure (A. P. 1 683 402 vom 12/7. 1924, ausg. 4/9. 1928.) **M. F. MÜLLER.**

Newport Co., Charlottesville, übert. von: Roger Adams und Wendell William Moyer, Urbana, V. St. A., Darstellung von 2-[3'-Amino-4'-acylaminobenzoyl]-benzoesäure. 2-[4'-Chlor-3'-nitrobenzoyl]-benzoesäure wird mit p-Toluolsulfonsäureamid unter Zusatz von K_2CO_3 u. Cu-Acetat sowie Cu-Pulver in Nitroblz. im Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Rk. wird das Nitroblz. mit Dampf abdest. u. durch Ansäuern der filtrierten Rückstandslsg. die 4'-p-Toluolsulfaminoverb. abgeschieden, Kristalle aus Eg., F. 229° (Zers.). — In gleicher Weise wird die entsprechende Benzolsulfonaminoverb., F. 213° erhalten. — Durch Red. der Prodd., etwa mit Fe u. HCl, werden die entsprechenden Aminoverbb., z. B. 2-[3'-Amino-4'-p-toluolsulfaminobenzoyl]-benzoesäure, F. 224° erhalten. Die analoge 4'-Benzolsulfonaminoverb. schm. bei 204°. (A. PP. 1 720 751 u. 1 720 752 vom 9/7. 1927, ausg. 16/7. 1929.) **ALTPETER.**

Georg Schroeter und Alexander Gluschke, Herstellung von alicyclischen Lactonen polycyclischer hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe durch Kondensation von alicycl. α -Halogenketonen oder deren Deriv. mit Metallmalonestern, mit Estern der α -Cyan-carbonsäuren oder mit Estern von β -Ketocarbonsäuren, anschließende Red. der entstandenen Ester bzw. der daraus durch Verseifung erhaltenen freien Säuren u. darauf folgende Umwandlung der Prodd. in Lactone. — Z. B. wird 6-Brom-5-ketotetrahydronaphthalin in alkoh. Lsg. mit Na-Malonsäuredimethylester erwärmt, wobei der Methyl-ester der 5-Ketotetrahydronaphthalin-6-malonsäure erhalten wird, F. 96—97,5°. Die

durch Verseifung hieraus erhaltene freie Säure schm. bei 165° (Zers.). Letztere liefert beim Erhitzen unter CO₂-Abspaltung die 5-Ketotetrahydronaphthalin-6-essigsäure, F. 97—98,5°, welche durch Red. u. anschließende Einw. von Mineralsäure in das Lacton der Zus. I übergeht; F. 140—141°. Das Malonsäurederiv. läßt sich auch unmittelbar mit Na-Amalgam in NaHCO₃-Lsg. u. anschließende Einw. von Säure in I umwandeln. — In gleicher Weise lassen sich Homologe von I, wie 5-Oxytetrahydronaphthalin-6-propionsäurelacton, F. 139—140°, darstellen. Im Methylester der 5-Oxytetrahydronaphthalin-6-malolactonsäure (Zus. II), F. 66—66,5°, kann man den Malonylwasserstoff alkylieren u. so durch Verseifung, Abspaltung von CO₂ u. nochmalige Lactonbildg. Homologe von II darstellen. — 1-Methoxy-5-keto-6-bromtetrahydronaphthalin (dargestellt durch katalyt. Red. von 1,5-Dioxy-naphthalin u. anschließende Bromierung; F. 89—91°)



wird zunächst mit Na-Malonester umgesetzt, hierauf verseift u. aus der erhaltenen Säure durch Red. oder CO₂-Abspaltung über das 6-Essigsäurederiv. (F. 177—178°) das Lacton der 1-Methoxy-5-oxytetrahydronaphthalin-6-essigsäure dargestellt; F. 134°. — 1,4-Dimethyl-5-ketotetrahydronaphthalin (F. 21°) liefert über das 6-Bromderiv. durch Umsetzung mit Na-Malonester, Verseifung u. Red. die 1,4-Dimethyl-5-oxytetrahydronaphthalin-6-malolactonsäure, F. 148—150°. Das zugehörige Lacton der 1,4-Dimethyl-5-oxytetrahydronaphthalin-6-essigsäure schm. bei 129—131°. Wird der Ester der eben genannten Malolactonsäure als Na-Verb. mit CH₃Br umgesetzt, so entsteht der 1,4-Dimethyl-5-oxytetrahydronaphthalin-6-isobornsteinsäurelactonester, der durch Verseifung, CO₂-Abspaltung u. Lactonbildg. das Lacton der 1,4-Dimethyl-5-oxytetrahydronaphthalin-6-propionsäure liefert, F. 113—114°, ident. mit *rac.* Hyposantonin. — Aus 1-Keto-1,2,3,4,5,6,7,8-oktohydroanthracen (erhalten durch Oxydation des Oktohydroanthracens) wird die 2-Bromverb. erhalten, welche mit Na-Malonester den 2-Malonester liefert. Die zugehörige 1-Ketooktohydroanthracen-2-essigsäure schm. bei 172—173°, das Lacton der hieraus erhältlichen 1-Oxy-2-essigsäureverb. (Zus. III) bei 174°. — Wird die 5-Ketotetrahydronaphthalin-6-essigsäure in H₂SO₄ nitriert, so entsteht die 3-Nitroverb., F. 192—193°, die in NH₃-Lsg. mit FeSO₄ die 3-Aminoverb., F. 171—172° liefert. Diese läßt sich in die 3-Oxyverb. umwandeln u. hierauf die Lactonbildg. durchführen. — Wird der Ester der 5-Ketotetrahydronaphthalin-6-oxalsäure in 80%ig. H₂SO₄ zur freien Säure vom F. 116—117° verseift, diese mit Na-Amalgam in neutraler oder schwach essigsaurer Lsg. zur 6-Glykolsäure reduziert, so läßt sich die aus dem Gemisch der Stereoisomeren abgetrennte *syn*-Form letzterer (F. 165°), mit Essigsäureanhydrid in das Lacton der 5-Oxytetrahydronaphthalin-6-acetylglykolsäure (Zus. IV; F. 114,5°) umwandeln, welches durch Einw. von Na₂CO₃-Lsg. das Lacton der 5-Oxytetrahydronaphthalin-6-glykolsäure, F. 143,5° liefert. Die *anti*-Form der 5-Oxytetrahydronaphthalin-6-glykolsäure ergibt ein Lacton vom F. 160—161°. Verwendet man das Gemisch der Stereoisomeren, so entsteht ein Lacton vom F. 106°. — 1-Methoxy-5-ketotetrahydronaphthalin-6-oxalsäureester (F. 44—45°) liefert nach Verseifung u. Red. mit Na-Amalgam ein Gemisch der stereoisomeren 1-Methoxy-5-oxytetrahydronaphthalin-6-glykolsäuren, deren Lactone bei 182—183° bzw. 160° schm. u. die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen lassen. Wird das Gemisch der Isomeren mit 2—3-fach normaler HCl erhitzt, so entsteht 1-Methoxy-5-ketotetrahydronaphthalin-6-essigsäure, F. 177—178°; das Lacton der daraus erhältlichen 5-Oxyverb. schm. bei 134,5—135,5°. — 1-Ketooktohydroanthracen-2-oxalsäureester, F. 75—76° liefert über die freie Säure (F. 120 bis 122°) nach Red. die 1-Oxyoktohydroanthracen-2-glykolsäure, deren Lacton bei 235 bis 236° (Zers.) schm. Wird die Verb. längere Zeit mit Säure erhitzt, so entsteht die 1-Ketooktohydroanthracen-2-essigsäure, F. 167°, die durch Red. in das Lacton der 1-Oxy-

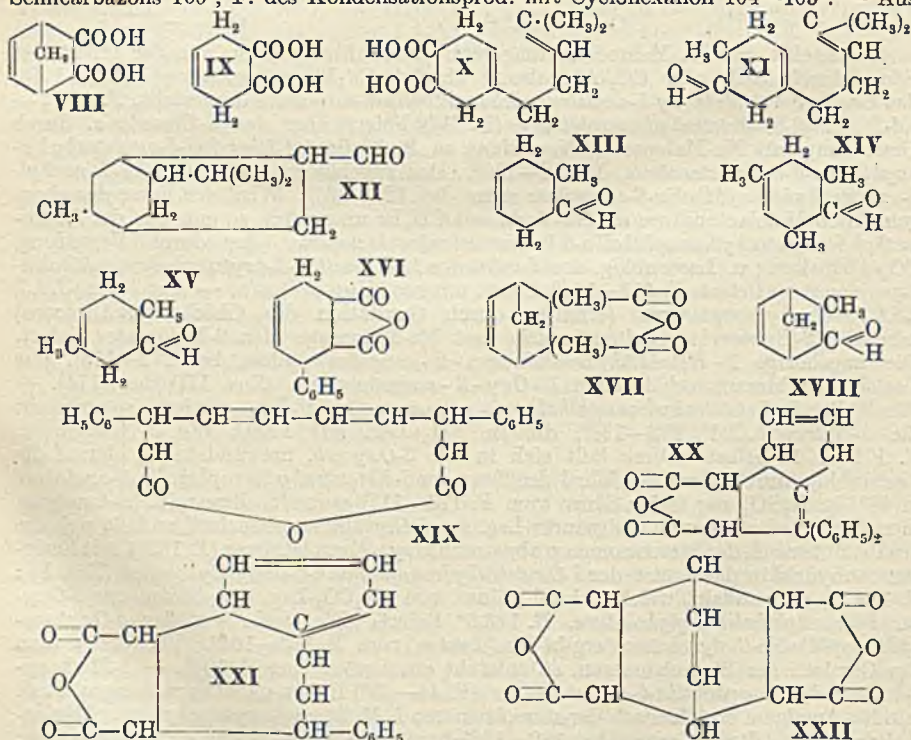
oktohydroanthracen-2-essigsäure übergeht; F. 174°. (F. P. 659 119 vom 17/8. 1928, ausg. 25/6. 1929. D. Prior. 19/1. 1928.)

ALTPETER, übert.

Internationale Nahrungs- und Genußmittel Akt.-Ges., Schaffhausen, übert. von: **Hermann Staudinger**, Freiburg, und **Thadeus Reichstein**, Zürich, *Herstellung von Furfurylmercaptan*. (A. P. 1 715 795 vom 22/7. 1927, ausg. 4/6. 1929. D. Prior. 16/12. 1926. — C. 1928. II. 2405.)

NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von hydrierte cyclische Ringe enthaltenden Verbindungen* durch Einw. von konjugierte Doppelbindungen enthaltenden Verb. auf Chinone, Anhydride ungesätt. Säuren, ungesätt. Aldehyde. — Z. B. *Cyclopentadien* (I) unter Kühlung in eine Suspension von *Maleinsäureanhydrid* (II) in Bzl. eingetragen, wobei unter Wärmeentw. Rk. eintritt. Das entstandene *Anhydrid*, F. 164—165°, läßt sich durch Kochen mit W. in die freie Säure überführen (VIII), Krystalle, F. 177—179°, die gegebenenfalls durch Red. bei Ggw. von kolloidalem Pd in die gesätt. Säure, *Endomethylen-3,6-cishezahydro-o-phthal-säure* verwandelt werden kann. — Aus *Butadien* (III) u. II wird durch Stehenlassen im Autoklav während 12 Stdn. u. nachfolgendes Erwärmen auf 100° während 5 Stdn. ein kristallin. *Anhydrid* (F. 103—104°) erhalten, das ebenfalls durch Erwärmen mit W. in die freie Säure übergeht, *cis-Δ¹-Tetrahydro-o-phthalsäure*, F. 166° (IX). Aus *Δ^{1,3}-Dihydrobenzol* u. II in Bz.-Lsg. entsteht in gleicher Weise ein *Anhydrid* vom F. 147°. — Bei der Einw. von *Acrolein* (IV) auf I in Ä. entsteht in 95%ig. Ausbeute ein *Aldehyd*, der durch Dest. im CO₂-Strom gereinigt bei 620 mm bei 70—72° sd., farbloses Öl, lichtbrechend, im Geruch dem Valeraldehyd ähnelnd, liefert eine Disulfidverb., F. des Semicarbazons 160°, F. des Kondensationsprod. mit Cyclohexanon 104—105°. — Aus



Acrylsäure u. I entsteht *Endomethylen-3,6-tetrahydro-Δ¹-benzoesäure*, Öl, nach Baldrian riechend, Kp.₁₅ 128—130°. — II liefert mit *N-Methylpyrrol* im Verlauf von 8—10 Tagen ein Prod. vom F. 98—99°, Krystalle aus Methylal. — Aus II u. *α-Methylindol* in Bzl.-Lsg. entsteht in 1—2 Tagen ein Rk.-Prod., das durch Auskochen mit Toluol in eine aus gleichen Moll. der Komponenten entstandene Verb. vom F. 169° u. eine in Toluol unl., aus 2 Moll. *α-Methylindol* u. 1 Mol. II entstandene Verb. vom F. 235—236° zerlegt wird. — *Furan* liefert mit 1 Mol. II in Ä. eine Verb. vom F. 125°, Krystalle

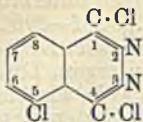
aus Essigester. — Durch vorsichtiges Erwärmen von gleichen Moll. II u. *Myrcen* (V) am W.-Bad, wobei nach Beginn des Schmelzens des II das Erwärmen unterbrochen wird, entsteht unter beträchtlicher Wärmeentw. ein zähfl. Öl, Kp.₁₂ 202—206°, das bei starker Kühlung kristallisiert, F. 34—35°. Dieses *Anhydrid* liefert beim Erwärmen mit 30%_{ig}. KOH *Isohexenyl-4-cis-Δ⁴-tetrahydrophthalsäure* (X), ll. in organ. Lösungsm., bildet mit CH₃COCl das Anhydrid zurück. — *Crotonaldehyd* (VI) wird mit V unter Druck auf 150° erhitzt u. das Rk.-Prod. im Vakuum dest. Der entstandene *Aldehyd* (XI) sd. unter 12 mm bei 143—144°. — In gleicher Weise entsteht aus VI u. *α-Phellandren* (VIIa) ein *Aldehyd* vom Kp.₁₈ 143—144°. — *Aldehyd* (XII) aus IV u. VIIa, Öl, Kp.₁₂ 128—130°. — Prod. aus III u. VI, *6-Methyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd* (XIII), Kp.₃₈ 83°. — VI liefert, mit *Dimethylbutadien* [erhalten durch Abspaltung von 2 Moll. W. aus *Dimethylbutandiol* (CH₃)₂.C(OH).CH₂.C(OH).CH₃] kondensiert, einen *Aldehyd* (XIV), Kp.₁₂ 81—82°. — Aus *Isopren* (VII) u. VI entsteht *3,6-Dimethyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd* (XV), Kp.₂₅ 92—93°. — Durch Erhitzen von VI mit β,β'-*Dimethylbutadien* im Autoklaven auf 150° während 5 Stdn. wird *3,4,6-Trimethyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd* erhalten, Kp.₁₂ 89°. — *2,3-Dimethylbutadien* u. IV, 3 Stdn. im Autoklav auf 100° erhitzt, liefern *3,4-Dimethyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*, farbloses Öl mit kräftigem Geruch nach Blättern, Kp.₁₀ 79°. — *3(?)*-*Methyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd* aus IV u. VII, Kp.₁₀ 63—64°. — *3(?)*-*Isohexenyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd* aus V u. IV, Geruch fruchtartig, Kp.₁₀ 140—142°. — *Aldehyd* aus *2,4-Dimethylbutadien* u. IV, Fl., Geruch nach Kräutern, Kp.₁₂ 86—88°. — Beim Erwärmen von *1-Phenylbutadien* mit II bildet sich unter heftigem Aufsieden das *Anhydrid* der *3-Phenyl-Δ¹-cis-o-tetrahydrophthalsäure* (XVI), F. 120°. — In gleicher Weise wird aus *1-Phenyl-4-methylbutadien* das *Anhydrid* der *3-Phenyl-6-methyl-Δ⁴-cis-o-tetrahydrophthalsäure* erhalten, F. 158 bis 159°. — *Anhydrid* der *3,6-Diphenyl-Δ⁴-tetrahydro-cis-o-phthalsäure*, aus *1,4-Diphenyl-trans-butadien* u. II, F. 207°. — *3,6-Endomethylen-1,2-dimethyl-Δ⁴-tetrahydrophthalsäureanhydrid* (XVII) aus I u. *Brenztraubensäureanhydrid*, Kristalle aus Lg., F. 155°. — Prod. aus I u. VI, Zus. XVIII besteht aus einem Gemisch stereoisomerer Aldehyde, Kp.₁₂ 60—85°. — Durch längeres Verrühren einer Mischung von *Indol* u. I in Essigester entsteht ein Prod. vom F. 157°, das durch Erhitzen der Lsg. in Essigester zum Sieden unter Abscheidung eines unl. Prod. Veränderung erleidet. — I liefert beim Erhitzen mit *Äthylidenaceton* auf 150° unter Druck während 5 Stdn. ein nach Campher riechendes Prod., Kp.₁₃ 76—80°. — Prod. (Zus. XIX) aus II u. *Diphenylhexatrien*, Kristalle aus Bzl., F. 193°. — Prod. (Zus. XX) aus II u. *Diphenylfusen*, F. 168°. Das analoge Prod. aus *Dimethylfusen* schm. bei 137°. — Prod. der Zus. XXI aus II u. *Styrylfusen*, F. 137—138°. — Beim Zusammenschmelzen von *1,2-cis-Cyclohexadien-3,5-dicarbonensäureanhydrid* mit II entsteht bei 100° in lebhafter, beim Arbeiten mit größeren Mengen durch Zusatz von Verdünnungsmitteln zu mäßiger Rk. ein Prod. der Zus. XXII, F. 390—395°. — Nach dem Verf. lassen sich *Terpene*, *Sesquiterpene*, *Campher*, *Alkaloide* u. andere hydrierte cycl. Verb. darstellen. (F. P. 663 564 vom 5/11. 1928, ausg. 22/8. 1929. D. Prior. 5/11. 1927.) ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Darstellung von 0,0-Diacetyldiphenolisatin, dad. gek., daß man in Abänderung des Hauptpat. hier unmittelbar Phenol u. Isatin in einer Eg.-Lsg. unter Zusatz geringer Mengen von H₂SO₄ in der Wärme aufeinander einwirken läßt u. alsdann unter Fortsetzung des Erwärmens Essigsäureanhydrid zugibt. — Z. B. wird eine Lsg. von Phenol u. Isatin in Eg. 1 Stde. auf 80° erwärmt, hierauf eine geringe Menge H₂SO₄ zugesetzt u. nach 5 Stdn. auf 50° abgekühlt, worauf man unter Rühren Essigsäureanhydrid zuläßt. Hierauf wird noch etwa 1 Stde. auf 75° erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert das gebildete *Diacetyldiphenolisatin* aus, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus Eg. den F. 242° zeigt. (D. R. P. 482 435 Kl. 12p vom 30/6. 1928, ausg. 13/9. 1929. Zus. zu D. R. P. 406 210; C. 1925. I. 1246.) ALTPETER.

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., Herstellung von Tetrazolen. Zu dem Ref. nach F. P. 645 265; C. 1929. I. 2587 ist nachzutragen, daß zur Umsetzung N₃H oder Azide in einer Menge von 1 Mol. u. mehr, jedoch nicht über 2 Moll. benötigt werden. (Hierzu vgl. A. P. 1599 493; C. 1926. II. 2850.) (E. P. 287 924 vom 16/3. 1928, Auszug veröff. 23/5. 1928. D. Prior. 30/3. 1927. Zus. zu E. P. 280 529; C. 1929. II. 488.) ALTPETER.

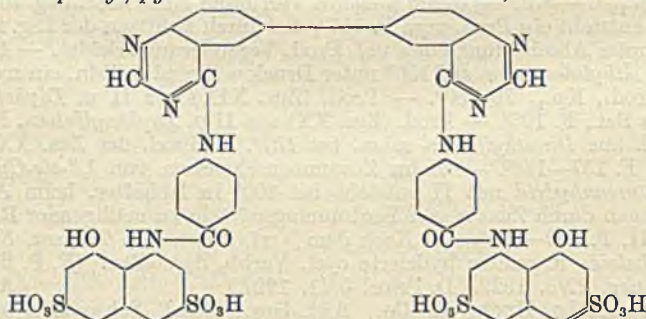
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arthur Wolfram, Frankfurt a. M.-Höchst), Darstellung von 1,4-Dichlorphthalazin und dessen Substitutionsprodukten, dad. gek., daß man *1,4-Dioxyphthalazin* (*Phthalsäurehydradid*) (I) oder

dessen Substitutionsprodd. mit chlorierenden Mitteln wie POCl₃ behandelt. Hierbei werden die beiden OH-Gruppen durch Cl ersetzt. — Z. B. wird ein Gemisch von I (vgl. Journ. prakt. Chem. [N. F.] 51 [1895]. 376) u. POCl₃ 3 Stdn. im Autoklav auf 200° Badtemp. erhitzt u. hierauf aus der Rk.-M. das überschüssige POCl₃ abdest. Der Rückstand wird aus Bzl. kristallisiert, Nadeln, F. 165°. — In gleicher Weise wird aus 3-Chlorphthalsäurehydrazid das 1,4,5-Trichlorphthalazin nebenstehender Zus. erhalten. Nadeln, F. 170—175°. (D. R. P. 481 650 Kl. 12p vom 17/7. 1925, ausg. 27/8. 1929.) ALTPETER.



Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Darstellung einer Verbindung der Isobutylallylbarbitursäure mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon (I)* durch Umsetzung von äquimolekularen Mengen geeigneter Salze der Ausgangsstoffe. Hierbei empfiehlt es sich, als Lösungsm. gesätt. wss. Lsgg. des Pyrazolonderiv. zu benutzen. — Z. B. wird das Na-Salz der Isobutylallylbarbitursäure in einer gesätt. wss. Lsg. von I gel. u. unter Rühren in eine Lsg. des Hydrochlorids von I in einer gesätt. wss. Lsg. von I eingetropf. Hierbei scheidet sich die *Additionsverb.* zunächst in schwach gelblichen Öltröpfen ab, die beim Stehen zu fast farblosen Krystallen erstarren; F. 87 bis 89°. Die Mutterlauge kann als Lösungsm. für neue Ansätze Verwendung finden. (Schwz. P. 131 927 vom 3/12. 1927, ausg. 1/6. 1929.) ALTPETER.

General Aniline Works, New York, übert. von: **Winfrid Hentrich** und **Max Hardtmann**, Wiesdorf a. Rh., und **Rudolf Knoche**, Leverkusen a. Rh., *Herstellung von Kondensationsprodukten der Benzodiazinreihe.* (Hierzu vgl. F. P. 645 585; C. 1929. I. 1510 u. E. P. 309102; C. 1929. II. 654.) Durch Kondensation von 4-Chlorchinazolin (I) mit 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (II) bei Ggw. von Na-Acetat entsteht ein gelbliches krystallin., in Alkalien ll. Prod., reagiert nicht mit HNO₃. In gleicher Weise lassen sich andere Chinazolinderivv. wie 6-Methyl-, 8-Methyl-, 2-Phenyl-4-chlorchinazolin umsetzen. Wird als 2. Komponente ein Aminoarylpyrazolon, wie z. B. 1-(4'-Aminophenyl)-pyrazol-5-on-3-carbonsäure benutzt, so entstehen in W. wl.,



in Alkali ll. Verb., die mit HNO₂ Nitroverb. bilden. — Prod. aus 2-Chlorchinazolin u. 1,4-Phenylendiamin-3-sulfonsäure, erhältlich durch Umsetzung der Komponenten in wss. Lsg. bei 80—90° u. Ggw. von Na-Acetat, ll. in Alkalien, bildet eine aus der Lsg. aussalzbare Diazoverb. — Prod. aus 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure u. 6-Nitro-4-chlorchinazolin (III), gelbes Pulver, ll. in h. W., reagiert nicht mit HNO₃, liefert jedoch bei Red. mit Fe u. CH₃COOH eine diazotierbare u. kupplungsfähige Aminoverb. In III läßt sich bei der Einw. von NH₃-Gas auf die Bzl.-Lsg. bei 50° das Cl-Atom durch NH₂ ersetzen; die entstandene Verb. ist ein gelbliches, in organ. Lösungsm. wl. Pulver. — Aus III u. 1,4-Phenylendiamin läßt sich ein 2-Chinazolinreste enthaltendes Prod. darstellen (gelbes Pulver, wl. in organ. Lösungsm.), welches bei Red. z. B. mit SnCl₄ in Eg. eine tetrazotierbare Verb. liefert. — Das Kondensationsprod. aus II u. linear 4-Chlornaphthodiazin ist in h. W. mit gelber Farbe l., aussalzb., kuppelt mit Benzodiazoniumchlorid zu einem rötlichvioioletten Farbstoff. — Durch Kondensation von 1-(4'-Aminobenzoyl)-amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure mit 4,4'-Dichlor-6,6'-dichinazolyl wird ein Prod. obiger Zus. erhalten, gelbes Pulver, aussalzb., l. in h. W.; die wss. Lsg. färbt sich beim Stehen dunkel. — Das Kondensationsprod. aus I u. 1-Aminoanthrachinon, rotbraunes Pulver, ist in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe l., Krystalle aus Eg., F. 230—232°. — Prod. aus III u. 2-Oxybenzol-1-carbonsäure-5-sulfinsäure, graues Pulver; liefert bei der Red. mit Fe u. CH₃CO₂H eine diazotier-

bare Aminoverb. — Prod. aus 2 Moll. III u. *Dithioglykol*, gelbes Pulver, unl. in W. — Prod. aus 4-Nitro-1-oxynaphthalin-5-sulfonsäure u. III, gelbes krystallin. Pulver, l. in h. W., aussalzbar. (A. P. 1 724 086 vom 28/1. 1928, ausg. 13/8. 1929. D. Prior. 3/2. 1927.) ALTPEETER.

Kalle & Co. Akt.-Ges. (Erfinder: **Erich Bartholomäus** und **Otto Schumann**), Biebrich a. Rh., *Darstellung von Halogenderivaten des Lupinins*, dad. gek., daß man in Abänderung des Verf. des Hauptpat. auf *Lupinin* (I) oder seine Salze hier Halogenwasserstoffsäuren bei Temp. unterhalb 150° einwirken läßt. — Z. B. wird I mit Eg.-HBr mehrere Stunden unter Druck auf 130—140° erhitzt; nach Abdest. der überschüssigen Säure wird mit Alkali versetzt, wobei das *Bromlupinan* erhalten wird. — Durch Kochen von I mit HJ bei Ggw. von rotem P unter Rückfluß wird das Hydrojodid des *Jodlupinans* erhalten, F. 214—215°, F. des Pikrats 132°. — Durch Erhitzen des Hydrochlorids von I mit konz. HCl auf 130—140° während einiger Stdn. entsteht *Chlorlupinan*. (D. R. P. 481 285 Kl. 12p vom 19/8. 1923, ausg. 17/8. 1929. Zus. zu D. R. P. 386 936; G. 1924. I. 2636.) ALTPEETER.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

H. Franke, *Das Naßbehandeln von Textilgut*. Vf. beschreibt an Hand einiger Abb. eine neue Vorr. zum Färben u. Naßbehandeln von Textilwaren u. deren Vorteile. (Ztschr. ges. Textilind. 32. 638—39. 21/8.) BRAUNS.

G. Choisy, *Die Verwendung von Beizenfarbstoffen bei Kunstseide*. Die Fixierung der Beizen auf Kunstseide läßt sich durch Metallsulfoyanide oder mit Metallacetaten oder -oxalaten in Verb. mit Ammoniumsulfocyanat erreichen. Es werden Vorschriften dafür gegeben. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 1037. Juli.) BRAUNS.

L. S. Bender, *Wolldruck*. Vf. schildert die Vorbehandlung der Wolle, das Waschen, Bleichen u. Chlorieren, das Drucken u. die Erzeugung von Reserven auf Wolle. (Textile Colorist 51. 520—23. Aug.) BRAUNS.

C. Fett, *Das Färben mit Campêche*. In Fortsetzung zu C. 1929. II. 1475 wird weiter das Färben von Leinen u. eine dazu geeignete Apparatur beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 7. 743—47. 887—93.) BRAUNS.

Wolkowyski, *Caseinfarben*. Zusammenfassender Bericht über die Darst. u. Eigg. der Caseinfarben. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. 7 [48]. 22—31.) SCHÖNFELD.

—, *Eisfarben*. Fortsetzung zu C. 1929. II. 179. Weitere Vorschriften zum Färben mit Eisfarben unter besonderer Berücksichtigung der einschlägigen Patente. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 7. 733—39. 881—85.) BRAUNS.

C. R. Platzmann, *Die Prüfung von Kalk- und Zementfarben*. Einteilung in physikal.-mechan., chem. Vorprüfung u. analyt. Verf. mit näheren Ausführungen dazu. Tabellen der Zementfarbstoffe u. ihres chem. Verh. (Farben-Ztg. 34. 2773—75. 31/8.) KÖNIG.

Rol, Lister & Cie., Seine, Frankreich, *Herstellung von Emulgierungsmitteln*. Man behandelt eine Mischung von verseifbaren Stoffen mit stärkehaltigen Stoffen mit Alkalien, man kann die stärkehaltigen Stoffe auch nach der Verseifung zusetzen. Man versetzt eine Mischung von Harz mit Fett mit W. u. Stärke, erwärmt u. gibt dann Lauge zu. (F. P. 645 044 vom 2/12. 1927, ausg. 18/10. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leopold Laska** und **Arthur Zitscher**, Offenbach a. M.), *Erzeugung echter Färbungen auf der pflanzlichen Faser*. (D. R. P. 480 814 Kl. 8m vom 9/6. 1925, ausg. 13/9. 1929. Zus. zu D. R. P. 475 553; c. 1929. II. 492. — C. 1927. II. 748 [F. P. 616 754].) FRANZ.

E. Schueller, Paris, Frankreich, *Färben von Faserstoffen, Haaren, Pelzen usw.* Man oxydiert Phenole oder Amine, wie p-Phenylendiamin auf der Faser mit Peroxyden, wie H₂O₂, in Ggw. oder Abwesenheit eines Katalysators u. eines Hilfsstoffes zum Befestigen des Farbstoffes auf der Faser, wie Metallchloride. (E. P. 307 732 vom 23/8. 1928, Auszug veröff. 8/5. 1929. Prior. 12/3. 1928.) FRANZ.

E. Schueller, Paris, Frankreich, *Erzeugung von Färbungen auf der Faser*. Man oxydiert Phenole oder Amine, wie p-Phenylendiamin, auf der Faser, Leder oder Haaren mit Peroxyden u. Katalysatoren, die wie Peroxydasen wirken. Als Katalysatoren verwendet man Fe-Salze oder kolloidale Stoffe, wie Extrakte aus Kartoffeln, Getreide usw. oder tier. Stoffe, wie Milch, Blut usw. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich

durch Tiefe u. Reinheit aus. (E. P. 307 480 vom 23/8. 1928, Auszug veröff. 1/5. 1929. Prior. 10/3. 1928.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis** und **Thomas Ellison**, Spondon b. Derby, *Färben von Celluloseester oder -äthern.* Garne, Gewebe usw., die Celluloseester enthalten, werden in gepackter oder aufgewickelter Form mit wss. Dispersionen von unl. Farbstoffen oder organ. farbstoffbildenden Verbb. gefärbt. Man färbt ein auf einem perforierten Rohr aufgewickeltes Garn aus Celluloseacetatseide mit einer Dispersion von 1-Methylaminoanthrachinon, die man durch die wss. Farbstoffpaste mit einer Dispersion von Xylol in Türkischrotöl u. W. u. Eingießen in W. erhält, indem man das aufgewickelte Garn in einem offenen Behälter taucht u. die Farbflotte durch Pumpen von der Innenseite durch das Garn drückt. (E. P. 311 675 vom 11/2. 1928, ausg. 13/6. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasny**, Ludwighafen a. Rh.), *Erzeugung wertvoller Färbungen auf Celluloseestern und -äthern.* (D. R. P. 479 225 Kl. 8 m vom 9/6. 1926, ausg. 11/7. 1929. — C. 1927. II. 2232 [E. P. 272 482].) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben von Celluloseestern oder -äthern mit Azofarbstoffen.* Man färbt Celluloseester enthaltende Stoffe mit Azofarbstoffen, die den Xanthenring enthalten. Man erhält die Farbstoffe durch Vereinigen von diazotierten Aminoxanthenen oder ihren Substitutionsprod. mit Kupplungskomponenten in Substanz oder auf der Faser. Man behandelt Celluloseacetatseide mit 2-Methyl-3-amino-6-dimethylamino-9-o-carboxyäthylphenylxanthylenchlorid (*Rhodamin 3 G extra*) diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit Phenol, man erhält ein rötliches Blau. Der Azofarbstoff *Rhodamin 3 G extra* → *m-Toluidin* färbt rötlich blau, bei Anwendung von Dimethylanilin als Endkomponente erhält man ein grünstichiges Blau. (E. P. 311 433 vom 13/12. 1927, ausg. 29/5. 1929.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, und **George Holland Ellis**, Spondon b. Derby, *Färben von Celluloseestern oder -äthern mit Anilinschwarz.* Gemischte Celluloseester oder -äther enthaltende Gewebe imprägniert man möglichst gleichmäßig mit einer Mischung von *p*-Aminodiphenylamin u. Anilin u. oxydiert auf der Faser. Man löst das *p*-Aminodiphenylamin in warmem Anilin macht die Mischung durch Milchsäure oder Essigsäure sauer, versetzt mit einem Quellungsmitel, A., u. bringt diese Mischung mit einem Oxydationsmittel u. Verdickungsmittel auf die Faser. (E. P. 311 435 vom 7/1. 1928, ausg. 29/5. 1929.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis**, **Henry Charles Olpin** und **Eric Eaton Walker**, Spondon b. Derby, *Färben von organischen Cellulosederivaten.* Man behandelt Garne, Gewebe usw. aus Celluloseestern oder -äthern mit einer wss. Dispersion eines freien 2,3-Oxynaphthoesäurearylides u. entwickelt dann mit einer Lsg. einer Diazoverb. oder man behandelt die Celluloseester mit einem diazotierbaren Amin u. einer Dispersion eines freien 2,3-Oxynaphthoesäurearylides u. diazotiert auf der Faser. (E. P. 310 779 vom 30/1. 1928, ausg. 29/5. 1929.) FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., **R. S. Horsfall**, **L. G. Lawrie** und **J. A. R. Henderson**, Manchester, *Färben von Massen oder Fasern aus Celluloseacetat.* (D. R. P. 479 224 Kl. 8 m vom 23/4. 1926, ausg. 12/7. 1929. E. Prior. 29/5. 1925. — C. 1927. I. 1217 [E. P. 257 654].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gustav Reddelien**, Leipzig und **Georg Matzdorf**, Dessau-Ziebigk), *Färben von Acetatseide.* (D. R. P. 479 343 Kl. 8 m vom 25/7. 1926, ausg. 15/7. 1929. — C. 1928. I. 417 [E. P. 274 823].) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **C. Dreyfus**, New York und **W. Whitehead**, Cumberland, Maryland, *Mustern von Gewebe aus organischen Cellulosederivaten.* Zur Herst. des Gewebes verwendet man Garne von Cellulosederiv., die sich beim Glanzlosmachen verschieden verhalten, so daß nach dem Glanzlosmachen z. B. durch feuchten Dampf, h. Lsgg. von Seifen oder anderen Stoffen Teile des Gewebes glänzender sind als andere. Verwendet man eine Kette aus einer gegen das Glanzlosmachen widerstandsfähigen Celluloseacetatseide, erhältlich durch Lösen einer acetonlöslichen Celluloseacetatseide in 78 Teilen Aceton u. 22 Teilen W. u. einen Schuß aus einer leicht glanzlos werdenden Celluloseacetatseide, erhältlich durch Lösen einer Celluloseacetatseide in 95 Teilen Aceton u. 5 Teilen W. u. stellt daraus ein Gewebe her, bei dem die Kette die Oberseite u. der Schluß die Unterseite bildet, so erhält man nach

dem Glanzlosmachen ein Gewebe, das auf der einen Seite glänzend, auf der anderen Seite matt ist. (E. P. 310 845 vom 27/4. 1929, Auszug veröff. 26/6. 1929. Prior. 1/5. 1928.)

FRANZ.

Durand & Huguenin Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Bedrucken von Gewebe*. Man bedruckt ein gefärbtes Gewebe mit einer Reduktionsätze, die einen sich von m-substituierten Alkylanilinen ableitenden Galloicyaninfarbstoff oder seine Derivv. enthält. Man erhält lebhaft blaue bis grünstichigblaue Ätzeffekte. Man bedruckt ein mit Diaminrot gefärbtes Baumwollgewebe mit einer wss. Paste aus Tragantverdickung, Hydrosulfit, Cr-Acetat u. dem Farbstoff aus Nitrosodiäthyl-m-toluidin u. Gallamid u. darauffolgende Einw. von Anilin u. Sulfonieren, dämpft u. wäscht, man erhält grünstichigblaue Ätzeffekte auf rotem Grunde. Rotstichigblaue Effekte erhält man, wenn man den entsprechenden Farbstoff aus Nitrosodimethyl-m-chloranilin u. Gallamid verwendet. Violette Ätzeffekte erhält man, wenn man den Farbstoff benutzt, den man erhält, wenn man aus dem Galloicyanin aus Nitrosodimethyl-m-toluidin u. Gallensäure die Carboxylgruppe abspaltet. (E. P. 310 893 vom 2/5. 1929, Auszug veröff. 26/6. 1929. Prior. 2/5. 1928.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bedrucken von Gewebe*. Zum gleichzeitigen Fixieren von aufgedruckten Küpenfarbstoffen u. Anilinschwarz verdickt man den Küpenfarbstoff mit einem Celluloseester oder einem Celluloseäther oder einem anderen durch Alkalien fällbaren Verdickungsmittel, wie Pflanzenschleime, nach dem Drucken wird das Anilinschwarz entwickelt u. dann das Gewebe mit einem Bade, das Alkali, ein Reduktionsmittel, Netzmittel enthält, behandelt u. der Küpenfarbstoff durch Dämpfen entwickelt. Man bedruckt z. B. das Gewebe mit einer Mischung aus einem gelben Küpenfarbstoff, einem Verdickungsmittel aus Methylcellulose, mit h. W. u. Abkühlen u. einer Mischung aus Anilinsalz, Anilinöl, Methylcelluloseverdickung, NaClO₃, Kaliumferrocyanid u. W.; zur Entw. des Anilinschwarz wird 1 Min. gedämpft, mit einer wss. Lsg. von Hydrosulfit, NaOH u. einem Netzmittel geklotzt u. zum Fixieren des Küpenfarbstoffes 15 Sek. gedämpft. (E. P. 311 779 vom 16/5. 1929, Auszug veröff. 10/7. 1929. Prior. 16/5. 1928.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max A. Kunz, Mannheim und Friedrich Feller, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Zeugdrucken*. (D. R. P. 479 976 Kl. 8 n vom 24/5. 1927, ausg. 25/7. 1929. — C. 1929. I. 1152 [E. P. 297 959].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Bedrucken von Gewebe mit Küpenfarbstoffen*. Man setzt den mit Celluloseestern oder -äthern verdickten Druckpasten ein beständiges Reduktionsmittel, wie Glucose, Ferro- oder Stannosalze zu, behandelt dann mit einem Alkalibad, das Hydrosulfit enthalten kann, u. dämpft. Man bedruckt z. B. mit einer Paste aus einem schwarzen Küpenfarbstoff Methylcellulose, Glucose, klotzt mit NaOH-Lsg. u. dämpft. (E. P. 314 904 vom 4/7. 1929, Auszug veröff. 28/8. 1929. Prior. 4/7. 1928. Zus. zu E. P. 279 864; C. 1928. I. 1097.)

FRA.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von Ernst Pfeffer, Schwanheim a. M., Deutschland, *Bedrucken mit Küpenfarbstoffen*. (A. P. 1 710 007, vom 15/10. 1927, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 26/10. 1926. — C. 1928. I. 1097 [E. P. 279 864].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben und Drucken mit Küpenfarbstoffen*. Zur Entwicklung der Färbungen der mit den Salzen der Ester von Leukoverbb. der Küpenfarbstoffe getränkten oder bedruckten Gewebe dämpft man das Gewebe in Ggw. von Chloriden, Estern oder Anhydriden starker organ. Säuren, wie Benzol-1,3-disulfochlorid, das Anhydrid u. Phenylester der Benzolsulfosäure, das Chlorid oder den Äthylester der Naphthalin-1-sulfosäure, das Chlorid u. den Methyl-ester der Naphthalin-2-sulfosäure, das Chlorid u. die Ester der Naphthalin-1,6- u. 2,7-disulfosäure, Naphthalin-1,3,6-trisulfochlorid, das Chlorid u. die Ester der p-Toluolsulfosäure, Terephthaloylchlorid, Benzol-1-sulfochlorid-3-carbonsäurechlorid u. 2-Naphthoylchlorid. Man bedruckt ein Gewebe mit einer Paste aus Indigosolrosa HR, Stärketraganthverdickung, NaClO₃, Naphthalin-1-sulfochlorid u. Aceton, dämpft 5 Min. seift kochend u. trocknet. (E. P. 310 803 vom 29/4. 1929, Auszug veröff. 26/6. 1929. Prior. 30/4. 1928.)

FRANZ.

Joseph Nicolas Fourdrinier, Seine, Frankreich, *Bedrucken von Polgeweben*, wie Samt. Als Verdickungsmittel verwendet man Leim, Gelatine, Casein usw.; man druckt kalt u. behandelt mit Säure u. CH₂O-Dämpfen, die niedergedruckten u. mit den Eiweiß-

stoffen bedruckten Polfäden erheben sich nicht wieder. (F. P. 642 714 vom 25/3. 1927, ausg. 3/9. 1928.) FRANZ.

François Marie Joseph Pierre Barbier, Rhône, Frankreich, *Erzeugung von Moirémustern auf Gewebe, Papier, Leder oder ähnlichen Stoffen*. Man bedruckt die Stoffe nacheinander mit Walzen, die mit Linienmuster versehen sind, u. darauf mit einer Walze, deren Linien so laufen, daß sie mit den zuerst aufgedruckten kleine Vierecke bilden. Die aufgedruckten Muster können verschieden gefärbt sein. (F. P. 640 861 vom 23/2. 1927, ausg. 24/7. 1928.) FRANZ.

Jérôme Edouard Luck, Seine Frankreich, *Herstellung von leuchtenden Geweben*. Man tränkt das Gewebe mit einem Bade aus 250 g ZnS, 10 g Amylacetat, 400 g Leim, 75 g Gelatine 400 g Glucose, u. 1000 ccm W. (F. P. 658 185 vom 7/12. 1927, ausg. 31/5. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Alfred Fischesser**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Verfahren zum Ätzen von mit Tanninersatzmitteln hergestellten Färbungen basischer Farbstoffe*, dad. gek., daß man die Tanninersatzprodd. mittels Oxydationsätze entfernt u. dann ausfärbt. — Als Oxydationsmittel verwendet man Chlorate; man erhält sehr reine Weißeffekte. (D. R. P. 479 977 Kl. 8 n vom 27/10. 1927, ausg. 25/7. 1929.) FRANZ.

Emory Winship, Macon, übert. von: **George D. Knight**, Redwood City, V. St. A., *Druckerfarbe*, bestehend aus W. oder abgerahmter Milch, *Casein*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, *Carbolsäure*, Citronenöl, *Glycerin*, CH_2O u. Farbe. — Z. B. löst man in 1000 ccm abgerahmter Milch 85 g Casein unter Zusatz von 60 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, u. gibt 4 Tropfen CH_2O , 10 ccm 10%ig. Carbonsäurelsg., 5 ccm Citronenöl u. 50 ccm Glycerin hinzu. Nach Zusatz der nötigen Farbstoffe wird die Mischung bis zum kolloidalen Zustand vermahlen. (A. P. 1 724 603 vom 7/4. 1926, ausg. 13/8. 1929.) SARRE.

Harding Chemical Co. Ltd. und **William Henry Clutterbuck**, City of Salford, *Verhüten des Absetzens von Farbstoffen aus Farbstoffpasten*. Man setzt den Farbstoffpasten etwa 2% trocken oder feuchten kolloidalen Ton, wie Bentonit, zu. (E. P. 310 830 vom 1/2. 1928, ausg. 29/5. 1929.) FRANZ.

Soc. Industrielle des Produits Barytiques, Frankreich, *Lithopon*. Den Rohstoffen bzw. Rohmischungen zur Herst. von Lithopon wird eine geringe Menge einer unl. Verb. o. dgl. des Co, z. B. Smalte, Thénardblau, Kobaltaluminat usw. zugesetzt. Die Erzeugnisse sind lichtecht u. schwach bläulich gefärbt. (F. P. 659 210 vom 21/8. 1928, ausg. 26/6. 1929.) KÜHLING.

Alexandre Folliet und **Nicolas Sainderichin**, Frankreich, *Zinkweiß*. Geschmolzenes Zn wird in einem breiten Strom von 600—750° h. Luft von mäßig erhöhtem Druck verflüchtigt u. das Erzeugnis in geeigneten Vorlagen aufgefangen. (F. P. 660 471 vom 15/9. 1928, ausg. 11/7. 1929.) KÜHLING.

State Import and Export Trading Office „Gostorg“, Rußland, *Schwarze Farbe*. Torf wird mit einer wss. Lsg. getränkt, welche Salze eines Alkalimetalls u. des Al enthält, die M. getrocknet u. dest. Der Rückstand wird naß vermahlen, mit verd. HCl o. dgl. erhitzt, der ungel. Anteil abgetrennt u. getrocknet. (F. P. 660 185 vom 29/3. 1928, ausg. 8/7. 1929.) KÜHLING.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Basische Farbstoffe und Zwischenprodukte*. Man kondensiert CH_2O mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder Verdünnungsmitteln mit Methylbasen von Cycloammoniumsalzen. Man kondensiert z. B. CH_2O mit *Trimethylindolenin* in Ggw. von A., das erhaltene kristallisierte Prod. liefert nach der Oxydation mit Luft einen bas. roten Farbstoff. (E. P. 312 174 vom 21/5. 1929, Auszug veröff. 17 7. 1929. Prior. 19/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Saure Wollfarbstoffe*. Man läßt auf Halogensulfo-1,8-naphthalsäure oder -anhydrid in wss. Lsg. NH_3 oder ein aliphat. oder aromat. Amin einwirken. Man kondensiert *Sulfo-4-chlor-* oder *-brom-naphthalsäureanhydrid*, erhältlich durch Sulfonieren der entsprechenden 4-Halogenverb., mit NH_3 , *p-Toluidin*, *Anilin* oder *Methylamin*. (E. P. 312 175 vom 21/5. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 18/5. 1928. Zus. zu E. P. 299 721; C. 1929. I. 1748.) FRANZ

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Azofarbstoffe*. Man vereinigt 2,3-Oxynaphthoesäurearylide in Substanz oder auf der Faser mit diazotierten Dialkyl- oder Diaralkyläthern eines 4-Amino-6-arylaminoresorcins; man erhält hiernach wasch-, chlor- u. laugenkochechte violette Färbungen. Als Diazokomponente verwendet man 4-Amino-6-benzoylaminoresorcindimethyl-, diäthyl- u. -dibenzyläther, 4-Amino-6-(p-meth-

oxybenzoyl)- oder 4-Amino-6-(p-chlorbenzoyl)-aminoresorcindimethyläther. Man erhält die 4-Amino-6-arylaminoresorcinäther durch Reduktion von 4,6-Dinitroresorcin-dialkyl- oder -diaralkyläther zu den entsprechenden Nitroaminoverbb., Benzoylieren u. Reduzieren der Benzoylverb. 4,6-Dinitro-1,3-resorcindibenzyläther entsteht durch Kondensieren von 1 Mol. 4,6-Dinitro-1,3-dichlorbenzol mit 2 Moll. Benzylalkohol. (E. P. 312 297 vom 21/2. 1928, ausg. 20/6. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt Diazoverbb.in Substanz, auf einem Substrat oder auf der Faser mit 2,3-Oxynaphthoesäure-2'-methyl-5'-isopropyl-1'-anilid, erhältlich aus 2,3-Oxynaphthoesäurechlorid u. 2-Methyl-5-isopropyl-1-aminobenzol. Mit tetrazotierten Dianisidin erhält man indigoblaue, mit diazotiertem p-Nitranilin → Aminohydrochinondimethyläther grünstichschwarze bis schwarze Färbungen. (E. P. 311 400 vom 22/4. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. Prior. 11/5. 1928.) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Man vereinigt o-Oxydiazoverbb. mit Pyrazoloncarbonsäuren oder -carbonsäureestern, die man durch Kondensation von Oxalessigsäureestern mit Hydrazin erhalten kann, die Färbungen können auf der Faser nachchromiert werden; die Farbstoffe können auch in die Metallverb. übergeführt werden. Als Diazokomponente verwendet man 4-Chlor-2-amino-1-phenol-5- oder -6-sulfonsäure, 4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure, 6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfonsäure, 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure oder ihr Nitroderiv., als Kupplungskomponente 5-Pyrazolon-3-carbonsäure. Im Chromdruck auf Baumwolle erhält man violette Färbungen. Die Cu-Verb. färben Wolle gelb- bis rotbraun, die Cr-Verb. gelb bis blautrot. (E. P. 313 095 vom 26/7. 1928, Auszug veröff. 31/7. 1929. Prior. 26/7. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hermann Wagner, Soden a. T., Erwin Hoffa, Ernst Runne und Erwin Thoma, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 480 826 Kl. 22 a vom 10/7. 1926, ausg. 9/8. 1929. — C. 1927. II. 2576 [E. P. 274 128].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Winfried Hentrich, Wiesdorf a. Rh.), *Darstellung von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 481 265 Kl. 22 a vom 20/5. 1926, ausg. 16/8. 1929. — C. 1928. I. 3117 [F. P. 634 620].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen für Wolle und Farblacke*. Man vereinigt diazotierte Aminobenzoesäurebutylester oder ihre Derivv. mit Kupplungskomponenten. Die Lacke sind unl. Metallsalze oder Salze organ. Basen, wie Mono- oder Dicyclohexylamin, Guanidin usw. Der Farbstoff Anthranilsäure-n-butylester oder p-Aminobenzoesäure-n-butylester → 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure färbt orange, Anthranilsäure-n-butylester → 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon gelb, oder → 1-(5'-Sulfo-2'-chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon grünstichig-gelb. Das Ba-Salz des letzteren ist ein gelber Lack. Der Farbstoff Anthranilsäure-n-butylester → N-Phenyl-2-amino-6-naphthol-3-sulfonsäure färbt Wolle rot, p-Nitranilin (sauer) → 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure ← Anthranilsäure-n-butylester (alkal.) schwarz. (E. P. 314 768 vom 1/3. 1928, ausg. 1/8. 1929.) FRANZ.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte Monoaminoarylsulfamide der Formel: $\text{NH}_2 \text{ Aryl-SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$, der Arylkern kann andere Substituenten als die zur diazotierbaren NH₂-Gruppe p-ständige NO₂-Gruppe enthalten, R₁ u. R₂ sind gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste, mit Sulfo-1-aryl-5-pyrazolonen u. ihren Derivv. oder 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure. Diazotiertes 1-Amino-3-sulfonäthylanilid, erhältlich aus m-Nitrobenzolsulfonchlorid u. Monoäthylanilin u. Reduzieren, wird mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure, diazotiertes 4-Amino-1-methylbenzol-2-sulfonäthylanilid, erhältlich aus 4-Nitro-1-methylbenzol-2-sulfonäthylechlorid u. Monoäthylanilid u. Reduzieren, mit 4'-Sulfo-2',5'-dichlor-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gekuppelt; die Farbstoffe färben Wolle oder Seide gelb bis rot. (E. P. 312 582 vom 27/5. 1929, Auszug veröff. 24/7. 1929. Prior. 26/5. 1928.) FRANZ.

J. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man kondensiert Arylazo-resorcin mit N-Alkyl oder N-Arylaminoxybenzoylbenzoesäuren oder -aminoxybenzoylpropionsäuren. Man erhält hiernach Beizenfarbstoffe, die nach dem Behandeln mit Metallsalzen blaue bis grüne Färbungen liefern. Die Farbstoffe, die in den Arylazo-resorcinen noch Carboxyl- oder o-Oxycarboxylgruppen enthalten, liefern nach dem Chromieren rote bis braunrote Färbungen. Man erhitzt das Gemisch

des Azofarbstoffes *Amino-o-kresolsulfonsäure* → *Resorcin* mit *Dimethylaminooxybenzoylbenzoesäure* mit konz. H₂SO₄ 20 Stdn. auf 70° u. gießt in W., der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade rötlich blau, durch Nachbehandeln wird die Färbung blau. Beim Erhitzen des Gemisches aus dem Monoazofarbstoff *1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure* → *Resorcin* u. *Diäthylaminooxybenzoylbenzoesäure* mit H₂SO₄ erhält man einen Wolle grünstichigblau färbenden Farbstoff, durch Nachchromieren oder Nachkupfern wird die Färbung trüber u. echter. Der entsprechende Farbstoff aus *Nitro-1,2,4-aminonaphtholsulfosäure* färbt Wolle nach dem Chromieren grün. Der Monoazofarbstoff *Anthranilsäure* → *Resorcin* liefert beim Erhitzen mit *Dimethylaminooxybenzoylbenzoesäure* in H₂SO₄ einen Wolle nach dem Chromieren braunrot färbenden Farbstoff. (E. P. 312 330 vom 24/5. 1929, Auszug veröff. 17/7. 1929. Prior. 24/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte *4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfosäure* mit einer 2-Alkylaminonaphthalinsulfosäure, in der der Alkylrest mehr als 2 C-Atome enthält. Man verwendet z. B. *2-Isobutyl-* oder *2-n.-Butylaminonaphthalin-7-sulfosäure*, *2-Butyl-* oder *2-Amylaminonaphthalin-6-sulfosäure*. (E. P. 311 708 vom 10/5. 1929, Auszug veröff. 10/7. 1929. Prior. 14/5. 1928.) FRANZ.

J. R. Geigy, A.-G., Basel, Schweiz, *Herstellung färbender Umwandlungsprodukte von Azofarbstoffen*. (D. R. P. 481 447 Kl. 22 a vom 21/2. 1928, ausg. 24/8. 1929. — C. 1929. II. 934 [E. P. 306 447].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albert Schmelzer, Friedrich Muth, Elberfeld** und **Eugen Glietenberg, Leverkusen**), *Darstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*. (D. R. P. 481 448 Kl. 22 a vom 23/12. 1926, ausg. 20/8. 1929. — C. 1928. I. 1719 [E. P. 282 682].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von komplexen Chromverbindungen von o-Oxyazofarbstoffen*. Man vereinigt diazotierte o-Aminophenole, die wenigstens zwei negative Substituenten enthalten, mit m-Phenylendiamin-5-sulfosäure oder ihren Deriv. u. läßt auf die Farbstoffe Cr-abgebende Verb. einwirken. Die Cr-Verb. des Azofarbstoffes aus diazotierter *4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfosäure* u. *1,3-Phenylendiamin-5-sulfosäure* färbt Wolle oder Leder braun. Ähnlich färbt der entsprechende Farbstoff aus diazotierter *Pikraminsäure*. (E. P. 310 343 vom 24/10. 1927, ausg. 23 5. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Krzikalla, Mannheim**), *Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen*. (D. R. P. 480 827 Kl. 22 a vom 13/2. 1927, ausg. 9/8. 1929. — C. 1928. II. 1496 [E. P. 638 772].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Triarylmethanfarbstoffen*. Man kondensiert *Benzaldehyd-o-sulfosäuren* mit primären arom. Aminen u. oxydiert die erhaltenen Leukoverbb. Man kondensiert 1 Mol. des K-Salzes der *Benzaldehyd-2,4-disulfosäure* mit 2 Moll. des *vic.-m-Xylidinchlorhydrats* in wss. Lsg. u. oxydiert die Leukoverb.; der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade in sehr gleichmäßigen lichtechten blauschwarz violetten Tönen. Der Farbstoff aus *Benzaldehyd-o-sulfosäure* u. *o-Tolidin* färbt Seide violett. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *Benzaldehyd-2,5-, -2,6-* oder *-5-chlor-2,4-disulfosäure*. (F. P. 663 595 vom 6/11. 1928, ausg. 22/8. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland (Erfinder: **Otto Böger** und **Oswald Meissner**), *Diaminotriphenylmethanfarbstoffe*. (Japan. P. 79 422 vom 3/3. 1928, ausg. 21/1. 1929. D. Prior. 23/4. 1927. — C. 1928. II. 495 [E. P. 289092].) IMADA u. ENG.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Georg Kränzlein** und **Martin Corell**, Höchst a. M., *Kondensationsprodukte der Anthrachinonreihe*. (A. P. 1 710 992 vom 15/12. 1926, ausg. 30/4. 1929. D. Prior. 17/12. 1925. — C. 1927. I. 2364 [E. P. 263 178].) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, **John Hall, Henry Charles Olpin, George Reeves** und **Ernest William Kirk**, Spondon b. Derby, *Herstellung von Anthrachinonderivaten*. Man behandelt die Leukoverbb. von Oxyanthrachinonen oder Anthranole mit NH₃ oder Alkylaminen bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Ggw. von NaOH oder einem anderen anorgan. Alkali u. oxydiert dann. Durch die Anwesenheit des NaOH wird die Kondensation erleichtert, auch kann die Menge der Alkylamine verringert werden. Man reduziert *1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon* mit NaOH u. Hydrosulfit, gibt etwa 1,5 Mol. Monomethylamin zu u. erhitzt unter Rückfluß, hierauf wird ohne Abscheidung des Prod. mit Na-Perborat oxydiert, der Farbstoff wird durch HCl ab-

geschieden, er färbt Celluloseacetatseide grünstichigblau. (E. P. 310 784 vom 31/1. 1928, ausg. 29/5. 1929.) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Karl Zahn, Höchst a. M., und Paul Ochwat, Bad Soden, Deutschland, *Arylaminoanthrachinone*. (A. P. 1 699 419 vom 23/11. 1925, ausg. 15/1. 1929. D. Prior. 12/12. 1924. — C. 1928. II. 2357 [F. P. 606 804].) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: Robert Emanuel Schmidt und Robert Berliner, Elberfeld, Deutschland, *Anthrachinonfarbstoffe*. (A. P. 1 706 498 vom 21/1. 1928, ausg. 26/3. 1929. D. Prior. 25/1. 1927. — C. 1928. I. 2132 [E. P. 284 242].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen*. Durch Kondensation von Aminoanthrachinonen, ihren Derivv. oder Substitutionsprodd. mit Polyhalogenanthrachinonacridonen, die neben dem Halogen im Phenylrest ein Halogenatom in 4-Stellung des Anthrachinonkerns enthalten, in hoch sd. Lösungsm. in Ggw. von säurebindenden Mitteln u. Katalysatoren, wie Cu-Salzen entstehen Dianthrachinonylamine der Anthrachinonacridonreihe, die Küpenfarbstoffe sind u. in andere Küpenfarbstoffe übergeführt werden können. Man erhitzt *Trichloranthrachinonacridon* in Ggw. von Naphthalin, Na-Acetat u. CuCl₂ mit *1-Benzoylamino-4-(oder 5)-aminoanthrachinon*, *1-Aminoanthrachinon* u. *1-Amino-4-methoxyanthrachinon*; die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe grau oder korinth. (E. P. 311 283 vom 7/5. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. Prior. 8/5. 1928.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Anthrachinonacridonfarbstoffen*. Man setzt Halogenanthrachinonacridone mit halogensubstituierten arom. Aminen um. Man erhitzt *Trichloranthrachinonacridon* mit einem großen Überschuß von *2,5-Dichloranilin*, Na-Acetat u. CuCl₂, von *3,5-Dichloranilin*, Naphthalin u. Na-Acetat oder *3,4,5-Trichloranilin*, Na₂CO₃, Cu-Pulver u. Naphthalin. Die Farbstoffe färben Baumwolle aus der Küpe grünstichigblau. (E. P. 314 899 vom 3/7. 1929, Auszug veröff. 28/8. 1929. Prior. 4/7. 1928. Zus. zu E. P. 311 283; s. vorst. Ref.) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Arnold Sheperdson und William Wyndham Tatum, Manchester, *Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen*. Man kondensiert p-Phenylendiamin mit Anthrachinonderivv., die in 1-Stellung eine Amino- oder Alkylaminogruppe u. in 4-, 5- oder 8-Stellung ein Halogen enthalten, die 2-Stellung kann ebenfalls durch Halogen oder durch eine Sulfogruppe substituiert sein. Die Sulfonsäuren färben Wolle, Seide oder immunisierte Baumwolle in echten gleichmäßigen Tönen. Die nicht sulfonierten Farbstoffe dienen zum Färben von Celluloseestern oder -äthern. Man kondensiert *1-Methylamino-4-bromanthrachinon* mit p-Phenylendiamin in wss. Lsg. von K₂CO₃ in Ggw. von Cu-Acetat, der Farbstoff färbt Acetatseide blaugrün, nach dem Sulfonieren färbt er Wolle in ähnlichen Tönen. *2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon* liefert einen ähnlichen Farbstoff, durch Erhitzen mit Na₂SO₃ in wss. Phenollsg. eine Wolle blaugrün färbende Sulfosäure. Der Farbstoff aus *1,8-Aminochloranthrachinon* liefert nach der Kondensation mit p-Phenylendiamin einen Celluloseacetatseide blaurot färbenden Farbstoff. In ähnlicher Weise kondensiert man *1,5-Aminochloranthrachinon* mit p-Phenylendiamin. (E. P. 315 905 vom 19/4. 1928, ausg. 15/8. 1929.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe aus 1-Oxyanthrachinonen*. Man erhitzt 1-Oxyanthrachinon mit AlCl₃ in Ggw. von organ. tertiären Basen, Pyridin. Das gebildete 1,1'-Dioxy-2,2'-dianthrachinonyl kann durch Umküpen gereinigt werden. (E. P. 310 353 vom 24/1. 1928, ausg. 23/5. 1929.) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: Robert Emanuel Schmidt und Willy Trautner, Elberfeld, Deutschland, *Herstellung von α-Di-(methylamino)-α-dioxyanthrachinondisulfonsäure*. (A. P. 1 702 022 vom 13/4. 1926, ausg. 12/2. 1929. D. Prior. 17/4. 1925. — C. 1927. I. 367 [E. P. 250 968].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthanthronreihe*. Man behandelt Kondensationsprodd. aus Halogenanthanthronen u. Aminoanthrachinonen, die noch eine freie Aminogruppe enthalten, mit acylierenden Mitteln. Das Kondensationsprod. aus 1 Mol. *Monobromanthanthron* u. 1 Mol. *1,5-Diaminoanthrachinon* liefert nach dem Behandeln mit Benzoylchlorid einen Baumwolle blaugrau färbenden Küpenfarbstoff. Der Farbstoff aus *Anthanthronyl-1,4-diaminoanthrachinon* gibt mit Benzoylchlorid einen grünlichblau färbenden Küpen-

farbstoff. Ähnlich behandelt man das Kondensationsprod. aus 1 Mol. *Dibromanthron* u. 2 Moll. *1,5-Diaminoanthrachinon* mit Benzoylchlorid. (E. P. 311 347 vom 9/5. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929, Prior. 9/5. 1928, Zus. zu E. P. 286 669; C. 1928. I. 3001.)

FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von Farbstoffen der Benzanthronreihe und Zwischenprodukten*. Man oxydiert Benzanthron in H₂SO₄ mit großen Mengen Manganisulfat, das Prod., wahrscheinlich *Dioxydibenzanthronyl* kann methyliert werden oder durch Erhitzen mit Alkalien in Küpenfarbstoffe übergeführt werden, die dann alkyliert oder halogeniert werden, sie färben Baumwolle grau bis blau. — Man erhitzt *Benzanthron* mit Manganisulfat in Monohydrat auf 60—65°, befreit das Prod. von *Bz.-1-Bz.-1'-Dibenzanthronyl* durch Krystallisieren aus Nitrobenzol; durch Erhitzen des hiernach erhaltenen Prod. mit alkoh. KOH entsteht ein Baumwolle graublau färbender Küpenfarbstoff, durch Behandeln mit Chlor werden die Färbungen trüb blauviolett; methyliert man das Prod. mit p-Toluolsulfosäuremethylester, so erhält man einen chlorecht grau färbenden Küpenfarbstoff. (E. P. 311 661 vom 13/5. 1929, Auszug veröff. 10/7. 1929, Prior. 12/5. 1928.) FR.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Georg Kränzlein**, **Heinrich Vollmann**, **Heinrich Greune** und **Arthur Wolfram**, Höchst a. M., *Herstellung von Benzanthronen*. (A. P. 1 705 868 vom 31/3. 1927, ausg. 19/3. 1929, D. Prior. 3/4. 1926. — C. 1928. I. 2210 [F. P. 631 995].)

ULRICH.

Scottish Dyes Ltd., **William Millan Todd**, **James Stevenson Wilson**, **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Schwarze Farbstoffe der Dibenzanthronreihe*. Man behandelt den Schwefelsäureester des *Nitro-* oder *Aminodibenzanthrons* in Substanz oder auf der Faser mit einem Cuprisalz u. einem weiteren Oxydationsmittel, wie NaNO₂ oder Hypochlorit. Die Schwefelsäureester erhält man durch Behandeln von *Nitro-* oder *Aminodibenzanthron* mit Pyridinschwefelsäureanhydrid in einer tertiären Base in Ggw. eines Metalles oder durch Behandeln der Leukoverbb. des *Nitro-* oder *Aminodibenzanthrons* mit Pyridinschwefelsäureanhydrid, Chlorsulfonsäure, Alkylschwefelsäurehaliden oder dgl. in tertiären Basen. Zum Färben bringt man Baumwollgarn in eine schwach alkal. Lsg. des Schwefelsäureesters des *Nitrodibenzanthrons*, behandelt dann erst mit einer Lsg. von NaNO₂ u. NaCl u. hierauf mit einer Lsg. von HCl, CuSO₄ u. NaCl. Man bedruckt ein Baumwollgewebe mit einer Paste aus dem Schwefelsäureester des *Nitrodibenzanthrons*, *British gum*, Glycerin u. NaNO₂ u. behandelt dann mit einer Lsg. von H₂SO₄ u. CuSO₄. (E. P. 314 763 vom 30/12. 1927, ausg. 1/8. 1929.)

FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Arthur Lüttringhaus**, **Mannheim**, **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh., und **Hugo Wolff**, Mannheim, Deutschland, *Isodibenzanthronfarbstoffe*. (A. P. 1 704 983 vom 16/10. 1925, ausg. 12/3. 1929, D. Prior. 25/10. 1924. — C. 1927. I. 1228 [E. P. 255 277].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kränzlein** und **Heinrich Vollmann**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Dibenzanthronreihe*, dad. gek., daß man *Bz-2-Arylbenzanthron*, die in *Bz-1-Stellung* durch Halogen substituiert sind, mit alkal. Kondensationsmitteln behandelt. — Die Farbstoffe färben Baumwolle chlorecht grünstichigblau. Man erhitzt *Bz-1-Chlor-Bz-2-phenylbenzanthron* mit einem Gemisch von KOH u. A. auf 150°, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle wasch- u. chlorecht blau. — Das *Bz-1-Chlor-Bz-2-phenylbenzanthron*, gelbe Nadeln, F. 248° erhält man durch Chlorieren von *Bz-2-Phenylbenzanthron* mit Sulfurylchlorid. (D. R. P. 481 797 Kl. 22 b vom 19/5. 1926, ausg. 30/8. 1929.)

FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Walter Mieg** und **Albert Job**, Elberfeld, Deutschland, *Aroylamminodiphtaloylacridone*. (A. P. 1 709 993 vom 23/5. 1927, ausg. 23/4. 1929, D. Prior. 27/5. 1926. — C. 1928. II. 1496 [Oe. P. 109 981].) FRZ.

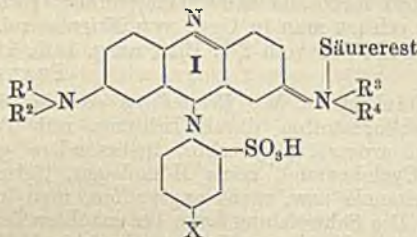
Grasselli Dyestuff Corp., New York, übert. von: **Walter Mieg** und **Albert Job**, Elberfeld, Deutschland, *Monoaminodiphtaloylacridone*. (A. P. 1 696 499 vom 23/5. 1927, ausg. 25/12. 1928, D. Prior. 27/5. 1926. — C. 1928. II. 1496 [Oe. P. 109 981].) FRZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Dinaphthazinfarbstoffen*. Man behandelt 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazine, die wenigstens eine Sulfo- oder Nitrogruppe enthalten, mit chlorierenden Mitteln. Man behandelt 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazinsulfonsäure, erhältlich durch Einw. von H₂SO₄ auf 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin, in Essigsäureanhydrid u. Eg. mit Cl₂ u. entfernt HCl durch Kochen. *Dinitro-8,8'-dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin*, erhältlich durch Versetzen einer Lsg.

von 8,8'-Dioxy-1,2,1',2'-dinaphthazin in H₂SO₄ mit KNO₃, Krystalle aus Trichlorbenzol. wird in Trichlorbenzol in Ggw. von Jod mit Cl behandelt, der Farbstoff färbt Baumwolle rein rot. (E. P. 315 506 vom 2/5. 1928, ausg. 8/8. 1929. Zus. zu E. P. 291 546; C. 1928. II. 2069.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Farbstoffen der Safranreihe*. Man oxydiert 4-Acidylamino- oder 4-Nitro-3'-aminodiphenylamin-2-sulfonsäure, ihre Homologen oder Substitutionsprodd. zusammen mit p-Phenylendiamin oder seinen Derivv. u. behandelt die erhaltenen Farbstoffe mit verseifenden bzw. reduzierenden Mitteln. Die Farbstoffe (I.) (X = NH₂, -NO₂, -NH-Acyl, NH-Aroyl, R', R¹, R², R³ = H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl) färben Wolle aus saurem Bade rotstichig blau bis blau; die Färbungen sind licht-, walk- u. dekaturecht. 4-Nitro-3'-aminodiphenylamin-2-sulfosäure oder ihre Derivv. erhält man durch Kondensation von 1,3-Phenylendiamin oder seinen asymm. N-Alkyl-, -Aryl- oder Aralkylderivv. mit 4-Nitrochlorbenzol-2-sulfosäure. Durch Red. der Nitroverb. u. teilweise Acidlyierung entsteht die 4-Acidylamino-3-aminodiphenylamin-2-sulfosäure. Zu einer wss. Lsg. von 4-Acetylamino-3'-amino-4'-methyldiphenylamin-2-sulfosäure u. 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin-2-sulfosäure u. NaOH läßt man eine Lsg. von Na₂Cr₂O₇ in Eg. fließen, nach dem Zusatz von CaCO₃ läßt man nochmals Na₂Cr₂O₇ zufließen. Man filtriert, kocht den Rückstand wiederholt mit W. aus, säuert das Filtrat mit H₂SO₄ an u. trennt den sich krystallin. abscheidenden Farbstoff ab. Zur Reinigung krystallisiert man den Farbstoff aus einer geringe Mengen NaOH u. NaCl enthaltenden Lsg. um. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade sehr walk- u. lichtecht violett. 4-Acetamino-3'-amino-4'-methyldiphenylamin-2-sulfosäure erhält man durch Kondensation von 4-Nitrochlorbenzol-2-sulfosäure mit 4-Methyl-1,3-phenylendiamin, Red. u. darauffolgende Acetylierung. Verwendet man an Stelle der 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin-2-sulfosäure die 4-Aminodäthylamin-3-sulfosäure, so entsteht ein Wolle rotviolett färbender Farbstoff. Durch Oxydation eines Gemisches von 4-Aminodiphenylamin-2-



sulfosäure u. 4-Nitro-3'-dimethylaminodiphenylamin-2-sulfosäure erhält man einen Wolle rötlichblau färbenden Farbstoff. Verwendet man an Stelle der 4-Aminodiphenylamin-2-sulfosäure die 4-Amino-4'-methoxydiphenylamin-2-sulfosäure, so entsteht ein Wolle blau färbender Küpenfarbstoff. 4-Nitro-3'-dimethylaminodiphenylamin-2-sulfosäure erhält man durch Kondensation von 4-Nitrochlorbenzol-2-sulfosäure mit 3-Aminodimethylamin. (F. P. 663 197 vom 30/10. 1928, ausg. 17/8. 1929. D. Prior. 7/11. 1927.)

FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: **Heinrich Neresheimer**, Ludwigshafen a. Rh., Deutschland, *Küpenfarbstoff*. (A. P. 1 703 948 vom 22/12. 1927, ausg. 5/3. 1929. D. Prior. 23/12. 1926. — C. 1928. I. 1720 [E. P. 282 629].)

FRANZ.

British Dyestuffs Corp. Ltd., **Arnold Shepherdson** und **Anthony James Hailwood**, Blackley b. Manchester, Engl., *Herstellung von neuen Küpenfarbstoffen und Zwischenprodukten für Küpenfarbstoffe*. (D. R. P. 480 541 Kl. 22 b vom 3/5. 1927, ausg. 13/8. 1929. E. Prior. 7/7. 1926. — C. 1928. I. 852 [E. P. 278 102].)

FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Herz**, Frankfurt a. M. und **Werner Zerweck**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von orangen Küpenfarbstoffen*. (D. R. P. 478 738 Kl. 22 b vom 14/11. 1926, ausg. 2/7. 1929. Zus. zu D. R. P. 458 598; C. 1928. I. 3001. — C. 1928. II. 397 [E. P. 287 020].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von stickstoffhaltigen Küpenfarbstoffen*. Man läßt Halogendibenzanthrone oder -isodibenzanthrone auf mehrkernige N-haltige Verb. einwirken, die am N wenigstens ein ersetzbares H-Atom enthalten, die Einw. erfolgt in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln oder Katalysatoren oder säurebindenden Stoffen. Man erhält Küpenfarbstoffe, die Baumwolle in wasch- u. bäuchechten violetten bis schwarzen Tönen färben. *Tetrabromdibenzanthron*, erhältlich durch Bromieren von Dibenzanthron

in Chlorsulfonsäure in Ggw. von Schwefel, wird mit CuCO₃, Na-Acetat u. 1-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol erhitzt, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe grau bis schwarzblau. Der Farbstoff aus Dichlordibenzanthron, erhältlich durch Chlorieren von Dibenzanthron in Chlorsulfonsäure in Ggw. von Schwefel u. 1-Amino-4-methoxyanthrachinon färbt graublau bis schwarzblau. Dibromisodibenzanthron, gibt mit 1-Amino-4-methoxyanthrachinon einen blaugrau bis grauviolett färbenden, mit 1,5-Diaminoanthrachinon einen violett färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus Monobromdibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon färbt graublau bis schwarzblau, der aus Monobromisodibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon violett, der aus Dibromdibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon schwarzblau, der aus 6,6'-Dibromisodibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon violett, der aus Tribromdibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon grau bis schwarz, der aus Tribromisodibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon grau, der aus Tetrabromisodibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon grau bis schwarz, der aus Tribromdichloridibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon grau bis schwarz, der aus Tribromdichlorisodibenzanthron u. 1-Aminoanthrachinon grau bis schwarz, der aus Monobromdibenzanthron u. Monoaminopyranthron schwarzblau, der aus Dibromisodibenzanthron u. Monoaminanthranthron rotstichig blau. (F. P. 654 536 vom 22/5. 1928, ausg. 8/4. 1929. D. Prior. vom 9/6. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwefelfarbstoffen*. Man erhitzt β -Binaphthol mit Chlorschwefel für sich oder unter Zusatz von Schwefel u. indifferenten Verdünnungsmitteln auf höhere Temp. Man erhitzt β -Binaphthol mit Chlorschwefel auf 60—100°, nach Beendigung der HCl-Entw. erhöht man die Temp. auf 250—260°, der Farbstoff färbt aus Schwefelnatriumlsg. rötlich-braun, hält man die Temp. niedriger oder erhitzt man in Ggw. von Nitrobenzol, so erhält man einen gelberer Farbstoff. (F. P. 656 897 vom 2/7. 1928, ausg. 14/5. 1929. D. Prior. 31/8. 1927.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwefelfarbstoffen*. Bei der Herst. von Schwefelfarbstoffen durch Erhitzen mit Polysulfiden verwendet man als Lösungsmm. aromat. Oxyverb., insbesondere ganz oder teilweise hydrierte Oxyverb. wie Cyclohexanol, seine Homologen, Tetralol, Dekalol usw.; hierbei werden die Cyclohexanole usw. nicht angegriffen, man kann sie daher fast vollständig wiedergewinnen. Die Schwefelung kann bei erhöhter Temp. in kürzerer Zeit ausgeführt werden. Man löst das Natriumsulfid u. Schwefel in Methylcyclohexanol, gibt dann 3-(4'-Oxyphenyl)-aminocarbazol zu u. erhitzt, man erhält den Küpenfarbstoff in großer Reinheit. In ähnlicher Weise behandelt man 1-p-Tolylaminonaphthalin-8-sulfosäure, 4-Amino-3-methyl-4'-oxydiphenylamin, 4-Phenylamino-4'-oxydiphenylamin usw. (F. P. 656 907 vom 2/7. 1928, ausg. 15/5. 1929. D. Prior. 11/7. 1927.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Substitutionsprodukten von Schwefelfarbstoffen*. Man behandelt die nach den Verff. der E. PP. 255 536 u. 258 771 darstellbaren Schwefelfarbstoffe in Substanz oder auf der Faser mit Alkylierungs-, Aralkylierungs- oder Arylierungsmitteln. Vorteilhaft behandelt man die Farbstoffe in Ggw. von wenig Alkali u. einem Reduktionsmittel mit Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid, Trimethylbenzylphenylammoniumchlorid, Epichlorhydrin, Monochlorhydrin. (F. P. 658 345 vom 12/7. 1928, ausg. 3/6. 1929. D. Prior. 14/7. 1927 u. 31/8. 1927.) FRANZ.

Joseph Richard Dowell, Bedfordale, Australien, *Füllmasse*, bestehend aus einer Mischung von Sand o. dgl., Zement, Anstrichmasse u. einem trocknenden Öl. — Z. B. mischt man 1 Teil Sand, 1 Teil Zement, 2 Teile Anstrichmasse u. soviel gekochtes Leinöl, daß die M. die gewünschte Konsistenz erhält. (Aust. P. 12 350/1928 vom 19/3. 1928, ausg. 26/3. 1929.) SARRE.

Albert Brunner, Analyse der Azofarbstoffe. Berlin: J. Springer 1929. (V, 124 S.) gr. 8°. M. 10.—; Lw. M. 11.50.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

A. Bytebier, *Synthetische Harze, erhalten bei der Kondensation von Formol mit Anilin*. Gelegentlich von Verss. zur Darst. von Diammodiphenylmethan aus Formol u. Anilin wurde beobachtet, daß hierbei unter gewissen Bedingungen kolophonium-

ähnliche Harze entstehen. Bei der Vakuumdest. des rohen Rk.-Prod. geht *Diaminodiphenylmethan* über, während der Rückstand aus dem Harz besteht. Das Harz ist eine harte, glasähnliche M. von conchoidalem Bruch, l. in Lacklösungsm. Die Lsg. hinterläßt beim Verdampfen einen firnisähnlichen Überzug. Das Prod. ist von Kolo-phonium grundverschieden; es hat bas. Charakter u. ist h. l. in sauren Mitteln. — Zwecks Darst. des Harzes läßt man 1 Mol. Formol bei 0—5° in 2 $\frac{1}{4}$ Mol Anilin + 1 $\frac{1}{8}$ Mol. wss. HCl einfließen u. erhitzt das Gemisch 10 Stdn. auf 90—95°. Nach Zusatz von NaOH wird das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben u. das ölige Rk.-Prod. wird im Vakuum dest. Die Dest. (bei 20 mm) wird unterbrochen, wenn die Temp. 310° erreicht hat. (Ein analoges Prod. wird nach F. P. 612 306 der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., C. 1928. I. 2463, erhalten.) (Rev. Chim. ind. 35. 365—66. 1926.)

SCHÖNFELD.

F. Wilborn, *Ein Beitrag zum Trocknen der Holzölfirnisse*. Trockenvers. von Holzölfirnis mit 2% Kobaltresinatgeh. unter Beobachtung des Vorgangs u. der Gewichtsveränderung. (Farben-Ztg. 34. 2775—76. 31/8. Mitteilung aus dem Institut für Lackforschung des Verbandes Deutscher Lackfabrikanten E. V.)

KÖNIG.

Barrett Co., New Jersey, übert. von: Wesley Reiff Gerges, Philadelphia (Pennsylvania), *Herstellung von Kunstharzen durch Polymerisation von Cumaron oder Inden unter Verwendung von H₂SO₄ oder AlCl₃ als Polymerisationsmittel in Ggw. eines Lösungsm.* — Z. B. werden *Cumaron* oder *Inden* enthaltende Lösungsm. oder Öle bei 0—15° mit 2—5% H₂SO₄ (66° Bé) 10 Min. lang verrührt. Nach dem Verdünnen mit W. setzt sich das Polymerisationsprod. als Öl ab. (A. P. 1 679 214 vom 6/11. 1924, ausg. 31/7. 1928.)

M. F. MÜLLER.

Bakelite Corp., V. St. A., *Platten aus plastischem Material*. Man gibt einer Pülpe mit anorgan. oder organ. Fasern härtpbares, also noch plast. Kunstharz, z. B. *Phenolharz*, in Suspension hinzu, stellt daraus, wie üblich, Platten her u. trocknet dieselben mit einem getrockneten Gassstrom, der nur so hoch erhitzt ist, daß keine Härtung des Harzes stattfinden kann, gegebenenfalls bei vermindertem Druck. — Die erhaltenen Platten sind in der Wärme plast. u. können in bekannter Weise verformt werden. (F. P. 663 551 vom 5/11. 1928, ausg. 22/8. 1929. A. Prior. 5/7. 1928.)

SARRE.

Bakelite Ltd., England, *Röhren und Platten aus Glimmer*. Man überzieht Platten aus Glimmer, die aus einzelnen Plättchen bestehen, mit einer Schicht eines *Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod.*, sei es, daß man sie in eine Lsg. eintaucht oder damit bestreicht. Darauf wird getrocknet u. gehärtet. Mehrere solcher Schichten können bis zur gewünschten Dicke aufeinandergelegt u. daraus z. B. Röhren durch Heißpressung hergestellt, ferner Weichmachungsmittel dem Harz zugefügt werden. — Das Harz wird in üblicher Weise aus 100 Teilen *Phenol*, 60 Teilen *Harnstoff* und 250 Teilen wss. 40%/g. CH₂O hergestellt. (F. P. 658 161 vom 27/7. 1928, ausg. 31/5. 1929. E. Prior. 15/8. 1927.)

SARRE.

Tak. Okamura, Kyoto, *Künstlicher Bernstein mit Einschlüssen von Tieren, Pflanzen, Muscheln*. Man bereitet eine geeignete Mischung von *Phenol* u. *Formaldehyd* u. behandelt einen Teil des Gemisches, in das man den einzuschließenden Körper eintaucht hat, bei einer Temp. von 60—80° etwa 2—3 Stdn. Die erhaltene M. trägt man in den zweiten Teil der Phenolformaldehydmischung ein u. behandelt nunmehr dieses Gemisch in einer Form bei 120—170° während 20—30 Stdn. (Japan. P. 79 247 vom 20/1. 1928, ausg. 9/1. 1929.)

IMADA u. ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Behandlung von Oberflächen für die Anwendung von Celluloseesterlacken und zur Erzeugung mehrfacher Celluloseesterlackschichten* ohne Quellung oder teilweise Lösung der vorhergehenden Schicht durch die neu aufgetragene. Die vorhergehende Schicht wird mit einer Zwischenschicht überzogen, die aus Celluloseestern der höheren Fettsäuren unter Zusatz von Harzen, Kautschuk, Farbe- u. Füllmitteln besteht. (F. P. 659 163 vom 20/8. 1928, ausg. 25/6. 1929. D. Prior. 24/8. 1927.)

KITTLER.

Robert Auguste Louis Weitzel, Seine, Frankreich, *Formen mit Celluloseesterlacken überzogener Gegenstände*. Um das Herausnehmen aus den Formen zu erleichtern, überzieht man die Form mit einem Gemisch aus etwa 1 Teil Casein, 3 Teilen W. u. $\frac{1}{2}$ Teil ricinusölsulfosaurem Na 0,25%/g. Dieser Überzug bleibt auf den Celluloseestern haften, er wird erst entfernt, wenn der Gegenstand fertiggestellt werden soll. (F. P. 642 886 vom 22/10. 1927, ausg. 6/9. 1928.)

FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Erich Wurm, *Titanweiß oder Lithopone?* Titanweiß stellt zurzeit noch kein zuverlässiges Material vor, das die Zn-haltigen Weißpigmente verdrängen könnte, da sein Färbevermögen nur etwa doppelt so gut wie das von Lithopone ist, während der Preis ca. das Dreifache ist. *Kaltvulkanisate* mit Titanweiß sind in ihrer Lagerfähigkeit um mehr als die Hälfte schlechter, vielleicht weil sich Titanchlorid bildet. Es gibt einige Sorten Titanweiß, die die Alterung von *Warmvulkanisaten* nicht verschlechtern. (Gummi-Ztg. 43. 2752. 6/9.) KROEPELIN.

Paul Bary, *Die Wirkungsweise der organischen Vulkanisationsbeschleuniger*. Nach einem histor. Rückblick werden in einer Tabelle Handelsbezeichnung, Hersteller, Zus., Aggregatzustand, D., Geruch u. Aktivität von 54 Beschleunigern gegeben. Diese sind nach chem. Gesichtspunkten in 3 Gruppen eingeteilt: Aldehydamine, Salze von Thio-säuren, Guanidine. Dann wird über die Erklärungsmöglichkeiten der Beschleuniger-wirkg. berichtet u. bei Erwähnung der Vulkanisation ohne S darauf hingewiesen, daß man neben der Aktivierung des S auch die Beeinflussung des Kautschuks durch den Beschleuniger berücksichtigen muß. (Rev. gén. Caoutchouc 6. No. 52. 3—8. No. 53. 3—5. Juni.) KROEPELIN.

L. Auer, *Die Verwendung veredelter Öle zur Faktisherstellung*. Metallsalze sind in der Hitze in fetten Ölen l. u. bewirken kolloidchem. Änderungen in diesen isokolloiden Systemen. Da die Anionen sich verschieden verhalten, handelt es sich nicht um eine Seifenbildg. Die elektrolythaltigen Öle sind veredelte Ausgangsmaterialien zur Herst. geschwefelter Ölprodd. Durch geeignete Wahl der Elektrolyte kann man aus beliebigen Ölen Prodd. mit solchen Eigg. herstellen wie sie bisher nur aus bestimmten Ölen erhältlich waren. Die elektrolythaltigen Öle quellen wie vulkanisierter Kautschuk u. gleichen ihm auch sonst in mancher Hinsicht. Man kann sie mit 1,5% S ausvulkanisieren, während für die bisher bekannten Faktisse 10—20% nötig waren. Neuerdings konnte man Prodd. herstellen, die walzbar sind u. mit Füllmitteln beladen werden können. Die geschwefelten elektrolythaltigen Öle zerteilen sich homogen in Kautschuk u. erniedrigen seine Zerreißfestigkeit wenig oder gar nicht, so daß man auch zu hochwertigen Mischungen $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ des Kautschukgewichts zugeben kann. Die Alterungseigg. sind gut. Prodd. mit hohem Acetonextrakt geben besonders günstige Resultate. Dies kommt daher, daß sie schon bei ziemlich niedrigen Temp. vulkanisieren, während gewöhnlicher Faktis dies erst bei 160—180° tut. — Vf. empfiehlt, die Best. des freien S nach STAMBERGER durch Aufnehmen des Acetonextrakts in mit S gesätt. Ä. durchzuführen. Es bilden sich nämlich bei der Vulkanisation des Faktis geschwefelte aceton-lösliche Prodd., die den S vollständig gebunden enthalten. Dieser würde bei dem üblichen Verf. der S-Best. mit Aceton als freier S angesprochen werden. (Kautschuk 5. 153—56. Juli.) KROEPELIN.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London und **E. W. Madge**, Fort Dunlop, Birmingham, *Geruchlosmachen von Kautschuk*. Man behandelt elektrophoret. niedergeschlagenen Kautschuk vor oder nach der Vulkanisation mit CH_2O oder Paraformaldehyd, die Wrkg. kann durch Zusatz einer 3%ig. Sodalsg. beschleunigt werden. (E. P. 312 443 vom 29/3. 1928, ausg. 20/6. 1929.) FRANZ.

Armand Roger, Seine, Frankreich, *Entschwefeln von vulkanisiertem Kautschuk*. Man vermischt vulkanisierten Kautschuk nach dem Entfernen des freien Schwefels mit fein verteilten Adsorptionsmitteln, wie akt. Kohle, Kieselsäuregel, Infusorienerde usw. u. erwärmt. Man kann dem Gemisch geringe Mengen Na in Form von Anilinnatrium oder Vulkanisationsbeschleuniger, wie Diphenylguanidin, zusetzen. Nach dem Erhitzen extrahiert man das Prod. mit einem Kautschuklösungsm., wie Bzn., CCl_4 . Erhitzt man das Gemisch auf über 200°, so destilliert ein schwefelfreies Isopren über. (F. P. 659 480 vom 16/12. 1927, ausg. 28/6. 1929.) FRANZ.

William Chauncey Geer, V. St. A., *Herstellung von Überzügen aus Kautschuk, insbesondere für Golfbälle*. Zum Härten des aus Kautschuk bestehenden Balles verwendet man eine Lösung von SnCl_4 in Dichloräthylen. An Stelle des SnCl_4 kann man auch die Chloride des As, Sb, B, Ti, Fe, Al usw. benutzen. (F. P. 657 853 vom 20/7. 1928, ausg. 28/5. 1929. A. Prior. 26/7. 1927.) FRANZ.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **E. A. Murphy** und **D. F. Twiss**, Fort Dunlop, Birmingham, *Herstellung von Kautschukschläuchen aus Kautschukmilch*. Man geht mit einer durch Leitrollen geführten Form durch Kautschukmilch, dann zur Regelung

der Stärke an Abstreicher vorbei in ein Entwässerungsbad aus einer h. konz. Lsg. von NH₄-Acetat; der Schlauch kann vor dem Abstreifen von der Form vulkanisiert werden. (E. P. 312 257 vom 23/2. 1928, ausg. 20/6. 1929.) FRANZ.

Anode Rubber Co. (England) Ltd., England, *Herstellung einseitig mit Kautschuk überzogener Gewebe*. Man verwendet zum Überziehen des Gewebes eine mit den üblichen Zusatzstoffen versetzte konz. Kautschukmilch, die so unbeständig gemacht ist, daß sie beim Aufstreichen auf das erwärmte Gewebe sofort vor dem Eindringen in das Gewebe koaguliert. Beim Aufbringen von mehreren Kautschukschichten setzt man abwechselnd der einen den Vulkanisationsbeschleuniger, der anderen den Schwefel zu, die Vulkanisation erfolgt dann durch Zusammenwirken der beiden Schichten. (F. P. 658 811 vom 8/8. 1928, ausg. 20/6. 1929. E. Prior. 12/8. 1927.) FRANZ.

Yves Cornic, Seine, Frankreich, *Herstellung von porösem Kautschuk*. Man vermischt Kautschukmilch, die vorher konzentriert werden kann, mit gasentwickelnden Stoffen, Schwefel u. Vulkanisationsbeschleuniger, koaguliert u. vulkanisiert. (F. P. 657 147 vom 7/7. 1928, ausg. 17/5. 1929.) FRANZ.

Fresko Teknisk-Kemisk Fabrik Aktieselskab, Dänemark, *Klebfverfahren für Schuhe mittels Kautschuk*, dad. gek., daß die zu verbindenden Teile zunächst mit einer Lsg. von Kautschuk u. S oder mit Latex u. S bestrichen, darauf nach dem Trocknen mit einer Lsg. von Kautschuk u. einem Vulkanisationsbeschleuniger behandelt u. sodann aufeinander gepreßt werden. Der 1. Lsg. können Flachs-, Hanffasern o. dgl. zugegeben werden. — Die Vulkanisation erfolgt in der Kälte u. ist nach 3—4 Wochen beendet. (F. P. 659 754 vom 24/8. 1928, ausg. 3/7. 1929. D. Prior. 30/8. 1927.) THIEL.

Canadian Consolidated Rubber Co. Ltd., Montreal, Quebec, Canada, *überf. von: Merwyn Clarence Teague*, Jackson Heights, Long Island, New York, *Gefärbte Kautschukwaren*. (Can. P. 270 530 vom 7/1. 1926, ausg. 10/5. 1927. — C. 1928. I. 2017 [A. P. 1 660 213].) FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

H. Stanley Redgrove, *Einige Bemerkungen über Zimt*. Historisches. Einige Angaben über Anbau in der Ggw., über Zus. u. Prüfung des äth. Öls aus verschiedenen Sorten von Rinde u. aus Blättern. (Pharmac. Journ. 123. 167—68. 17/8.) HERTER.

Hugh Nicol, *Der Wassergehalt von Essenzen und Terpentinöl*. Vf. bestimmte durch Leitfähigkeitsmessungen den W.-Geh. nachstehender Öle: *Terpentin, Rosmarin, Thymian* (weiß u. rot), *Anis, Bergamott, Limonen, Ylang-ylang, Eucalyptus, Citronen* (Ceylon, Java), *Palmarosa, Lemongrass, Geranium* (afrikan.), *Nelken, Zimblätter, Cassia, Safröl, Methylsalicylat, Methyl-, Äthyl-, Isoamyl-, Benzylbenzoat, Anisaldehyd*. Eine Tabelle bringt das Zahlenmaterial. (Compt. rend. Acad. Sciences 189. 289 bis 292. 5/8.) K. WLF.

Walter Obst, *Über ätherische Öle, Harz und Balsame und ihren genetischen Zusammenhang*. Theoret. Erörterung über den nach dem heutigen Stand der Wissenschaft möglichen Aufbau von Zucker, Stärke u. Cellulose aus W. u. Kohlensäure über *Formaldehyd* u. die weiteren Umwandlungen von Zucker durch Wasserabspaltung zu *Glucosiden*, durch Polymerisation u. nachfolgende Spaltung zu *Gerbstoffen*, von Stärke durch Spaltung in *Dextringummi* u. den Übergang von *Gerbstoff* über *Fuselöl* zu *äther. Ölen* u. weiterhin durch *Kondensation, Polymerisation* u. *Oxydation* zu *Harzen, bzw. Balsamen*. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 357—59. 25/8.) ELLMER.

Karl Dopf, *Das Lavendelöl. (Seine Gewinnung und Bedeutung für die Körperpflege)*. Referat über Gewinnung u. Verwendung. (Riechstoffind. 4. 110—11. 127. Aug.) ELLMER.

M. Fölsch, *Einiges über natürliches Hyazinthenblütenöl*. Die holländ. Riechstoffindustrie hat zur Verarbeitung auf konkretes u. absolutes Blütenöl die schon seit dem Mittelalter kultivierten Hyazinthen herangezogen u. erzielt durch Extraktion für die Parfümerie wertvolle Prodd. Es wird auf die Erzeugnisse der Firma N. V. ORANJE, Amsterdam, hingewiesen. (Abb.) (Riechstoffind. 4. 122—24. Aug.) ELLMER.

Alfons M. Bürger, *Zwei neuere ätherische Öle des Handels. Huon pine-Öl* ein gelbes, klares Öl von eigenartigem, holzigem, an *Eugenolmethyläther* erinnerndem Geruch hat folgende Konstanten: D_{20}^{20} 1,034; α_D^{20} = 0,6°; n_D^{20} = 1,535. Die Hauptfraktion (90%), Kp_{15} 133—135°, besteht aus *Methyleugenol* (Oxydation zu *Veratrum-säure*). Durch Kochen mit alkoh. KOH läßt sich das Öl zum größten Teil in *Isoeugenol-methyläther* überführen, u. als solches in der Seifenindustrie verwenden. *Massoia*

Rindenöl, ein Handelsprod. der letzten Zeit zeigte folgende Eigg.: hellgelbes Öl von kräftigem Nelken- u. muskatähnlichem Geruch u. scharfem, würzigem Geschmack; D.¹⁵ 1,075; Bestandteile: 62% *Eugenol*, *Safrol* u. *KW-stoffe*. Bei entsprechendem Preise als Ausgangsprod. für *Eugenol* u. *Safrol* interessant. (Riechstoffind. 4. 121. Aug.) ELLMER.

Thomas H. Durrans, *Einige hervorragende Fortschritte in der Terpenchemie während des letzten Jahrzehnts*. Es werden besprochen: die Aufklärung der Konst. der *Sesquiterpene*, die *Pinen-*, *Carvakrol-*, *Cadalen-*, *Eudalen-*, *Nerolidol-*, *Farnesol-*, *Bisabolen-*, *Fenchen-* u. *Linalool-Synthese*, die Konst.-Best. von *Abietinsäure*, *Zibeton* u. *Muskon* durch RUZICKA u. Mitarbeiter, die *Safrolsynthese* durch PERKIN, die *Elimicinsynthese* durch MAUTHNER; es wird hingewiesen auf die Arbeit KARRERS über *Bergapten* u. NORMURAS über die riechenden Prinzipien des *Gingergrasöls*. (Perfumery essent. Oil Record 20. 278—89. Aug. Lab. A. BOAKE, ROBERTS u. Co.) ELLMER.

O. Gerhardt, *Einige künstliche Blumengerüche*. (Vgl. C. 1929. II. 1355.) Die Komposition von *Flieder-*, *Gardenia-*, *Ginster-*, *Heliotrop-* u. *Hyacinthengerüchen* mit Hilfe künstlicher u. natürlicher Riechstoffe wird besprochen (Rezepte). (Parfumerie mod. 22. 547—53. Aug.) ELLMER.

Willibald Rehder, *Das Hastendmachen der Gerüche*. Es wird auf die Wichtigkeit des Vorfrierens des Alkohols u. der Lagerung hingewiesen u. an Beispielen der zweckmäßigste Gang der Herst. von Parfüms erläutert. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 355 bis 356. 25/8.) ELLMER.

Josef Augustin, *Die Konservierung zersetzlicher Kosmetika*. Es wird der *Methyl-ester der p-Oxybenzoesäure* der als *Nipagin M* der Nahrungsmittelfabrik J. PENNER, A.-G., Berlin-Schöneberg im Handel ist, empfohlen; auch die höheren Ester, wie *Äthyl-*, *Propyl-*, *Butyl-*, *Amyl-* u. *Benzyl-p-oxybenzoesäureester* besitzen konservierende Eigg.; ihre Wasserlöslichkeit vermindert sich jedoch mit steigendem Mol.-Gew. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 308—10. 25/7.) ELLMER.

—, *Radium in der Kosmetik*. Die Wirkungs- u. die Anwendungsmöglichkeit von *Radium* in kosmet. Präparaten ist noch nicht hinreichend geklärt, die Prüfung dieser Fragen ist Aufgabe der kosmet. Chemie. Hinweis auf bekannte radioakt. kosmet. Präparate. (Dtsch. Parfümerieztg. 15. 359—60. 25/8.) ELLMER.

Fred Winter, *Schönheits-Creme*. In einer Reihe von Aufsätzen bespricht Vf. die Rohmaterialien u. die zweckmäßige Zus. von Gesichtseremes. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 24. 165—66. 232. 234. 295—97.) ELLMER.

XV. Gärungsgewerbe.

W. Windisch, P. Kolbach und L. v. Benedek, *Über den Einfluß der Temperatur auf das p_H-Optimum der Diastase beim Maischen*. Beim Maischen von Malzmehl in Acetatpufferlsgg. ist das p_H-Optimum der Diastase abhängig von der Temp., u. zwar ist bei einer Temp. von 50° das p_H-Optimum 4,5—5,0, bei 60° p_H-Optimum 4,8 bis 5,4, u. bei 70° p_H-Optimum > 5,6. Beim Einhalten des Temp.- u. p_H-Optimums konnte ein ungewöhnlich großer Teil der Stärke bis zu vergärbarem Zucker abgebaut werden. (Wehschr. Brauerei 46. 345—49. 31/8. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOLB.

P. Petit, *Die „Verdauung“ während des Maischens*. Das längere Einhalten der für die proteolyt. Enzyme günstigsten Temp. von 45—50° hat, nach den Erfahrungen des Vfs., abgesehen von besonders gelagerten Ausnahmefällen, keinen günstigen Einfluß auf Ausbeute, Schäumvermögen u. Haltbarkeit. (Brasserie et Malterie 19. 129—34. 20/7.) KOLBACH.

—, *Die Schwierigkeiten bei der Maischefiltration*. Zusammenfassende Darst. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 39. 53—55. 69—71. 20/4.) KOLBACH.

Fritz Windisch, *Abgepreßte Hefe, Gefrierhefe, unter Wasser gelagerte Hefe*. Die unter eisgekühltem W. u. die in gefrorenem Zustand aufbewahrte Hefe hält sich besser als abgepreßte. Schnelles Auftauen der Gefrierhefe ist unschädlich, wenn die Temp., nach erfolgtem Schmelzen des Eises, nicht wesentlich über 0° steigt. (Wehschr. Brauerei 46. 349—55. 31/8. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOLBACH.

F. Wehrmann, *Rückblick auf die Entwicklung der Malzherstellung in den letzten 60 Jahren*. (Brauer-Hopfen-Ztg. Gambrinus 56. 230—36. Aug. Jena.) KOLBACH.

R. H. Hopkins und Hugh E. Kelly, *Die Bildung von Pufferstoffen während des Mälzens*. Durch elektrometr. Titration wurde die Pufferung in den für bestimmte Körpergruppen charakterist. p_H-Bereichen: 7,0—5,7, 5,7—4,3 u. 4,3—3,7 verfolgt.

Beim Weichen fiel die Pufferung, infolge der Lsg. von Spelzebestandteilen, auf etwa die Hälfte. Die Neubldg. von Puffersubstanzen erfolgte hauptsächlich in den ersten Tagen der Keimung. Von der Gerste bis zum Darmmalz veränderte sich der pH von wss. Auszügen z. B. folgendermaßen: Gerste: 5,90, nach der Weiche: 5,20, nach dreitägiger Keimung: 5,36, nach 7-tägiger Keimung: 5,98, fertiges Malz: 5,88. (Journ. Inst. Brewing 35. 402—10. Aug.) KOLBACH.

Fritz Windisch, *Trub und Trubgeschmack*. Vorschlag zu einer Definition des Begriffes Trub u. Charakterisierung des Trubgeschmackes. (Wehschr. Brauerei 46. 325. 17/8. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOLBACH.

Fritz Windisch, *Einfluß des Trubs in der Anstellwürze auf die Vergärung des Botlichbieres*. Betriebsanstellwürze wurde 1. ohne weitere Behandlung, 2. nach Entfernung des noch in ihr enthaltenen Trubs durch Zentrifugieren, 3. nach längerem Kochen u. Abfiltrieren des sich dabei ausscheidenden Trubs, u. 4. nach Zusatz von Trub mit verschiedenen Heferasen vergoren. In der n. u. in der nochmals gekochten Würze verlief die Gärung beinahe gleich schnell, während das Zentrifugieren hemmend u. der Trubzusatz fördernd wirkte. Beim Kochen wird anscheinend der Grob- u. Feintrub abgeschieden, beim Zentrifugieren nur der Grobtrub. Der in Suspension bleibende Feintrub schädigt die Hefe. Vf. warnt vor der radikalen Trubentfernung aus der Würze. (Wehschr. Brauerei 46. 326—31. 337—40. 24/8. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOLB.

H. Netscher, *Die Kieselsäure im Bier*. II. (Wehschr. Brauerei 46. 335—37. 24/8. — C. 1929. II. 1982.) KOLBACH.

P. Petit, *Die Pasteurisation von Faßbier*. Bisherige Verss. in dieser Richtung u. Zukunftsaussichten werden besprochen. (Brasserie et Malterie 19. 178—81. 5/9.) KOLBACH.

Hugo Haehn und Max Glaubitz, *Über die Färbung der untergärigen Bierhefe mit Methylblau*. I. Mitt. Vf. beweisen die Unsicherheit der Methylblaufärbemethode zur Unterscheidung zwischen toten u. lebenden Hefezellen, indem sie, durch Behandlung mit Milch- bzw. Schwefelsäure, gesunde Hefe derart verändern, daß sich alle Zellen färben lassen, während das Sprossungsvermögen teilweise erhalten bleibt. — Die Zuverlässigkeit der Methode wird durch Anwendung einer niedrigen Farbstoffkonz. (1:10 000) u. durch sofortiges Auszählen der gefärbten Zellen nach erfolgter Tinktion erhöht. (Wehschr. Brauerei 46. 315—20. 10/8. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) KOLBACH.

B. Lampe, *Vergleichende Bestimmungen der diastatischen Kraft nach den Methoden Lintner und Windisch-Kolbach*. Bei der Unters. von Brennereimalzen wurden nach WINDISCH-KOLBACH etwa 4—5-mal höhere Werte gefunden als nach LINTNER. Vf. schlägt deshalb als Richtzahl für ein gutes Malz, bei Anwendung der Methode WINDISCH-KOLBACH, 500 vor, gegen 100 bei der Methode LINTNER. (Ztschr. Spiritusind. 52. 276. 5/9. Techn.-wiss. Lab. d. Ver. d. Spiritus-Fabrikanten in Deutschland.) KOLBACH.

L. C. Wilson, *Die Sinkprobe bei der Malzanalyse*. Die Sinkprobe unterrichtet rasch über die Anzahl der Körner mit harten, ungel. Spitzen. 200 Körner werden in ein mit W. gefülltes Becherglas gebracht u. umgerührt. Die obenauf schwimmenden Körner werden entfernt u. die untersinkenden gezählt. (Journ. Inst. Brewing 35. 414—15. Aug.) KOLBACH.

D. Marotta, *Nachweis von Teerfarbstoffen im Rotwein*. Die verschiedenen Methoden zum Nachweis von Teerfarbstoffen im Rotwein wurden nachgeprüft. Die Konz. des Farbstoffs im Wein bei den Verss. war im Durchschnitt 0,5‰ im l. Es hat sich ergeben, daß nicht alle gebräuchlichen Methoden einwandfreie Resultate liefern. Als die besten Verf. erwiesen sich das Fixieren des Farbstoffs auf entfetteter Wolle in saurer Lsg. zur Erkennung saurer Farbstoffe u. das Extrahieren mit Amylalkohol in ammoniakal. Lsg. für bas. Farbstoffe. Für beide Methoden wird die Ausführungsvorschrift gegeben. (Annali Chim. appl. 19. 148—64. April. Rom, Chem. Lab. d. öffentl. Gesundheitsamtes.) WEISS.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

William S. Mueller und Forrest C. Button, *Die Verwendung von Trockenei-Produkten bei der Herstellung von Eiscrem*. 1‰ Trockeneidotter erhöhte die Schlagbarkeit des Gemisches u. verkürzte somit die Gefrierzeit für jeden Ansatz; er verbesserte auch die Struktur des Eiscrems. Stabilisierung trat nicht ein. 1‰ Trockenvollei wirkte nur wenig schlechter, auch es erhöhte nicht die Stabilität. Der Geschmack wurde

durch Trockeneidotter nicht, durch Trockenvollei leicht geschädigt. 1% Trockenei-albumin schädigte Struktur u. Geschmack u. hatte ebenfalls keine stabilisierenden Eigg. (Journ. Dairy Science 12. 320—32. Juli. New Jersey, Agricult. Experim. Station.) GROSZFIELD.

—, *Der Einfluß einiger Düngebestandteile auf das Brennen des Tabaks.* Verss. über den Einfluß verschiedener Düngesalze auf das Brennen des Tabaks haben gezeigt, daß bzgl. Farbe der Asche, der Festigkeit u. der Brennbeständigkeit Kalk den besten Einfluß ausübt, Ammoniumsulfat, große Mengen von Phosphor, Kalisalze verringern die Brennkraft. Harnstoff beeinflußt die Brennkraft nicht u. steigert die Weiße der Asche. Große Mengen von Kalk verringern die Brennkraft des Blattes, beeinflussen aber die Brennkraft der Zigarre nicht. (Report Connecticut agricult. Exp. Stat. 51. T. 18—35. 1928.) JUNG.

Carl Neuberg und **Maria Kobel**, *Isolierung von Methylalkohol aus Tabakrauch.* Vff. isolierten aus dem Rauch von 10 kg Pfeifentabak 24 g analyt. reinen Methylalkohol. Die Rauchanlage ist in verschiedener Hinsicht verbessert worden. (Biochem. Ztschr. 206. 240—44. 23/2. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochem.) ENG.

R. B. Becker und **P. C. Mc Gilliard**, *Ein Vereinfachungsvorschlag des heutigen amtlichen Kontrollsystems in der Milchviehzucht.* Es wird ein System für eine geeignete Zuchtwahl auf Grund des Butterertrages ausführlich besprochen u. begründet. (Journ. Dairy Science 12. 337—50. Juli. Stillwater, Oklahoma, Agric. Experim. Station.) GD.

Stephen Bartlett, *Normale tägliche Schwankungen des Milch- und Butterfettertrages bei Einzelkühen.* Der Ertrag wird von verschiedenen Faktoren, so besonders von Laktationsstufe u. Jahreszeit beeinflusst. Die Veränderlichkeit ist im ersten Laktationsmonat groß, wird dann aber ziemlich konstant. Der Einfluß der Jahreszeit auf die Änderung war im Mai am größten, groß auch im Sommer, mehr als im Winter. Bei zweimal täglichem Melken der Kühe zu verschiedenen Zeiten ist doch der Gesamtmilchertrag für 24 Stdn. nur wenig schwankend. (Journ. agricult. Science 19. 438—51. Juli. Reading, Univ.) GROSZFIELD.

J. Matson, *Der Einfluß der Länge des vorhergehenden Kalbe-Intervalles auf die Laktation und seine Beziehung zur Milchleistung, zum Alter und zu anderen Einflußfaktoren.* Nach den Herdstatistiken in Indien zeigte sich für Kühe mit etwa 3500 lb Milchertrag im Jahre, daß ein Kalbeintervall von etwas weniger als 1 Jahr bei der folgenden Lactation die besten Ergebnisse lieferte. Für Kühe mit 6000 lb. Milch waren 420 Tage erwünscht, eine solche von weniger als 335 Tagen ist sicher schädlich. Auch zeigte ein uneingeschränkter Zugang der Kuh zum Bullen, daß der Milchertrag vermindert wurde. Eine Beziehung zwischen täglichem u. wöchentlichem Ertrag u. der Länge des Kalbeintervalls während der gleichen Laktation wurde nicht beobachtet. Das optimale Kalbeintervall variiert proportional der Milchleistung u. umgekehrt proportional zum Alter bis zur Reife. (Journ. agricult. Science 19. 533—62. Juli. Jubbulpore, India, Military Farms.) GROSZFIELD.

Elfrieda C. V. Mattick und **Howard S. Hallett**, *Der Einfluß der Wärme auf die Milch, a) auf die Gerinnbarkeit mit Lab, b) auf den Stickstoff-, Phosphor- und Calciumgehalt.* 1/2 Stde. auf 105—209° F. erhitzte Milch war im Verh. gegen Lab von roher Milch in jedem Falle verschieden. Eine Änderung in der Diffundierbarkeit der N-Verbb. in Milch nach Erhitzen auf 105—209° F. wurde nicht beobachtet. Erhitzen auf 175° u. darüber vermindert die Diffundierbarkeit des P, solche auf 125° u. darüber die des Ca. (Journ. agricult. Science 19. 452—62. Juli. Reading, Univ.) GROSZFIELD.

J. Murawjew, *Wirkung von Kochsalz auf die im Molkebetrieb vorkommenden Mikroorganismen.* Erhöhung der Acidität hemmt die Entw. der Mikroorganismen nur bei einer hohen NaCl-Konz. Die Mindestmenge an NaCl, die zur Unterdrückung der Mikroorganismen nötig ist, beträgt: bei *Penicillium glaucum* 15%, bei *B. butyricus* 15%, bei Milchhefen 15%, bei den Bakterien der sibir. Milch 14%, bei *Sarcina flava* 12%, bei *Proteus vulgaris* 10%, bei *Bact. acidi lactici* H. 5%, u. *Bact. acidi lactici* Leichmann 5%. — NaCl wirkt auf die lebende Zelle nur durch den osmot. Druck ein. Trocknes NaCl enthält Keime der verschiedensten Mikroorganismen. (Trans. Siberian Inst. Agricult. Forestry [russ.: Trudy Sibirskogo Instituta sselskogo Chosjaistwa i Ljessowodstwa] 8. 103—44. 1927.) SCHÖNFELD.

Paul D. Watson, *Die Beziehung zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Struktur von Emmenthaler oder Schweizerkäse.* Verss. mit einem ga-Wecker (einem *Bulgariusorganismus* mit *Mycoderma*) u. einem 39 a-Wecker (altem Stamm von *Lactobacillus bulgaricus*) ergaben am 1. Tage bedeutende Unterschiede der [H⁺]. Hierdurch

lieferte der ga-Wecker stärkere Proteolyse u. härtere Käsestruktur als der andere, bei geringerer Wasserbindung durch das Protein. (Journ. Dairy Science 12. 289—303. Juli.) GROSZFIELD.

A. Lancaster Smith, *Der wirtschaftliche Wert von Cocosnußkuchen als ein Kraftfuttermittel*. Vf. beruft sich auf die günstigen Feststellungen des Ministry of Agriculture u. auf die günstigen Erfahrungen von CONRADI, Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein. (Fertiliser 14. 577—78. 17/9.) TRÉNEL.

Robert Cohn, *Verfälschter Himbeersaft*. (Vgl. C. 1929. II. 2275.) Mitteilung vorläufiger Verss., nach denen Himbeerrohsäfte eine negative, Kirsch- u. Johannisbeersäfte eine positive Sorbitrk. nach dem WERDERSCHEN Verf. lieferten. Damit scheint ein Weg gegeben, die häufig vorkommenden Verfälschungen des Himbeersaftes durch fremde Fruchtsäfte zu erkennen. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1929. 139—40. 5/9. Berlin W 15, Chem. Lab.) GROSZFIELD.

E. H. Miles, London, und **G. Reilly**, Luton, *Frucht- u. Nußpräparate*. Man erhitzt u. konz. eine Mischung von *Fruchtsäften* etwa 1 Std. bei einer Temp. von nicht über 80°. Nach Trennung von den Rückständen werden die Säfte mit einer Säure behandelt, um Ca- u. dgl. Salze zu entfernen. Nichtgenießbare Fruchtteile, wie Kerne von Datteln, Pflaumen, Nüssen u. a. werden mit Säuren extrahiert, worauf dieser Extrakt dem Hauptextrakt zugefügt wird. Man kann noch die abgeschabten äußeren gefärbten Teile von Zitronenschalen sowie äth. Öle den Extrakten zufügen. (E. P. 310 788 vom 31/1. 1928, ausg. 29/5. 1929. Zus. zu E. P. 256 765; C. 1927. I. 200.) SCHÜTZ.

E. O. Wiig, Madison (Wisconsin), *Backpulver und Mittel zur Herstellung von porösem oder Schwammgummi* bestehend aus einer Ketocarbonsäure, wie Acetondicarbonsäure, der evtl. NaHCO₃, Na₂HPO₄ oder NaH₂PO₄ sowie (NH₄)₂CO₃ zugesetzt werden, evtl. auch Salze, wie Na-, K-, Li- oder Mg-Salze. Durch Erhitzen auf Temp. oberhalb 65° zerfällt z. B. die Acetondicarbonsäure in CO₂ u. Aceton. (E. P. 311 389 vom 10/5. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. Prior. 10/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Atlantic Coast Fisheries Co., übert. von: **H. F. Taylor**, New York, *Konservierung von Nahrungsmitteln. Fische, Fleisch u. dgl. werden mit alkal. Stoffen u. Puffer-substanzen zwecks Erhöhung der pH bis etwa 7 versetzt*. Als Chemikalien werden verwendet: Na-Citrat, Na₃PO₄, Na₂CO₃, NaOH u. a. Es empfiehlt sich auch der Zusatz von NaCl oder anderen unschädlichen W. anziehenden Salzen. (E. P. 311 317 vom 1/3. 1929, Auszug veröff. 3/7. 1929. Prior. 9/5. 1928.) SCHÜTZ.

W. H. Haslam, London, *Trocknen von Fischen u. dgl.* Fische u. dgl. werden in einem Luftstrom getrocknet, der period. auf 80° F. steigt u. sich mit einer Geschwindigkeit von 1000 Fuß in der Min. durch oder über die M. bewegt; bei jeder Erhöhung von 10° F. steigert sich die Geschwindigkeit um 1000 Fuß in der Minute. Die Temp. kann zwischen 70 u. 170° F. betragen, wenn sich die h. Luft entsprechend schnell bewegt. Die Behandlung dauert über 12 Stdn. Die Fische werden dann auf Kübeln in Wagen gebracht, die in die einzelnen Kammern fahren. (E. P. 310 765 vom 26/1. 1928, ausg. 29/5. 1929.) SCHÜTZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

A. Bag, *Hydrierung von polymerisierten und oxydierten Ölen*. Die Ergebnisse der Verss. zur Hydrogenisation von polymerisiertem u. geblasenem *Sonnenblumenöl* werden wie folgt zusammengefaßt: Die polymerisierten Öle werden bei der Hydrogenisation nicht depolymerisiert, deshalb muß der Verbrauch an H₂ kleiner sein, als bei der Hydrierung n. Öle. Beim Blasen von Sonnenblumenöl findet sowohl Oxydation, wie Polymerisation statt; bei der Hydrierung werden die oxydierten Verb. größtenteils reduziert. Die hydrierten polymerisierten oder geblasenen Öle sind mit n. Hartfett nicht ident. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. 7 [48]. 40 bis 44.) SCHÖNFELD.

A. Tichonow, *Versuche zur Raffination von Ricinusöl*. Vf. untersuchte die Raffination von Ricinusöl mittels Erhitzen mit W. u. mit Alkalien. Die Annahme, daß eine Alkaliraffination des Öles unmöglich sei, infolge Bldg. unzerstörbarer Emulsionen, ist unrichtig; es gelang, mittels NaOH-Raffination in Ggw. von NaCl, die Seife zu entfernen u. ein fettsäurearmes Öl herzustellen. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 7 [48]. 9—14.) SCHÖNFELD.

N. Beljajew, *Öl der Wassermelonensamen*. Ölgeh. des ganzen Samens 24,73%, des Kernes 51,76%, der Schalen 10,0%. Konstanten des I. gepressten Öles, II. des extrahierten Öles, III. des Kernöles: D.¹⁵ I. 0,9266, II. 0,9215, III. 0,9246. Refraktion bei 20°: I. 74,4, II. 74,1; VZ. I. 190,05, II. 191,65, III. 188,46; Jodzahl I. 129,14, II. 124,44, III. 126,50; HEHNER-Zahl II. 92,48. Fettsäuren: II. F. 27°, E. 17°, Jodzahl 106,01, VZ. 215,66. Es trocknet, in dünner Schicht, nach 26—28 Tagen zu einem festen Film ein. S₂Cl₂ verwandelt das Öl, unter Temperatursteigerung, in einen Faktis. Das Rk.-Prod. ist wl. S löst sich in w. Öl u. fällt beim Abkühlen wieder aus. Das Öl erinnert an Sonnenblumenöl u. kann sowohl als Speiseöl, wie für techn. Zwecke Verwendung finden. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 7 [48]. 38—40.)

SCHÖNFELD.

M. Sserjakow, *Über die Selbstfärbung von Unterlaugen*. Aus der Unterlage einer Eschweger Seife wurde eine Substanz isoliert, die in alkal. Lsg. die Unterlage rot gefärbt hat. Die Substanz hatte die Jodzahl 19,4, VZ. 242, AZ. 103,2, Mol.-Gew. 342. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1929. Nr. 7 [48]. 44—46.) SCHÖNF.

Duchscher & Cie., Luxemburg, *Ölpressen*. Die Vorr. ist dad. gek., daß während ein Preßkorb mit frischem Material gefüllt wird, in einem zweiten Korb die Pressung des Materials u. das Ausstoßen des Preßkuchens erfolgt. (F. P. 662 530 vom 19/10. 1928, ausg. 8/8. 1929. D. Prior. 6/1. 1928.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von neutralen Ölen und Fetten*. Man behandelt fettsäurehaltige Öle u. Fette, zweckmäßig bei erhöhter Temp., mit *Äthylenoxyd* oder seinen Homologen, gegebenenfalls in Ggw. eines *Katalysators*. Als Katalysatoren werden verwandt: TiO₂, Al₂O₃, NaCl. Die freien Fettsäuren gehen hierbei in Oxyalkylester über. (E. P. 312 523 vom 2/7. 1928, ausg. 20/6. 1929.)

ENGEROFF.

Rubber Cultuur Maatschappij, „Amsterdam“, Holland, *Behandlung der Ölpalmenfrucht*. Man unterwirft die Palmfrüchte einer leichten Pressung u. bringt das Gemisch bestehend aus dem Epikarp (Fruchtkapsel) u. den Fruchtkernen, in eine Trockentrommel u. trennt es in seine Bestandteile mittels eines Luftstromes in der Trommel oder in einem angebauten Luftseparator. (F. P. 662 582 vom 19/10. 1928, ausg. 8/8. 1929. Holl. Prior. 20/10. 1927.)

ENGEROFF.

Joseph Charles Kernot, London, *Reinigen und Bleichen von Fischöl*. Man behandelt das Öl mit Alkallauge bei einer Temp. unter 100°, trennt von der Lauge ab, wäscht das Öl u. bearbeitet es dann unter Rühren mit einer starken wss. Lsg. von SO₂ oder einem ähnlichen schwefelhaltigen *Bleichmittel*. Man trennt die wss. Fl. ab u. wiederholt die Behandlung. (E. P. 311 665 vom 10/12. 1927, ausg. 13/6. 1929.)

ENG.

Société Française des Produits Alimentaires Azotés, Paris, *Extraktion von Öl aus der Leber von Fischen*. Man unterwirft die Fischleber in zerteiltem Zustand der autolyt. Einw. von *Fermenten* während 10—24 Stdn. bei einer Temp. von etwa 42—45° bis die Zellen der Lebern aufgebrochen sind u. das Öl frei wird. Das Öl wird z. B. durch Dekantieren, abgetrennt. (E. P. 312 768 vom 20/4. 1928, ausg. 27/6. 1929.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Seifen aus Oxydationsprodukten von Paraffinkohlenwasserstoffen*. Man behandelt die KW-stoffe mit der theoret. erforderlichen oder größeren Menge von NaOH, zweckmäßig mit konz. Lauge, u. trennt das Unverseifbare aus der Seifenlsg. durch Abkühlen auf eine 15° nicht übersteigende Temp. ab. Die Seifenlsg. wird auf feste Seifen weiter verarbeitet. (E. P. 312 405 vom 8/6. 1928, ausg. 20/6. 1929.)

ENGEROFF.

Archibald Montgomery Low, London, *Seife, insbesondere Rasierseifenstange*, dad. gek., daß die Seife in ihrem Inneren festgemachte, antisept. wirkende Stoffe, z. B. *Petroleumgallerte* oder *Vaseline*, enthält. Man lagert diese Stoffe dem Seifenstück zweckmäßig in Form fadenähnlicher Gebilde ein. (E. P. 315 997 vom 17/7. 1928, ausg. 15/8. 1929.)

ENGEROFF.

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

—, *Schimmelbildung auf Textilwaren. Ihre Ursachen und ihre Vermeidung*. Es werden die Ursachen der Schimmelbildg. auf Wolle, der Einfluß des Alkalis, von Seifen u.

vegetabil. Ölen auf die Schimmelbildg. u. ihre Vermeidung durch Imprägnierung der Wolle mit Na-Siliciumfluorid besprochen. (Chem. Trade Journ. 85. 193—94. 30/8.) BRA.

Umberto Pomilio, *Der Halbzellstoff aus Stroh als Ersatz für Zellstoff und Holzschliff*. (Industria chimica 4. 110—14. — C. 1929. I. 954.) WEISS.

Jac. Wessel Bruun, *Neue indirekte Kochmethode mit Zirkulation und gleichzeitiger Konzentration der Kochlauge. System „Albenielsen“*. Beschreibung des neuen, NIELSEN patentierten Systems, das wärmewirtschaftlich sehr günstig arbeitet. (Papir-Journalen 17. 104—08. 19/6.) KRÜGER.

—, *Der Einfluß des Pressens bei der Herstellung der Alkalicellulose*. Der Einfluß des Pressens bei der Herst. der Alkalicellulose für Viscose macht sich besonders bei der Filtration der daraus hergestellten Viscose bemerkbar. Je stärker abgepreßt wird, desto mehr Hemicellulosen werden entfernt, um so leichter läßt sich die Viscose filtrieren. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 1011. Juli.) BRAUNS.

J. Bruyère, *Die Verwendung von Kunstseiden. Die Möglichkeit, gewisse auftretende Fehler bei diesen Textilien zu beheben*. Vf. bespricht eine Reihe von Schwierigkeiten, die bei der Verarbeitung von Kunstseide wie beim Haspeln, Scheren, Spulen, Weben u. Schlichten, auftreten können u. ihre Beseitigung. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 1067—75. Juli.) BRAUNS.

Slavko, *Über Seide aus Celluloseäthern*. Nach Schilderung des Rk.-Vorganges bei der Bldg. der Celluloseäther bespricht Vf. die Herst. von solchen nach LILIENFELD u. nach einem von ihm gefundenen Verf. Diese Celluloseäther lassen sich gut nach dem Trocken- u. Naßspinnverf. verspinnen. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 4. 1003—05. Juli.) BRAUNS.

Hector Lobry, Aube, Frankreich, *Mercerisieren*. Man mercerisiert Strümpfe, Trikotwaren usw., indem die über eine mit Löchern versehene Form gezogenen Strümpfe in die Mercerisierlauge taucht; die Lauge kann frei zirkulieren, so daß man eine gleichmäßig mercerisierte Ware erhält. (F. P. 648 413 vom 24/6. 1927, ausg. 10/12. 1928.) FR.

Pierre Joliot, Rhönc, Frankreich, *Appretieren von Kunstseide*. Man behandelt Cellulosekunstseide mit einem Bade aus 750 Teilen W., 20 Teilen Na-Borat, 80 Teilen Albumin, 40 Teilen Gelatine, 10 Teilen Glycerin, 40 Teilen Aluminiumacetat u. 60 Teilen Essigsäure; der Mischung kann man als Katalysator noch eine Spur HNO₃ zusetzen. Die hiermit behandelte Kunstseide wird zum Unlöslichmachen der Gelatine mit CH₂O oder ähnlich wirkenden Stoffen nachbehandelt. Die Kunstseide erhält hierdurch eine erhöhte Festigkeit, auch läßt sie sich leichter verspinnen; sie kann nach dem für Naturseide üblichen Verf. mit Sn-Salzen erschwert werden. (F. P. 639 196 vom 14/1. 1927, ausg. 15/6. 1928.) FRANZ.

Jesse Meyer, Jersey City, New Jersey, V. St. A., *Appretieren von Filzhüten*. Der vorgeformte Hut wird mit Cocosnußöl getränkt, auf der Hutform in der Wärme unter Druck geformt u. der fertige Hut mit einer dünnen Schicht von Cocosnußbutter überzogen. Der Hut wird hierdurch regendicht u. erhält ein glänzendes Aussehen. (A. P. 1 702 658 vom 11/8. 1928, ausg. 19/2. 1929.) FRANZ.

Alphonse Vergé, Seine, Frankreich, *Erhöhung der Weichheit von Geweben aus Kunstseide*. Das auf ein durchlöcherteres Rohr aufgewickelte Kunstseidengewebe wird unter hohem Druck, etwa 10 kg, mit Dampf behandelt u. dann plötzlich abgekühlt; die so behandelte Kunstseide knittert nicht mehr im Gebrauch. (F. P. 651 166 vom 24/8. 1927, ausg. 15/2. 1929.) FRANZ.

André Weiss, Seine-et-Oise, Frankreich, *Herstellung eines Schlichtmittels, insbesondere für Kunstseide*. Man behandelt ein Gemisch von Fetten oder Ölen u. aromat. KW-Stoffen in Ggw. eines Harzes u. Tannin mit H₂SO₄, nach dem Waschen wird mit einer organ. Säure schwach angesäuert. Man behandelt z. B. ein Gemisch von Leinöl, Coprahöl, Stearinsäure, Xylol, weißem Harz u. Gerbstofflsg. bei 40° mit H₂SO₄ von 66° Bé. während 12 Stdn., man läßt 24 Stdn. absetzen, wäscht mit einer etwa 3⁰/₁₀₀g. Kochsalzlg., dekantiert u. neutralisiert mit NaOH. Die Schlichte greift die Faser nicht an. (F. P. 653 601 vom 30/4. 1928, ausg. 23/3. 1929.) FRANZ.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Seine, Frankreich, *Schlichten von Fasern*. Man behandelt die Faser mit einer Emulsion von halbtrocknenden Ölen in einer wss. Seifenlsg. u. taucht dann in eine Lsg. von Salzen, die die Seife fällen, wie Alaunlsg. Das Verf. eignet sich zum Schlichten von Seide, Wolle, Baumwolle, Kunstseiden aus regenerierter Cellulose oder aus Celluloseestern. (F. P. 655 075 vom 1/6. 1928, ausg. 15/4. 1929.) FRANZ.

Jean Marie August Faussemagne, Rhône, Frankreich, *Wollähnlichmachen der pflanzlichen Faser*. Man erhitzt die Faser in einem Autoklaven 2 Stdn. mit W., taucht sie dann in NaOH von 2 $\frac{1}{2}$ %, entfernt nach 2 Stdn., wäscht sorgfältig, geht 10 Min. in KOH von 20° Bé., wäscht, geht in eine 1%ig. HNO₃, wäscht u. erhitzt mit einer Lsg. von Seife, Soda, Borax u. Glycerin zum Sieden, hierauf wird gewaschen. (F. P. 644 241 vom 27/4. 1927, ausg. 4/10. 1928.) FRANZ.

Jean Boyeux, Rhône, Frankreich, *Verbessern der Eigenschaften von natürlicher oder künstlicher Seide*. Man imprägniert Kunstseide vor oder nach dem Färben mit einer Mischung einer Lsg. von Kautschuk in Bzn., Mastix u. Walrat. (F. P. 646 184 vom 5/5. 1927, ausg. 8/11. 1928.) FRANZ.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Seine, Frankreich, *Verfahren zur Wiederherstellung des Glanzes von glanzlos gemachter Celluloseacetatseide*. Man bringt die angefeuchtete Celluloseacetatseide mit 125—170° warmen Oberflächen unter mäßigem Druck in Berührung; dem zum Anfeuchten dienenden W. kann man Weichmachungsmittel, wie Seife, Öl- u. Fettemulsionen, CaCl₂, MgCl₂, LiCl usw. zusetzen. (F. P. 646 719 vom 5/1. 1928, ausg. 15/11. 1928. E. Prior. 4/11. 1927.) FRANZ.

Gustave Charpy, Ain, Frankreich, *Herstellung von plastischen Massen aus Celluloseacetatabfällen*. Man bringt die Celluloseabfälle in eine Form, z. B. zwischen Stahlplatten zur Herst. von Blättchen, erwärmt u. preßt u. läßt dann abkühlen. (F. P. 654 263 vom 12/10. 1927, ausg. 4/4. 1929.) FRANZ.

Albert Poullin und **Marcel Launay**, Seine, *Haarkamm*. Den zur Herstellung von Kämmen dienenden plast. Massen, wie Celluloid, Casein usw. setzt man festes oder gelöstes Jod zu. Die Kämmе аseptisch. (F. P. 651 200 vom 30/8. 1927, ausg. 15/2. 1929.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

M. Minot, *Vervollkommnung in den Methoden der Benzolwiedergewinnung aus dem Koksofengas*. Die Ursachen für die bisherigen mangelhaften Bzl.-Ausbeuten bei der Benzolwäsche werden besprochen. Die Ausbeute läßt sich auf über 90% steigern, wenn 1. die Temp. der Überhitzungskolonne geringer ist (105—110°), vorausgesetzt, daß andere Mittel zur Entwässerung der schweren Öle vorhanden sind; 2. Entfernung der Verunreinigungen der Schweröle durch Zentrifugieren. (Ind. chimique 21. 252. Febr.) KRÜGER.

Gustav Egloff und **C. D. Lowry**, *Cracken nach Dubbs*. (Vgl. C. 1929. II. 1756.) Wirtschaftliche Bedeutung des Crackverf. allgemein u. Beschreibung des Verf. nach DUBBS an Hand einer Figur. Schließlich werden die Prodd., die nach diesem Verf. aus verschiedenen Materialien gewonnen wurden, durch spezif. Gew., Ausbeute usw. charakterisiert. (Paliva a Topeni [Brennstoffe u. Feuerung] 11. 89—94. 30/7.) MAUTN.

Jaroslav Tichý, *Katalytisches Cracken von Paraffinöl*. Beim Cracken von Paraffinöl bei Anwesenheit verschiedener Katalysatoren wurden Prodd. erhalten, welche neben ungesätt. durch arom. Bestandteile enthielten, obzwar das Ausgangsmaterial prakt. frei von solchen Beimengungen war. Durch die Katalysatoren läßt sich die Zerfallsrk. beschleunigen u. die Ausbeute an niedrigsd. Bestandteilen erhöhen. Die Zugabe von 3—4% Katalysator verkürzt die Reaktionszeit auf die Hälfte, die Ausbeute an leichten Fraktionen wird vervielfacht. Besonders bewährt haben sich AlCl₃, SnO u. ioniumhaltige Ndd. (Paliva a Topeni [Brennstoffe u. Feuerung] 11. 85—89. 100—01. 27/8.) MAUTNER.

—, *Schmierung und Schmieröle*. (Oil Colour Trades Journ. 76. 722—24. 6/9.) TYP.

Gustav Neumann, *Meßtechnische Richtlinien für die Analyse des Kokereigases*. Die HEMPELSche Einrichtung mit der wassergekühlten DREHSCHMIDT-Capillaren ist einer ORSAT-Apparatur vorzuziehen. Statt Hg kann man eine 27%ig. NaCl-Lsg. mit 1% konz. H₂SO₄ verwenden. Die S-Verbb. sind von Zeit zu Zeit zu bestimmen u. vor der Vollanalyse auszuwaschen. Zur CO₂-Best. ist 100 g elektrolyt. KOH + 200 g H₂O das geeignetste; Best. der ungesätt. KW-stoffe mit rauchender H₂SO₄, von O₂ mit gelbem P, von CO mit ammoniakal. Cu₂Cl₂-Lsg. (3 Gefäße hintereinander, dahinter ein Gefäß mit Cu₂SO₄-β-Naphtholsuspension!). Stickoxyde bilden sich am Pt-Draht mehr als in der Pt-Capillaren, über Hg mehr als über NaCl-Lsg. Zahlen für die Zus. u. den Heizwert verschiedener Kokereigase werden zusammengestellt. (Arch. Eisenhüttenwesen 3. 199—203. Sept. Düsseldorf.) W. A. ROTH.

Irvin G. Mc Chesney, *Vervollkommneter CO-Nachweis bei der Kontrolle von Heizvorgängen*. Es wird eine Vers.-Anordnung beschrieben zur Kontrolle von Heizvorgängen. Die Gase streichen durch Flaschen mit konz. H₂SO₄ zur Absorption von Sulfiden u. anderen Bestandteilen, werden dann wieder durch W. befeuchtet, passieren einen Strömungsmesser mit Manometer u. gelangen dann in den Jodpentoxydbehälter, in dem CO absorbiert wird unter Jodabscheidung. Jod wird in KJ aufgefangen u. bestimmt. Die in der Zeit abgemessenen Gasmengen u. bestimmten Jodmengen geben ein Maß für den Geh. an CO. (Electrical World 94. 426. 31/8. Rochester.) JUNG.

Franz Lenze und Anton Rettenmaier, Deutschland, *Entschwefelung von aus-gebrauchter Gasreinigungsmasse*. Man unterwirft die M. bei 110—150^o, d. h. bei der Temp., bei der S fl. ist, einer Pressung oder Zentrifugierung oder beidem zugleich. Man kann auch noch S lösende Fl., wie Bzl. oder Paraffinöl zusetzen, die so h. zu der zerkleinerten M. zugegeben werden, daß gleichzeitig dadurch die Aufheizung der M. auf 110—150^o erfolgt. (F. P. 653 832 vom 3/5. 1928, ausg. 28/3. 1929.) DERSIN.

Richard Nübling, Stuttgart-Gaisburg und **Robert Mezger**, Stuttgart, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenwassergas mit Wassergaserzeugung im Wechselbetrieb u. Entgasung durch Spülen mit dem erzeugten Wassergas*, dad. gek., daß der Brennstoff im Entgasungsschacht durch eine umlaufende Walze abgestützt wird, die jeweils nur soviel Koks unter Zerkleinerung desselben nach dem Vergasungsschacht fördert, daß zwischen den beiden Brennstoffüllungen ein Raum für den freien Durchgang der Gase verbleibt. — Unterhalb der umlaufenden Walze im Entgasungsschacht sollen zwei Förderkanäle angeordnet werden, von denen der eine zur Koksaustragung dienen kann, während der andere Koks zum Vergaser führt. Um den Vergaser sind zwei oder mehrere Entgasungsschächte angeordnet. (D. R. P. 480 489 Kl. 24e vom 11/11. 1926, ausg. 3/8. 1929.)

Bohumil Jirotko, Berlin, *Einrichtung zum Zerkleinern, Schleifen oder Mahlen von Torf, Moor oder ähnlichen faserigen Stoffen*, bei der das Gut einem umlaufenden walzenförmigen Schleifkörper zugeführt wird, dad. gek., daß der walzenförmige Körper am Umfang mit dünnwandigen Fräsern oder anderen scharfkantigen Zerkleinerungswerkzeugen versehen ist, zwischen welchen das zu zerkleinernde Gut hindurchgeführt wird. — Der walzenförmige Körper besteht aus Einzellamellen oder ist mit Stahlbürsten o. dgl. besetzt. (D. R. P. 482 125 Kl. 10c vom 21/1. 1923, ausg. 6/9. 1929.) DERSIN.

Gewerkschaft Hausbach III, Berlin, *Vorrichtung zum Reinigen von Drehtrommeln zum Sieben von mulmigen und feuchten Brennstoffen, insbesondere Torf*, dad. gek., daß an einer Trommelwelle U-Ringe befestigt u. an diesen mittels Schelle u. Verbindungs-glied Kettenstücke derart angebracht sind, daß sie von der umlaufenden Trommel mitgenommen werden, dann aber auf der Siebfläche herabgleiten. (D. R. P. 482 124 Kl. 10c vom 10/12. 1927, ausg. 6/9. 1929.) DERSIN.

Gyro Process Corp., Michigan, übert. von: **Joseph B. Weaver**, Chicago, *Anlage zum Cracken von schweren KW-stoffen*. Das Öl wird in fl. Phase in Rohrschlangen auf ca. 370^o erhitzt, tritt in einen Entspannungsraum, aus dem die Rückstände abgezogen werden, u. wird darauf in einem Konverter in mit sternförmigen Katalysatormassen (Fe₂O₃) gefüllten Röhren in Dampfphase unter Zusatz von W.-Dampf auf über 600^o erhitzt. Die Dämpfe passieren einen Teerabscheider, in dem sie durch Frischöl auf 230^o gekühlt werden, darauf eine Kolonne. Die kondensierten höher sd. Prodd. werden mit dem Frischöl dem Prozeß wieder zugeführt. (Zeichnung.) (A. P. 1 708 247 vom 22/7. 1925, ausg. 9/4. 1929.) KINDERMANN.

Weiss and Downs, Inc., New York, übert. von: **Charles Raymond Downs**, New Haven, Connecticut, *Cracken von Petroleum*. Die von den vorgewärmten KW-stoffen durchströmten Heizschlangen befinden sich im Dampf sd. Schwefels, dessen Temp. durch Regulierung des Druckes mittels eines neutralen Gases zwischen 0,5 u. 3,5 at. auf die günstigste Cracktemp. eingestellt werden kann. (A. P. 1 708 303 vom 1/12. 1925, ausg. 9/4. 1929.) KINDERMANN.

A. E. Harnsberger, Chicago, *Destillation von Kohlenwasserstoffölen ohne Cracking* in einem Röhrenofen im Vakuum von 4" Hg. Das Öl wird so schnell durch die Heizrohre geführt, daß die Erhitzungsdauer nicht mehr als 10 sec beträgt. (E. P. 310 393 vom 23/1. 1928, ausg. 13/5. 1929.) DERSIN.

Burmah Oil Co. Ltd., Glasgow, England, *Vorrichtung zum Trockenschwitzen von Paraffin und sonstigen Wachsgemischen* mit in einem vertikalen Behälter übereinander angeordneten Kammern, in welchen der Kühlung u. Heizung dienende Rohrschlangen angeordnet sind, dad. gek., daß die Kammern durch einfache, tellerartig oder kon. geformte, in der Mitte mit einer Vertiefung versehene Platten gebildet sind u. daß die Rohrschlangen in den Kammern übereinander zickzackförmig versetzt, oberhalb einer über den Platten gespannten, gelochten oder aus Drahtgaze bestehenden Unterlage angeordnet sind, wobei, je nachdem ob der App. mit „Überfüllung“ (Nachfüllung zum Ausgleich der Schrumpfung des Wachses) arbeitet oder nicht, die Entfernung der einzelnen Rohrschlangenschichten in jeder Kammer entweder eine gleichmäßige oder eine von unten gegen oben hin zunehmende ist. (Oe. P. 114 030 vom 11/1. 1928, ausg. 26/8. 1929. E. Prior. 26/3. 1927.) DERSIN.

Karl Bauer und Galicyjskie Towarzystwo Naftowe „Galicja“ SP. AKC., Drohobycz (Polen), *Durchführung der Krystallisation schwer oder praktisch nicht krystallisierbarer Körper*, besonders Paraffin, durch Zusatz von bei Krystallisations-temp. u. Atmosphärendruck leichtflüchtigen Verdünnungsmitteln zu den Lsgg., dad. gek., daß die Krystallisation unter Anwendung von Überdruck durchgeführt wird, wobei als Verdünnungsmittel z. B. die Homologen des CH_4 , C_2H_6 , Methyl- u. Äthyläther, Dimethylamin, Äthylnitrit u. dgl. dienen. — Beispiel 1: Schweres, paraffinhaltiges Mineralöl wird mit Gasolin von D. < 0,700 verd., indem man auf 1 kg Mineralöl 0,75 kg Gasolin zusetzt. — Die Krystallisation wird bei -5° u. unter 5 at Druck durchgeführt. Nach 3 Stdn. sind die festen Paraffine auskrystallisiert. — Beispiel 2: Dem durch Abkühlen von rohem Pfefferminzöl erhaltenen Brei von Menthol setzt man auf 1000 g 100—300 g Ä. zu, pumpt N_2 bis auf 2 at Druck zu, erwärmt zunächst auf $35^\circ C$ u. kühlt nach vollzogener Auflösung des Mentholbreies bis auf 0° ab. Nach 6 Stdn. hat sich ein Brei von großen Mentholkrystallen u. eine fast mentholfreie Ä.-Lsg. gebildet. (Oe. P. 113 327 vom 20/3. 1926, ausg. 25/5. 1929.) DERSIN.

Józef Władysław Florian, Limanowa, Polen, *Wiedergewinnung von Bleicherden*. Die zum Bleichen von Öl, Paraffin u. dgl. verwendeten Erden werden zwecks Entfernung der Paraffinreste mit KW-stoffen, D. 0,820—0,875, vermischt u. filtriert, u. nach Waschen mit wss. Alkali u. W. werden die Erden getrocknet u. geglüht. (Poln. P. 9109 vom 23/6. 1927, ausg. 10/10. 1928.) SCHÖNFELD.

Alfred Oberle und Thomas E. Scofield, Kansas City, V. St. A., *Holzkonserverungsverfahren*, bestehend in der Imprägnierung von Holz mit halogenierten Erdöl-KW-stoffen, die einen genügend hohen natürlichen S-Geh. von fungicider Wrkg. besitzen. — Das Imprägnieren erfolgt unter Druck, sei es eines gasförmigen Halogens oder von gasförmigen KW-stoffen. — Für das Verf. kommen peruan., pers. u. mexikan. Erdöle in Betracht, an gasförmigen Halogenen Cl_2 u. an gasförmigen KW-stoffen Crackgase. (A. P. 1717 888 vom 19/10. 1925, ausg. 18/6. 1929.) SARRE.

Jegor Bronn und Concordia-Bergbau Akt.-Ges., Deutschland, *Verwendung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe als Motortreibmittel*. Die bei der Gasverflüssigung von Koksogas, Crackgasen, Naturgas u. dgl. erhaltenen Fraktionen, die im wesentlichen aus CH_4 bestehen, aber auch C_2H_4 , C_2H_6 u. deren Homologe enthalten können, sollen in verflüssigtem Zustande, unter gewöhnlichem Druck stehend als Motortreibmittel dienen. Das verflüssigte Gas wird mittels der h. Verbrennungsgase verdampft u. dem Motor ein Gas-Luftgemisch zugeführt, das nicht kälter als 0° ist. (F. P. 652 676 vom 13/4. 1928, ausg. 12/3. 1929. D. Prior. 4/5. 1927.) DERSIN.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung der Abgase von Verbrennungsmotoren*. Die in den Abgasen noch enthaltenen unverbrannten Reste von Betriebsstoff u. Schmieröl sollen durch Überführen über großoberflächige, erhitze Oxydationskatalysatoren, z. B. Pt-Draht, CuO , Hopkalite u. Oxyde des Mn, Ag u. Co, zu CO_2 u. W. verbrannt werden. Vor die Oxydationskatalysatoren können noch großoberflächige Absorptionsmittel, wie Silikagel, vorgeschaltet werden, die bereits bei niedrigerer Temp., solange bis die Oxydationskatalysatorschicht durch die Auspuffgase genügend erwärmt ist, die Betriebsstoffreste zurückhalten. (Schwz. P. 131 188 vom 6/2. 1928, ausg. 16/4. 1929. D. Prior. 15/3. 1927.) DERSIN.

Charles R. Gibson, *The Wonders of coal: the origin of coal and its uses in modern life*. London: Seeley, Service 1929. (160 S.) 8°. 2 s. 6 d. net.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Madge Kaye, *Die histologische Struktur der Haut und ihre Beziehungen zur Qualität des fertigen Leders.* (Cuir techn. 22. 252—59. 273—88. 303—12. 15/6. — C. 1929. II. 1116.) STOCK.

Max Bergmann und **Fritz Stather**, *Rote und blaue Stockflecken auf feuchtem Chromleder.* 2. Mitt. über Häute- und Lederschäden. (I. vgl. C. 1929. I. 826.) Vff. beschreiben einen Fall roter u. blauer Stockflecken auf feuchtem Chromleder. Eine Beschädigung des Leders durch die Flecken konnte weder makroskop., noch histolog. festgestellt werden. Die Flecken waren durch die Wucherung einer Strahlenpilzart entstanden. (Mikrophotographien.) (Collegium 1929. 326—27. Dresden, Kaiser Wilh.-Inst. f. Lederforschung.) STATHER.

Madge Kaye, *Eine Untersuchung über die mikroskopische Struktur einiger Fischhäute.* Vf. gibt an Hand von Mikrophotographien eine Beschreibung der histolog. Struktur der Haut des Hundefisches (*Scyllium canicula* u. *Scyllium catulus*), des Rochens (*Raja clavata*), des Kabeljaus (*Gadus Morrhua*), des Glattbutts (*Rhombus laevis*) u. des Langfisches (*Molva vulgaris*) u. behandelt die Eignung der Häute zur Lederherst. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 13. 515—22. Sept.) STATHER.

F. A. Coombs, *Einige Bemerkungen über die Behandlung von Haifischhäuten.* Vf. beschreibt das Äschern, Gerben u. Färben von Haifischhäuten. (Halle aux Cuirs [Suppl.-techn.] 1929. 195—200. 232—37. 21/7.) STATHER.

Albert J. Hanglin, *Enthaaren und Gerben von Schaffellen.* Vf. beschreibt ein Verf., wonach die gewichteten, mit Naphtha bei 33° getrockneten, in Seifenslg. gewaschenen u. danach entfleischten Felle durch Bestreichen mit einem Schwödbrei, bereitet aus 32,7 kg Kalk, 68 l W., 45,4 l einer Na₂S-Lsg. (15° Bé.) u. 4,5 kg rotem Arsenik enthaart werden u. danach noch einen frischen, resp. alten (s. unten) Kalkäseher passieren. Felle für Schuhoberleder werden mit Na₂S₂O₃-Lsg. entkalkt. Der Pickel enthält 8% Salz, 1% H₂SO₄; die in das bewegte Faß zugegebene Gerbrühe: 2% Na₂Cr₂O₇, 2% Al₂(SO₄)₃, 1½% H₂SO₄. Zur Red. werden 8% Hyposulfit u. ½% H₂SO₄, zur Neutralisation 1,9% Na₂CO₃ benutzt. Bei Fellen für Handschuhleder wird mit Oropion entkalkt; Pickel, Gerbrühe etc. bestehen aus 4% Salz, 1½% Säure; 3% Chrom, 1½% Säure; 8% Hyposulfit, 1½% Säure; ½% Na₂CO₃. (%-Geh. bezogen auf entkalkte Felle.) (Cuir. techn. 22. 324—25. 1/8.) STOCK.

B. Ziroulsky, *Beitrag zur Kenntnis der Formaldehydgerbung.* Obwohl über die erfahrungsgemäß schon altbekannte Formaldehydgerbung mancherlei Erklärungsverss. vorlagen (THUAU, Le cuir 1909. 3; MEUNIER, Collegium 1912. 508), haben erst STIASNY u. später GERNGROSS den rein chem. Charakter des Gerbvorganges in einer Rk. zwischen den NH₂-Gruppen der in der Haut enthaltenen Aminosäuren u. dem Formaldehyd erkannt. Da indessen der Einfluß der Säuren noch nicht genau bestimmt war, stellt Vf. Verss. nach folgenden Richtungen an: Abhängigkeit der von der Haut absorbierten Menge Formaldehyds von a) der Einwirkungsdauer des Formaldehyds; b) dem Einfluß der Konz. an Formaldehyd; c) dem Einfluß von Alkalien; d) dem Einfluß von Säuren, u. findet, daß die Gerbung rasch verläuft u. für Hautpulver nach 5½ Stdn. beendet ist; daß die Absorption mit der Formaldehydkonz. steigt; daß die Ggw. von Alkalien die Absorption stark vermehrt; daß die Absorption mit der Konz. an Na₂CO₃ steigt, durch Ggw. von Säuren aber vermindert wird. Diese Ergebnisse deuten gleichfalls auf eine wesentlich chem. Natur des Gerbvorganges hin, der zu einem mit obigen Mitteln variierbarem Gleichgewicht führt. Aus seinen Verss. folgert Vf. zwei Möglichkeiten der Gerbung mit Formaldehyd für die Praxis: 1. Die Gesamtmenge an Formaldehyd wird in eine neutrale oder schwach saure Lsg. gegeben u. allmählich Na₂CO₃ bis zur schwach alkal. Rk. in 3—4 Stdn. zugesetzt (Felle bewegen!). 2. Zu der schwach alkal. Lsg. wird der Formaldehyd in kleinen Portionen bei gleichen Zeitintervallen zugesetzt. In beiden Fällen ist die Formaldehydmenge u. die Gerbdauer von der Beschaffenheit der Häute abhängig. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1929. 163—70. 16/6. Lüttich, Ecole de Tannerie.) STOCK.

V. Kubelka und **J. Wagner**, *Die Beeinflussung der enzymatischen Wirksamkeit der Trypsinbeizen durch neutrale Salze.* I. Vf. unterziehen ihre früher gemachte Beobachtung (C. 1926. II. 1226), daß die Aktivierung des Trypsins in seiner proteolyt. Wrkg. auf das Casein durch Ammoniumsalze in niedriger Konz. gefördert wird, dagegen aber bei höherer Konz. ein Aktivationsmaximum erreicht wird, einer quantitativen Prüfung. Gleiche Mengen von Oropion-Standard, das Zwischenprod. der Beizenfabri-

kation, welches durch Aufsaugen der wss. Auslaugung der Bauchspeicheldrüse in Holzmehl entsteht, wurden mit steigenden Mengen Ammoniumsulfat vermischt u. die jeweilige Trypsinwirksamkeit nach FULD-GROSS gemessen. Die Wrkg. des Trypsins auf Casein wird durch Ammoniumsulfat bedeutend verstärkt. Die Verstärkung der Trypsinwrkg. ist bei niedriger Salzkonz. der Salzmenge fast proportional. Bei der Salzkonz., welche einem zwischen 200—400%o liegenden Zusatz von Ammoniumsulfat entspricht, ist das Maximum der Aktivierung erreicht. Die zu dieser Maximalaktivierung erforderliche Ammoniumsulfatmenge ist der Menge des organ. Extrakts jedes Beizpräparats proportional. Für die Beizanalyse (C. 1926. II. 1226) ergibt sich aus den Resultaten: Besitzt die zu analysierende Beize einen Ammonsalzgeh. von über 33%o, so entstehen keine Störungen bei der Durchführung der Methode, auf den Einfluß verschiedener Einwaagen braucht keine Rücksicht genommen zu werden; bei Enzympräparaten, die kein Ammoniumsulfat oder weniger als 33%o enthalten, kann verschiedene Einwaage durch den Einfluß der verschiedenen Ammonsalzkonz. zu unrichtigen Resultaten führen. (Collegium 1929. 328—34.) STATHER.

C. D. Mell, *Palo Blanco als Quelle für Tannin*. Es wird das Vork. von *Palo blanco* (*Lysiloma candida*) in Mittelamerika u. die Gewinnung von Gerbstoffen aus der Rinde des Baumes beschrieben. (Textile Colorist 51. 527. Aug.) BRAUNS.

F. und M. Heim de Balsac und A. Deforge, *Gerbstoffvermögen der „Takaout“-Gallen von „Tamarix articulata“*. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2bis. 593—95. Febr. — C. 1928. II. 1412.) STATHER.

A. Jamet und A.-J. Girard, *Über die Bestimmung des „Unlöslichen“ durch Filtration mit Kaolin*. (Chim. et Ind. 21. 604. Nr. 2bis. Febr. — C. 1928. II. 1519.) STATHER.

F. Hudson, *Beitrag zur Chromlederanalyse und zum Mechanismus des Chromgerbstoffprozesses*. Vf. beschreibt eine Modifikation der von MEUNIER u. CHAMBARD angegebenen Methode zur Basizitätsbest. im Chromleder, die mit der HNO₃-Methode vergleichbar, bei nassem, gefärbtem u. fertigem Leder anwendbar ist u. auch andere als SO₃-Säurereste erfaßt. Sie besteht in einem mehrstd. Ausschüteln des trockenen, entfetteten, vom W.-Löslichen befreiten Leders mit 350 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (portionsweise) u. 150 ccm W. u. Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zum pH = 3,8, mit Bromphenol als Indicator. Mehrere mit dieser Methode ausgeführte Analysen ergeben, daß eine einfache Beziehung zwischen dem Cr-Geh. oder der Basizität des Leders u. seinem Verh. bei der Kochprobe nicht besteht, daß vielmehr die Natur des mit Cr verbundenen Säurerestes einen wesentlichsten Einfluß auf die Kochprobe ausübt. Diese Tatsache erklärt Vf. mit der Annahme, daß bei Ggw. eines zweiwertigen Säurerestes zwei Verb.-Typen zwischen Cr u. Kollagen statthaben: einmal ist das Cr-Atom direkt an die Carboxylgruppe, das andere Mal indirekt mittels des zweiwertigen Säurerestes an die Aminogruppe des Kollagens gebunden. Ersatz des zweiwertigen durch einen einwertigen Säurerest, wobei alsdann nur noch die erstere Bindungsart Cr-Kollagen möglich ist, bedingt sowohl beim HCl- als auch bei Fettsäureresten eine verminderte Beständigkeit des Leders gegenüber der Kochprobe. Neutralsalze, die im Zweibad-Chromleder vorhanden sind, sind entsprechend der WERNERSchen Theorie durch Nebenvalezen an das Cr-Atom gebunden. (Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists 11. 133—44. 1927.) STOCK.

A. de la Bruère, *Notiz über das Messen der Farbe von Gerbextrakten*. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2bis. 608—10. Febr. — C. 1929. I. 1180.) STATHER.

P. Chambard und J. Rigollet, *Über die vergleichende Untersuchung vegetabilischer Gerbmaterien*. Vff. beschreiben ihre Versuchsmethodik zur vergleichenden Unters. vegetabil. Gerbmaterien. Sie verwenden zu den Ausgervvers. auf 2 mm Dicke gespaltene Rindshaut, die, mit Essigsäure entkalkt, in CO₂-gesätt. W. monatelang unverändert haltbar ist. Die Gervvers. werden mit der gleichen Hautmenge u. mit zur vollen Ausgerbung ausreichenden Gerbstoffmengen vorgenommen u. jeweils die Gervgeschwindigkeit (durch öfteres Messen der Dichteabnahme der Brühen) u. das Gewichtsrendement u. Dickenrendement ermittelt. (Chim. et Ind. 21. Nr. 2bis. 605—07. Febr.) STATHER.

Auguste Gansser, *Bemerkungen zur offiziellen Methode der quantitativen Gerbstoffanalyse*. (Cuir techn. 22. 260—63. 15/6. — C. 1929. I. 2382.) STOCK.