Chemisches Zentralblatt.

1927 Band I. Nr. 24. 15. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Diergart, *Auf unbeachteten Pfaden Goethes in Straßburg. Der Chemiker und Arzt Jakob Reinbold Spielmann.* Vf. würdigt die Bedeutung des Arztes u. Apothekers SPIELMANN als Universitätslehrer u. seinen Einfluß auf GOETHE. (Chem.-Ztg. **51**. 281—83. Bonn.) JUNG.

St. Pleśniewicz, *Anwendung von Funkenentladungen im Eudiometer zur Demonstration, 1. der Synthese des Stickoxyds, 2. des Zerfalls des Methans.* Es werden Vorlesungsverss. zur Demonstration dieser Rkk. angegeben. (Roczniki Chemji **6**. 741—42. 1926. Polytechn. Warschau.) WAJZER.

M. Centnerszwer, *Über die Dicke der passiven Oberflächenschicht und die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums.* (Roczniki Chemji **6**. 383—95. 1926. — C. **1926**. II. 2374.) WAJZER.

E. Bekier und **K. Rodziewicz**, *Der Einfluß des Umrührens auf die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.* Bei der Auflösung von Cu in Eisenoxydammonalaun ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante keine lineare Funktion der Rührgeschwindigkeit n; $K = a + b\,n$. Die Anordnung u. Beschaffenheit der Rührvorr. beeinflußt die Koeffizienten a u. b, die also nicht für die Rk. charakterist. sind. (Roczniki Chemji **6**. 869—80. 1926. Wilna, Univ.) WAJZER.

Pierre Jolibois und **Pierre Montagne**, *Über eine graphische Methode zur Berechnung der Energieausbeute homogener Reaktionen.* (Vgl. JOLIBOIS, LEFEBVRE u. MONTAGNE, Compt. rend. Acad. Sciences **182**. 1026; C. **1926**. II. 724.) Es handelt sich um den Nutzeffekt der elektr. Energie beim Durchschlagen eines Gases. Es wird angenommen, daß die Funken chem. Rkk. nur sekundär, indem sie die Temp. des Gases erhöhen, erzeugen bzw. beeinflussen. Der Einfluß der Temperaturerhöhung seinerseits kann mit Hilfe der Reaktionsisochore berechnet werden. Beim Erhitzen des Gases auf T^0 nimmt es Q_1 cal. zur Temperaturerhöhung u. Q_2 cal. zur Umwandlung in die chem. Energie auf. Die Ausbeute $Q_1/(Q_2 + Q_1)$ wurde für den Fall der Dissoziation von CO_2 durchgerechnet. Sie nimmt bei konstanter Temp. ab, wenn der Gasdruck steigt. Beim konstanten Druck geht sie bei einer mittleren Temp. durch ein Maximum; diese optimale Temp. nimmt mit steigendem Druck zu (2550° abs. bei 0,1 mm, 3800° abs. bei 1000 mm Hg), die höchst erreichbare Ausbeute gleichzeitig ab (0,75—0,63); übrigens ist diese Abnahme der höchsten Ausbeute mit wachsendem Druck bei höheren Drucken fast mehr unmerklich. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 323—25.) BIKERMAN.

C. N. Hinshelwood, *Quasimonomolekulare Reaktionen. Die Zersetzung von Diäthyläther im Gaszustand.* (Vgl. S. 394.) Die Zers. von *Diäthyläther* in der Gasphase vollzieht sich nicht unter Bldg. von Äthylen u. W. nach: $C_2H_5OC_2H_5 = 2\,C_2H_4 + H_2O$, sondern unter CO-Abspaltung. Der zurückbleibende KW-stoff hat die empir. Zus. C_3H_{10} u. lagert sich so um, daß er hauptsächlich CH_4, etwas C_2H_4 u. einen höheren KW-stoff, wahrscheinlich C_2H_6 liefert. Der Zers.-Vorgang kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:

$$C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow CO + \left[\begin{pmatrix}CH_5\\C_2H_5\end{pmatrix} \longrightarrow 2\,CH_4 + CH_2\text{—}\right]$$

Die CH_2-Reste vereinigen sich rasch unter Bldg. von C_2H_4. Die Geschwindigkeit der

Rk. wurde durch Messung der Druckzunahme bestimmt. Bei verschiedenen Anfangsdrucken u. Tempp. ist das Verhältnis Enddruck zu Anfangsdruck immer konstant, das zeigt, daß die untersuchte Geschwindigkeit nicht etwa durch die Geschwindigkeit der CH_2-Vereinigung beeinflußt ist. Die Rk., die durch die Wand fast kaum beeinflußt wird, verläuft monomol. innerhalb eines weiten Druckbereichs, aber bei kleineren Drucken fällt die Geschwindigkeit, u. die Rk. wird fast bimolekular. Die Geschwindigkeit kann durch die Gleichung: $\ln k = 26{,}47 - 53\,000/T$ wiedergegeben werden. Der Geschwindigkeitsabfall bei niederen Drucken kann durch Zusatz von H_2 vollständig verhindert werden. He u. N_2 sind fast ohne Einfluß auf die Rk., die Rk.-Prodd. im Überschuß verzögern die Rk. etwas. Wenn angenommen wird, daß sich die Aktivierungsenergie auf 8 Freiheitsgrade verteilt, dann reicht die Zahl der Zusammenstöße zur Aktivierung aus. Diese u. andere quasi-monomol. Rkk. lassen sich am einfachsten durch die Theorie von LINDEMANN (vgl. l. c.) erklären. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **114**. 84—97. Oxford, Trinity Coll.) E. JOSEPHY.

J. Zawidzki und **W. Wyczalkowska**, *Über die Geschwindigkeit des autokatalytischen Zerfalls der Brombernsteinsäure in wäßrigen Lösungen.* (Vgl. Roczniki Chemji **5**. 511; C. **1926**. II. 2869.) Die Geschwindigkeit der Abspaltung des Bromwasserstoffs von der *Brombernsteinsäure* wird durch die Gleichung: $d\,x/d\,t = k_0\,(a - x)/x$ wiedergegeben ($k_0 \cdot 10^6$ bei $65^0 = 26{,}2$, bei $75^0 = 76{,}9$, bei $85^0 = 200{,}0$). Daraus die Aktivierungswärme der Brombernsteinsäuremolekel $A = 24{,}600$ cal. Von den beiden Ionen des HBr wird eine hemmende Wrkg. auf die Rk. ausgeübt. Die Rk. wurde ferner bei Zusatz von Na_2SO_4, HNO_3, Alkalibromiden untersucht. (Roczniki Chemji **6**. 415—65. 1926. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

M. Polanyi, *Struktur der Materie im Lichte der Röntgenstrahlen.* Die Gitter der Elemente, insbesondere der Metalle, sind fast vollständig bekannt u. die polymorphen Umwandlungen, namentlich des Eisens, sind aufgeklärt worden. Die Erforschung der Gitterstruktur der Legierungen ist im raschen Fortschritt begriffen. Auch die Struktur einer Reihe von Verbb. ist festgestellt worden u. hat überraschende Einblicke in das Wesen der chem. Kräfte gewährt. In einem weiten Bereich hat sich die Materie als krystallin. erwiesen, wo sie früher als amorph galt. Die anorgan. Kolloide sind zum größten Teil krystallin, ebenso Cellulose, Seide, gedehnter Kautschuk. In den k. bearbeiteten Metallen sind gesetzmäßige Anordnungen der Gitter der Krystallkörner gefunden worden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **71**. 565—70.) KALPERS.

G. Subrahmaniam, *Änderung des logarithmischen Dekrements mit der Amplitude und mit der Viscosität gewisser Metalle.* IV. (III. vgl. Philos. Magazine [7] **1**. 1074; C. **1926**. II. 2141). Die Verss. erstrecken sich auf *Mg, Zn* u. *Ca*. Die Ergebnisse sind in Kurven zusammengestellt. (Philos. Magazine [7] **3**. 854—57. Vizianagaram [S. Indien].) BENJAMIN.

St. Rybár, *Bemerkung zu der Arbeit: „Torsionsmodul und Zugfestigkeit bei Ein- und Vielkrystalldrähten" von J. Koenigsberger.* Ein Teil der Resultate von KOENIGSBERGER (S. 2034) waren dem Vf. bekannt u. sind bereits für Patente verwertet worden (vgl. E. P. 223 252). (Ztschr. Physik **41**. 794—96. Inst. f. prakt. Physik d. Univ. Budapest.) LESZYNSKI.

S. Valentiner, *Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser.* Die Löslichkeitsergebnisse der 6 Edelgase in W. werden diskutiert. Dazu werden die Messungen von RAMSTEDT (Le radium **8**. 253 [1911]), ANTROPOFF (Ztschr. Elektrochem. **25**. 269; C. **1919**. III. 746), VALENTINER (Verh. d. dtsch. Phys. Ges. **3**. 62 [1922]), CADY, ELSEY, BEYER (Journ. Amer. chem. Soc. **44**. 1456; C. **1923**. I. 1534) benutzt. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt nach der Formel $l = \beta\,(1 + \alpha\,t)\,d_t$ (worin l = OSTWALDsche Löslichkeit, β = KUENENscher Absorptionskoeffizient, α = Ausdehnungskoeffizient, $d_t = D$ des Lösungsm. bei der Temp. t darstellt). Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temp. folgt mit großer Annäherung der für verdünnte Lsgg. geltenden CLAU-

SIUS-CLAPEYRONschen Gleichung 1. $R\,T^2\,d\ln l/d\,T = -r$ (r = Lösungswärme). Kennt man die Abhängigkeit des r von der Temp. $T = t + 273$, so kann man unter Umständen einen endlichen Ausdruck für die Funktion l von t hinschreiben. Der einfachste Fall ist der, daß r unabhängig von t ist, dann folgt $R\,T\ln l = +r + (\ln C)\,RT$ u. $l = Ce^{+\,r/R\,T}$. Umgekehrt kann man die Bestimmungen von l bei verschiedenen Tempp. verwenden, um aus Gleichung (1. die Funktion $r\,(t)$ aufzufinden. Vf. benutzt zu diesem Zweck die Löslichkeitsbestimmungen von v. ANTROPOFF von *X*, *Kr* u. *Ar* im Temp.-Intervall von 0 bis 50° u. erhält so ganz einfache Ausdrücke für $r\,(t)$, nämlich $-\,r\,(t) = (a_0 + a_1\,t)\,2{,}3\,R$. Mit diesem r läßt sich Gleichung 1. integrieren. Man erhält $\log l = 273\,a_1 - a_0/T + 2{,}3\,a\log T + a_2$. In dieser Gleichung sind a_0, a_1 u. a_2 Konstanten, die angenähert den Quadratwurzeln aus den At.-Gew. proportional sind. Weiter wird in der Arbeit gezeigt, daß die Löslichkeit von *He* u. *Ne* ebenso, wie die von *Ar*, *Kr*, *X* u. *Em* von 0° an mit wachsender Temp. abnimmt u. daß sie wie die der anderen Edelgase ein Minimum bei ungefähr 80° zeigt. Es erweckt den Anschein, als ob *Ar* u. *Kr* Hydrate bilden könnten. Voraussichtlich darf man diese Annahme auch auf die anderen Edelgase übertragen. (Ztschr. Physik **42**. 253—64.) BENJAMIN.

Germaine Cauquil, *Löslichkeit einiger Gase in Cyclohexanol.* Die Löslichkeit wurde bei 26° u. unter dem Druck P gemessen u. in ccm Gas (bei 26° u. Druck P?) pro 1 l *Cyclohexanol* angegeben. Das Cyclohexanol war luftfrei. Ergebnisse: H_2 82,5 (P= 766 mm Hg), 83,1 (760 mm); *Ne* 171,2 (755 mm); *Ar* 173,9 (755 mm); O_2 193,5 (766 mm); *CO* 894,7 (766 mm); CO_2 677 (766 mm); NH_3 28 170 (755 mm); *NO* 735,8 (766 mm); PH_3 2856 (766 mm); SiH_4 97 (765 mm); CH_4 133,3 (765 mm); *Äthan* 711,5 (766 mm); *Propan* 5948 (755 mm); *Äthylen* 301,65 (766 mm); *Acetylen* 971 (766 mm); *Methylchlorid* 17 825 (766 mm). Die Zahlen sind vom Ref. etwas abgerundet. — Das Lösungsvermögen von Cyclohexanol ist für alle untersuchten Gase höher als das des Wassers. (Journ. Chim. physique **24**. 53—55. Montpellier, Fac. des sciences.) BIKERMAN.

G. Agde und **H. Barkholt**, *Beiträge zur Kenntnis der Vitriolherstellung.* II. *Untersuchung über das System Kupfervitriol-Schwefelsäure-Wasser.* (I. vgl. Ztschr. angew. Chem. **39**. 851; C. **1926**. II. 1842.) Zur Best. der Löslichkeit von $CuSO_4$ zwischen 40 u. 100° diente ein Rundkolben, der durch einen Korken verschlossen u. mit einem Rührwerk mit Hg-Verschluß versehen war. Zwischen 0,5 u. 30° wurden die Bestst. in einem Porzellanbecher vorgenommen. Die Probenahme erfolgte mit einer Pipette nach KOPPEL u. BLUMENTHAL (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **54**. 231 [1909]). Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurvenbildern zusammengestellt. Durch Zusatz der frischen Lösesäure vor der Krystallisation anstatt zur Mutterlauge unter Temp.- u. Konz.-Bedingungen, daß kein wasserärmeres Salz entsteht, wird eine erhöhte Ausbeute an Krystallen erhalten (D. R. P. 431581; C. **1926**. II. 1316). Weder an Krystallen aus neutralen, noch aus sauren Lsgg. konnten Verwitterungserscheinungen beobachtet werden. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 374—79. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

Landon A. Sarver und **Paul H. M. P. Brinton**, *Die Löslichkeiten der Oxalate einiger seltener Erden.* Vff. bestimmen die *Löslichkeit* von *Lanthan-*, *Cer-*, *Praseodym-*, *Neodym-* u. *Samariumoxalat* in W. nach gravimetr. Methoden u. durch Leitfähigkeitsmessungen. Ferner wird die Löslichkeit dieser Oxalate u. von *Gadoliniumoxalat* in salz-, salpeter- u. schwefelsauren Lsgg., in Mischungen von Salz- u. Oxalsäure u. in Gemischen von Salpeter- u. Oxalsäure nach gravimetr. Methoden festgestellt. Aus den Ergebnissen leiten Vff. geeignete Bedingungen zur quantitativen Best. dieser seltenen Erden ab. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 943—58. Minnesota.) EISNER.

E. Halpernówna, *Was ist ein Mischkrystall?* Es wurde die Löslichkeit der Mischkrystalle $m\,(NH_4)Zn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + n\,(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ bei 6,8° u. $m\,K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + n\,K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ bei 0° u. 8,5° untersucht. Sie ist eine additive Eig. Obgleich der Teilungskoeffizient annähernd konstant ist, hält Vf. es nicht für zulässig,

Mischkrystalle als feste Lsgg. zu betrachten. Allgemeine Gültigkeit des NERNSTschen Verteilungssatzes wird bestritten. Eine geringe Differenz zwischen der Zus. der Mutterlauge u. der Mischkrystalle wurde gefunden. (Roczniki Chemji **6**. 661—78. 1926. Lemberg, Univ.) WAJZER.

D. Ostersetzerówna, *Über die additiven Eigenschaften der Mischkrystalle.* Die Löslichkeit der Mischkrystalle $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + (NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ u. $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + (NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ wurde additiv gefunden. Der Teilungskoeffizient ist nicht konstant. Der Einfluß der Temp. ist unbedeutend. (Roczniki Chemji **6**. 679—89. 1926. Lemberg, Univ.) WAJZER.

A. Ploinówna, *Beitrag zur Aufklärung der Natur der Mischkrystalle.* Die Krystalle $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ u. $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ werden auf Grund des additiven Verh. ihrer Löslichkeit als isomorphe Gemische angesehen. Die Differenz zwischen der Zus. der Mutterlauge u. der Krystalle ist minimal. (Roczniki Chemji **6**. 690—99. 1926. Lemberg, Univ.) WAJZER.

B. Haber-Chuwisowa, *Über die Beziehung zwischen der Löslichkeit und chemischen Zusammensetzung der Mischkrystalle.* Bei dem Mischkrystall $m\,(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + n\,(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ ist die Differenz zwischen den Löslichkeiten der Komponenten gering, bei $m\,K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + n\,K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ größer. Im ersten Falle ist der Teilungskoeffizient konstant, im zweiten nicht. Der NERNSTsche Verteilungssatz soll nur für Mischkrystalle gelten, bei denen diese Differenz gering ist. (Roczniki Chemji **6**. 700—04. 1926. Lemberg, Univ.) WAJZER.

B. Bertischówna, *Beitrag zur Frage der Löslichkeit der Mischkrystalle.* Untersucht wurden die Krystalle $m\,(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + n\,(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ u. $m\,(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + n(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. Ergebnisse wie in vorst. Arbeit (Roczniki Chemji **6**. 705—10. 1926. Lemberg, Univ.) WAJZER.

Fritz Haber, Aus Leben und Beruf. Aufsätze, Reden, Vorträge. Berlin: J. Springer 1927. (VII, 173 S.) 8°. M. 4.80; Pp. M. 5.70.

Joseph Hyram Roe, Principles of chemistry; an introductory textbook of inorganic, organic and physiological chemistry for nurses and students of home economics and applied chemistry. St. Louis: C. V. Mosby 1927. (378 S.) 12°. $ 2.50.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. Alexandrow, *Das Wasserstoffmolekülion und die Undulationsmechanik.* (Berichtigung u. Ergänzung zu S. 230.) (Ann. Physik [4] **82**. 683—88. Zürich.) LES.

K. Fajans, *Über die Deformation der Elektronenbahnen in krystallinischen Salzen.* (Roczniki Chemji **6**. 396—403. 1926. — C. **1926**. I. 2075.) WAJZER.

W. Busse, *Zusammenfassende Bemerkungen über Gruppenbildung bei Gasionen.* Erwiderung auf die Bemerkungen von NOLAN (S. 1788). Eine eingehende Diskussion des Vers.-Materials bestätigt die Schlüsse des Vfs., daß bei *Ionisation* durch wasserfallelektr. Effekt u. durch Oxydation von P kontinuierliche Größenintervalle erzeugt werden. Auch bei radioakt. Ionisierung sind keine gesonderten Größen beobachtet worden. (Ann. Physik [4] **82**. 697—712. München, Physik. Inst. d. T. H.) LESZYNSKI.

Ferdinand Koether, *Über die Beweglichkeit der Ionen in Ionenstrahlen.* Vf. bestimmt nach der RUTHERFORDschen Wechselstrommethode die Beweglichkeit der von h. Salzen (*AgCl*, *AgJ* u. CdJ_2) emittierten positiven Ionen. Durch Anwendung großer Oberflächen wird bei hohen Tempp. eine zeitliche Konstanz der Emission erreicht. Bei 325—425° werden Beweglichkeiten von einigen cm pro sec. gemessen, die mit der Temp. stark zunehmen. Steigerung der Wechselzahl bewirkt eine Vergrößerung der Beweglichkeit, die auf die hemmende Wrkg. der auf der Oberfläche des Salzes zurückbleibenden, unbeweglichen negativen Ionen zurückgeführt wird. Die Ergebnisse sprechen mehr für eine Clustertheorie als für die Theorie des einfach molekularen Ions. (Ann. Physik [4] **82**. 639—63. Münster i. W., Physik. Inst.) LESZYNSKI.

Gerhard C. Schmidt, *Über Ionenstrahlen.* II. Mitt. (I. vgl. Ann. Physik [4] **80**. 588; C. **1926**. II. 1613.) Vf. untersucht den zeitlichen Verlauf der positiven *Ionenemission* des *AgCl*, *AgJ* u. CdJ_2, sowie der negativen Emission des $PbCl_2$ bei niedrigen Tempp. ($\leqq 420^0$). Die Emission nimmt im allgemeinen mit der Zeit ab, bei manchen Tempp. äußerst schnell, z. B. bei AgCl bei 330° von 1240 bis 2 in 8 Minuten. Bei höheren Tempp. wird vereinzelt ein Anstieg beobachtet. In der Nähe des F. ist die Emission zeitlich konstant. Durch chem. Umsetzungen, die durch die Ggw. von Verunreinigungen bedingt sind, können die fallenden Kurven in steigende verwandelt werden. Es scheint, als ob auch reine Salze (z. B. AgCl) bei gewissen Tempp. steigende Kurven geben können. Die zeitliche Veränderung rührt nicht von einer Polarisation des Salzes oder der Elektrode her u. wird auch nicht durch Festfrieren u. folgende Vereinigung von Ionen infolge plötzlicher Abkühlung verursacht. Die Ursache ist eine Veränderung der Oberfläche, die, wie die konstante Leitfähigkeit zeigt, nicht von analogen Vorgängen im Innern des festen Salzes begleitet ist. Die Abnahme ist unabhängig davon, ob Ionen emittiert werden oder nicht. Rasch auf niedrige Temp. abgekühlte Salzschmelzen besitzen ein merklich höheres Leitvermögen als zuvor längere Zeit bei höherer, der Rekrystallisation günstiger Temp. gehaltene. Vf. weist auf die Analogie der untersuchten Vorgänge zu der lichtelektr. Ermüdung u. der Passivität hin. (Ann. Physik [4] **82**. 664—82. Münster i. W., Physik. Inst.) Leszynski.

E. Goldstein, *Über sekundäre Magnetkanalstrahlen an Elektroden.* Sekundäre Magnetkanalstrahlen treten nicht nur, wie früher (Ztschr. Physik **34**. 893; C. **1925**. II. 884) beschrieben, an Gefäßverengerungen, sondern auch an den Metallanoden selbst auf. Ihre Anordnung, abhängig außer von der Gasdichte u. magnet. Feldrichtung, hängt auch ab von der Feldstärke. Teilweise ist ihre Anordnung analog wie bei gleichgestalteten Kathoden. (Ztschr. Physik **42**. 276—82.) Benjamin.

F. Paschen, *Die relativistische Feinstruktur von Spektrallinien.* Die vom Vf. (vgl. P. Kunze, Ann. Physik [4] **79**. 610; C. **1926**. II. 164) gegebenen Messungen der absol. Wellenlängen des Gleichstrombildes der Linie 4686 des *He II-Spektrums* sind innerhalb der Fehlergrenzen in Einklang mit der Theorie u. ergeben den theoret. Wert $\Delta \nu_H = 0{,}365\ cm^{-1}$. Anderslautende von Leo (vgl. Gehrcke, Lau u. Leo, Physikal. Ztschr. **26**. 675; C. **1926**. I. 2774) aus der Feinstruktur von 4686 u. 3203 gezogene Schlüsse können aus den Beobachtungen des Vfs. nicht gefolgert werden. (Ann. Physik [4] **82**. 689—96.) Leszynski.

Th. Dreisch, *Die Absorption von Quarz und Quarzglas unterhalb 4,1 μ.* (Vgl. S. 1127.) Die Quarzbande bei 2,91 μ zeigt eine Feinstruktur. Die Maxima liegen bei 2,91; 2,97 u. 3,02 μ. Bei den Verss. wurde die gleiche Apparatur benutzt, wie früher. Für die Messung werden 3 Platten aus krystallinem Quarz von 1,86; 1,90 u. 1,92 mm Dicke sowie eine Platte von 9 mm Dicke benutzt. Die Platten wurden senkrecht zur Achse geschnitten. Außerdem wurde Quarzglas von 1,65 u. 5 mm Dicke untersucht. Bei Quarzglas tritt an Stelle der Bande des krystallisierten Quarzes bei 2,9 μ eine sehr schmale bei 2,75 μ auf. Der Unterschied in den beiden Spektren von Quarz u. Quarzglas wird durch Zerstörung der Krystallstruktur durch den Schmelzprozeß erklärt. Bei 3,1 μ u. 4,1 μ ist der Verlauf der Absorptionskurven bei Quarz u. Quarzglas der gleiche. (Ztschr. Physik **42**. 426—27.) Benjamin.

Th. Dreisch, *Die Absorption von optischen Gläsern und Borax unterhalb 4,1 μ.* Es wird die Absorption von unterkühlten Lsgg. — Gläsern — untersucht. Die Apparatur ist ausführlich beschrieben (Ztschr. Physik **30**. 200; C. **1925**. I. 1164). Gläser in Schichtdicke bis 1 cm geben in guter Übereinstimmung mit Rubens (Ann. Physik **45**. 238 [1892]), daß die Absorption im Ultraroten sehr gering ist, um dann jenseits von 2 μ erst langsam, dann rasch anzusteigen. Zwischen 2,7 μ u. 4,1 μ treten eine Anzahl von Banden auf. Zur Kenntnis der anion. Absorption im Ultraroten werden borsäurehaltige Gläser untersucht. Es werden Banden gefunden bei etwa 2,8; 3,68 u. 4,1 μ,

deren Intensitäten mit zunehmendem Borsäuregehalt zunehmen, so daß eine Erhöhung des Gehaltes um 1—2% deutlich zum Ausdruck kommt. Vergleichsverss. beim Borax zeigen Banden bei 2,95, 3,65 μ u. außerdem scheint noch eine bei 4,1 μ zu liegen. Als zweites Anion wird Kieselsäure untersucht. Es wird ein Anstieg der Absorptionskurve zwischen 2,7 u. 2,8 μ gefunden. Außerdem tritt bei 3,55 μ eine breite u. flache Bande auf. (Ztschr. Physik **42**. 428—34.) BENJAMIN.

J. Stalony-Dobrzański, *Über die Färbung der Erdalkaliphosphore unter dem Einfluß des Drucks.* (Roczniki Chemji **6**. 633—40. 1926. — C. **1926**. II. 2391.) WAJZER.

Arthur John Allmand und **Robert Edwin Witton Maddison**, *Über die angebliche Verzögerung gewisser Reaktionen durch Licht.* Es wird die Oxydation von Na_2SO_3-Lsgg. beim Durchleiten von Luft im Licht verschiedener Wellenlänge untersucht u. im kurzwelligen Ultraviolett eine Beschleunigung, sonst aber kein Einfluß des Lichts auf die Oxydationsgeschwindigkeit festgestellt. Verss. mit wss. Na_2SO_3- u. ammoniakal. *CuCl*-Lsgg. in rotem Licht unter Benutzung einer der THOMASschen ähnlichen Apparatur (THOMAS, Dissertation Freiburg 1908) ergaben keinerlei beschleunigende Wrkg. des roten Lichts. Die gegenteiligen Beobachtungen von TRAUTZ (Ztschr. Elektrochem. **13**. 550; C. **1907**. II. 1145) beruhen wahrscheinlich auf ungenügender Kontrolle der Dunkelrk. (z. B. Veränderungen in der Diffusionsgeschwindigkeit oder Ggw. variabler Mengen positiver Katalysatoren bei verschiedenen Zellfüllungen). (Journ. chem. Soc., London **1927**. 650—55. London, Univ.) KRÜGER.

W. Steiner, *Oberflächenbeschaffenheit und spektrale Empfindlichkeit von Brom- und Chlorsilberniederschlägen.* (Vgl. FRANKENBURGER, Ztschr. physikal. Chem. **105**. 273; C. **1923**. III. 1246.) Vf. bestimmt durch Beobachtung der direkten Verfärbung die spektrale Empfindlichkeit von bindemittelfreien *AgBr*- u. *AgCl*-Präparaten in Ggw. adsorbierbarer Stoffe. Die spektrale Sensibilisierung des AgBr durch überschüssige Ag-Ionen bleibt auch in saurer Lsg. (p_H = ca. 4) erhalten, wodurch bewiesen ist, daß die Sensibilisierung nicht durch Spuren von OH-Ionen verursacht sein kann. Die spektrale Empfindlichkeit des AgBr wird bei Ggw. überschüssiger Br-Ionen in neutraler u. saurer Lsg. mit Äthylen als Acceptor gleich befunden. Die beim AgBr aufgefundenen Sensibilisierungen finden sich zum größten Teil beim AgCl wieder. Die Sensibilisierung durch alkalische Medien reicht bei beiden Salzen gleich weit, so daß die Vorstellung von FAJANS u. FRANKENBURGER (l. c.), daß es sich um eine oberflächliche Bldg. u. Zers. von Ag_2O handelt, gestützt wird. — In Ggw. von *Phenylpropiolsäure* bzw. H_2SO_3 erwies sich AgBr noch im Gebiet 508 bis 540 mμ bzw. $>$615 mμ als lichtempfindlich, übereinstimmend mit den Empfindlichkeitsschwellen der entsprechenden sl. Silbersalze. In Analogie zur OH-Ionenwrkg. wird daher als Wesen der Sensibilisierung die Bldg. u. photochem. Zers. einer Adsorptionsschicht von phenylpropiolsaurem Ag bzw. von Ag_2SO_3 wahrscheinlich. — Ein Einfluß von Pb^{++}-Ionen auf die spektrale Empfindlichkeit des AgBr u. ebenso ein Einfluß von Tl^{+}-Ionen auf die des AgCl wurde nicht nachgewiesen. In Ggw. von *Tl^{+}-Ionen* ist AgBr noch für $\lambda = >615$ mμ empfindlich. Das freiwerdende Br oxydiert dabei in sekundärer Rk. das Tl (I)-Ion zum Tl (III)-Ion. Die Verfärbung ist in diesem Falle infolge hydrolyt. Bldg. von $Tl(OH)_3$ auf der Oberfläche des AgBr eine andere als etwa unter Äthylenlsg. (Ztschr. physikal. Chem. **125**. 275—306. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) LESZYNSKI.

K. Fajans und **W. Steiner**, *Bemerkungen zur spektralen Sensibilisierung des Silberbromids und Silberchlorids durch adsorbierte Ionen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. folgern aus dem vorliegenden experimentellen Material, daß die von FRANKENBURGER u. STEINER beobachtete Sensibilisierung an die *Adsorption* der Ionen geknüpft ist. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß es sich bei der Sensibilisierung nicht lediglich um eine chem. Acceptorwrkg. auf das im Licht freiwerdende Halogen handelt, daß vielmehr zu dieser Wrkg. auch eine Beeinflussung des primären photochem. Vorganges durch die adsorbierten Ionen hinzukommt. Im Falle der Ag- u. Tl-Ionen wird an-

genommen, daß die Beeinflussung in einer Deformationswrkg. dieser Kationen auf die Halogenionen der Gitteroberfläche besteht. Im Falle der Anionen wird als primärer Effekt die Zers. einer Adsorptionsschicht des betreffenden Silbersalzes angesehen; in diesem Falle wäre also der primäre Vorgang die Abtrennung eines Elektrons nicht von einem Halogenion des Gitters, sondern vom adsorbierten Anion, so daß für den Sensibilisierungseffekt die Haftfestigkeit des Elektrons an diesem, mehr oder minder deformierten Anion maßgebend wäre. (Ztschr. physikal. Chem. **125**. 307—20. München, Bayer. Akad. d. Wiss.) LESZYNSKI.

Gilbert Newton Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle. Übers. von **Gustav Wagner** u. **Hans Wolff**. Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn 1927. (VIII, 200 S.) 8°. = Die Wissenschaft. Bd. 77. M. 12.—. geb. M. 14.—.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

Samuel Glasstone, *Untersuchungen über elektrolytische Polarisation.* VI. *Die Potentiale der elektrolytischen Abscheidung von Eisen-Zink-, Cobalt-Zink- und Nickel-Zinklegierungen.* (I. vgl. S. 859.) Vf. untersucht die Veränderungen des Kathodenpotentials mit wachsender Stromdichte bei der Elektrolyse wss. Lsgg. von $ZnSO_4 + FeSO_4$, $ZnSO_4 + CoSO_4$ u. $ZnSO_4 + NiSO_4$ bei verschiedener p_H u. verschiedenen Tempp. zwischen 15 u. 95°. Nach dem plötzlichen Anstieg des negativen Potentials u. dem Beginn der Abscheidung einer hauptsächlich aus Zn bestehenden Legierung ist das Kathodenpotential unabhängig von der p_H; der Potentialanstieg erfolgt bei höheren Tempp. u. hohen $[H^+]$ weniger leicht, d. h. bei höheren Stromdichten. Vor der plötzlichen Zunahme des negativen Potentials ähnelt der kathod. Nd. gewöhnlichem elektrolyt. Ni u. wird durch Säuren schwer angegriffen, danach verhält er sich wie elektrolyt. Zn u. wird durch Säuren leicht gel., wobei fein verteiltes Ni zurückbleibt. Die Zn-reiche Legierung bei 95° enthält wahrscheinlich relativ mehr Ni als diejenige bei 15° entsprechend der Abnahme des Abscheidungspotentials bei Temperaturerhöhung; die erste, Ni-reiche Legierung wird annähernd bei demselben Potential abgeschieden, wie Ni aus $NiSO_4$-Lsgg. gleicher Konz. Der plötzliche Anstieg des Potentials erfolgt umso leichter, je größer das Verhältnis Zn : Ni, Co bzw. Fe ist, u. unter sonst gleichen Umständen wird die Zn-reiche Legierung bei Ni bei niedrigerer Stromdichte abgeschieden als bei Co u. bei Fe am schwersten. Wenn einmal das hohe Potential erreicht ist, kann besonders bei niedrigen Tempp. der Strom erheblich verringert werden, ehe der entsprechende Potentialfall eintritt.

Die Ergebnisse lassen sich durch keine der bisher aufgestellten Theorien befriedigend erklären. Die $[H^+]$ spielt keine unmittelbare Rolle bei dem Einfluß, den das gleichzeitig abgeschiedene Zn auf die Verzögerung der elektrolyt. Abscheidung von Fe, Co u. Ni ausübt. Die bei niedrigen Kathodenpotentialen abgeschiedenen Zn-Mengen sind wahrscheinlich ohne merkliche Wrkg. auf die Abscheidung der Metalle der Eisengruppe. Vf. nimmt an, daß die plötzliche Zunahme des Kathodenpotentials auf einer Abnahme der Konz. des Ni, Co bzw. Fe in der Nähe der Kathode beruht, was zur Folge hat, daß eine Zn-reichere Legierung mit hoher H-Überspannung abgeschieden wird. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 641—47. Exeter, Univ.) KRÜ.

Lars Onsager, *Zur Theorie der Elektrolyte.* II. Mitt. (I. vgl. Physikal. Ztschr. **27**. 388; C. **1926**. II. 867.) Vf. gibt eine Erweiterung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie, indem bei der Berechnung des asymmetr. Zusatzfeldes der Ionen auch deren BROWNsche Bewegung berücksichtigt wird. Das Endergebnis ist wieder das von KOHLRAUSCH für große Verd. experimentell gefundene Wurzelgesetz, die Berechnung der *Koeffizienten* erfährt jedoch eine Änderung, die an Hand der Leitfähigkeits- u. Überführungsmessungen geprüft wird. (Physikal. Ztschr. **28**. 277—98. Zürich, Physik. Inst. d. Eidgen. T. H.) LESZYNSKI.

Virginia F. Miller und **Henry Terrey**, *Die Platini-Platinochloridelektrode. Ein neuer Typus von Chlorelektrode.* Es wird die EK. der Kette $\overline{Hg}$ | Hg_2Cl_2, 1-n. NaCl | NaCl, Na_2PtCl_6, Na_2PtCl_4 | $\overset{+}{Pt}$ bei 21°, 25° u. 30° gemessen. Die Ergebnisse lassen sich durch die Gleichung:

$$E\,K = (E_0 + C) + R\,T/2\,F \cdot (\beta - 2) \log a_{Cl} + R\,T/2\,F \log i/o$$

wiedergeben (β u. C Konstante, a_{Cl} = Chlorionenaktivität, $i = [PtCl_6'']$, $o = [PtCl_4'']$). Bei 25° ist $\beta = 0{,}1317$, $E_0 + C$ im Mittel 0,721 V. Aus dem Temperaturkoeffizienten folgt nach der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung für die Bildungswärme des Na_2PtCl_6 aus Na_2PtCl_4 u. Cl_2 40880 cal. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 605—10. London, Univ.) KRÜGER.

Edgar Newbery, *Anodische Überspannungsmessungen mit dem Kathodenstrahlenoscillographen.* Vf. hat mit dem früher beschriebenen Kathodenstrahlenoscillographen (vgl. Proceed. Roy. Soc., London Serie A **107**. 486 [1925] **111**. 182 [1926] das anod. Verh. von Pt, Au, Pb, Ni, Fe, Cr, Sb, Ta, Bi gemessen. Unangreifbare u. passive Anoden zeigen *Überspannung* analog wie die Kathoden. Pb, Ni u. Fe müssen dabei zu den passiven Elektroden gezählt u. PbO_2 als Überspannungsverb. angesehen werden. Cr wird leicht passiv in bezug auf die Bldg. dreiwertiger Ionen, aber in bezug auf die Bldg. sechswertiger Ionen bleibt es aktiv. Die Ursache der Passivität ist Bldg. eines unl., elektr. leitenden Überzugs aus einer Überspannungsverb., die eine feste Lsg. in der Elektrodenoberfläche bilden kann. Bei Pb ist die Dicke dieses Überzugs meßbar, weil das PbO_2 etwas porös ist u. tiefer auf die Elektrodenfläche einwirkt. Ventilwrkg. beruht auf der Bldg. eines unl., isolierenden Überzugs, der als Dielektrikum eines Kondensators wirkt, dessen Platten Elektrode u. Elektrolyt sind. Die Dicke dieses Überzugs ist beim Sb von der Größenordnung 4×10^{-5} mm, beim Ta 10^{-6} mm. Die Wrkg. eines elektrolyt. Gleichrichters kann teilweise auf der Kondensatorwrkg. u. teilweise auf der als semi-permeable Wand wirkenden Oxydhaut beruhen. (Proceed. Roy. Soc., London Serie A **114**. 103—10. Cape Town, Univ.) E. JOSEPHY.

Richard Rudy, *Elektrische und thermische Leitfähigkeit und das periodische System der Elemente.* Vf. weist darauf hin, daß die elektr. u. therm. Leitfähigkeit der Elemente im allgemeinen für die in der 1. Periode bzw. 1. Halbperiode stehenden Stoffe Maximalwerte besitzt, um dann gegen die höheren Perioden des period. Systems abzusinken; nur beim Cr, Mo u. W treten erneut hohe Werte dieser Eigg. auf. Die Elemente der 1. Periode bzw. Halbperiode besitzen nur ein Valenzelektron, die Analyse der Spektralterme von Cr u. Mo zeigt nun ebenfalls, daß auch diese Elemente in ihrer äußersten Bahn nur e i n Valenzelektron haben; für das noch nicht ganz analysierte W-Spektrum dürfte der gleiche Schluß zu ziehen sein. Anscheinend ist also das Vorhandensein eines einzelnen Elektrons in einer Außenbahn im Normalzustand des betreffenden Atoms eine Vorbedingung für die Ausbildung hoher therm. u. elektr. Leitfähigkeit. Vf. geht auf den mutmaßlichen Mechanismus dieser Leitfähigkeit etwas näher ein. (Journ. Franklin Inst. **203**. 459—60.) FRANKENBURGER.

W. M. Roberds, *Widerstand von Kupferdrähten bei sehr hohen Frequenzen.* Arbeiten von BAILEY (Physical. Rev. [2] **20**. 154; C. **1923**. III. 1145) hatten eine beträchtliche Abweichung zwischen den beobachteten u. berechneten Werten des Widerstandes von Cu-Drähten bei sehr hohen Frequenzen gezeigt. Der Unterschied betrug bei einem bestimmten Draht das 4—5-fache des nach der Theorie berechneten Wertes. Vf. prüft mit einer von ihm beschriebenen Methode diese Ergebnisse nach u. findet, daß 1. seine Ergebnisse nicht sehr von den theoret. Werten abweichen, 2. daß die gefundenen Unterschiede sicherlich zum größten Teil hervorgerufen werden durch den Kondensator-Widerstand, 3. daß eine Oxydation des Cu-Drahtes nur geringe Widerstandsschwankungen hervorruft. (Physical. Rev. [2] **29**. 165—73.) BENJAMIN.

I. I. Rabi, *Über die hauptsächlichsten magnetischen Suszeptibilitäten von Krystallen.* Vf. gibt eine neue Methode, magnet. Suszeptibilitäten von Krystallen zu messen. Der zu messende Krystall wird in eine Fl. gesenkt, deren Suszeptibilität geändert werden kann, u. die Orientierung des Krystalls adjustiert, bis keine Bewegung des Krystalls durch das Magnetfeld hervorgerufen wird. Die Suszeptibilitäten dieser Lsgg. werden dann gemessen. Aus diesen Werten kann man die Suszeptibilitäten der Krystalle leicht erhalten. Die Methode erfordert keine Vorbereitung der Krystalle, Messung des Magnetfeldes oder des Gradienten. Der Anwendungsbereich dieser Methode erstreckt sich auf Vol.-Suszeptibilitäten von $0{,}9 \times 10^{-6}$ bis 70×10^{-6}.

Die Methode wird angewandt auf 14 verschiedene Krystalle. Von diesen sind 11 paramagnet. u. gehören zu den monoklinen Doppelsulfaten mit 6 Krystallwassermoll. vom Typus: $MeSO_4 \cdot R_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$; $Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $CuRb_2(SO_4) \cdot 6\,H_2O$; $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $Co(K_2)(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $CoRb_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $NiK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $NiRb_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$; $FeK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. — An diesen Krystallen scheinen die Resultate zu zeigen, daß die Susceptibilitäten u. ihre relativen Größen nur vom paramagnet. Ion allein abhängen. Der Einfluß des Alkali- oder Ammoniumions ist sekundärer Natur. Von den diamagnet. Krystallen zeigen $NaNO_3$, KNO_3 u. $LiNO_3$, von denen die beiden ersteren in ihren krystallograph. Eigg. dem Calcit resp. Aragonit ähnlich sind, ähnliche Eigg. (Physical Rev. [2] **29**. 174—85. Columbia Univ.) BENJAMIN.

A. Eucken und **K. Dittrich**, *Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes.* II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. physikal. Chem. **111**. 431; C. **1924**. II. 2387.) Vff. bestimmen die *therm. Leitfähigkeit* (λ) von reinem *Fe, Ni, Tl* u. von *CuMn-, PbTl-* u. *CuNi-Legierungen* bei 80 u. 273° absol. Im Gegensatz zu den Befunden an Fe, Sb u. Bi (l. c.) kann bei den Legierungen keine Änderung von λ bei Variation der Korngröße festgestellt werden. Dieses abweichende Verh. wird durch die bei den Legierungen im Vergleich zu den reinen Metallen kleineren Werte der mittleren freien Weglänge der Elektronen erklärt. Bei 80° wird ein relativ beträchtlicher Einfluß einer Verformung der CuNi-Legierung (Konstantan) beobachtet, der einer Änderung der Isolatorleitfähigkeit zugeschrieben wird. Wenn an Stelle des LORENZschen Gesetzes die Beziehung $\lambda_m/\varkappa\, T\, C_p$ gesetzt wird, so ist bei verschiedenen Drucken u. einer bestimmten Temp. auch die Druckabhängigkeit von C_p zu berücksichtigen, wodurch die Veränderlichkeit der WIEDEMANN-FRANZschen Zahl mit dem äußeren Druck u. bei Einkrystallen mit der Richtung eine Erklärung findet. Für die Isolatorleitfähigkeit (λ_k), die metall. Leitfähigkeit (λ_m) u. die WIEDEMANN-FRANZsche Zahl ($\lambda_m/\varkappa$) werden bei 273° absol. die folgenden Werte erhalten.

	λ_k	λ_m	$\lambda_m/\varkappa$		λ_k	λ_m	$\lambda_m/\varkappa$
Fe . .	0,371	0,572	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$	CuMn .	0,069	0,059	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$
Ni . .	0,073	0,766	$5{,}85 \cdot 10^{-6}$	PbTl .	0,0975	0,128	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$
Tl . .	0,055	0,450	$6{,}69 \cdot 10^{-6}$	CuNi .	0,077	0,149	$6{,}85 \cdot 10^{-6}$

Durch Verwertung von 3 Messungen bei 273° absol. an Proben verschiedener Korngröße erhält man für Fe: $\lambda_m = 0{,}653$; $\lambda_m/\varkappa = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$. Die Auswertung von Messungen an den 3 Fe-Proben bei 80° absol. führte zu widerspruchsvollen Ergebnissen, die durch einen bei tieferen Tempp. größeren Einfluß von Verunreinigungen gedeutet werden. Zusammenfassend wird festgestellt, daß stets eine Abtrennung der Isolatorleitfähigkeit von der Gesamtleitfähigkeit prinzipiell möglich ist, u. für den Quotienten $\lambda_m/\varkappa\, T$ bei hohen Tempp. eine merkliche Annäherung an einen universellen Wert erreichbar ist. (Ztschr. physikal. Chem. **125**. 211—28. Breslau, Physik.-chem. Inst. d. T. H.) LESZYNSKI.

Sophus Weber, *Über die Wärmeleitfähigkeit der Gase.* Vf. diskutiert die Fehlerquellen der SCHLEIERMACHERschen Methode zur Best. der *therm. Leitfähigkeit* von

Gasen u. beschreibt eine einfache Anordnung, die durch Anwendung eines langen u. eines kurzen Drahtes die systemat. Trennung der Wärmeverluste durch Leitung u. durch Konvektion gestattet. Für die absol. Leitfähigkeit bei 0° werden die folgenden Werte (in g·cal/cm·grad·sec) erhalten: Trockene CO_2-freie atmosphär. *Luft*: $574 \cdot 10^{-7}$; *Ne*: $1104 \cdot 10^{-7}$; H_2: $4238 \cdot 10^{-7}$ (diese Messung ist infolge einer zu geringen Anzahl von Verss. nicht als Präzisionsbest. zu werten); CO_2: $343{,}1 \cdot 10^{-7}$. (Ann. Physik [4] **82**. 479—503.) LESZYNSKI.

Cz. Grabowski, *Prinzipien der Untersuchung der Rektifikation flüssiger Mehrstoffsysteme.* Es wird eine graph. Methode zur Darst. der Rektifikation fl. Mehrstoffsysteme in der Fläche angegeben. Im Geltungsbereich des Gesetzes von RAOULT wird der Dampfdruck f der Komponenten durch die gleichseitige Hyperbel $y = P/f = n/m$ (P Siededruck, n molekulare Konz. der Komponenten in der Fl., m im Dampf) dargestellt. Ein Diagramm nach D'OCAGNE wird für beliebige Anzahl der Komponenten abgeleitet. (Roczniki Chemji **6**. 815—22. 1926. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

Nicolas Perrakis, *Überlegungen über nicht kondensierte hinreichend abgekühlte Systeme.* (Journ. Chim. physique **24**. 169—72. — C. **1927**. I. 2398.) BIKERMAN.

Nicolas de Kolossowsky, *Über die spezifischen Wärmen einer nicht kondensierten, hinreichend abgekühlten Phase.* Die von PERRAKIS (vorst. Ref.) aus besonderen Postulaten gefolgerte Entartung der Gase bei tiefen Tempp. ist bereits einfacher bewiesen worden (vgl. z. B. BENNEWITZ, Ztschr. physikal. Chem. **110**. 725; C. **1924**. II. 2232). (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 322—23.) BIKERMAN.

Frederick G. Keyes und **Melville J. Marshall**, *Die Adsorptionswärmen einiger Gase und Dämpfe an Holzkohle.* Die *Absorptionswärmen* von *Sauerstoff, Chlor, Kohlendioxyd, Ammoniak, Ä.-, Chlorpikrin-* u. *Wasserdampf* an Holzkohle wurden gemessen. Eine gemessene Menge Gas oder Dampf wurde zu einer bestimmten Größe von Holzkohle, die sich in einem mit Eis umgebenen Calorimeter befand, zugelassen u. die entwickelte Wärmemenge aus der Temp.-Änderung des Calorimeters berechnet. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde wieder Dampf zugelassen u. dieser Prozeß stufenweise fortgesetzt, bis keine Adsorption mehr stattfand. In jedem Fall ist die Adsorptionswärme zu Anfang sehr groß u. fällt dann schnell mit zunehmender Konz. auf einen scheinbar konstanten Wert. Beim O_2 ist die Adsorptionswärme anfangs (Konz. = 0) 18-mal so groß (72 000 cal.) wie am Schluß (4000 cal.; Konz. = $4{,}5 \times 10^{-4}$ Mol/g Holzkohle). Vgl. Tabellen u. Kurven im Original. Beim CO_2, NH_3 u. Ä. ist die anfängliche Adsorptionswärme mehr als doppelt so groß als die Verdampfungswärme der Fll. bei 0°. W. verhält sich anormal, die Adsorptions- u. Verdampfungswärme sind annähernd einander gleich. Qualitativ im Einklang mit den Ergebnissen steht folgende Vorstellung: Die Gasmoll. werden an die Oberfläche der C-Atome durch sekundäre Valenzen gebunden, die Moll. als solche befinden sich in einem besonderen Zustand der Bindungsfähigkeit („valence strain"), so daß die erste adsorbierte Schicht ihrerseits wieder fähig ist, für eine zweite Schicht von Moll. derselben oder anderer Art eine adsorbierende Oberfläche zu bilden. Die 2. Schicht kann wieder, wenn auch in geringerem Grade als die erste, neue Moll. adsorbieren usw., bis schließlich eine Schicht adsorbiert ist, in der der Zustand der Moll. nur sehr wenig vom freien Zustand abweicht. — Für Moll. ohne permanentes elektr. Moment wird Proportionalität zwischen der Adsorptionsenergie u. der elektr. Polarisation des Mol. gefunden. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 156—73. Cambridge [Mass.], Inst. of Technol.) E. JOSEPHY.

W. Swietoslawski, *Studien über die Vereinheitlichung der Zahlenangaben in der Thermochemie organischer Verbindungen.* (Roczniki Chemji **6**. 578—602. 1926. — C. **1927**. I. 703.) WAJZER.

J. J. van Laar, *Über den Grenzwert der latenten Verdampfungswärme beim Nullpunkt.* Die Behauptung KOLOSSOWSKIS (Journ. Chim. physique **23**. 728; C. **1927**. I. 1419), die Verdampfungswärme sei beim Nullpunkt Null, wird widerlegt; sie würde

nach sich absurde Folgerungen ziehen, wie z. B. die Existenz eines konstanten Dampfdruckes ($\neq 0$) beim Nullpunkt u. die Abwesenheit von Kohäsionskräften in der Fl. beim Nullpunkt. Diese letztere Annahme (bzw. Vernachlässigung der potentiellen Energie der Fl.) wird übrigens von manchen Auslegern des NERNSTschen Wärmesatzes stillschweigend gemacht. (Journ. Chim. physique **24**. 115—19. Tavel sur Clarens.) BKM.

P. W. Bridgman, Tables de formules de thermodynamique. Paris: M. Camus et Carnet 1927. (44 S.) 20 fr.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Eugène Fouard, *Über ein allgemeines Verfahren zur Darstellung metallischer Kolloide.* Man löst in einem elektrolytfreien Albumin-, Stärke- oder Gelatinesol ein Metallsalz u. elektrolysiert die Lsg., wobei die Anode aus Pt, die Kathode aus Kohle, Silicium, Selen oder Arsen besteht u. der Anoden- vom Kathodenraum durch eine Kupferferrocyanidmembran getrennt wird. Das Kolloid bildet sich im Kathodenraum. Die Sole sind dichroit. u. zur umkehrbaren Erstarrung fähig. Es wurden Sole folgender Elemente dargestellt: *S, Se, Pt* u. seiner Begleiter, *Au, Ag, As, J, Te, Hg, Pb, Bi, Cu, Sb.* Die Konz. erreichte mehrere mg/ccm. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 328—29.) BIKERMAN.

G. Malfitano und **M. Sigaud**, *Komplexität und Micellen. Einführung in das Studium der Kolloide.* Vf. besprechen vom Standpunkte der Theorie MALFITANOs (Ztschr. physikal. Chem. **68**. 232; C. **1910**. I. 985) die Ausflockung, Ultrafiltration, die Hydrolyse von $FeCl_3$ u. Einw. von Neutralsalzen auf die Hydrolyse, sowie die Möglichkeit, die bei der Unters. der Eisenhydroxydsole erworbenen Erfahrungen als für den Kolloidzustand allgemein gültig anzuerkennen. (Journ. Chim. physique **24**. 103—09.) BKM.

G. Malfitano und **M. Sigaud**, *Komplexität und Micellen. Untersuchung der Hydroxychloreisenverbindungen als typisches Beispiel des Kolloidzustandes.* (Vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Beschreibung älterer Verss., deren Ergebnisse bereits kurz veröffentlicht worden sind (vgl. MALFITANO, Compt. rend. Acad. Sciences **148**. 245; C. **1909**. II. 3; MALFITANO u. MICHEL, Compt. rend. Acad. Sciences **143**. 1141. **145**. 185. 1275. **146**. 338. **147**. 803; C. **1907**. I. 395. II. 1390. **1908**. I. 606. 1254. II. 1984.) (Journ. Chim. physique **24**. 173—203.) BIKERMAN.

A. Boutaric und **M. Dupin**, *Über die Existenz zweier Unbeständigkeitsgebiete bei der Ausflockung der Eisenhydroxydsole durch Elektrolyte mit mehrwertigen Anionen.* Ein 1,6 g/l enthaltendes Eisenhydroxydsol wurde durch Na-Phosphat bei dessen Konz. $2{,}07 \cdot 10^{-4}$—$5{,}3 \cdot 10^{-4}$ u. dann $> 2{,}2 \cdot 10^{-2}$ Äquivalent/l ausgeflockt. Beim Verdünnen des Sols verschiebt sich das erste Ausflockungsgebiet zu den höheren, das zweite zu den schwächeren Konzz. Zusatz von $FeCl_3$ erhöht alle 3 Schwellenwerte. Stabile Kolloide, wie Stärke, Dextrin, Albumin, Gelatine verringern das Beständigkeitsgebiet zwischen den beiden Ausflockungszonen; in größerer Menge bringen sie es zum Verschwinden, wobei die nunmehr einzige Ausflockungskonz. erhöht wird. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 326—27.) BIKERMAN.

K. Jablczyński, **G. Kawenoki** und **J. Kawenoki**, *Die Koagulationsgeschwindigkeit der Kolloide in Gegenwart eines Peptisationsmittels.* (Roczniki Chemji **6**. 861—68. 1926. — C. **1927**. I. 573.) WAJZER.

K. C. Sen, *Über die Anwendung der kinetischen Theorie auf Oberflächenfilme.* (Vgl. SCHOFIELD u. RIDEAL, Proceed. Roy. Soc., London Serie A **101**. 516. **110**. 167; C. **1925**. II. 2133. **1926**. I. 1950). Für relativ verd. Lsgg. kann die Gleichung $F(A - B) = x\,R\,T$ auf Oberflächenfilme angewandt werden (F = Oberflächendruck der Moll. gegeben durch $F = \sigma_0 - \sigma$, wo σ_0 die Oberflächenspannung der reinen Fl. u. σ die der reinen Lsg. ist, wenn sich ein dünnes Häutchen gebildet hat). Die Gleichung ist analog zu der von AMAGAT, die Druck u. Vol. hoch konzentrierter Gase mit einander ver-

bindet. Die Gleichung kann nur angewandt werden, solange die Schicht unimolekular ist. Dies ist nicht immer der Fall. Solange die Lsg. verd. u. die Oberfläche von einer unimolekularen Schicht bedeckt ist, ist der Effekt auf die Oberflächenspannung allein abhängig von der therm. Bewegung. Unter diesen Umständen sind die Betrachtungen von SCHOFIELD u. RIDEAL, daß bei einer gegebenen Temp. ihre Einw. allein abhängt von der Oberflächenkonz., dem Raum zwischen den Flächen u. der seitlichen Kohäsion, berechtigt. (Philos. Magazine [7] **3**. 925—30. Allahabad Univ. India.) BENJAMIN.

L. I. A. Micheli, *Adsorption der Dampfphase an der Fläche zwischen Flüssigkeit und Dampf.* Die Höchstkonz. Γ einer Komponente im Raum zwischen 2 Phasen kann berechnet werden aus der Gleichung von GIBBS $\Gamma = -1(R\,T\,d\,\sigma/d\,\log a$ (wo a = Aktivität der Substanz bedeutet). Ist die betreffende Komponente in der Dampfphase vorhanden, für die das Gesetz der idealen Gase anwendbar ist oder eine so verd. Lsg., daß es gestattet ist, das Gesetz der idealen Lsgg. anzuwenden, so kann die Gleichung geschrieben werden: $\Gamma = -1/R\,T\,d\,\sigma/d\,\log c$ oder $\Gamma = -p/R\,T\,d\,\sigma/d\,p$. Diese Formen der Gleichungen können benutzt werden zur Berechnung der Adsorption von wss. Lsgg. an der Fläche zwischen Wasser—Luft. Vf. bestimmt die Adsorption verschiedener Dämpfe u. mißt die Oberflächenspannung verschiedener Fll., die mit Dämpfen in Berührung stehen. Es wird die Methode der Tropfengewichtsbestimmung angewandt. Eine genaue Beschreibung der hierzu verwandten Apparatur wird gegeben. Die für die Verss. benutzten Substanzen (*Benzol, Hexan, Heptan, Pentan, Octan, Wasser* u. *Hg*) werden besonders sorgfältig in angegebener Weise gereinigt. Es wird 1. die Oberflächenspannung von W. gemessen, das bei verschiedenen Tempp. mit verschiedenen Dämpfen bei wechselnden Drucken in Berührung steht. Folgende Zusammenstellungen werden angegeben: Oberflächenspannung des *Wassers* bei 25 u. 40° in Berührung mit *Benzol*dampf bei Drucken von 0 bis 95,2 mm Hg, mit *Pentan*dampf bei Drucken von 0 bis 509 mm Hg, bei 25 u. 35° mit *Hexan*dampf bei Drucken von 0 bis 229,2 mm Hg u. mit *Heptan*dampf bei Drucken von 0 bis 73 mm Hg. Die Ergebnisse zeigen mit steigenden Kohlenwasserstoffdrucken ein Abnehmen der Oberflächenspannung. Es wird weiter gezeigt, daß die Oberflächenspannnung des W. nicht abhängt von der Sättigung des W. mit Kohlenwasserstoffen. Vf. nimmt an, daß, wenn von einer Dampfphase an der Fläche zwischen Luft—Wasser adsorbiert wird, Benzol u. die Paraffine ungesättigte unimolekulare Schichten bilden. Die Paraffinmoll. sind wahrscheinlich gerichtet u. zwar so, daß eine CH_3-Gruppe zum W. geneigt ist. Es werden 2. ähnliche Messungen an Hg-Luft Flächen ausgeführt u. die Oberflächenspannungen gemessen. Vf. diskutiert auch hier die Möglichkeit gerichteter Adsorption. Jedoch erfolgt die Adsorption in mehreren Schichten. Der Unterschied im Adsorptionsverhalten an Hg u. W. ist vielleicht abhängig von den verschiedenen Flüchtigkeiten der beiden Stoffe. Die Adsorptionswärme an einer Wasser—Luft-Fläche wird zu 12 Cal berechnet. (Philos. Magazine [7] **3**. 895—911.) BENJAMIN.

B. Anorganische Chemie.

Eric John Baxter Willey und **Eric Keightley Rideal**, *Über aktiven Stickstoff. II. Reaktionen mit Gasen.* (I. vgl. Journ. chem. Soc., London **1926**. 1804; C. **1926**. II. 1741 u. S. 399.) Vff. untersuchen das Verh. von *akt. Stickstoff* gegenüber verschiedenen Gasen, indem sie das Spektrum des Nachglühens in Ggw. der Zusätze beobachten u. die durch fl. Luft kondensierten Reaktionsprodd. analysieren. — H_2 beeinflußt das Nachglühen nicht merklich, es entsteht weder NH_3, noch eine akt. Form des H_2. — O_2 löscht die Luminescenz unter Wärmeentw. aus; es treten weder NO, noch O_3 auf. Mit H_2-O_2-Gemischen wurde keine Bldg. von W. erhalten. — *CO, Wasserdampf*, CO_2, CH_4, *HCl* u. N_2O wirken nur als Verdünnungsmittel; es ließen sich weder

Cyanverbb., noch W. oder Formaldehyd (bei CO-H_2-Gemischen) nachweisen. — J_2 u. Br_2 werden durch akt. Stickstoff leicht zu blauem bzw. ziegelrotem Leuchten erregt; bei Cl_2 ist der Effekt viel weniger deutlich; in keinem Falle wurden N_2- u. Halogen enthaltende Kondensate gefunden. Wird einem Strom von akt. Stickstoff ein Gemisch von $Cl_2 + H_2$ zugesetzt, so entstehen *HCl*, Spuren NH_4Cl u. geringe Mengen einer nach Chloramin riechenden Substanz. Die HCl-Ausbeute nimmt bei steigendem Zusatz des H_2-Cl_2-Gemischs (1 : 1) zunächst zu u. erreicht dann einen Grenzwert. Die Bldg. von HCl verläuft wahrscheinlich über angeregte Chlormoleküle. Mit H_2-Br_2- u. H_2-J_2-Gemischen entsteht kein HBr bzw. HJ. *HBr* u. *HJ* werden durch akt. Stickstoff unter Bldg. von freiem Halogen, NH_4-Halogenid u. etwas Halogenamin, wobei HBr viel schwächer reagiert als HJ, *NO* in N_2 u. O_2, NH_3 in N_2 u. H_2 zers. — Chem. Rk. zwischen dem akt. Stickstoff u. dem zugesetzten Gase tritt also nur in den Fällen ein, wo das krit. Energieinkrement des letzteren für die betreffende Rk. unter 55000 bis 60000 cal/Mol liegt u. ist nur stark, wenn das Energieinkrement ca. 45000 cal/Mol u. darunter beträgt. Dies ist eine Bestätigung für den früher von den Vff. angegebenen Energiegehalt (ca. 43000 cal/Mol) des akt. Stickstoffs. Im Nachglühen liegt wahrscheinlich eine Art statist. Gleichgewicht zwischen 3 Typen akt. Molekeln vor, von denen sich einige über, einige unter, die Mehrzahl auf dem 2 V-Niveau befinden. Das wahre Spektrum des Nachglühens kann in 3 Serien von Banden geteilt werden, wobei die Intensitäten der roten, gelben u. grünen Bande sich annähernd wie 1 : 2 : 1 verhalten u. die obere Grenze der letzteren mit dem beobachteten Grenzwert des Inkrements (55000—60000 cal/Mol) für Rkk. mit akt. Stickstoff gut übereinstimmt. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 669—79. Cambridge, Lab. of Physical Chemistry.) KRÜGER.

Fritz Paneth, Eugen Klever und **Kurt Peters**, *Zur Frage der Existenz eines dreiatomigen Wasserstoffs.* Es wurden die in der Literatur angegebenen Darstellungsweisen für H_3 nachgeprüft mit dem Ergebnis, daß alle als Kennzeichen von H_3 angesprochenen Rkk. von Verunreinigungen herrühren. Es bildet sich kein H_3 beim Leiten von *Wasserstoff* durch eine glühende Palladiumcapillare oder an einem glühenden Nernststift (vgl. PANETH u. PETERS, Ztschr. Elektrochem. **30**. 504; C. **1925**. I. 629; in diesen Verss. war H_2S aus Pd oder MgO die wirksame Verunreinigung); beim Vorüberströmen von Wasserstoff an einem glühenden W-Draht; bei der Einw. von H_2SO_4 auf Mg (vgl. GRUBB, Nature **111**. 600; C. **1923**. III. 351; hier war NH_3 aus dem in Mg enthaltenden Magnesiumnitrid an der Täuschung schuldig); bei der Explosion von Knallgas (vgl. VENKATARAMAIAH, Nature **106**. 46; vgl. C. **1923**. I. 479; die Verss. waren nicht zu reproduzieren); beim Aussetzen des Wasserstoffs einer stillen elektr. Entladung im Ozonisator (vgl. WENDT u. LANDAUER, Journ. Amer. chem. Soc. **44**. 510; C. **1922**. I. 1270; VENKATARAMAIAH, Chem. News **124**. 323; C. **1922**. III. 597; dabei bildete sich H_2S aus dem S der Glasapparatur, in einem Quarzozonisator wird kein H_2S erzeugt); schließlich bei Einw. von α-Strahlen auf Wasserstoff (vgl. WENDT u. LANDAUER, Journ. Amer. chem. Soc. **42**. 930. **44**. 510; C. **1920**. III. 706. **1922**. I. 1270, in deren Verss. H_2S wohl bei Einw. von α-Strahlen auf Schwefel in H_2-Atmosphäre entstanden war). (Ztschr. Elektrochem. **33**. 102—07.) BIKERMAN.

Alfred W. Scott, *Natriumhyponitrit.* Die hier zur Darst. von *Natriumhyponitrit* angegebene Methode — aus Hydroxylamin, Natriumalkoholat u. Amyl- oder Propylnitrit — ist einfacher u. gibt eine etwas bessere Ausbeute als die von JONES u. dem Vf. (Journ. Amer. chem. Soc. **46**. 2175; C. **1925**. I. 26) entwickelte. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 986—87. Athens [Georgia].) EISNER.

E. Wedekind und **O. Jochem**, *Darstellung vom kompakten und kolloidalen Molybdänmetall.* Vf. beschreibt die Darst. von kompaktem *Mo* aus MoO_2 oder MoO_3 mit Ca (vgl. LIEBIGS Ann. **395**. 149 [1910]) im evakuierten Eisenrohr. D. des aus MoO_2 gewonnenen 9,87, aus MoO_3 10,05. Die Red. mit Zinkstaub in einem gedeckten Tiegel

ergibt das Metall als schwarzes Pulver, das noch etwas Oxyde enthält. Die restlichen Oxyde können im H_2-Strom reduziert werden. Kolloiden Charakter hat nur das schwach oxydhaltige Prod. Das Hydrosol gewinnt man durch Peptisieren nach dem Anätzverf. (vgl. WEDEKIND, Kolloid-Ztschr. **7**. 289 [1910]). Tabelle über das Verh. gegen Elektrolyte im Original. Das Hydrosol ist gegen $H^{\cdot}$-Ionen relativ beständig; auch H_3PO_4 wirkt nicht koagulierend. Alle alkal. Elektrolyte flocken sofort aus, neutrale wesentlich langsamer. Merkwürdig ist die starke Wrkg. saurer Metallsalzlsgg. Das durch Zn gewonnene amorphe Mo ist nur wenig empfindlicher gegen Säuren als das kompakte Metall; besonders heftig ist die Wrkg. konz. H_2SO_4. D. von aus gefrittetem Material erschmolzenen Stücken: 9,14. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 434—38. Straßburg.) JUNG.

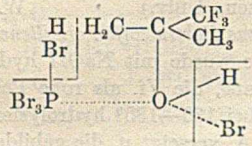
D. Organische Chemie.

Joseph Loevenich, **Josef Losen** und **Alfred Dierichs**, *Reaktionsfähigkeit von Halogenkohlenwasserstoffen. II. Umsetzungen mit ungesättigten Halogenalkylen.* (I. vgl. S. 1676.) Es wird die Reaktionsfähigkeit der Halogenalkyle mit 2- u. 3-facher Bindung gegenüber Alkoholaten, Mercaptiden u. Anilin untersucht, wobei sich zeigt, daß Halogenalkyle mit Äthylenbindung zwar vorwiegend zur Abspaltung von Halogenwasserstoff neigen, aber mit Alkalimercaptiden noch zu einer doppelten Umsetzung fähig sind; dagegen tritt bei Verbb. mit Acetylenbindung auch diese Rk. nicht mehr ein. Die Haftfestigkeit des Halogenatoms nimmt mit steigender C-Zahl des Halogenatoms ab; Br-Derivv. sind reaktionsfähiger als Cl-Derivv. — Bei der Umsetzung von *Vinylbromid* mit Na-Äthylat, Na-Methylat u. Anilin durch 3-std. Erhitzen der Komponenten in einer Druckflasche findet nur Halogenwasserstoffabspaltung u. Bldg. von *Acetylen* statt, — mit Na-Mercaptid entsteht *Äthylvinylsulfid*, C_4H_8S, $D.^{25}$ 0,8691, $n_D^{25} = 1,4631$. — *α-Brompropen* gibt *Allylen* bzw. *Äthylpropenylsulfid*, $C_5H_{10}S$, Kp. 125—130°. — *Önanthylidenchlorid*, dargestellt nach LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. **103**. 82 [1857]), jedoch unter Vermeidung von Wärme. Daraus *α-Chlorhepten*, das nach 12-std. Sd. mit Na-Mercaptid u. Butylalkohol sich zu *Äthyl-α-heptenylsulfid*, $C_9H_{18}S$, umsetzt; Kp. 196—202°. — *α-Bromhepten* gibt mit Na-Äthylat oder Anilin *Heptin*, — mit Na-Mercaptid *Äthyl-α-heptenylsulfid*, Kp. 196—201°. — *Bromäthin* zeigt keine Umsetzungsfähigkeit. — *Brompropin*, $C_3H_3Br = CH_3 \cdot C \vdots C \cdot Br$, Versetzen von 1,1,2-Tribrompropan in einer H-Atm. mit 25%ig. alkoh. KOH, 4-std. Erwärmen auf dem W.-Bad, Abdest. des A.; das Destillat wird mit W. gefällt; Kp. 65° (die zuerst übergehenden Anteile enthalten ein sehr zersetzliches Nebenprod.), $D.^{25}_4$ 1,35015, $n_D^{25} = 1,44482$. *1,1,1,2,2-Pentabrompropan*, $C_3H_3Br_5$, mit Br in CCl_4, aus Bzl. Nadeln, F. 212° (korr.). Einleiten von Cl in Brompropin unter Kühlung; schweres Öl, das bei der Vakuumdest. *1,2-Dichlor-1-brompropen*, $C_3H_3Cl_2Br$, $Kp._{20}$ 62°, als Destillat u. *1,1,2,2-Tetrachlor-1-brompropan*, $C_3H_3Cl_4Br$, aus A., F. 208° (korr.), als im Kolben sich ansetzende Krystalle liefert. *1,2-Dijod-1-brompropen*, $C_3H_3BrJ_2$, aus Brompropin u. J, aus A. Nadeln, F. 52° (korr.). *α-Brompropin* setzt sich mit Na-Äthylat oder Na-Mercaptid um unter Bldg. von *Allylen*. Die Einw. von *Äthylidenbromid* auf Na-Äthylat ergibt als Umsetzungsprodd.: *Acetylen* u. *Vinylbromid*, — die von Na-Mercaptid: *Vinyläthylsulfid*, C_4H_8S, Kp. 90—91° (entstanden durch Rk. des Mercaptids mit primär gebildetem Vinylbromid) u. *Dithioacetal*, Kp. 185—187°, — die von Anilin: *Vinylbromid*, — die von Na-Malonester im Autoklaven bei 110—120° (10 Stdn.): neben Vinylbromid u. unverändertem Ausgangsmaterial *Äthylidenmalonester*, $C_9H_{14}O_4$, $Kp._{20}$ 116—118°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 950—57. Köln, Univ.) W. WOLFF.

Fréd. Swarts, *Über trifluorierte Alkohole. I. Über Trifluormethyldimethylmethanol.* Genannter Alkohol wurde zuerst aus Trifluoressigsäureäthylester u. CH_3MgJ darzustellen versucht. Er entsteht dabei auch, jedoch macht die Trennung von dem während der Rk. gebildeten A. Schwierigkeiten. Daher wurde obiger Äthylester

ersetzt durch den *Trifluoressigsäureisoamylester*. Darst. desselben aus 1 g-Mol. Säure, 2 g-Moll. Isoamylalkohol u. 25 g konz. H_2SO_4 (Wasserbad, 6 Stdn.). Nach Rektifizierung über P_2O_5 Kp.$_{757}$ 119,3°, D.$_4^{14,5}$ 1,0834, $n_D^{14,5}$ = 1,35295. Die Exaltation der Mol.-Refr. ist etwas höher als beim Äthylester. — *Trifluormethyldimethylmethanol*, $CF_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Aus vorigem u. CH_3MgJ in Ä. Nach Trocknen der äth. Lsg. über $CaCl_2$ u. Rektifizierung mit Kolonne Kp.$_{761}$ 81,6—81,7°, F. 20,75°, D.$^{22,6}_4$ 1,1903, $n_D^{22,6}$ = 1,33241. Auch hier zeigt sich wieder, daß mehrere F-Atome an demselben C-Atom die Flüchtigkeit erhöhen. Die Mol.-Refr. ist etwas niedriger als die des Trimethylcarbinols, abweichend von früheren Beobachtungen (Journ. Chim. physique **20**. 30; C. **1923**. III. 917), nach denen Substitution durch F in der CH_3-Gruppe des C_2H_5OH die Mol.-Refr. erhöht. Diese Abweichung wird wahrscheinlich durch die höhere Molekularassoziation des Trimethylcarbinols verursacht, wofür auch die verschiedenen Viscositäten beider Alkohole sprechen: Trimethylcarbinol: $\eta^{22,41}$ = 0,0588; Trifluorderiv.: η^{25} = 0,03328. Das neue Carbinol zieht begierig W. an u. kann, da es mit K_2CO_3 u. CaO Alkoholate bildet u. $CaCl_2$ reichlich löst, nur mit letzterem in Ä. getrocknet werden. Nur teilweise mit W. mischbar; die Löslichkeit sinkt mit steigender Temp.; 100 Teile W. von 0 bzw. 45° lösen 9,7 bzw. 5 Teile Carbinol. Läßt sich in üblicher Weise nicht benzoylieren. Überraschend beständig gegen konz. H_2SO_4, kann mit dieser ohne merkliche Veränderung gekocht u. dest. werden; erst gegen Ende der Dest. wird die CF_3-Gruppe angegriffen. Das Carbinol bildet in W. keine Ionen. — Sehr bemerkenswert verläuft die Einw. von PBr_5. In geeigneter Apparatur wurden 0,4 g-Mol. Carbinol u. 0,5 g-Mol. PBr_5 auf 60° erwärmt, das entwickelte Gas in mit festem CO_2-Ä. gekühlter Vorlage kondensiert, Temp. nach 3 Stdn. auf 42° erniedrigt, über Nacht auf dieser gehalten, schließlich kurz auf freier Flamme erhitzt. Das kondensierte Gas (28,8 g) ist *Trifluorisobutylen*, $CF_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$, nach Rektifizierung mit Kolonne Kp. 6,3—6,4°, in fl. Form. D.$^0_4$ 1,056, petroleumartig riechend. Absorbiert nur langsam Br; mit wss. Br-KBr-Lsg. bildet sich innerhalb 24 Stdn. bei Raumtemp. das Dibromid (vgl. unten). Noch schwerer wird HBr addiert. Dieses wurde in verflüssigter Form (HBr-Gas nur über $CaBr_2$ getrocknet, daher noch etwas feucht) angewendet; auch nach 18-std. Erwärmen auf 55° war die Umsetzung bei weitem nicht vollständig; über P_2O_5 völlig getrocknetes HBr wurde überhaupt nicht addiert. Das erhaltene *Trifluorbromisobutan*, $C_4H_6F_3Br$, ist eine sehr bewegliche Fl., Kp. 79—81°, D.$^{17}_4$ 1,550, von halogenidartigem Geruch, bei 150° noch beständig. — Der bei der Einw. von PBr_5 auf das Carbinol erhaltene Rückstand liefert durch fraktionierte Dest. außer PBr_3 u. $POBr_3$ 30,5 g *Trifluorisobutylendibromid* oder *Trifluordibromisobutan*, $CF_3 \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$, Kp.$_{754}$ 130,8°, E. —53 bis —55°, D.$^0_4$ 2,0109, D.$^{14,5}_4$ 1,9825, $n_D^{14,5}$ = 1,44104, sehr beständig, da die DD. nach HOFMANN bei 183° bestimmt werden konnte. Der Kp. ist 18° niedriger als der des Isobutylendibromids.

Die Bldg. des Trifluorisobutylens in Ggw. eines so energ. bromierenden Agenses wie PBr_5 ist sehr auffallend. Sie kann nicht aus primär gebildetem Trifluorbrom- oder Trifluordibromisobutan erfolgt sein, da diese Verbb. bei weit über der Bildungstemp. des Trifluorisobutylens liegenden Tempp. beständig sind. Es ist anzunehmen, daß — analog der Einw. von Br auf tertiäre Alkohole — das PBr_5 mit dem Carbinol zuerst eine komplexe Oxoniumverb. bildet u. diese dann wie folgt zerfällt:



$$\longrightarrow H_2C{=}C{<}^{CF_3}_{CH_3} + POBr_3 + 2\,HBr.$$

Die träge Rk. des Trifluorisobutylens mit Br u. HBr gestattet seine Entfernung aus dem Rk.-Gemisch durch Erwärmen; andernfalls reduziert es das PBr_5 zu PBr_3 u. geht

in das Dibromid über. Dagegen entsteht kein Hydrobromid, da HBr zu träge addiert wird. — Anschließend hat Vf. auch auf *Trichlormethyldimethylcarbinol* PBr_5 bei 60° einwirken lassen u. tatsächlich kleine Mengen von *Trichlorisobutylendibromid*, $C_4H_5Cl_3Br_2$, Kp. ca. 243°, isolieren können. Dagegen wurde kein Trichlorisobutylen erhalten; da dasselbe erst gegen 100° sd. dürfte, verbleibt es in der Fl. u. nimmt Br auf. — Diese Unterss. zeigen von neuem, daß die Theorie der „Affinitätsbeanspruchung" unrichtig ist. Da F sehr fest am C haftet, müßte die Bindung zwischen CF_3 u. dem benachbarten C äußerst schwach sein, letzteres also die an ihm haftenden Liganden sehr fest binden. Obige Bldg. des Trifluorisobutylens läßt aber gerade das Gegenteil erkennen. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 191—205.) LINDENBAUM.

Ed. Bourgeois und **A. Vande Casteele**, *Über den Platzwechsel der Alkyle in den Schwefligsäureestern.* (Vorläuf. Mitt.) Die *Schwefligsäurealkylester* reagieren mit PCl_5 in der Kälte wie folgt: $O:S(OR)_2 + PCl_5 = O:SCl(OR) + POCl_3 + RCl$. Die *Alkylschwefligsäurechloride* lassen sich mit Ausnahme des Methylderiv., dessen Kp. dem des $POCl_3$ zu nahe liegt, leicht durch Dest. isolieren. Die Ausbeuten sind sehr gut. *Äthylderiv.*, $Kp._{117}$ 72°. *n-Propylderiv.*, $Kp._{88}$ 87,5°. *Isobutylderiv.*, $Kp._{68}$ 93°. *Isoamylderiv.*, $Kp._{25}$ 87,5°. — Läßt man auf diese Chloride den Alkohol mit gleichem Radikal in der Kälte einwirken u. entfernt den gebildeten HCl im Vakuum, so erhält man bei der Dest. den ursprünglichen Ester glatt zurück. Bei Einw. eines anderen Alkohols entsteht nicht nur der zu erwartende *gemischte Ester*, sondern auch beide einfache Ester, gemäß der Rk.: $2\,O:S(OR)(OR') = O:S(OR)_2 + O:S(OR')_2$. Der gemischte Ester läßt sich nur dann rein isolieren, wenn die Alkyle u. damit die Kpp. genügend voneinander verschieden sind. Überläßt man den gemischten Ester eine gewisse Zeit sich selbst, so verhält er sich wieder wie ein Gemisch der 3 Ester. Aus diesem Platzwechsel geht hervor, daß die Alkyle in diesen Estern recht beweglich sind; in dem Gemisch dürfte ein Gleichgewicht der 3 Ester vorliegen. *Methyläthylsulfit*, nicht rein erhalten, Kp. 139—144°. *Methylisoamylsulfit*, $C_6H_{14}O_3S$, $Kp._{76}$ ca. 121°, angenehm campherartig riechend. *Äthylisoamylsulfit*, $C_7H_{16}O_3S$, $Kp._{50}$ 120—121°. — Ferner wurde die Einw. von Alkoholen auf die Dialkylsulfite untersucht. *Diäthylsulfit* wird von sd. A. nicht verändert. Läßt man aber Isoamylalkohol bei 100° einige Stdn. einwirken, so erhält man durch Fraktionierung C_2H_5OH, überschüssigen Isoamylalkohol, wenig *Äthylisoamylsulfit* u. reichlich *Diisoamylsulfit*. Kocht man umgekehrt *Diisoamylsulfit* mit A., so erhält man A., *Isoamylalkohol*, wenig *Äthylisoamylsulfit* u. viel Diisoamylsulfit. Während im 1. Fall der gesamte Ausgangsester verschwunden ist, ist er im 2. Fall fast ganz unverändert geblieben. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 149 bis 152. Lüttich, Univ.) LINDENBAUM.

M. Janczak, *Gegenseitige Umsetzungen der Alkylphosphite.* (Vgl. Roczniki Chemji **4**. 180; C. **1926**. II. 2889.) Durch Einw. der alkoh. $AgNO_3$-Lsg. auf Natriumdialkylphosphite entstehen Silberdialkylphosphite $(RO)_2P(OAg)$, nämlich *Silberdiäthylphosphit*, *-dipropylphosphit* u. *-diisobutylphosphit*. Es wurden ferner die Rkk. untersucht

$$2\,(C_2H_5O)_2POH + 2\,C_2H_5ONa \longrightarrow$$
$$(C_2H_5O)_2P^{III}ONa + C_2H_5OH + (C_2H_5O)P^{V}(O)(H)(ONa) + (C_2H_5)_2O \text{ u.}$$
$$(C_2H_5O)_2P^{V}\cdot(O)(C_2H_5) + C_2H_5ONa \longrightarrow (C_2H_5O)P^{V}(ONa)(O)(C_2H_5) + (C_2H_5)_2O.$$

Durch diese Rkk. wird die oben verwendete Auffassung von dem Bau der Alkylphosphite bestätigt. (Roczniki Chemji **6**. 774—93. 1926. Posen, Univ.) WAJZER.

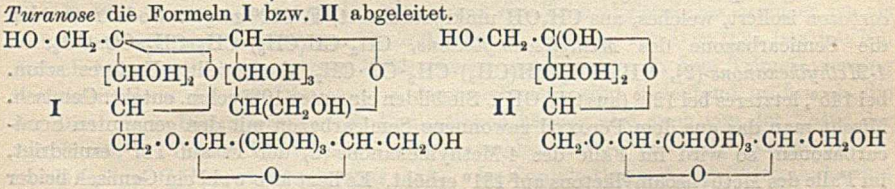
K. Smolenski und **W. Włostowska**, *Über die aus Pektinstoffen erhaltene d-Galakturonsäure.* Das gereinigte Pektin der Rübenmelasse wurde mit NaOH hydrolysiert. In angesäuerter Lsg. fällt durch A. eine Substanz aus, die Vf. als rohe Pektinsäure bezeichnet. Diese wurde mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 3 Stdn. bei 130—135° hydrolysiert. Nach Entfernung der H_2SO_4 u. Konz. wurde die Lsg. mit A. versetzt u. die gebildete Säure durch $Ba(OH)_2$ gefällt. Es ist das *Hydrat der d-Galakturonsäure*, $C_6H_{10}O_7\cdot H_2O$, mkr. Nadeln, F. 118—120°, $[\alpha]_D = +54°$. Vf. nimmt an, daß das W. im Molekül gebunden

ist, entsprechend der Formel $CH(OH)_2—(CHOH)_4—COOH$. Im Filtrat fand sich reichlich d-Galaktose. (Roczniki Chemji **6**. 743—46. 1926. Warschau, Polytechn.) WAJZ.

F. P. Mazza und **G. Dello Jojo**, *Über die Rotationsdispersion einiger Asparaginsäureester.* (Vgl. PIUTTI u. MAGLI, Gazz. chim. Ital. **36**. 738 [1906].) Da die Rotationsdispersion in direkter Beziehung zum molekularen Bau einer Substanz steht, untersuchen Vff., inwieweit die Änderung des Drehungsvermögens einiger *Mono-* u. *Dialkylasparaginsäureester* von der Wellenlänge des bei den Beststs. angewandten Lichtes abhängt. Bei der Nomenklatur der opt.-aktiven Asparaginsäuren u. ihrer Derivv. ergeben sich Schwierigkeiten, da die sogenannte l-Asparaginsäure in wss. u. saurer Lsg. rechts, in alkal. jedoch links dreht. Vff. sind im Gegensatz zu KARRER u. KAASE (Helv. chim. Acta **2**. 436; C. **1920**. I. 366) der Ansicht, daß man die aus dem l-Asparagin sich bildende Säure trotz der umgekehrten Drehung in wss. u. saurer Lsg. mit Linksasparaginsäure, die aus r-Asparagin entstehende mit Rechtsasparaginsäure bezeichnen soll. CLOUGH (Journ. chem. Soc., London **107**. 1593 [1915]) schreibt diese Anomalie der Asparaginsäuren Störungen im molekularen Bau zu, verursacht durch ihre Auflösung in W. oder Säuren.

Versuche. Untersucht wurden: *l-Asparaginsäure-β-monoäthylester*, $H_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, vom F. 190°, *l-Asparaginsäure-β-monoisoamylester*, $H_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, vom F. 196°, *l-Asparaginsäurediäthylester*, $Kp._{11}$ 127°, u. der bisher unbekannte *Asparaginsäurediisoamylester*, aus Isoamylalkohol u. Asparaginsäure im HCl-Strom. Ölige, leicht zersetzliche Fl., $Kp._{20}$ 199°. Angewandte Lichtquellen: Spektrum der Na- u. der Li-Flamme, Bogenspektrum, a) einer Legierung von Cu u. Zn, b) einer Legierung von Cd u. Ag, c) des Hg. Im ganzen werden 18 Wellenlängen zwischen 6708 Å u. 4678 Å angewandt. Die Monoalkylasparaginsäureester werden in wss. Lsg., die Dialkylester absolut beobachtet. Aus den Tabellen u. Kurven der Meßwerte läßt sich ersehen, daß die Dialkylasparaginsäureester eine normale Dispersion zeigen, die *Monoalkylester* bei $\lambda = 5209$ Å ein ausgeprägtes Maximum haben. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **5**. 294—301.) BENCKISER.

Grace Cumming Leitch, *Melezitose und Turanose.* Da mit der Strukturaufklärung der Melezitose auch die Konst. des Disaccharids Turanose sich ergibt, wurde die Methylierung der Melezitose in Angriff genommen. Aus den Verss. ist zu schließen, daß Melezitose aus 2 Glucoseresten vom Amylenoxydtyp u. einem Fructoserest von dem in der Saccharose vorliegenden Typ besteht. — Methylierung der Melezitose mit Dimethylsulfat u. NaOH gibt *Hendekamethylmelezitose* als dicken, im Hochvakuum destillierbaren Sirup. HCl spaltet zu Tetramethylglucose (Amylenoxyd) u. Trimethyl-γ-fructose im Verhältnis 2 : 1. Hydrolyse nach TANRET (Compt. rend. Acad. Sciences **142**. 1424; C. **1906**. II. 424) führte zu keinen reinen Prodd. — Bei Ggw. von Tetramethylglucose wird *Trimethyl-γ-glucose* anscheinend von Chlf. etwas gel. — Der nähere Beweis für die Übereinstimmung des Fructoserests mit dem der Saccharose (vgl. ZEMPLÉN u. BRAUN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 2230. 2539; C. **1926**. II. 2563. **1927**. I. 883) wurde durch Methylierung der Trimethylfructose mit Ag_2O u. CH_3J geführt; das Prod. stimmte mit der durch Hydrolyse von Octa- oder Heptamethylfructose entstehenden *Tetramethyl-γ-fructose* überein. Aus den Verss. werden für *Melezitose* u. *Turanose* die Formeln I bzw. II abgeleitet.



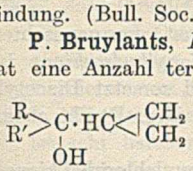
Versuche. *Hendekamethylmelezitose*, $C_{18}H_{21}O_5(OCH_3)_{11}$. Bldg. mit Dimethylsulfat u. 30%ig. NaOH, weiter mit Ag_2O u. CH_3J. $Kp._{0,01}$ 236°, $n_D = 1,4680$, $[\alpha]_D =$

+114° (in Methanol), +108,6° (in A.). — *Hydrolyse* mit 20%ig. Essigsäure vgl. im Original. — Mit 5%ig. HCl wird ein Sirup erhalten, der in einen in Chlf. u. einen in W. l. Anteil zerlegt wird. Der Chlf.-Anteil liefert *Tetramethylglucose*, Nadeln aus PAe., F. 89°, $[\alpha]_D = +91,7°$ (Anfang), bis +83° (Gleichgewicht) (in W.), neben etwas *Trimethylfructose*, die zur Hauptsache aus dem Wasseranteil isoliert wird. Sirup, $n_D = 1,4660$, $[\alpha]_D = +55,5$ (in A.), reduziert FEHLINGsche Lsg., entfärbt $KMnO_4$, mit k. NaOH gelbe, beim Erwärmen dunkelbraune Färbung. Durch Methylierung nach PURDIE nichtreduzierender Sirup, $n_D = 1,4445$ (*Tetramethylmethylfructosid*), daraus mit 3%ig. HCl *Tetramethyl-γ-fructose*, $n_D = 1,4540$, $[\alpha]_D = +24,4$ (in Methanol); +29,1 (in A.); +32,8° (in W., Endwert). (Journ. chem. Soc., London **1927**. 588—94. Newcastle on Tyne. Univ. of Durham.) OSTERTAG.

G. Chavanne, *Über die spontane Oxydation eines cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffs.* Vor kurzem (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] **12**. 105; C. **1926**. II. 1845) hat Vf. beobachtet, daß sich das *1,3-Dimethylcyclopentan* an der Luft im diffusen Licht oxydiert. Diese Erscheinung wurde näher untersucht. In einem zylindr. Gefäß von ca. 400 ccm mit angeschlossenem Manometer wurden 10 ccm (= 7,4—7,5 g) KW-stoff, versetzt mit einigen $CaCl_2$-Stückchen, der Einw. von reinem O ausgesetzt. Es ergab sich, daß der KW-stoff bei Raumtemp., im diffusen Licht u. in Abwesenheit von W. O absorbiert, auch wenn dessen Tension geringer ist als die Hälfte seiner Tension in der Luft. Im Anfang ist die Absorption langsam, wird dann schneller, bleibt längere Zeit konstant u. hört plötzlich auf. Im ganzen wurden in 151 Tagen 0,41 g O aufgenommen. Wäscht man eine Probe des Prod. mit W., so gibt letzteres die Rkk. der *Peroxyde*, aber nicht die des H_2O_2. Zur Isolierung des Peroxyds wurde das Prod. unter 45—48 mm aus einem Bad von 30—33° dest. Erhalten 5,40 g unveränderten KW-stoff u. 1,95 g farblosen, viscoseren Rückstand, der nicht nach Amylacetat, sondern weniger frisch u. aggressiver roch u. Peroxydrkk. gab. Aus dem Verhältnis der absorbierten O-Menge zu der des erhaltenen Prod. kann man schließen, daß sich ein *Peroxyd* $C_7H_{14}O_2$ gebildet u. dieses einen Teil seines O an den KW-stoff abgegeben hat. Zur Best. des Peroxyds wurde bei Raumtemp. KJ-Lsg. u. etwas Essigsäure zugegeben u. das sehr allmählich frei werdende J mit Hyposulfit titriert. Es ergab sich, daß im ganzen 0,978 g $C_7H_{14}O_2$ (entsprechend 0,24 g O) entstanden sind. Bei Zimmertemp. ist das Peroxyd beständig, aber schon bei 50° macht es weniger J frei, u. wenn man es längere Zeit im Rohr auf 100° erhitzt, so zers. es sich völlig unter Abspaltung von Gas u. Hinterlassung eines Prod., dessen Geruch an Menthol u. Isoamylacetat erinnert. Gibt man bei diesem Vers. 1,3-Dimethylcyclopentan hinzu, so wird weniger Gas frei, weil der KW-stoff O aufnimmt. — Neben dem Peroxyd bildet sich bei der Oxydation des KW-stoffs auch eine Säure, welche Lackmus lebhaft rötet. — Um die Natur der Zers.-Prodd. des Peroxyds zu ermitteln, wurden zunächst die von den Titrierungen herrührenden Lsgg. untersucht u. festgestellt, daß kein Isoamylacetat, sondern ein *Methylketon* vorliegt. Sodann wurde der Rest des Oxydationsprod. zur Zers. des Peroxyds 84 Stdn. gekocht, darauf fraktioniert. Nach Übergang von etwas KW-stoff folgten zwischen 91 u. 160° 4 Fraktionen, welche sämtlich auf NESSLERS Ketonreagens positiv reagierten. Aus der Hauptfraktion 143—150° wurde ein *Semicarbazon* isoliert, welches, aus CH_3OH umkrystallisiert, F. 122° zeigte. Sodann wurden die Semicarbazone des *Methylisoamylketons*, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, u. *4-Methylhexanons-(2)*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, dargestellt. Ersteres schm. bei 145°, letzteres bei 129° (aus CH_3OH). Sie bilden ein unter 108° schm. eutekt. Gemisch. Mischt man das aus dem Peroxyd gewonnene Semicarbazon mit den genannten Semicarbazonen, so wird im Falle des 4-Methylhexanons-(2) der F. auf 117° erniedrigt, im Falle des Methylisoamylketons auf 131° erhöht. Es liegt also wohl ein Gemisch beider Semicarbazone vor, welches reicher an dem Deriv. des Methylisoamylketons ist als das eutekt. Gemisch. Obige Fraktion 143—150° würde also ein Gemisch dieser

beiden Ketone sein. — Für den möglichen Verlauf des Oxydationprozesses gibt Vf. ein Schema an. — Auch das 1,2-Dimethylcyclopentan u. anscheinend auch die Dimethylcyclohexane oxydieren sich an der Luft. Die Eig. der spontanen Oxydation ist also keineswegs auf ungesätt. KW-stoffe beschränkt. Übrigens befinden sich z. B. unter den spontanen Oxydationsprodd. des Pinens auch solche mit intakter Doppelbindung. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 206—21. Brüssel, Univ.) LINDENBAUM.

P. Bruylants, *Beitrag zur Kenntnis der cyclischen Trimethylenverbindungen.* Vf. hat eine Anzahl tertiärer Alkohole von nebenst. Typus mit gleichen u. ungleichen, aber stets unverzweigten Alkylen dargestellt, um ihre Konstanten u. Mol.-Refrfr. zu untersuchen. Die Dimethylverb. wurde aus Cyclopropancarbonsäureäthylester u. CH_3MgBr, sämtliche übrigen Verbb. aus den Ketonen $R \cdot CO \cdot C_3H_5$ u. $R'MgBr$, die Ketone selbst aus Cyclopropancarbonsäurenitril dargestellt. Die Ausbeuten sind unbefriedigend, besonders bei den höheren Gliedern. Der Mg-Komplex muß mit schwach ammoniakal. NH_4Cl-Lsg. zerlegt werden, da die tertiären Alkohole sehr leicht in die Halogenide übergehen. — *Dimethyltrimethylencarbinol*, $C_6H_{12}O$, Kp.$_{752}$ 123,4—123,6°, D.$^{20}_4$ 0,88063, $n_D^{20} = 1,43257$, $\Delta M_D = 0,280$, $\Delta M\beta - M_\alpha = 0,022$. — *Methyläthyltrimethylencarbinol*, $C_7H_{14}O$, Kp.$_{762}$ 143,4—143,8°, D.$^{20}_4$ 0,88 565, $n_D^{20} = 1,44 163$, $\Delta M_D = 0,220$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,019$. — *Methylpropyltrimethylencarbinol*, $C_8H_{16}O$, Kp.$_{761}$ 163,5—163,9°, D.$^{20}_4$ 0,87 721, $n_D^{20} = 1,44 344$, $\Delta M_D = 0,288$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,020$. — *Methylbutyltrimethylencarbinol*, $C_9H_{18}O$, Kp.$_{752}$ 182—183°, Kp.$_{106}$ 120 bis 121°, D.$^{20}_4$ 0,87 447, $n_D^{20} = 1,44 514$, $\Delta M_D = 0,188$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,021$. — *Diäthyltrimethylencarbinol*, $C_8H_{16}O$, Kp.$_{759}$ 162,9—163,1°, D.$^{20}_4$ 0,88 782, $n_D^{20} = 1,44 635$, $\Delta M_D = 0,040$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,011$. — *Äthylpropyltrimethylencarbinol*, $C_9H_{18}O$, Kp.$_{770}$ 182,0—182,5°, D.$^{20}_4$ 0,87 908, $n_D^{20} = 1,44 745$, $\Delta M_D = 0,154$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,012$. — *Äthylbutyltrimethylencarbinol*, $C_{10}H_{20}O$, Kp.$_{18}$ 95—96°, D$^{20}_4$ 0,87 642, $n_D^{20} = 1,45 016$, $\Delta M_D = 0,195$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,016$. — *Äthylamyltrimethylencarbinol*, $C_{11}H_{22}O$, Kp.$_{19}$ 110,5—111,5°, D$^{20}_4$ 0,87 232, $n_D^{20} = 1,45 156$, $\Delta M_D = 0,261$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,017$. — *Dipropyltrimethylencarbinol*, $C_{10}H_{20}O$, Kp.$_{762}$ 197,8—198,2°, D.$^{20}_4$ 0,87 284, $n_D^{20} = 1,44 846$, $\Delta M_D = 0,231$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,023$. — *Propylbutyltrimethylencarbinol*, $C_{11}H_{22}O$, Kp.$_{14}$ 103—104°, D$^{20}_4$ 0,87 148, $n_D^{20} = 1,45 046$, $\Delta M_D = 0,202$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,007$. — *Propylamyltrimethylencarbinol*, $C_{12}H_{24}O$, Kp.$_{18}$ 120—121°, D.$^{20}_4$ 0,86 785, $n_D^{20} = 1,45 166$, $\Delta M_D = 0,267$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,018$. — *Propylhexyltrimethylencarbinol*, $C_{13}H_{26}O$, Kp.$_{16}$ 134,5—135,5°, D.$^{20}_4$ 0,86 555, $n_D^{20} = 1,45 237$, $\Delta M_D = 0,261$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,012$. — *Dibutyltrimethylencarbinol*, $C_{12}H_{24}O$, Kp.$_{14}$ 117,5—118,0°, D.$^{20}_4$ 0,87 008, $n_D^{20} = 1,45 207$, $\Delta M_D = 0,175$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,013$. — *Butylamyltrimethylencarbinol*, $C_{13}H_{26}O$, Kp.$_{18}$ 133,5—134,0°, D.$^{20}_4$ 0,86 462, $n_D^{20} = 1,45 317$, $\Delta M_D = 0,421$, $\Delta M_\beta - M_\alpha = 0,032$. — Bzgl. der D.D. bemerkt man, daß Ersatz von CH_3 durch C_2H_5 die D. beträchtlich erhöht; diese Wrkg. wird mit steigender C-Zahl geringer. Ersatz von C_2H_5 durch höhere Alkyle vermindert die D., aber mit einer regelmäßigen Abwechslung, indem Ersatz eines geraden Alkyls durch ein ungerades eine stärkere Verminderung bewirkt als der umgekehrte Fall. Auch hier werden die Unterschiede mit steigender C-Zahl kleiner. (Diagramm im Original.) — Bzgl. der Mol.-Refrfr. ist zu sagen, daß das Inkrement des Trimethylenringes geringer ist als bisher angenommen, nämlich für $H_\alpha = 0,19$ (statt 0,65) u. für $D = 0,21$ (statt 0,70). Jedoch können die beobachteten Exaltationen nicht allein von dem Trimethylenring herrühren, denn die der Dimethyl- u. Dipropylverbb. sind bedeutend größer als die der Diäthyl- u. Dibutylverbb. Die Exaltationen hängen also auch von der Natur der Alkyle ab, u. in der Tat sprechen viele Tatsachen dafür, daß CH_3 weniger gesätt. ist als C_2H_5 u. C_3H_7 etwas weniger als C_4H_9. In Konjugation mit dem Trimethylenring müssen demnach CH_3 u. C_3H_7 höhere Exaltationen erzeugen als C_2H_5 u. C_4H_9, was obige Zahlen auch deutlich erkennen lassen. Von den gemischten Verbb. zeigen die



Äthylderivv. unter dem Mittelwert liegende Exaltationen. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 153—64. Löwen, Univ.) LINDENBAUM.

Albert Green, *Aromatische Thionyl- und Chlorthionylderivate.* I. *Thionylbrenzcatechin und Dichlorthionylhydrochinon.* (Vgl. Journ. chem. Soc., London **1926**. 2198; C. **1926**. II. 2715.) *Thionylbrenzcatechin* (*Brenzcatechinsulfit*), $C_6H_4<^{O}_{O}>SO$ liefert mit Eg. u. Pyridin erhitzt *Monacetylbrenzcatechin*, welches die Herst. von gemischten Diacylderivv. gestattet, so *Acetylbenzoylbrenzcatechin*. *Dichlorthionylhydrochinon* ist außerordentlich unbeständig u. liefert mit Eg. oder Acetanhydrid zersetzt Diacetylhydrochinon. Die Resorcinthionylderivv. (Sulfite von RICHTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2752 [1894]) konnte Vf. nicht reproduzieren.

Versuche. Brenzcatechin gibt in CS_2 u. Pyridin mit Thionylchlorid *Thionylbrenzcatechin*, Kp.$_{105}$ 137—138° u. diese mit Eg. u. wenig Pyridin 6 Stdn. erhitzt *Monacetylbrenzcatechin*, $C_8H_8O_3$, Kp.$_{102}$ 189—191°, F. 57—58°. Mit Benzoylchlorid *Acetylbenzoylbrenzcatechin*, $C_{15}H_{12}O_4$, aus Aceton-PAe. F. 78°. Die Zers. der Thionylverb. mit Acetanhydrid liefert Diacetylbrenzcatechin. Aus Hydrochinon u. wenig Pyridin mit Thionylchlorid *Dichlorthionylhydrochinon*, $C_6H_4O_4Cl_2S_2$, F. 75°. Die Zers. an der Luft liefert Hydrochinon zurück, die therm. Zers. p-Benzochinon. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 500—04. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.) TAUBE.

Albert Green, *Aromatische Thionyl- und Chlorthionylderivate.* II. *1,2- und 2,3-Thionyldioxyanthracene.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Thionylderivv. der Dioxyanthracene werden mit denen der entsprechenden Dioxyanthrachinone verglichen. — *1,2-Dioxyanthracen* läßt sich aus 1,2-Dioxyanthranol nach HALL u. A. G. PERKIN (Journ. chem. Soc., London **123**. 2029; C. **1923**. III. 1613) gewinnen. *2,3-Dioxyanthracen* wurde aus Hystazarin durch zweistufige Red. mit $SnCl_2$ u. das Al-Hg-Paar erhalten. Die Eigg. (F. 282°, Diacetylderiv. F. 175°) stimmen nicht mit den Angaben von LAGODZINSKI (LIEBIGS Ann. **342**. 106; C. **1905**. II. 1594) überein (F. ca. 192°, Diacetylderiv. F. 155—160°), dessen Präparat anscheinend sehr unrein gewesen ist. Verss. zur Darst. des Methyläthers aus dem 2,3-Dioxyanthracen waren erfolglos. — Die *Thionylderivv.*, $C_{14}H_8<^{O}_{O}>SO_2$, wurden aus den Dioxyanthracenen u. $SOCl_2$ in Pyridin + CS_2 erhalten; sie sind an feuchter Luft im Gegensatz zum sehr zersetzlichen Thionylalizarin wochenlang haltbar. Mit k. konz. H_2SO_4 oder k. wss. NaOH entstehen die Dioxyanthracene. Das 1,2-Deriv. wird durch sd. Eg. unter Bldg. von S u. SO_2 zers., ähnlich wirkt Eg. + Pyridin; das 2,3-Deriv. reagiert nicht mit sd. Eg., mit Eg. + wenig Pyridin langsame Zers. zu 2,3-Dioxyanthracen u. SO_2, mit Acetanhydrid + Pyridin Bldg. von 2,3-Diacetoxyanthracen.

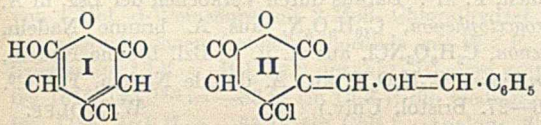
Versuche. *1,2-Dioxyanthracen*, $C_{14}H_{10}O_2$. Das rohe Reduktionsprod. aus Deoxyalizarin wird acetyliert u. die reine Acetylverb. in kleinen Portionen mit Eg. u. HCl verseift. Schwach grüne Tafeln, F. 160—161°. — *Hystazarin* bleibt mit Al + Hg, A. u. NH_3 unverändert. — *2,3-Dioxyanthranol*, $C_{14}H_{10}O_3$. Fein verteiltes Hystazarin (durch Verseifung des Diacetats mit H_2SO_4) wird mit $SnCl_2$ in HCl gekocht, bis eine Probe in NaOH sich grünlichgelb l. Gelblichbraune Stäbchen aus A., F. 288—289°. Gibt in W. u. A. mit $FeCl_3$ Olivgrünfärbung. *Triacetylverb.*, $C_{20}H_{16}O_6$; haarförmige Nadeln aus A., F. 164°. — *2,3-Dioxyanthracen*, $C_{14}H_{10}O_2$. Aus dem Anthranol in W. + A. mit dem Al-Hg-Paar; Reinigung über die Diacetylverb. Schwach grünlichgelbe Tafeln, sublimiert von 260° an, F. 282°, Lsg. in konz. H_2SO_4 goldbraun, in NaOH u. NH_3 blaßgrün; in A. u. Aceton hellgelb mit schwacher purpurner Fluorescenz, mit $FeCl_3$ dunkel blaugrün. *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4$, Tafeln aus A., F. 175°; gibt mit CrO_3 in Eg. *Diacetylhystazarin*, $C_{18}H_{12}O_6$, F. 211—213° (aus Pyridin). — *1,2-Thionyldioxyanthracen*, $C_{14}H_8O_3S$. Aus 1,2-Dioxyanthracen u. Pyridin in CS_2 mit Thionylchlorid in CS_2 auf dem Wasserbad. Schwach braune Krystalle aus CS_2, F. 138—139° (Zers.);

l. in A. dunkelorange; unter Bldg. von Dioxyanthracen in konz. H_2SO_4 erst dunkelorange, dann blau, in NaOH hellorangegelb. — *2,3-Thionyldioxyanthracen*, $C_{14}H_8O_3S$, Darst. analog aus 2,3-Dioxyanthracen. Schwachgelbe Blättchen, F. 188° (Zers.), swl. in h. A., mit $FeCl_3$ dunkelgrüngelb; unter Bldg. von Dioxyanthracen in k. konz. H_2SO_4 (goldbraun) oder k. NaOH (schwach gelblichgrün). Einw. von Eg. s. oben. — (Journ. chem. Soc., London **1927**. 554—58. Aberystwyth, Univ. Coll. of Wales.) OSTERT.

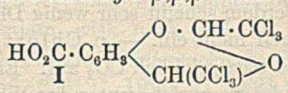
Raymond Ottensooser, *Beitrag zur Kenntnis der Oxydationskatalyse der Alkohole zu Aldehyden oder Ketonen durch Luft über Zinkoxyd.* Der Katalysator wurde durch Imprägnieren von Bimsstein mit NH_4-Zinkatlsg. u. Erhitzen bis zur Entfernung des W. u. NH_3 hergestellt, u. zwar so, daß 1 l Bimssteinkörner 40 g ZnO enthielten. Die M. ist sehr haltbar u. wenig empfindlich gegen Gifte. Es wurde in einem elektr. Widerstandsofen mit Vorr. zur Einhaltung einer konstanten Temp. gearbeitet. Oxydiert wurden *n-* u. *Isopropyl-, n-, sek.* u. *Isobutyl-, Isoamyl-, sek. Capryl-, n-Decyl-, Benzyl-* u. *Phenyläthylalkohol.* Tempp. 315—440°, Ausbeuten an *Aldehyden* bzw. *Ketonen* 60—90%. (Bull. Soc. chim. France [4] **41**. 324—25. Paris, Fac. de Pharm.) LB.

L. Szperl, *Über die Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen.* IX. Vf. hatte gefunden, daß *Schwefel* auf Benzylalkohol vorwiegend katalyt. im Sinne der Bldg. von Benzyläther einwirkt, aus dem weiterhin Benzaldehyd u. Stilben entstanden. Schließlich reagierte S mit Stilben zu Tetraphenylthiophen. Die gleiche Rk. wurde an den 3 *Xylylalkoholen* studiert, indem man sie mit S in einer CO_2-Atmosphäre erhitzte. Als Reaktionsprodd. traten auf: H_2O, H_2S, *Toluylaldehyd, Toluylsäure* u. *Dimethylstilben*, Toluyläther nur bei m-Xylylalkohol. Die Rk. verläuft also ähnlich wie beim Benzylalkohol. (Roczniki Chemji **6**. 728—37. 1926. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

R. Malachowski und **T. Kaliński**, *Über das Anhydrid der β-Chlorglutaconsäure.* Es wurde aus der β-Chlorglutaconsäure durch Essigsäureanhydrid bei 60° das *Anhydrid*, $C_5H_3O_3Cl$ (I), 4-Chlor-6-oxy-α-pyron, dargestellt. Weiße Nadeln, F. 113—114°, ll. in Aceton, zll. in Chlf., wl. in Ä. u. Lg. Ferner Na-, K-, Ag-, Hg-Salz. Liefert mit Zimtaldehyd ein *Kondensationsprod.* $C_{14}H_9O_3Cl$ (II), ziegelrote spindelförmige Krystalle, F. 171—172°. Mit Benzoldiazoniumchlorid, $C_{11}H_7O_3N_2Cl = C_5HO_3Cl:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, orangerote Prismen, F. 204°, unl. in W. Mit Br in Chloroformlsg. entsteht ein *Anhydrid*, $C_5H_2O_3ClBr$, F. 107,5°, das hydrolysiert die *α-Brom-β-chlorglutaconsäure*, $C_5H_4O_4ClBr$, $COOH—CH_2\cdot CCl:CBr\cdot COOH$ ergibt, farblose Krystalle, F. 131—132°. (Roczniki Chemji **6**. 768—73. 1926. Warschau, Polytechn.) WAJZER.



Frederick Daniel Chattaway und **Fernando Calvet y Prats**, *Die Kondensation von p-Oxybenzoesäure mit Chloral. p-Oxybenzoesäure* reagiert mit *Chloral* in Ggw. von konz. H_2SO_4 ganz analog wie p-Nitrophenol (CHATTAWAY, S. 77) unter Bldg. von *Anhydro-5-carboxy-2-β,β,β-trichlor-α-oxyäthoxy-1-β,β,β-trichlor-α-oxyäthylbenzol* (I). Diese Verb. kann auch aus dem entsprechenden Abkömmling des p-Nitrophenols über Amino- u. Cyanderiv. erhalten werden. Hieraus u. aus dem Verh. gegen alkoh. KOH, wobei $HO_2C\cdot{}^1C_6H_3{}^4(OC_2H_5)\cdot{}^3CH(OH)\cdot CCl_3$ (II), $HO_2C\cdot C_6H_3(OC_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (III) u. $HO\cdot{}^4C_6H_3(CO_2H)_2{}^{1,3}$ (IV) entstehen, ergibt sich die Konst. von I. — *Anhydroverb.* I $C_{11}H_6O_4Cl_6$. Man läßt 50 g p-Oxybenzoesäure u. 150 g Chloralhydrat in 500 ccm konz. H_2SO_4 3 Tage stehen; oder man verseift das entsprechende Nitril durch Kochen mit starker H_2SO_4. Nadeln aus PAe. F. 225,5—226,5°. Ll. in Ä., A., Bzl., Eg. — *Nitril*, $C_{11}H_5O_2NCl_6$ (analog I, NC statt HO_2C). Aus der Diazolsg. des entsprechenden



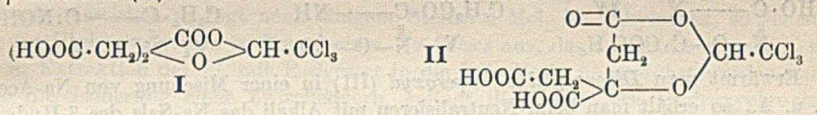
Amins mit $CuSO_4$ u. KCN. Nadeln aus Ä.-PAe., F. 159,5—160,5°, unl. in W., wl. in PAe., ll. in sd. Ä., A. Mit Dampf nicht flüchtig. — *Äthylester* von I $C_{13}H_{10}O_4Cl_6$. Tafeln aus A., F. 100,5—101,5°. *Chlorid*, $C_{11}H_5O_3Cl_7$. Krystalle aus Ä.-PAe., F. 98—102°. *Amid*, $C_{11}H_7O_3NCl_6$. Prismen aus A., F. 195,5—197°. — *5-Carboxy-2-äthoxy-1,β,β,β-trichlor-α-oxäthylbenzol*, $C_{11}H_{11}O_4Cl_3$ (II). Krystalle aus Ä.-PAe., F. 124—126°; swl. in W., Petroleum, ll. in Ä., A. K-Salz, dünne Tafeln. — *4-Oxyisophthalsäure* (IV). Aus dem aus I bei Einw. von alkoh. KOH entstehenden Prod. isolierbar; aus III durch $KMnO_4$. *Äthylester*, $C_{12}H_{14}O_3$. Krystalle aus Methanol, F. 52,5°. — *5-Carboxy-2-äthoxyphenylglykolsäure* (III). Nadeln. Da Reinigung nicht möglich, wird mit konz. H_2SO_4 erwärmt, wobei *5-Carboxy-2-oxybenzaldehyd*, Nadeln, F. 244°, entsteht; *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$; gelbe Nadeln aus A., F. 257—258° (Zers.); mit $FeCl_3$ Orangefärbung. — *ω,ω-Dichlor-5-carboxy-2-oxyacetophenon*, $C_9H_6O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CHCl_2$ (V). Aus I mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad. Dünne Tafeln aus verd. A.; F. 163—166°; reizt stark zum Niesen. Mit Phenylhydrazin *Osazon*, $C_{21}H_{18}O_3N_4$. Gelbe Nadeln, F. 243,5°. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_6Cl_2$ (Diacetat der Enolform von V). Aus V mit $CH_3 \cdot CO_2Na$ u. Acetanhydrid. Nadeln aus A., F. 194—196°. — *5-Carboxy-2-oxyacetophenon*, $C_9H_8O_4$ (analog V). Aus V oder aus II mit HJ (Kp. 126°). Tafeln aus verd. A., F. 246—247°. Gibt mit $FeCl_3$ Kirschrotfärbung. *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{14} \cdot O_3N_2$, schwach gelbe Nadeln aus A., F. 286°. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 685 bis 692. Oxford, Queens College.) OSTERTAG.

R. T. Dale und **M. Nierenstein**, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Acylchloride.* IV.: *Die Reaktionsprodukte der drei Nitrobenzoylchloride.* (III. vgl. Journ. Amer. chem. Soc. **47**. 1728; C. **1925**. II. 1526.) Bei der Einw. von Diazomethan auf aromat. Acylchloride entstehen ω-Chloracetophenone u. Dichlordioxane; während m- u. p-Nitrobenzoylchlorid dieser Regel folgen, gibt die o-Verb. ein *Chlorderiv. des Nitraldins*, $C_8H_6O_3NCl$ (vgl. ARNDT u. PARTALE, S. 1823), aus Bzl., Chlf. u. Bzl.-A. schwach gelbe Schuppen, F. 67°. — *ω-Chlor-3-nitroacetophenon*, $C_8H_6O_3 \cdot NCl$, aus A. u. Bzl.-A. braune Säulen, F. 97°. Daraus durch Verkochen der Lsg. in A. mit Na-Acetat: *ω-Acetoxy-3-nitroacetophenon*, $C_{10}H_9O_5N$, aus A. braune Nadeln, F. 119°. — *ω-Chlor-4-nitroacetophenon*, $C_8H_6O_3NCl$, aus A. u. A.-Bzl. braune Nadeln, F. 107°. — *ω-Acetoxy-4-nitroacetophenon*, $C_{10}H_9O_5N$, aus A. dunkle Nadeln, F. 132°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1026—27. Bristol, Univ.) W. WOLFF.

H. Dieterle und **W. Eschenbach**, *Eine neue Verwendungsmöglichkeit von Kohlenoxyd.* Vff. untersuchen die Verwendungsmöglichkeit des *Kohlenoxyds* für die Synthese organ. Verbb. auf katalyt. Wege. Der benutzte App. wird ausführlich beschrieben (Abbild. für fl. Ausgangsmaterialien im Original). Zur Herst. der Katalysatoren werden Bimsstein oder Tonscherben in Reiskorngröße mit konz. HNO_3 ausgekocht, gewaschen, bei 210° getrocknet, h. in die betreffende sd. Metallsalzlsg. (Nitrat, Formiat oder Oxalat) geschüttet, Gemisch verdampft, Rückstand in Nickelschale abgeröstet oder im Rk.-Rohr im O-Strom bei 300—360° zers. Beladung: 10% des Trägers an Metall. Wenn eine Säure als Rk.-Prod. zu erwarten ist, wird die nötige Menge Wasserdampf zugleich mit dem CO eingeführt. — Chlorbenzol. Aufarbeitung in alkal. Lsg. ergab *Benzoesäure*. Außerdem scheint sehr wenig Diphenyl zu entstehen. CO_2 wirkt unter denselben Bedingungen nicht ein. — p-Chlortoluol. Erhalten *p-Toluylsäure*. — o-Dichlorbenzol. Es tritt reichlich CO_2 auf. Erhalten *Benzoesäure*. Wahrscheinlich bildet sich zuerst Phthalsäure, welche unter den Versuchsbedingungen CO_2 abspaltet. — $CHCl_3$ u. CH_3Cl reagieren auch mit CO, aber die Ausbeute an Säuren war bisher zu gering. — In der Absicht, die Cl-Abspaltung zu erleichtern bzw. das abgespaltene HCl zu binden u. direkt zu Säureamiden zu gelangen, ließ man CO u. NH_3 auf Chlorbenzol einwirken. Erhalten wurde *Anilin*, als Nebenprod. Benzoesäure. Die Rk. konnte derartig variiert werden, daß nach Wunsch das eine oder andere Prod. entstand. Die Bldg. des Anilins wird wie folgt erklärt:

$C_6H_5Cl + CO \rightarrow C_6H_5 \cdot COCl \xrightarrow{+2NH_3} NH_4Cl + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + CO$. Zuerst erfolgt also Carbonylisierung, schließlich wieder Decarbonylisierung. — p-Chlortoluol liefert analog *p-Toluidin* u. p-Toluylsäure. — Die Aktivität der Katalysatoren läßt nur sehr langsam nach, wenn die optimalen Tempp. nicht wesentlich überschritten u. Vergiftungen durch S-haltige Substanzen ausgeschlossen werden. Die ursprünglichen Metallsalze können auch direkt als Katalysatoren verwendet werden. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 187—95. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

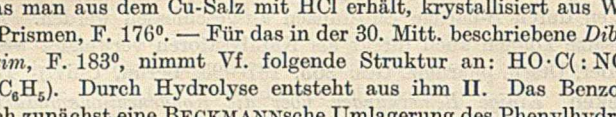
J. Böeseken, *Einige Bemerkungen über die Kondensationsprodukte von Polyoxyverbindungen mit Chloral.* Es wird die Darst. der Chloralide von α-Oxysäuren verbessert, indem letztere mit Chloralhydrat u. konz. H_2SO_4 einige Zeit auf 80° erwärmt u. nach dem Verdünnen mit W. das Reaktionsprod. mit Ä. extrahiert wird, u. festgestellt, daß solche Chloralide auch leicht aus anderen Polyoxyverbb., z. B. den α-Glykolen, entstehen können. Die Leichtigkeit ihrer Bldg. u. Hydrolysierbarkeit macht sie zur Best. der Lage der OH-Gruppen u. das Auftreten neuer Asymmetriezentren zur Unters. stereochem. Fragen geeignet. — Darst. einzelner Chloralide. (Unter Mitarbeit von **J. Blok**.) *Milchsäurechloralid*, mehrstd. Erhitzen von Milchsäure mit der berechneten Menge Chloralhydrat u. dem gleichen Vol. konz. H_2SO_4 auf 35°, Eingießen in W., Dest. des ausgefallenen festen Prod. im Vakuum, F. 45°. — *Citronensäuremonochloralid* (I). Erhitzen von Citronensäure, Chloralhydrat, H_2SO_4 auf 40—50°, Verdünnen mit W., Waschen der ausgeschiedenen halbfesten M. mit Ä.; aus Chlf. ein Gemisch von Würfeln u. Nadeln, dessen wl. Bestandteil (die Würfel) nach dem Umkrystallisieren bei 166° schm. In dem Gemisch ist vermutlich noch ein *β-Chloralid* (II) u. ein *Dichloralid* enthalten. — *d-Weinsäurechloralid*, Erwärmen



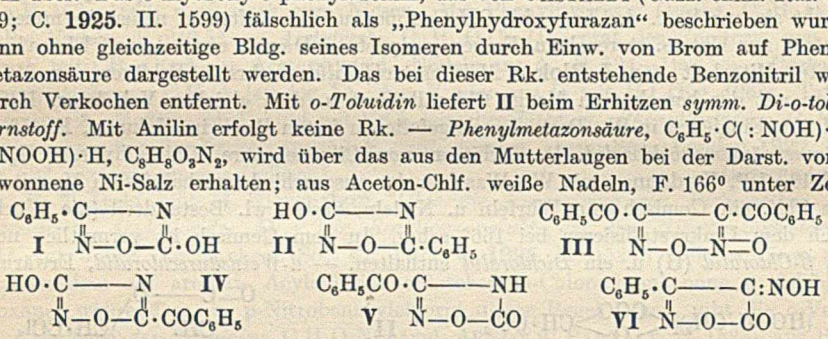
von 1 Mol. d-Weinsäure mit 2 Moll. Chloralhydrat u. konz. H_2SO_4 auf 50°, Waschen des abgeschiedenen festen Dichloralids mit W., F. 129—135°; wird durch Umkrystallisieren aus Chlf. u. Bzl. in 2 opt.-akt. Isomere gespalten: der wl. Stoff schm. bei 159 bis 161°, $[\alpha]_D^{16,2} = -53,9°$ (in Chlf.); die niedriger schm. Modifikation schm. bei 116 bis 118°, $[\alpha]_D^{17} = -33,1°$ (in Chlf.). Analog: *Traubensäurechloralid*, ll. in organ. Lösungsmm. außer PAe., unl. in W., F. 118—128°, nach dem Fällen der alkoh. Lsg. mit W., F. 164—166°. Es sind zweifellos mehrere Isomere entstanden. Auch das *Antiweinsäurechloralid*, F. 171°, ist deutlich ein Gemisch. — *Salicylsäurechloralid*, 5-std. Kochen von Salicylsäure mit Chloral in Abwesenheit von H_2SO_4, Eingießen in W., Ausziehen mit NH_3, Umlösen des Rückstandes aus Ä., F. 124—125°. — *Mandelsäurechloralid*, Sd. von Mandelsäure mit wasserfreiem Chloral, aus PAe. F. 59—60°. — Kondensation von Glykolen mit Chloral. (Unter Mitarbeit von **J. Stok**.) Mäßiges Erwärmen der Komponenten mit konz. H_2SO_4. *Glycerinchloralid*, dickfl., beständige M., Kp.$_{11}$ 142—144°, D.$^{17}_4$ 1,5500, $n_D^{17} = 1,5053$. — *Glykolchloralid*, beständige Krystalle mit campherähnlichem Geruch, E. 40°. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **35**. 1084—89. 1926. Delft.) W. WOLFF.

G. Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXI. (XXX. vgl. Gazz. chim. Ital. **56**. 256; C. **1926**. II. 2691.) Behandelt man *Phenyloximinoessigsäurenitriloxyd*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CNO$, mit 5%ig. NaOH u. neutralisiert die nach längerem Stehen erhaltene klare Lsg. mit CO_2, so läßt sich aus ihr eine Substanz vom F. 123° ausäthern, die aus A. in gelben Nadeln krystallisiert u. die ihrer geringen Menge wegen nicht näher charakterisiert werden konnte. Beim Ansäuern der vom Ä. befreiten neutralen Fl. mit H_2SO_4 fällt ein Gemisch von *3-Phenyl-5-hydroxyfuro-a,b$_1$-diazol* (*3-Phenyl-5-hydroxyazoxim*) (I) u. *3-Hydroxy-5-phenylfuro-a,b$_1$-diazol* (*3-Hydroxy-5-phenylazoxim*) (II).

Aus der wss. Lsg. beider Verbb. läßt sich mit Cu-Acetat das hellblaue, unl. *Cu-Salz* der 3-Hydroxyverb. fällen. Durch Konzentrieren des Filtrates läßt sich das 3-Phenyl-5-hydroxyazoxim abscheiden, F. 203—204°. Die Mutterlauge enthält *Phenylmetazonsäure*, die daraus als *Ni-Salz* gewonnen werden kann. Das 3-Hydroxy-5-phenylazoxim $C_8H_6O_2N_2$, das man aus dem Cu-Salz mit HCl erhält, krystallisiert aus W. oder Lg. in Nadeln oder Prismen, F. 176°. — Für das in der 30. Mitt. beschriebene *Dibenzoylphenylhydroxyglyoxim*, F. 183°, nimmt Vf. folgende Struktur an: $HO\cdot C(:NOCOC_6H_5)\cdot N:C(OCOC_6H_5)(C_6H_5)$. Durch Hydrolyse entsteht aus ihm II. Das Benzoylchlorid bewirkt demnach zunächst eine BECKMANNsche Umlagerung des Phenylhydroxyglyoxims:



dann findet Benzoylierung statt, u. die entstandene Dibenzoylverb. geht durch Hydrolyse in II über. Das 3-Hydroxy-5-phenylazoxim, das von GASTALDI (Gazz. chim. Ital. **55**. 209; C. **1925**. II. 1599) fälschlich als „Phenylhydroxyfurazan" beschrieben wurde, kann ohne gleichzeitige Bldg. seines Isomeren durch Einw. von Brom auf Phenylmetazonsäure dargestellt werden. Das bei dieser Rk. entstehende Benzonitril wird durch Verkochen entfernt. Mit *o-Toluidin* liefert II beim Erhitzen *symm. Di-o-tolylharnstoff*. Mit Anilin erfolgt keine Rk. — *Phenylmetazonsäure*, $C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot C(:NOOH)\cdot H$, $C_8H_8O_3N_2$, wird über das aus den Mutterlaugen bei der Darst. von I gewonnene Ni-Salz erhalten; aus Aceton-Chlf. weiße Nadeln, F. 166° unter Zers.



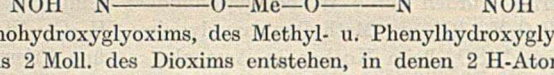
Erwärmt man *Dibenzoylglyoximperoxyd* (III) in einer Mischung von Na-Acetat, Eg. u. A., so erhält man beim Neutralisieren mit Alkali das Na-Salz des 3-Hydroxy-5-benzoylazoxims in gelben Nadeln. Das Filtrat enthält das 3-Benzoyl-5-hydroxyazoxim u. Benzoylmetazonsäure. *3-Hydroxy-5-benzoylfuro-a,b₁-diazol* (*3-Hydroxy-5-benzoylazoxim*), $C_9H_6O_3N_2$ (IV), aus dem Na-Salz, weiße, lange Nadeln aus h. W., Zers. bei 123—124°. Sehr beständig gegen Säuren, wenig flüchtig mit Wasserdampf; mit Anilin entsteht *symm. Diphenylharnstoff*, *Benzanilid* u. NH_3. Beim Kochen mit o-Toluidin liefert es *symm. Di-o-tolylharnstoff* u. *Benz-o-toluidid*, F. 143°. — *Na-Salz* krystallisiert in Nadeln mit 2 Moll. H_2O; wird bei 100° wasserfrei. — *K-Salz*, gelbe Prismen. — *Ag-Salz*, lichtbeständig, ll. in NH_4OH. *Cu-Salz*, blaugrüne Blättchen, enthält 1 Mol. H_2O. — *Anilinsalz*, $C_{15}H_{13}O_3N_3$, weiße Nadeln, F. 135—136° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{12}O_2N_4$, gelbbraune Nadeln, F. 231—232° unter Zers. — *3-Benzoyl-5-hydroxyfuro-a,b₁-diazol* (*3-Benzoyl-5-hydroxyazoxim*), $C_9H_6O_3N_2$, glänzende, weiße Blättchen, F. 192—193°. — *Na-Salz*, l. in W. u. A., blaßgelbe Blättchen. — *Cu-Salz* krystallisiert mit 2 Moll. H_2O. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{12}O_2N_4$, braungelbe Blättchen, Zers. bei 196°. — Die tautomere Lactamformel V war von BOESEKEN, ROSS u. LENNEP (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **31**. 202) einer Verb. zugeschrieben worden, die sie als „Benzoyloxypseudo-α,β'-furazan" bezeichneten, die Vf. jedoch infolge ihrer Eigg. nicht für ident. mit 3-Benzoyl-5-hydroxyazoxim hält. — *Benzoylmetazonsäure*, $C_9H_8O_4N_2$, $C_6H_5CO\cdot C(:NOH)\cdot C(:NOOH)\cdot H$, weiße, glänzende Nadeln, Zers. bei 166°. Mit Hydroxylamin u. Na-Acetat erfolgt Bldg. von Oximinophenylisooxazolon (VI), das mit der von GUINCHARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1737 [1899]) dargestellten Verb. ident. ist. (Gazz. chim. Ital. **56**. 490—502. 1926.) SIEBERT.

G. Ponzio, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXII. (XXXI. vgl. vorst. Ref. Vf. stellt mittels $NiCl_2$, $NiSO_4$ u. $CuCl_2$ *Komplexverbb.* des *Methylhydroxyglyoxims* dar, die als Salze der Basen $[C_6H_{12}O_6N_4Ni](OH)_2$ u. $[C_3H_6O_3N_2Cu](OH)_2$ aufzufassen

sind u. in denen das Ni u. Cu als komplexe, wenig stabile Kationen auftreten; die entstandenen Verbb. wurden durch W. bei gewöhnlicher Temp. äußerst leicht zers. — *Verb.* $[Ni(C_3H_6O_3N_2)_2]Cl_2$ aus Methylhydroxyglyoxim, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot OH$, u. wasserfreiem $NiSO_4$ beim Kochen in Acetonlsg.; grüne Prismen. — *Verb.* $[Cu \cdot (C_3H_6O_3N_2)_2]Cl_2$ entsteht entsprechend mittels $CuCl_2$; graugrünes, krystallines Pulver. — Verb. $[Ni(C_3H_6O_3N_2)_2]SO_4$, analog mit $NiSO_4$, hellblaues, krystallines Pulver, aus dem Spuren von $NiSO_4$ schwer entfernbar sind. — *Diacetylderiv.* des *Methylhydroxyglyoxims*, $C_7H_{10}O_5N_2$, $CH_3 \cdot C(:NOCOCH_3)C(:NOCOCH_3) \cdot OH$, aus Chlf.-PAe. Nadeln, F. 96 bis 98°. — *Monobenzoylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$, $CH_3 \cdot C(:NOCOC_6H_5)C(:NOH)OH$, F. 146 bis 147°. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{17}H_{14}O_5N_2$, weiße Prismen, F. 177—178°. Beim Erwärmen mit A. erleidet das Dibenzoylderiv. eine intramolekulare Umlagerung zu einem Isomeren F. 151—152°, weiße Nadeln, das noch die Eigg. eines Dibenzoylderiv. zeigt u. sich beim Erwärmen mit C_6H_5COCl in die isomere Verb. vom F. 177—178° zurückverwandelt. — Beim Ansäuern einer Lsg. der Dibenzoylverb. in 10%ig. NaOH mittels Eg. u. Zufügen von Cu-Acetat erhält man einen grünen Nd., der mit H_2SO_4 *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot OH$, F. 125° unter Zers. liefert. — Mit 20%ig. HCl wird das Methylhydroxyglyoxim in Hydroxylamin u. *α-Oximinopropionsäure*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot COOH$, F. 179°, gespalten. (Gazz. chim. Ital. **56**. 701—05. 1926.) SIEBERT.

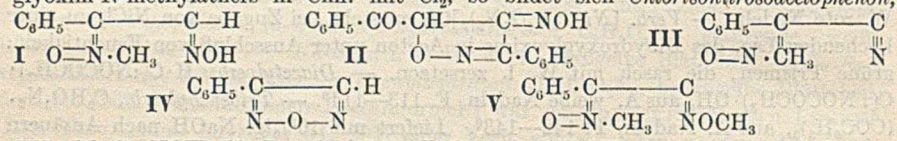
G. Ponzio und **I. de Paolini**, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXIII. (XXXII. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des Anfangsgliedes der Hydroxyglyoximreihe, des *Monohydroxyglyoxims*, $H \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot OH$, kann aus dem durch Einw. von Nitrosylsulfonsäure auf Acetessigester erhältlichen Äthylester der *Oximinoessigsäure*, $H \cdot C \cdot (:NOH) \cdot COOC_2H_5$, erfolgen; läßt man auf diesen in methylalkoh. Lsg. 1 Mol. Hydroxylamin einwirken u. fügt nach einigem Stehen 1 Mol. Na-Äthylat zu, so scheidet sich das Hydroxyglyoxim in Form seines *Na-Salzes* aus, das aus seiner wss. Lsg. mit HCl u. Extraktion der Fl. mit Essigester in die freie Verb. übergeführt werden kann. Ohne die Isolierung einer Zwischenverb. gelingt die Darst. des Hydroxyglyoxims, wenn man eine methylalkoh. Lsg. des Äthylesters der *Dichloressigsäure* mit einem geringen Überschuß von NH_2OH versetzt u. der Lsg. nach Stehen bei Zimmertemp. Ni-Acetat u. darauf NH_4OH bis zur alkal. Rk. zufügt. Das ausfallende komplexe Ni-NH_4-Salz wird mit wenig W. u. A. gewaschen u. in 20%ig. H_2SO_4 gel.; nach Zusatz von Na_2SO_4 extrahiert man die M. mehrmals mit Ä. Aus der äther. Lsg. krystallisiert das *Hydroxyglyoxim*, $C_2H_4O_3N_2$, in weißen Prismen, Zers. bei 135°. Beim Erhitzen mit HCl tritt Zers. unter Entw. von HCN u. Bldg. von NH_2OH ein. — *Na-Dihydroxyglyoximnickeloat*, $(C_4H_4O_6N_4Ni)Na_2$, aus verd. A. rote Prismen eines Hydrats, das beim Trocknen an der Luft sein W. verliert unter Farbaufhellung. — *K-Salz*, rote Nadeln, in seinen Eigg. analog der Na-Verb. — *NH_4-Salz*, $(C_4H_4O_6N_4Ni)(NH_4)_2$, aus W. rote Nadeln. — *Verb.* $[Ni(C_2H_4O_3N_2)_2]Cl_2$ entsteht bei Zugabe von $NiCl_2$ zu einer kochenden Lsg. des Dihydroxyglyoxims in Aceton unter Ausschluß von Feuchtigkeit; grüne Prismen, die rasch mit W. l. zersetzen. — *Diacetylverb.* $H \cdot C(:NOCOCH_3) \cdot C(:NOCOCH_3) \cdot OH$, aus Ä. weiße Nadeln, F. 113—114°. — *Tribenzoylverb.*, $C_2HO_3N_2 \cdot (COC_6H_5)_3$, aus A. Nadeln, F. 142—143°. Liefert mit 10%ig. NaOH nach Ansäuern mit Eg. u. Behandeln der Lsg. mit Cu-Acetat einen grünen Nd., aus dem durch Einw. von H_2SO_4 *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot OH$, F. 125°, entsteht. (Gazz. chim. Ital. **56**. 705—09. 1926.) SIEBERT.

G. Ponzio und **R. Sismondi**, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXIV. (XXXIII, vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des *Dihydroxyglyoxims* (*Oxaldihydroxamsäure*), $HO \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH)OH$, erfolgt durch Einw. von 1 Mol. Oxalester auf eine methylalkoh. Lsg. von 3 Moll. Hydroxylamin. Das ausgeschiedene Hydroxylaminsalz des Dihydroxyglyoxims wird mit Eg. u. wenig W. auf dem Wasserbad behandelt. Das in Freiheit gesetzte Dihydroxyglyoxim bildet aus W. weiße Prismen, Zers. bei 165°. Diese Verb. liefert innere Komplexsalze des Typus:



die denen des Monohydroxyglyoxims, des Methyl- u. Phenylhydroxyglyoxims analog gebaut sind u. aus 2 Moll. des Dioxims entstehen, in denen 2 H-Atome durch ein zweiwertiges Metall (Me = Ni, Cu) u. 2 weitere durch K oder Na ersetzt sind. Vf. hält die von HOFMANN u. EHRARDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**. 1463) aufgestellten Formeln $Cu(C_4H_3O_8N_4)K_3$ u. $Ni(C_4H_3O_8N_4)K_3 \cdot H_2O$ für irrtümlich. — *Na-Bisdihydroxyglyoximnickeloat*, $(C_4H_4O_8N_4Ni)Na_2$, aus der alkal. Lsg. des Dihydroxyglyoxims mit Ni-Acetat, rote Prismen; fällt gewöhnlich als Dihydrat, zuweilen auch mit $3\,H_2O$. Beim Erwärmen explodiert die Verb. ziemlich heftig, durch Mineralsäuren wird sie leicht zersetzt. — *K-Salz*, $(C_4H_4O_8N_4Ni)K_2$, (im Original diese u. alle folgenden Summenformeln falsch! D. Ref.) bei Anwendung von KOH als Dihydrat, rote Nadeln; die wss. Lsg. gibt mit KCl intensiver gefärbte Prismen des Pentahydrats. — *K-Bisdihydroxyglyoximkupriat*, $(C_4H_4O_8N_4Cu)K_2 \cdot 5\,H_2O$, kaffeebraune Prismen. — *Dibenzoylverb.*, $C_{16}H_{12}O_6N_2$, $[HO \cdot C(:NOCOC_6H_5)\cdot]_2$, Nadeln oder Prismen aus A. oder Ä., Zers. bei 165—167°; gibt mit NaOH in der Hitze CO_2, Hydrazin u. Benzoesäure. Vf. stellt fest, daß die von SCHÄFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1114. [1894]) als „Dibenzhydroxamsäure", $C_6H_5 \cdot C(:NOCOC_6H_5)OH$, beschriebene u. durch Einw. von C_6H_5COCl auf Oxaldehydroxamsäure dargestellte Verb. mit diesem Dibenzoylderiv. ident. ist. (Gazz. chim. ital. **56**. 709—13. 1926.) SIEBERT.

L. Avogadro, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXV. (XXXIV. vgl. vorst. Ref.) Durch Einw. der theoret. Menge Dimethylsulfat auf α- oder β-*Phenylglyoxim* in alkal. Lsg. entsteht derselbe Mono-N-äther, wahrscheinlich, weil in alkal. Lsg. die β-Form sich teilweise in die α-Form isomerisiert. *Phenylglyoxim-N-methyläther*, $C_9H_{10}O_2N_2$ (I), aus A. weiße Krystalle, Zers. bei 209—210°; aus NaOH u. NH_4OH unverändert fällbar; unl. in Alkalicarbonatlsg., sl. in k. HCl u. Eg.; liefert mit HJ Methylamin u. NH_3. Beim Erwärmen der Lsg. in Eg. mit Phenylhydrazin entsteht *Phenylglyoxalosazon*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot H$, F. 154°. Beim Kochen mit 20%ig. HCl bildet sich ein gelblicher Körper, Zers. bei 220°. Der Analyse u. seinen Eigg. zufolge handelt es sich um *1-Phenyl-3-benzoyl-2-isooxazolonoxim* (II). Daraus *1-Phenyl-3-oximinobenzoyl-2-isooxazolonoxim*, $C_{16}H_{13}O_3N_3$, Zers. bei 218°, ident. mit der von MÜLLER u. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2560 [1889]) auf anderem Wege erhaltenen Verb.. Mit äther. HCl gibt der Äther ein Hydrochlorid, das sich in k. W. sofort in *Isonitrosoacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot H$, F. 129°, zersetzt. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 entsteht unter Austritt von 1 Mol. H_2O *Benzoylcyanidoxim-N-methyläther* (III), F. 132°. Behandelt man eine Suspension des Phenylglyoxim-N-methyläthers in Chlf. mit Cl_2, so bildet sich *Chlorisonitrosoacetophenon*,



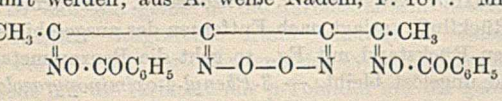
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot Cl$, F. 130—131°. Läßt man NH_2OH einwirken, so erhält man d-Phenylglyoxim, F. 168°, das sich beim Erwärmen mit Eg. in die β-Form, F. 180°, umwandelt. — *Diphenylglyoxim-N-methyläther* (*Benzildioxim-N-methyläther*), $C_{15}H_{14}O_2N_2$, $C_6H_5 \cdot C(:N(CH_3):O) \cdot C(NOH) \cdot C_6H_5$, entsteht bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkal. Lsg. des Phenylglyoxim-N-methyläthers. Aus A. rote Blättchen, Zers. bei 185°; liefert mit HJ Methylamin u. NH_3, mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. den *O,N-Dimethyläther* des α-*Diphenylglyoxims*, $C_6H_5 \cdot C(:N(CH_3):O) \cdot C(:NOCH_3) \cdot C_6H_5$, F. 102—103°. — *Isonitrosoacetophenon-O-methyläther*, C_9H_9ON, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOCH_3) \cdot H$, aus dem Na-Salz des Isonitrosoacetophenons mit überschüssigem Dimethylsulfat, gelbgrünes Öl von charakterist. Geruch, $Kp._{60}$ 152—153°.

Liefert mit HJ ausschließlich NH_3. Mit HCl erhitzt, erfolgt Zers. zu Benzoesäure u. O-Methylhydroxylamin. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}ON_3$, aus A. gelbe Nadeln, F. 79°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{12}O_2N_4$, F. 166°. — *Oxim* (*Phenylglyoxim-O-methyläther*), $C_9H_{10}O_2N_2$, $C_6H_5C(:NOH)\cdot C(:NOCH_3)H$, aus Lg. weiße Prismen, F. 113°. Beim Kochen mit W. erfolgt Umwandlung in *Phenylfurazan* (IV), F. 36°. — *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$, $C_6H_5\cdot C(:NO\cdot COCH_3)\cdot C(:NOCH_3)\cdot H$, aus PAe. weiße Prismen, F. 75°. — *α-Phenylglyoxim-O,O-dimethyläther*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, aus α-Phenylglyoxim u. der theoret. Menge Dimethylsulfat, wobei sich gleichzeitig Spuren von Benzaldehyd u. Benzoylcyanidoxim-O-methyläther bilden. Kp.$_{40}$ 137—138°, leicht bewegliches, gelbes Öl von angenehmem Geruch. — *β-Phenylglyoxim-O,O-dimethyläther*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, entsprechend aus β-Phenylglyoxim, aus verd. A. weiße Blättchen, F. 72°. Mit 20%ig. HCl erfolgt lebhafte Zers. zu O-Methylhydroxylamin u. dem O-Methyläther des Isonitrosoacetophenons. — *Phenylglyoxim-O,N-dimethyläther*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (V), aus Lg. weiße Nadeln, F. 135°; gibt in äther. Lsg. mit gasförmiger HCl ein gut krystallisierendes *Hydrochlorid*; mit verd. HCl unter Rückfluß erhitzt, entstehen N-Methylhydroxylamin u. der O-Methyläther des Isonitrosoacetophenons, mit HJ Methylamin u. NH_3. (Gazz. chim. Ital. **56**. 713—23. 1926.) SIEBERT.

B. Borrino, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXVI. (XXXV. vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt das früher durch Einw. von Anilin auf Phenylchlorglyoxim oder durch Isomerisation der α-Form beim Erwärmen mit Eg. erhaltene *β-Phenylaminophenylglyoxim*, $C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot C(:NOH)\cdot NHC_6H_5$ (vgl. PONZIO XV., Gazz. chim. Ital. **53**. 713; C. **1924**. I. 2137), durch Rk. von NH_2OH mit Anilinoisonitrosoacetophenon, $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NOH)\cdot NHC_6H_5$, in alkal. Lsg. dar. Eg. fällt aus der rotbraunen Rk.-Fl. eine weiße M., aus A. Prismen, Zers. bei 123—124°. Während die α-Form des Phenylaminophenylglyoxims ein Dibenzoylderiv. liefert, entsteht aus der β-Form bei Einw. von Benzoylchlorid in 20%ig. NaOH ein *Tribenzoylderiv.*, $C_{35}H_{23}O_5N_3$, aus wss. A. weiße Nadeln, F. 157—158°. — Das *Anilinoisonitrosoacetophenon* liefert ein *Monoacetylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:NOCOCH_3)\cdot NHC_6H_5$, aus A. weiße Nadeln, F. 126°. — *Dibenzoylderiv.*, $C_{28}H_{20}O_4N_2$, aus A. weiße Nadeln. F. 158—159°. — Verss., das *Phenylisonitrosoacetanilid*, $C_6H_5\cdot C(:NOH)\cdot CO\cdot NHC_6H_5$, in gleicher Weise mit NH_2OH zur Rk. zu bringen, schlugen fehl. Im Gegensatz zu seinem Isomeren liefert es mit C_6H_5COCl ein *Monobenzoylderiv.*, $C_{21}H_{16}O_3N_2$, $C_6H_5\cdot C(:NOCOC_6H_5)\cdot CO\cdot NHC_6H_5$, aus A. Nadeln, F. 157—158°.

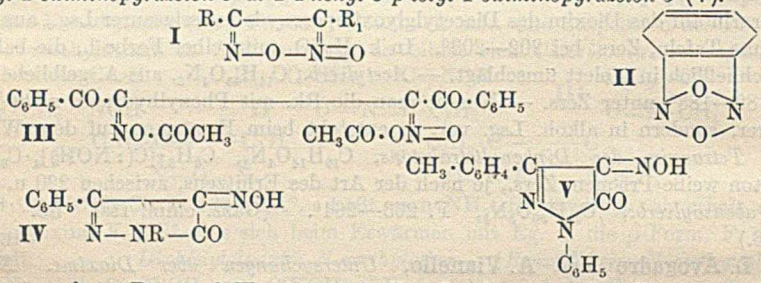
Das *Phenylhydrazonoxim des Diacetylglyoximperoxyds*, $C_{12}H_{13}O_3N_5$, $CH_3\cdot C(:N\cdot NHC_6H_5)\cdot(C_2N_2O_2)\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$, erhält man in glatter Rk. durch Einw. von Phenylhydrazin auf das Dioxim des Diacetylglyoximperoxyds in essigsaurer Lsg., aus A. gelbbraune Tafeln, Zers. bei 202—203°. In k. H_2SO_4 mit gelber Farbe l., die bald in rot u. schließlich in violett umschlägt. — *Acetylverb.*, $C_{14}H_{15}O_4N_5$, aus A. gelbliche Nadeln, F. 182—183° unter Zers. — Nimmt man die Rk. mit Phenylhydrazin nicht in essigsaurer, sondern in alkoh. Lsg. vor, so entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbad das *Tetraoxim des Diphenyltetraketons*, $C_{16}H_{14}O_4N_4$, $C_6H_5\cdot[C(:NOH)]_4\cdot C_6H_5$, aus Aceton weiße Prismen, Zers., je nach der Art des Erhitzens, zwischen 220 u. 250°. — *Tetrabenzoylverb.*, $C_{44}H_{30}O_8N_4$, F. 263—264°. (Gazz. chim. Ital. **56**. 723—28. 1926.) SIEBERT.

L. Avogadro und **A. Vianello**, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXVII. (XXXVI. vgl. vorst. Ref.) Das *Methylchlorglyoxim*, das sich nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode nicht benzoylieren läßt, kann durch einfaches Erwärmen mit C_6H_5COCl in das *2-Benzoylderiv.*, $CH_3\cdot C(:NOCOC_6H_5)\cdot C(:NOH)\cdot Cl$ (I), übergeführt werden; aus A. weiße Nadeln, F. 187°. Mit 5%ig. NaOH entsteht das *Dibenzoylderiv. des Diacetylglyoximperoxyddioxims* (vgl. nebensteh. Formel), F. 160°,



das in seinen Eigg. mit dem durch direkte Benzoylierung erhaltenen Prod. ident. ist (vgl. XIV. Mitt. PONZIO u. RUGGERI, Gazz. chim. Ital. **53**. 710; C. **1924**. I. 2136). Die Einw. von NH_4OH auf **I** führt zu dem *2-Benzoylmethylaminoglyoxim*, $CH_3 \cdot C(:NOCOC_6H_5) \cdot C(:NOH) \cdot NH_2$, aus A. weiße Nadeln, F. 153—154°, das mit C_6H_5COCl das entsprechende *Dibenzoylderiv.*, $CH_3 \cdot C(:NOCOC_6H_5) \cdot C(:NOCOC_6H_5) \cdot NH_2$, liefert, F. 206°, ident. mit der durch Benzoylierung des Methylaminoglyoxims erhaltenen Verb. (vgl. II. Mitt. PONZIO, Gazz. chim. Ital. **52**. 297; C. **1922**. III. 881). — Durch Anilin in alkoh. Lsg. wird **I** nach Zusatz von W. unter Bldg. von Benzanilid hydrolysiert; durch Einw. von überschüssigem Anilin auf das entstandene Methylchlorglyoxim bildet sich Methylaminophenylglyoxim, dessen Isolierung über das charakterist. Ni-Salz erfolgen kann. — *1-Benzoylmethylchlorglyoxim*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOCOC_6H_5)Cl$, entsteht aus Benzoylchlorisonitrosoaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOCOC_6H_5) \cdot Cl$, durch Einw. von NH_2OH; weiße Nadeln, F. 179°. — *2-Acetylderiv.*, $C_{12}H_{11}O_4N_2Cl$, aus A. weiße Prismen, F. 149°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{17}H_{13}O_4N_2Cl$, aus Toluol weiße Blättchen, F. 221—222°; sie entsteht aus dem 1-Benzoylderiv. mit Benzoylchlorid, aber auch aus diesem bei Einw. von NaOH unter gleichzeitiger Bldg. von Methylhydroxyglyoxim, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot OH$. Ammoniak wirkt in gleicher Weise wie NaOH, nicht jedoch Na_2CO_3. (Gazz. chim. Ital. **56**. 728—33. 1926.) SIEBERT.

G. Ponzio und **G. Ruggeri**, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXVIII. (XXXVII. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen das Verh. der Dioximperoxyde gegenüber verschiedenen Reagenzien, insbesondere Acetanhydrid; sie verstehen unter der Bezeichnung „Peroxyde" alle die Verbb., die durch Dehydrogenisation der Glyoxime $R \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot R_1$ entstehen. Die Peroxyde können in drei Klassen eingeteilt werden: in solche, die Oxyde von Oximinosäurenitrilen, $R \cdot C(:NOH) \cdot CNO$, darstellen, solche, die als Furazanoxyde (**I**) aufzufassen sind u. schließlich solche, die der Formel **II** entsprechen. Für das *Dibenzoylglyoximperoxyd* ist Formel **I** anzunehmen, da sie ohne Schwierigkeit das Verh. dieses Peroxyds gegenüber Acetanhydrid zu erklären vermag. Die Einw. von Acetanhydrid führt unter Aufspaltung der Fünfringbindung zu Verb. **III**, dem *Diacetylbenzoylderiv. der Benzoylmetazonsäure*, das mit Anilin Benzoylmetazonsäure, Acetanilid u. Benzanilid liefert; mit Hydrazin u. dessen Monosubstitutionsprodd. entstehen Oximinopyrazolone (**IV**), die auch aus Benzoylmetazonsäure entstehen, nicht aber aus dem Dibenzoylglyoximperoxyd. — Das aus Acetanhydrid u. *Di-p-tolylglyoximperoxyd* erhaltene *Diacetyl-p-tolylderiv. der p-Tolylmetazonsäure* gibt mit Hydrazin oder Phenylhydrazin entsprechend *3-p-Tolyl-4-oximinopyrazolon-5* u. *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-oximinopyrazolon-5* (**V**).



Versuche. Das nach HOLLEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2839 [1888]) dargestellte *Diacetylbenzoylderiv. der Benzoylmetazonsäure*, $C_{20}H_{16}O_7N_2$ (**III**), zersetzt sich beim Aufbewahren im verschlossenen Rohr teilweise in 3-Hydroxy-5-benzoylazoxim u. 3-Benzoyl-5-hydroxyazoxim, Essigsäure u. Benzoesäure. Erwärmt man die äther. Lsg. mit Anilin unter Rückfluß, verjagt nach Entfernen des ausgeschiedenen Benzanilids den Ä. u. versetzt den Rückstand mit Eg., so geht die Benzoylmetazonsäure in Lsg., während Acetanilid ungelöst bleibt. — *3-Phenyl-4-oximinopyrazolon-5*,

$C_9H_7O_2N_3$, aus III durch Zugabe in die berechnete Menge Hydrazinhydrat unter Eiskühlung. Die Fl. färbt sich gelb, dann rot u. braun u. erstarrt zu einer krystallin. M., aus deren wss. Lsg. man mit Säure das Pyrazolonderiv. fällen kann; aus h. W. lange, orangegelbe Nadeln eines Dihydrats, Zers. 180°. Entsteht auch aus *Benzoylmetazonsäure* u. Hydrazinhydrat oder durch Einw. von Hydrazin auf *Oximinobenzoylessigester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot COOC_2H_5$. — *1,3-Diphenyl-4-oximinopyrazolon-5*, $C_{15}H_{11}O_2N_3$, entsprechend mit Phenylhydrazin, Zers. 214°. — Analog entsteht mit p-Tolylhydrazin das *1-p-Tolyl-3-phenyl-4-oximinopyrazolon-5*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$, aus A. rote Nadeln, F. 201° unter Zers. — Das *Dipropionylbenzoylderiv. der Benzoylmetazonsäure*, $C_{22}H_{20}O_7N_2$, das aus dem Dibenzoylglyoximperoxyd u. Propionanhydrid entsteht, flache Nadeln, F. 140°, reagiert analog dem Diacetylbenzoylderiv. unter Bldg. der gleichen Oximinopyrazolone. — *3-p-Tolyl-4-oximinopyrazolon-5*, $C_{10}H_9O_2N_3$, aus dem Diacetyl-p-tolylderiv. der p-Tolylmetazonsäure u. Hydrazinhydrat, aus h. W. orangegelbe Nadeln, F. 191° unter Zers. — *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-oximinopyrazolon-5*, $C_{16}H_{13}O_2N_3$ (V), aus A. blutrote Nadeln, Zers. 202°. (Gazz. chim. Ital. **56**. 733—45. 1926.) SIEBERT.

G. B. Semeria und **B. Bocca**, *Untersuchungen über Dioxime.* XXXIX. (XXXVIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. wenden die von RHEINBOLDT (Journ. prakt. Chem. **111**. 242; C. **1926**. I. 2069) zur Unters. binärer Systeme verwandte Methode der „Auftau-Schmelzdiagramme" auf Mischungen von *Dioximen* mit *Antipyrin* u. *Xanthon* an. Danach liefern die symm. Dioxime, wie *Glyoxim* u. *Dimethylglyoxim*, sowohl mit Xanthon wie auch mit Antipyrin Verbb. im Verhältnis 1 : 2, die unsymm., wie *Methylglyoxim* u. *Methyläthylglyoxim*, dagegen solche vom Typus 1 : 1. Das Methyläthylglyoxim liefert mit Antipyrin außerdem eine Verb. 1 : 2. Zahlreiche Diagramme im Original. (Gazz. chim. Ital. **56**. 746—56. 1926. Atti R. Accad. Scienze Torino **61**. 770—82. 1926. Turin, Univ.) SIEBERT.

I. de Paolini, *Untersuchungen über Dioxime.* XL. (XXXIX. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Einw. von Brom auf Hydroxamsäuren, $R \cdot C(:NOH) \cdot OH$. Während die Oxime sich gegenüber Brom als Nitrosoverbb. verhalten u. in einzelnen Fällen, wie beim Acetonoxim, die Isolierung des Zwischenprod. der Rk., des β-Brom-β-nitrosopropans, gelingt, tritt bei den Hydroxamsäuren keinerlei Blaufärbung auf, die auf Bldg. von Bromnitrosoderivv. schließen ließe. Die Entw. von N_2O bei der Einw. von Br auf Hydroxamsäuren läßt den Schluß zu, daß sich diese gegenüber Brom als Acylhydroxylamine, $R \cdot CO \cdot NHOH$, verhalten, die zunächst in Verbb. vom Typus $R \cdot CO \cdot NBrOH$ umgewandelt werden, die ihrerseits leicht in $R \cdot COOH$ u. $HN(OH)_2$ hydrolysiert werden; letzteres zerfällt in N_2O u. W. So bildet die *Acethydroxamsäure*, $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot OH$, beim Behandeln der wss. Lsg. mit Bromwasser in der Kälte unter N_2O-Entw. Essigsäure, *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot OH$, liefert N_2O u. Benzoesäure, *Phenylacethydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot OH$, N_2O u. Phenylessigsäure. Analog entsteht aus *Amidooxalhydroxamsäure*, $H_2N \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot OH$, das Oxalsäureamid $H_2N \cdot CO \cdot COOH$, Zers. bei 214°. *Oxanilhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:NOH)OH$, liefert mit Br p-Bromoxanilsäure, F. 197°, aus der durch Einw. von NaOH p-Bromanilin entsteht. (Gazz. chim. Ital. **56**. 757—58. 1926. Turin, Univ.) SIEBERT.

Gustav Heller und **Elsbeth Schütze**, *Isomerie des m-Nitrophenylanilinoessigsäurenitrils.* II. (I. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**. 838; C. **1925**. II. 805.) Während aus sauren Lösungsmm. stets die gelbe Form des *m-Nitrophenylanilinoessigsäurenitrils* erhalten wird, stellt sich in neutralen Lösungsmm. ein Gleichgewicht ein, so daß die gelbe u. die farblose Form nebeneinander auftritt; auch das aus den Nitrilen dargestellte Amid existiert in einer farblosen u. in einer gelben bas. Form. Bei der Kondensation von m-Nitromandelsäurenitril mit m-Toluidin entsteht nur die farblose, mit p-Toluidin nur die gelbe Verb.; o-Toluidin dagegen gibt

2 Modifikationen. — *m-Nitrophenylanilinoessigsäureamid*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, Eingießen der Lsg. des gelben Nitrils in konz. H_2SO_4 in Eiswasser; Dissoziation des gebildeten *Sulfats* mit W., aus Toluol oder verd. A., F. 150° (Gelbfärbung), ll. in konz. HCl zum *salzsauren Salz*, farblose Nadeln; aus A. wird manchmal neben der gelben die farblose Modifikation gewonnen. — *m-Nitrophenyl-p-chloranilinoessigsäurenitril*, $C_{14}H_{10}O_2N_3Cl$, Kondensation von m-Nitromandelsäurenitril mit p-Chloranilin in A. bei Ggw. von KCN, aus A. gelbe Krystalle, F. 98—99°, mit bas. Eigg.; aus konz. Lsgg. erhält man manchmal zunächst die *Benzylidenverb.*, F. 86°. — *m-Nitrobenzyliden-m-chloranilin*, F. 103,5°, analog, als einziges Reaktionsprod. — Die Kondensation mit o-Toluidin liefert zuerst die *Benzylidenverb.*, F. 81°, aus deren Mutterlauge *m-Nitrophenyl-o-toluidinoessigsäurenitril*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$, in gelben u. farblosen Krystallen erscheint; aus A. derbe gelbe Aggregate, aus Toluol + Lg. fast farblose Krystalle, beide vom F. 135°. — *m-Nitrophenyl-m-toluidinoessigsäurenitril*, farblose Blättchen, F. 104°. — *m-Nitrobenzylidenverb. des m-Toluidins*, F. 79°. — *m-Nitrophenyl-p-toluidinoessigsäurenitril*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$, aus A. gelbe Krystalle, F. 75—76°, neben dem *m-Nitrobenzylidenderiv.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 909—12.) W. WOLFF.

Gustav Heller und **Hellmuth Herrmann**, *Zur Kenntnis des Agnotobenzaldehyds.* Die Annahme, daß der von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 4252 [1906]) dargestellte *Agnotobenzaldehyd* eine Mol.-Verb. von gleichen Moll. o-Nitrobenzaldehyd u. o-Hydroxylaminobenzaldehyd ist, wird durch weitere Verss. gestützt. Wird Agnotobenzaldehyd in A. mit p-Toluidin stehengelassen, so scheidet sich *o-Nitrobenzyliden-p-toluidin* ab, aus PAe., F. 74°; aus dem Filtrat kann die 2. Komponente, der o-Hydroxylaminobenzaldehyd, in Form von *Anthranil* isoliert werden. Ferner läßt sich unter den für die Überführung von o-Nitrobenzaldehyd in Indazolderivv. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**. 834; C. **1925**. II. 805) gültigen Bedingungen der Agnotobenzaldehyd sowohl mit Anilin in *2-Phenyl-3-cyanindazol-N¹-oxyd*, aus A., F. 190°, als mit p-Toluidin in *2-p-Tolyl-3-cyanindazol-N¹-oxyd* überführen; auch hier findet sich Anthranil im Filtrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 912—13. Leipzig, Univ.) W. WOLFF.

Siegfried Skraup und **Erich Beng**, *Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen.* III. *Arylester ungesättigter Säuren.* (II. vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**. 2488; C. **1926**. I. 903.) Während Acrylsäurephenylester beim Überhitzen in Acetylen u. Ameisensäurephenylester (dieser weiter in CO_2 + Phenol) zerfällt, liefert Zimtsäurephenylester bei der Dest. unter Atm.-Druck nach ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1945 [1885]) u. bei der Überhitzung im Bombenrohr nach den Verss. der Vff. *Stilben* u. CO_2 u. nur geringe Mengen Phenol, dessen Bldg. auf einen dem Acrylsäurephenylester entsprechenden Zers.-Verlauf zurückzuführen ist. p-Chlorzimtsäurephenylester u. Zimtsäure-p-chlorphenylester geben neben CO_2 das gleiche p-Chlorstilben. Beim Überhitzen von *β,β*-Dimethylacrylsäurephenylester findet — besonders glatt in Ggw. geringer Mengen von katalyt. wirkendem HBr — Isomerisation zum *o-[β,β-Dimethylacroyl]-phenol* statt, das durch alkoh. KOH in Aceton u. *o-Oxyacetophenon* hydrolysiert wird. Analog entsteht aus *β,β*-Dimethylacrylsäure-p-chlorphenylester *o-[β,β-Dimethylacroyl]-p-chlorphenol* u. aus letzterem *5-Chlor-2-oxyacetophenon.* Auch Ester, bei denen die Doppelbindung durch eine längere C-Kette vom Phenylrest getrennt ist, werden untersucht.

Versuche. Die Überhitzung des *Phenylacetylens* liefert ein brennbares *Gas* u. ein amorphes *Pulver*, — die des *Zimtsäurephenylesters Stilben* u. wenig *Phenol.* — *p-Chlorzimtsäure* nach PERKIN, daraus mit PCl_3 das *Chlorid*, welches mit Phenol den *Phenylester*, $C_{15}H_{11}O_2Cl$, aus Eg., F. 100°, liefert; letzterer zers. sich bei 25-std. Erhitzen auf 260—270° unter Bldg. von *p-Chlorstilben.* — *Zimtsäure-p-chlorphenylester*, $C_{15}H_{11}O_2Cl$, Umsetzung von Zimtsäurechlorid mit p-Chlorphenol, aus A., F. 105°; 25-std. Erhitzen auf 320—330° führt zu *p-Chlorstilben.* — *α-Bromisovalerylbromid*, $C_5H_8OBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(Br) \cdot COBr$, nach SCHLEICHER (LIEBIGS Ann. **267**. 115

1892]) unter Verwendung einer größeren Br-Menge. Daraus mit Phenol: *α-Bromisovaleriansäurephenylester*, $C_{11}H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH(Br) \cdot COOC_6H_5$, Kp.$_{16}$ 149 bis 150°, der bei der Behandlung mit Pyridinbasen HBr abspaltet zum *β,β-Dimethylacrylsäurephenylester*, $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot COOC_6H_5$, Kp.$_{11}$ 127°; seine Überhitzung (65 Stdn., 220—230°, im Rohr) verläuft besonders glatt in Ggw. des Br-haltigen Esters u. liefert *o-[β,β-Dimethylacroyl]-phenol*, $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot C_6H_4OH$, aus A. Krystalle, F. 88°; gibt die Boresterrk. u. ein *Phenylhydrazon*, aus verd. A., F. 118°; wird auch durch 6-std. Erhitzen von β,β-Dimethylacrylsäurephenylester mit $ZnCl_2$ auf 140—160° dargestellt. Wird durch 5-std. Sieden mit 1-n. alkoh. KOH, verd. mit W., Abdest. des A. u. Sättigen der Lsg. mit CO_2 gespalten u. man erhält *o-Oxyacetophenon*; Aceton konnte nicht mittels Dibenzalacetonbldg. nachgewiesen werden; *Anil*, $C_{14}H_{13}ON$, aus Methylalkohol, F. 86°. — *α-Bromisovaleriansäure-p-chlorphenylester*, $C_{11}H_{12}O_2ClBr$, aus Bromisovalerylbromid u. p-Chlorphenol, Kp.$_{15}$ 170—171°; beim Erhitzen im H-Strom auf 250° wird HBr abgespalten u. der Rückstand besteht aus *Dimethylacrylsäureester* neben *[Dimethylacroyl]-chlorphenol*. *β,β-Dimethylacrylsäure-p-chlorphenylester*, $C_{11}H_{11}O_2Cl$, Kp.$_{15}$ 155—156°. Ein etwas Br-haltiges Präparat wird 62 Stdn. im Rohr auf 255—260° erhitzt, wobei ein brennbares Gas u. eine braune M. entsteht, die dest. wird; das Destillat, ein Gemisch von *o-[Dimethylacroyl]-p-chlorphenol* u. Ausgangsmaterial, wird hydrolysiert u. *5-Chlor-2-oxyacetophenon*, $C_8H_7O_2Cl$, gewonnen, aus Methylalkohol, F. 53°; *Anil*, $C_{14}H_{12}ONCl$, aus Methylalkohol, F. 117°. — Die katalyt. Wrkgg. des HBr werden durch besondere Verss. nachgewiesen. — *Ölsäurephenylester*, $C_{24}H_{38}O_2$, aus Ölsäurechlorid u. Phenol, Kp.$_{12}$ 256—257°. Analog: *Elaidinsäurephenylester*, $C_{24}H_{38}O_2$, Kp.$_{12}$ 256—257°, F. 22°. Bei der Überhitzung des Ölsäurephenylesters könnte man eine teilweise erfolgende Umlagerung in die stereoisomere Form annehmen; man erhält *Phenol* u. ein bei 10° halbfest werdendes *Prod.* — *Erucasäurephenylester*, $C_{28}H_{46}O_2$, das aus Erucasäure u. PCl_3 erhaltene *Chlorid* wird mit Phenol weiterbehandelt, Kp.$_{12}$ 285°, F. des unreinen Esters 18°. Die Überhitzung führt zu Phenol u. einer Fl., die bei ca. 21° erstarrt. — *Brassidinsäurephenylester*, $C_{28}H_{46}O_2$, aus Eg., F. 44°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 942—50. Würzburg, Univ.) W.W.

Henri Wuyts, *Über die Bildung von Peroxyden bei der Oxydation der Organomagnesiumverbindungen.* Vf. bespricht zunächst seine frühere kurze Unters. (Compt. rend. Acad. Sciences **148**. 930 [1909]) sowie die Unterss. von PORTER u. STEEL (Journ. Amer. chem. Soc. **42**. 2650; C. **1921**. I. 491) u. IWANOW (Bull. Soc. chim. France [4] **39**. 47; C. **1926**. I. 2679). — Die neuen Unterss. haben ergeben, daß sich *aromat. Mg-Verbb.* bei der Oxydation sehr verschieden von *aliphat.* u. *alicycl. Mg-Verbb.* verhalten. Dies folgt 1. aus der verschiedenen Wrkg., welche die Hydrolysierungsprodd. der oxydierten Mg-Verbb. auf KJ ausüben, 2. aus der Unters. der Natur der Oxydationsprodd. — Es ist anzunehmen, daß der Komplex $R \cdot O \cdot O \cdot MgX$ bei der Hydrolyse in $R \cdot O \cdot O \cdot H$ übergeht. Die Mg-Verbb. wurden in Ggw. von 3 Moll. Ä. auf 1 Mol. Halogenverb. hergestellt, sodann mit trockenem Toluol verd. Der Zusatz eines derartigen Solvens ist — besonders für Verss. bei tiefen Tempp. — unerläßlich. Leitet man in einige ccm einer solchen Lsg. unter Eiskühlung wenige Min. O ein u. gibt dann Eis, KJ, verd. Essigsäure u. Stärke hinzu, so tritt nur bei aliphat. u. alicycl., nicht jedoch bei aromat. Verbb. Blaufärbung auf. Arbeitet man bei —30 bis —40° u. mit mehr Toluol, so liefert auch C_6H_5MgBr eine Violettfärbung. Ein Gemisch von C_2H_5MgBr u. C_6H_5MgBr gibt ebenfalls keine Blaufärbung. Quantitative Verss., in denen das freigemachte J mit Hyposulfit titriert wurde, haben dies bestätigt u. gezeigt, daß Erniedrigung der Temp. u. Verd. mit Toluol die Bldg. von Peroxyden begünstigen. Immerhin lieferte C_2H_5MgBr auch unter den günstigsten Bedingungen nicht über 6%, C_6H_5MgBr bei 0° kein, bei —70° unter 0,2% titrierbares Peroxyd. — Zur Ermittelung der Endprodd. der Oxydation wurde ca. 1 g-Mol. Mg-Verb. in Ggw. von 3 Moll. Ä. hergestellt, noch 3 Moll. Ä. zugegeben u. unter Eiskühlung mit O gesätt., wobei die Temp. möglichst

konstant u. niedrig gehalten wurde. Das Ende der Oxydation macht sich durch plötzliches Sinken der Temp. bemerkbar. Darauf wurde mit Eis u. verd. HCl zerlegt u. in geeigneter Weise aufgearbeitet. 1. Oxydation von C_2H_5MgBr. Die benutzte Lsg. enthielt gemäß der J-Titrierung 78% Reagens. Dauer der Oxydation 3 Stdn., Temp. ca. 15°. Erhalten 32,3 g C_2H_5OH = 88,5% Ausbeute, unter Berücksichtigung von etwas Äthan, welches bei der Zerlegung des Komplexes auftritt. Andere Prodd. nicht nachweisbar. — 2. Oxydation von *Cyclohexyl-MgCl*. Temp. ca. 25°. Rk. nach 3 Stdn. anscheinend noch nicht beendet, daher noch mehrere Stdn. unter O-Druck stehen gelassen. Erhalten: 5,5 g *Cyclohexan* (anscheinend etwas Cyclohexen enthaltend); 2,5 g wesentlich *Cyclohexylchlorid*; 77,8 g *Cyclohexanol* = 80,7%; 2,2 g *Cyclohexyläther*, vermischt mit etwas *Dicyclohexyl*; 1,3 g Gemisch von *tertiärem Cyclohexylcyclohexanol* (F. 55—60°) u. öligem *Cyclohexylcyclohexen*. Der tertiäre Alkohol verdankt seine Bldg. wahrscheinlich einer kleinen Menge von ursprünglich vorhanden gewesenem Cyclohexanon. Der Cyclohexyläther ist wahrscheinlich ein Dehydratisierungsprod. des Cyclohexanols, nicht durch Oxydation entstanden. — 3. Oxydation von C_6H_5MgBr. Die benutzte Lsg. enthielt 8,5% Diphenyl. Temp. ca. 15°. Erhalten: 8,2 g C_6H_6 (10,6%); 1,8 g C_6H_5Br; 14,4 g *Methylphenylcarbinol* (11,8%); 1,1 g vom Geruch des *Phenyläthers*; 15,9 g *Diphenyl* (20,6%); 3,5 g wesentlich *p,p'-Diphenylbenzol*; 26,1 g *Phenol* (27,8%); ferner höhere Phenole. In der wss. Schicht wurde C_2H_5OH nachgewiesen. Ein Versuch in 9 Moll. Ä. lieferte 15,4% Diphenyl u. 20,3% Methylphenylcarbinol, ein anderer in nur 2,5 Moll. Ä. 27,7% Diphenyl. — Farbrkk.: Verteilt man einige Tropfen einer GRIGNARD-Lsg. in einem Reagensglas u. gibt eine sehr verd. Toluollsg. von Diphenylamin zu, so entsteht sofort eine blaue, dann grüne, schließlich violette Färbung. C_2H_5MgBr gibt mit Äthyl-p-dimethylaminophenylsulfid, $C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, Blaufärbung. Auch hier ist die Ggw. von Toluol oder einem ähnlichen Solvens notwendig. MICHLERS Keton gibt mit rein äth. GRIGNARD-Lsgg. nur Gelb- oder Orangefärbung, in Ggw. von Toluol sofort Blau- oder Grünfärbung. Die Peroxyde haben nur kurze Lebensdauer u. werden durch unveränderte Mg-Verb. leicht reduziert. Toluol verlängert die Lebensdauer, indem es sowohl die Konz. der Peroxyde als auch der O-Acceptoren, zu welchen wahrscheinlich auch Ä. zu rechnen ist, herabsetzt.

Aus den Verss., besonders dem verschiedenen Verh. gegen KJ, geht deutlich hervor, daß die Peroxyde der aromat. Mg-Verbb. viel unbeständiger sind als die der aliphat. u. alicycl. Das rührt wahrscheinlich daher, daß eine Verb. $C_6H_5 \cdot O \cdot O \cdot MgBr$ zur Umlagerung in $HO \cdot C_6H_4 \cdot OMgBr$ (1,4) neigt. Chinon u. p,p'-Dioxydiphenyl (PORTER u. STEEL) dürften so entstanden sein. Das Diphenyl der Oxydation bildet sich offenbar nach der Gleichung: $2\,C_6H_5MgBr + O = (C_6H_5)_2 + (MgBr)_2O$, wobei der O vom Peroxyd geliefert werden kann. Ersetzt man den O durch den Molekülteil $\overset{|}{C_6H_4} \cdot \overset{|}{O}$, der während der Umlagerung des Peroxyds zeitweise vorhanden sein muß, so gelangt man zum p,p'-Diphenylbenzol: $2\,C_6H_5MgBr + \overset{|}{C_6H_4} \cdot \overset{|}{O} = C_6H_4(C_6H_5)_2 + (MgBr)_2O$. Die relativ bedeutenden Mengen von C_2H_5OH u. Methylphenylcarbinol bei der Oxydation des C_6H_5MgBr stammen ganz oder teilweise aus dem Ä. Es ist auffallend, daß diese Erscheinung nur bei der Oxydation aromat. Mg-Verbb. auftritt, u. ein weiterer Beweis für den eigenartigen Oxydationsmechanismus, der hier vorwaltet. Das schnelle Verschwinden der Peroxyde u. die Oxydation des Ä. lassen vermuten, daß das Oxydationspotential bei den aromat. Ätheraten viel höher ist als bei den anderen. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 222—38. Brüssel, Univ.) LINDENBAUM.

A. Haller und **R. Cornubert**, *Beitrag zur Kenntnis der Alkylcyclopentanone und Alkylcyclohexanone.* III. *Alkylierung des α-Methylcyclohexanons.* (II. vgl. S. 1291.) Kurze Reff. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. **1920**. I. 891. III. 85. **1925**. II. 2142. Nachzutragen ist: Um aus dem Methylierungs-Dimethylcyclo-

hexanon die reine α,α-Verb. zu isolieren, stellt man das Gemisch der Semicarbazone her, behandelt es mit wenig Ä. u. krystallisiert den ungel. Anteil aus sehr wenig A. um. Die erste Fraktion von F. 196° (korr.) liefert durch Hydrolyse reines *α,α-Dimethylcyclohexanon*, Kp.$_{753}$ 171—171,5° (korr.), in welchem mittels Benzaldehyd u. HCl keine α,α'-Verb. nachgewiesen werden konnte. *Oxim*, F. 93,5—94° (korr.). — Behandelt man Dimethylcyclohexanon in sd. Ä. mit NH_2Na, darauf in der Kälte mit $(CH_3)_2SO_4$ oder CH_3J, so erhält man nach mehrfacher Fraktionierung ein auf *Trimethylcyclohexanon*, $C_9H_{16}O$, stimmendes Prod. von Kp.$_{755}$ 178—179° (korr.), D.$^{18}_4$ 0,9043, n_D^{18} = 1,4493, campherartig riechend. — *Tetramethylcyclohexanon*, $C_{10}H_{18}O$. Gemisch von Di- u. Trimethylcyclohexanonen mit NH_2Na in Ä. oder besser Bzl. kochen, bis die NH_3-Entw. sehr schwach geworden ist, dann mit $(CH_3)_2SO_4$ behandeln, welches schon in der Kälte lebhaft einwirkt, schließlich mit NH_4OH jede Spur $(CH_3)_2SO_4$ entfernen, dann fraktionieren, Vorlauf von Kp. 170—180° wieder methylieren u. dasselbe nochmals wiederholen. Hauptprod. zeigt Kp. 180—188°. Beträchtlicher Rückstand enthält N-haltige Prodd., entstanden durch Einw. des NH_2Na auf Tetramethylcyclohexanon (vgl. unten). Auch obige Hauptfraktion enthält ein solches Prod., von dem es durch Waschen mit 10%ig. H_2SO_4 befreit wird; aus der sauren Lsg. wird es durch Alkali abgeschieden u. zeigt üblen erdigen Geruch. Durch weitere Fraktionierung erhält man reines Tetramethylderiv. von Kp.$_{770}$ 185—186°, Kp.$_{57}$ 100°, D.$^{24}_4$ 0,8885, n_D^{24} = 1,4446, zugleich campher- u. minzenartig riechend. — Das Äthylierungsprod. des α-Methylcyclohexanons besteht aus ca. 83% α,α-, 16% α,α'-*Methyläthylcyclohexanon* u. 1% α-Methylcyclohexanon. — Die Isopropylierung des α-Methylcyclohexanons mit NH_2Na u. i-C_3H_7J verläuft sehr träge. In sd. Xylol wurde sehr wenig eines noch etwas Xylol enthaltenden *Methylisopropylcyclohexanons*, $C_{10}H_{18}O$, Kp. 202—206°, minzenartig riechend, erhalten. — Schließlich wurde noch die Einw. von NH_2Na auf Tetramethylcyclohexanon in Xylol im Rohr untersucht. Erhalten wurden 2 N-haltige Fll., die eine l. in H_2SO_4, sehr unangenehm erdig riechend, Kp.$_{24}$ 85 bis 86°, die andere unl. in H_2SO_4, schwach riechend, Kp.$_{17}$ ca. 180°. In einigen Verss. wurden auch 2 krystallisierte N-haltige Prodd. von FF. 120 u. 146° erhalten, von denen das zweite auf $C_{10}H_{21}ON$ annähernd stimmende Zahlen gab. (Bull. Soc. chim. France [4] **41**. 367—83.) LINDENBAUM.

D. Vorländer und **Walter Fachmann**, *Über die Ester der Hexahydrophenylglycin-o-carbonsäure.* (Vgl. VORLÄNDER u. KLUGE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 2077; C. **1926**. II. 2296.) Es werden einige Beobachtungen über den Kp. der Ester gemacht. *Dimethylester*, Kp.$_{23-25}$ 163—170° (Badtemp. 200—210°), Kp.$_{10-12}$ 140—152° (Bad 160—175°), Kp.$_{12}$ 148—152° (Bad 170—176°); *Hydrochlorid*, F. ca. 159° (Zers.). — *Diäthylester*, Kp.$_{15-16}$ 170—173° (Bad 198—209°), Kp.$_{12}$ 165—166° (Bad 198—203°); *Hydrochlorid*, F. ca. 80° (Zers.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 844. Halle, Univ.) W. W.

V. Grignard und **J. Savard**, *Über die Enolformen von Ketonen.* Kurze Reff. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. **1925**. I. 954. **1926**. I. 2466. Nachzutragen ist: Da das natürliche *Pulegon* 15—18% *Isopulegon* (α) enthält, so wird das aus demselben dargestellte Gemisch der *Pulegonenole* entsprechend zusammengesetzt sein. Dafür sprechen auch die Konstanten im Vergleich mit denen der reinen Enole. Wie die Prüfung mit CH_3MgJ zeigt, ist das Enolgemisch 100%ig. Im Dunkeln hält es sich sehr lange. Spuren von Pulegon bewirken rapide Ketonisierung, welche durch gewisse Substanzen wie Chinon, Salicylsäuremethylester aufgehoben oder verzögert wird (vgl. RUMEAU, Bull. Soc. chim. France [4] **35**. 762; C. **1924**. II. 937). Spuren Br tautomerisieren sofort u. völlig, während J fast unwirksam zu sein scheint. Organ. Säuren wirken schwach, Mineralsäuren, besonders H_2SO_4, stark ketonisierend, weshalb man bei der Darst. besser Säureanhydride als Säurechloride benutzt. Am stärksten ketonisierend wirken Laugen, auch Alkalicarbonate in Lsg., nicht dagegen in wasserfreier Form, ebensowenig Bicarbonate, selbst in Lsg. $Mg(OH)_2$ wirkt stark, NH_4OH

dagegen schwach ketonisierend, worauf sich folgendes neue Darst.-Verf. für die Pulegonenole gründet: Man gießt den mittels i-C_3H_7MgBr bereiteten Komplex in eisk. konz. NH_4Cl-Lsg. u. neutralisiert das freiwerdende NH_3 fortlaufend mit Essigsäure fast ganz. Ausbeute quantitativ. — Die Kpp. des reinen *β-Pulegons* u. *β-Pulegonenols* sind zu berichtigen: Kpp.$_6$ 84 u. 85°. — Auch das aus dem Hydrobromid von F. 40—41° erhaltene Isopulegon wurde in das *Enol* übergeführt. Dieses zeigte Kp.$_6$ 81°, D.$^{14}_4$ 0,8966, n_D^{14} = 1,46 734, $[\alpha]_D = \pm 0$. — Da die reinen Pulegone nur ca. 1° tiefer sd. als ihre Enole, das natürliche Ketongemisch dagegen 5° tiefer als das entsprechende Enolgemisch, ist zu vermuten, daß das Naturprod. ein azeotrop. Gemisch darstellt. — Vff. haben sodann die Frage geprüft, ob die besonderen Eigg. der Pulegone, welche ungesätt. u. cycl. zugleich sind, notwendige Vorbedingungen für die Gewinnung stabiler Enolformen sind. — *Menthonenol*, $C_{10}H_{18}O$. Menthon scheint kein Enol zu enthalten, entwickelt aber mit Organo-Mg-Verbb. sofort Gas, dessen Menge mit der Natur des Reagens wechselt, sonst aber konstant ist. Das *Enolacetat*, Kp. 210—222°, ist ziemlich stabil, wird aber bei der Dampfdest. teilweise hydrolysiert. Das Enol kann nach obigem Verf. mit NH_4Cl u. Essigsäure erhalten werden, wenn man sehr schnell arbeitet u. aus einem Pyrexkolben dest. Kp.$_2$ 75—77°, D.$^{11}_4$ 0,893, n_D^{11} = 1,45 987, wie Menthon riechend. Die Ketonisierung beginnt freiwillig schon nach $^1/_4$ Stde., selbst im Dunkeln, u. wird durch Alkalien u. Säuren sofort, durch verd. NH_4OH u. $Mg(OH)_2$ weniger schnell bewirkt. Bei 8° wird fast genau 1 Br_2 addiert. — *Butyronenol*, $C_7H_{14}O$. Butyron wird durch Organo-Mg-Verbb. in der Kälte langsam, bei höherer Temp. schneller, aber stets nur teilweise enolisiert. Das sehr unbeständige Enol wird am besten durch Hydrolyse seines Butyrats dargestellt. Kp.$_{753}$ 152°, D.$^{11}_4$ 0,8107, n_D^{11} = 1,42 071. Ist schon nach $^1/_2$ Stde. völlig ketonisiert. — Die Verss. zeigen, daß Enolformen von Ketonen in vielen Fällen isolierbar sind. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 97—107. Lyon, Univ.) LINDENBAUM.

G. Vavon und **A. Couderc**, *Über die katalytische Hydrierung einiger cyclischer Ketone.* Man weiß, daß Ketone zur Bldg. von Oximen, Hydrazonen usw. um so weniger befähigt sind, je mehr u. je verzweigtere Radikale sich in Nachbarschaft des CO befinden (ster. Hinderung). Daß auch die Leichtigkeit der *katalyt. Hydrierung* von diesem Faktor abhängt, haben VAVON u. IWANOW (Compt. rend. Acad. Sciences **177**. 453; C. **1923**. III. 1149) an einigen aliphat. Ketonen der Formel $C_9H_{18}O$ gezeigt. Vff. haben diese Unterss. auf einige *cycl. Ketone* ausgedehnt u. dabei wieder das Verteilungsverf. benutzt. Als Vergleichssubstanz diente ein *l-Menthon* von $[\alpha]^{24}_{578}$ = —30,20°. Dasselbe wurde zuerst für sich in Essigester + Pt-Schwarz hydriert u. festgestellt, daß sich die Drehung mit der absorbierten H-Menge stetig verändert. In den folgenden Verss. wurden je 0,01 g-Mol. von Menthon u. dem betreffenden Keton mit Essigester zu 25 ccm gel., in Ggw. von 0,4 g (in einigen Fällen 0,8 g) Pt 250 ccm H (= 1 H_2) zur Absorption gebracht u. die Veränderung der Drehung bestimmt. Vorher wurde derselbe Vers. mit Menthon allein gemacht. Die untersuchten Ketone ordnen sich bzgl. abnehmender Leichtigkeit der Hydrierung in folgende Reihe ein: *Cyclohexanon, p-Methyl-, o-Methyl-, o-Propyl-, o-Isopropyl-, o-Cyclohexylcyclohexanon, Menthon, Cyclopentanon, o-Isopropylcyclopentanon, Campher, Fenchon.* Die beiden letzten ebenfalls opt.-akt. Ketone wurden mit o-Cyclohexylcyclohexanon verglichen; es ergab sich, daß sie prakt. keinen H aufnehmen. Der Vergleich der Cyclohexanone zeigt wieder sehr deutlich den Einfluß der ster. Hinderung: ein o-ständiges Radikal erschwert die Hydrierung, u. zwar um so mehr, je verzweigter es ist. Cyclopentanone sind viel schwerer hydrierbar als Cyclohexanone. Ggw. eines 2. Ringes (Campher, Fenchon) erschwert die Hydrierung erheblich. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 57—63. Nancy, Fac. des Sc.) LINDENBAUM.

Frederic Barry Kipping und **Frederick George Mann**, *Ein Derivat des α,α',α''-Triaminotrimethylamins.* Phthalbrommethylimid gibt in Xylol 8 Stdn. er-

hitzt u. gleichzeitig mit NH_3 behandelt *Triphthalimidotrimethylamin*, $C_{27}H_{18}O_6N_4$, aus Pyridin F. 235°, aus Eg. mit 1 CH_3COOH, F. 222—223°. Hieraus durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat *Triphthalylhydrazidotriaminotrimethylamin*, $C_{27}H_{24}O_3N_{10}$, aus A. kein F. bis 330°. Die Behandlung mit k. verd. HCl liefert Phthalylhydrazid, Formaldehyd u. NH_4Cl, d. h. α,α',α''-Triaminotrimethylamin verseift sich bei der Isolierung zu Formaldehyd u. NH_3. Phthalbrommethylimid reagiert mit Pyridin zu *Phthalimidomethylpyridiniumbromid*, $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$, aus A., F. 244° (schnelles Erhitzen); die Verseifung mit verd. HCl gibt Pyridin, NH_3, Phthalsäure u. Formaldehyd. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 528—30. Cambridge, Univ.) TAUBE.

T. W. Jezierski, *Über das neue Diketon aus p-Benzoyltoluol.* Durch Erhitzen des p-Benzoyltoluol mit S entstand *4,4-Dibenzophenonäthan*, $C_{28}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, dünne Blättchen, F. 239—240°, swl. in Ä., A., Aceton, wl. in sd. Bzl. u. Chlf., ll. in heißer konz. H_2SO_4. (Roczniki Chemji **6**. 738—40. 1926. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

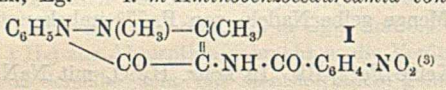
H. Thoms und **W. Kross**, *Über das 2-Tetralol.* Es wurden neue Derivv. des nach SCHROETER (LIEBIGS Ann. **426**. 83; C. **1922**. I. 559) leicht zugänglichen *2-Tetralols* dargestellt in der Hoffnung, Substanzen mit bemerkenswerten physiolog. Wrkgg. zu begegnen, ferner um einen Vergleich der Eigg. analoger Phenol-, β-Naphthol- u. 2-Tetralolderivv. zu ermöglichen. — Ester des 2-Tetralols (I., R = Acyl) sind nach üblichen Verff. erhältlich. Zur Charakterisierung gut geeignet ist das *Diphenylcarbamat.* Der *Zimtsäureester* addiert auffallenderweise kein Br. — Der Ätherifizierung ist 2-Tetralol weniger zugänglich. Außer dem von SCHROETER beschriebenen Methyläther konnte nur noch der *Äthyläther* erhalten werden. — Schwer darstellbar u. sehr zersetzlich ist das *2-Tetraloxyaceton* (I., R = $CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$). — Ein *2-Tetralolaldehyd* konnte nach GATTERMANNS Verf. dargestellt, jedoch konnte nicht entschieden werden, ob die Aldehydgruppe Stellung 1 oder 3 einnimmt. Bei der PERKINschen Rk. scheint er sich zu polymerisieren. — Ein Mononitrotetralol, dessen direkte Darst. SCHROETER nicht gelang, kann mit den üblichen Agenzien nicht erhalten werden, da mit diesen direkt das SCHROETERsche *1,3-Dinitroderiv.* entsteht. Mit Tetranitromethan erhielten Vff. nur 4—7%, aber mit NO_2 (WIELAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**. 1776; C. **1921**. III. 1346) unter geeigneten Bedingungen 20% *3-Nitro-2-tetralol.* Konst.-Beweis durch Red. zum *3-Amino-2-tetralol* u. Darst. von dessen *Piperonylidenderiv.* von F. 160—161° (SCHROETER).

Daraus folgt von neuem, daß bei besetzter 2-Stellung im Tetralin der nächste Substituent vorwiegend nach 3 geht. — Bei einem Nitrierungsvers. wurden in sehr geringer Menge gelbe Nadeln von F. 77° unbekannter Natur erhalten.

Versuche. *2-Tetralol*, F. 62°. Keine $FeCl_3$-Rk. In konz. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ rot, beim Erwärmen rotviolett. — Darst. der folgenden Ester mit den Säurechloriden in Pyridin. — *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{15}O_4N$, gelbliches Krystallpulver aus A. oder Eg., F. 106,5°, wl. in Ä., unl. in W. — *Diphenylcarbamat*, $C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, hellgraues Krystallpulver aus A., F. 114°, l. in A., Ä., Chlf., Lg., unl. in W. — *Cinnamat*, $C_{19}H_{18}O_2$, Nadeln aus Eg. oder Bzl.-Bzn., F. 77,5°, meist l. Entfärbt sofort alkal. $KMnO_4$-Lsg. — *Di-[2,2'-tetralyl]-carbonat*, $C_{10}H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{11}$. Aus wss. Tetralolkaliumlsg. u. $COCl_2$. Blättchen aus A., F. 111°, l. in A., Bzl., fetten Ölen, unl. in W., Alkalien, geschmacklos. — *2-Tetraloläthyläther*, $C_{12}H_{16}O$. Aus dem Na-Salz u. $C_2H_5J(Br)$ in sd. A. Öl, angenehmer, aber schwächer riechend als der Methyläther, Kp.$_{11}$ 129°, D.$^{20}_{20}$ 1,008. — *2-Tetraloxyaceton.* Aus dem Na-Salz (mit Na in absol. A. dargestellt u. bei 130° im H-Strom getrocknet) u. Chloraceton in sd. Xylol, darauf mit verd. NaOH u. W. gründlich waschen. Gelbes, angenehm riechendes Öl, Kp.$_{18}$ 178—184°. *p-Nitro-*

phenylhydrazon, $C_{19}H_{21}O_3N_3$, rotes Krystallpulver, Zers. von 118° ab. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}O_2N_3$, gelblich, krystallin. aus CH_3OH, F. 167°. — *2-Tetralolaldehyd*, $C_{11}H_{12}O_2$. Mit HCN, $ZnCl_2$ u. HCl in Ä. Isolierung über die Bisulfitverb. Ausbeute 30—40%. Aus verd. CH_3OH oder A., F. 82°, l. in A., Ä., Eg., Bzl., wss. Alkalien (gelb). Reduziert FELINGsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. Mit $FeCl_3$ in verd. CH_3OH violettbraun. Mit W.-Dampf etwas flüchtig, dabei herber Geruch. *Oxim*, $C_{11}H_{13}O_2N$, aus verd. CH_3OH oder A., F. 150°, l. in wss. Alkalien; tiefgrüne $FeCl_3$-Rk. *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}ON_2$, orangefarbiges Krystallpulver aus Eg. oder verd. A., F. 180°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{17}O_3N_3$, dunkelrotes Krystallpulver aus Eg., Zers. von 250° ab; alkal. Lsgg. violett. *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, aus verd. CH_3OH, F. 190—191°. — *3-Nitro-2-tetralol*, $C_{10}H_{11}O_3N$. 1. Zur Lsg. von Tetralol u. Pyridin in wenig A. unter Eiskühlung konz. alkoh. Lsg. von $C(NO_2)_4$ tropfen, nach einigen Stdn. in W., mit Dampf dest. 2. Stark gegekühlte Lsg. von 30 g Tetralol in trockenem Bzl.-PAe. (4:1) mit 15 g NO_2 in demselben Lösungsm. versetzen, nach 2 Stdn. auf Eis, mit Dampf dest. Goldgelbe Blättchen aus A., CCl_4 oder CCl_4-Bzn., Nadeln aus verd. Eg., F. 88—89°, meist ll., auch in wss. Alkalien, wl. in W. Alkalisalze ziegelrot. *Acetylderiv.*, F. 100°, hellgelb. — *1,3-Dinitro-2-tetralol*. Aus 7,5 g Tetralol u. 9,2 g NO_2. Ausbeute 45%. Gelbe Nadeln aus A., F. 142°, l. in A., Ä., Eg., wss. Alkalien. *Acetylderiv.*, F. 157°, hellgelb. — *3-Amino-2-tetralol*, $C_{10}H_{13}ON$. Mit $SnCl_2$ oder Sn u. HCl. Blättchen, F. 201—202°, l. in A., wl. in Ä., swl. in Bzl., unl. in W., ll. in Säuren u. Alkalien. — *Benzylidenderiv.*, $C_{17}H_{17}ON$ (II.). Mit Benzaldehyd in h. verd. A. Gelbes Krystallmehl, F. 85—86°, l. in A., Bzl., unl. in W. u. wss. Alkalien. Lsg. in alkoh. KOH oder HCl orangerot. — *2-Tetralol-3-carbamid*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Aminotetralol u. NCOK in w. Eg. Nadeln aus W., F. 192°, geschmacklos. — *2-Tetralol-3-thiocarbamid*, $C_{11}H_{14}ON_2S$. Wss.Lsg. von Aminotetralolhydrochlorid mit NCSK zur Trockne verdampfen. Rötlichgelbes Krystallpulver aus Aceton, F. 173°. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 336—47. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

St. Weil, *Über einige Arylamide.* Ausgehend von Arbeiten von FOURNEAU u. von Präparaten der Fa. BAEYER wurden folgende Körper dargestellt u. untersucht: A. Acylderivv. des o-Phenetidins: 1. *m-Nitrobenzoesäure-o-phenetidinamid*, $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(OC_2H_5) \cdot NH^{(1,2)} \cdot CO \cdot C_6H_4NO_2^{(3)}$. Aus m-Nitrobenzoesäurechlorid u. o-Phenetidin. Weiße Nadeln, F. 113°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — 2. *m-Aminobenzoesäure-o-phenetidin*, $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(OC_2H_5) \cdot NH^{(1,2)} \cdot CO \cdot C_6H_4NH_2^{(3)}$. Durch Red. aus 1. Weiße Nadeln, F. 89—90°, ll. in Bzl., A., HCl, dabei entsteht das *HCl-Salz*. — 3. *m-Nitrobenzoesäureamid von* 2., $C_{22}H_{19}O_5N_3 = C_6H_4(OC_2H_5) \cdot NH^{(1,2)} \cdot CO \cdot C_6H_4NH^{(3)} \cdot CO \cdot C_6H_4NO_2^{(3)}$, Krystalle, F. 172°, l. in Aceton, Essigsäure, Essigsäureester, unl. in A., Bzl., Lg. — 4. *m-Aminobenzoesäureamid von* 2., $C_{22}H_{21}O_3N_3 = C_6H_4(OC_2H_5) \cdot NH^{(1,2)} \cdot CO \cdot C_6H_4NH^{(3)} \cdot CO \cdot C_6H_4NH_2^{(3)}$, durch Red. aus 3. Weißes krystallin. Pulver, l. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., unl. in W., F. 119—120°. — 5. *m-Nitrobenzoesäureaminodimethylphenylpyrazolon*, $C_{18}H_{16}O_4N_4 + H_2O$ (I), aus Aminoantipyrin u. m-Nitrobenzoesäurechlorid. Helle Krystalle, F. 199°, l. in A., Bzl., ll. in Chlf., wl. in Ä., swl. in W.



I

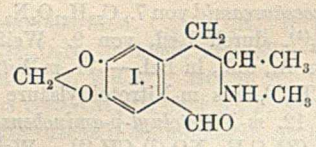
B. Acylderivv. des p-Aminobenzoesäureäthylesters. 6. *m-Nitrobenzoesäure-p-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{16}H_{14}O_5N_2 = C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^{(3)}$, aus Nitrobenzoesäurechlorid u. p-Aminobenzoesäureäthylester. Weiße Nadeln, F. 177—178°, l. in A., wl. in Bzl., Ä., unl. in W. — 7. *m-Aminobenzoesäure-p-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2^{(3)}$, durch Red. aus 6. Weiße Nadeln, F. 176—177°, l. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., unl. in W. — 8. *HCl-Salz* von 7. $C_{16}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$, weißes krystallin. Pulver. — 9. *m-Nitrobenzoesäureamid* von 7., $C_{23}H_{19}O_6N_3 = C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(3)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_3^{(3)}$, aus Nitrobenzoesäurechlorid u. Lsg. von 7. in trockenem Bzl. kleine Nadeln, F. 218—218,5°,

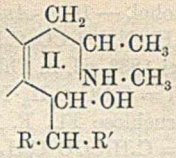
wl. in A., l. in A. + Methylalkohol. — 10. *m-Aminobenzoesäureamid* von 7., $C_{23}H_{21}O_4N_3$ = $C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(3)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2^{(3)}$, durch Red. von 9. Weißes Pulver, F. 205—206°, zers. bei 183°, wl. in Chlf., sll. in A., unl., in Bzl. — 11. *m-Nitrotoluylsäurechlorid*, $C_8H_6O_3NCl$ = $ClOC \cdot C_6H_3 \cdot NO_2^{(3)} \cdot CH_3^{(4)}$, aus m-Nitrotoluylsäure u. PCl_5 durch Dest. Weiße geruchlose Fl., F. 17°. — 12. *m-Nitrotoluyl-p-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{17}H_{16}O_5N_2$ = $C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot NO_2^{(3)} \cdot CH_3^{(4)}$. Weiße Nadeln, F. 172°, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. — 13. *m-Aminotoluylsäure-p-aminobenzoesäureäthylester*, $C_{17}H_{18}O_3N_2 + H_2O$ = $C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot NH_2^{(3)} \cdot CH_3^{(4)}$. Weiße Blättchen u. Nadeln, F. 173—174°, l. in A., Bzl., Chlf., Eg., wl. in Ä. — 14. *HCl-Salz* von 13., $C_{17}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl$, Nadeln, F. 197°. — 15. *m-Nitrotoluylsäureamid* von 13., $C_{25}H_{23}O_6N_3$ = $C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot CH_3^{(4)} \cdot NH^{(3)} \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot NO_2^{(3)} \cdot CH_3^{(4)}$. Weiße Nadeln, F. 207—208°, l. in A., Chlf., Eg., wl. in Ä., Bzl. — 16. *m-Aminotoluylsäureamid* von 13., $C_{25}H_{25}O_4N_3$ = $C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot NH^{(3)} \cdot CH_3^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot NH_2^{(3)} \cdot CH_3^{(4)}$. Weiße Krystalle, F. 181—182°, zers. 127°, l. in A., Bzl., Ä., Chlf., Eg., unl. in W.

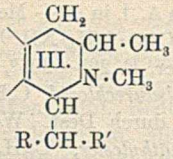
C. Zusammengesetzte Ureide. 17. *Ureid* von 2., $C_{31}H_{30}O_5N_4$ = $(C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(2)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(3)})_2CO$, aus Phosgen u. 2. Mkr. weiße Säulchen, F. 224—225°, l. in Ölen, Bzl., A., Eg. — 18. *Ureid* von 4., $C_{45}H_{40}O_7N_6$ = $(C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(2)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(3)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(3)})_2CO$, aus Phosgen u. 4. Amorph, zers. oberhalb 200°, wl. in Ä., Bz., l. in Chlf., Ölen, Eg. — 10. *Ureid* von 7., $C_{33}H_{30}O_7N_4$ = $(C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(3)})_2CO$, aus Phosgen u. 7. Zers. oberhalb 210°, l. in Bzl., Ölen. — 20. *Ureid* von 13., $C_{35}H_{34}O_7N_4$ = $(C_2H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot NH^{(4)} \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot CH_3^{(4)} \cdot NH^{(3)})_2CO$, aus Phosgen u. 13. Weiße Tafeln, F. 180—181°, l. in Bzl., Ölen, wl. in Ä., ll. in A., Eg. (Roczniki Chemji **6**. 756—67. 1926. Warschau, Staatl. Pharm. Inst.) WAJZER.

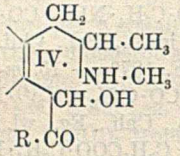
Max Oberlin, *Über die Kondensationsfähigkeit des Methylhydrastinins. Methylhydrastinin* kondensiert sich leichter als Hydrastinin mit Verbb., welche bewegliche H-Atome enthalten, in manchen Fällen schon beim Erhitzen in einem geeigneten Lösungsm., in anderen erst in Ggw. eines Kondensationsmittels. Wahrscheinlich reagiert es hierbei nach der Aldehydformel I. Je nach der Natur der Komponente erfolgt zunächst Aldolkondensation zu II. (R′ event. = H) oder Benzoinkondensation zu IV., sodann Dehydratisierung zu III. bzw. V. Die neuen Verbb. können als 1-Derivv. des Hydromethylhydrastinins aufgefaßt werden. — Daß die Kondensate mit o-Nitrotoluol u. seinen Derivv. sich nach III. vom 1-Benzyltetrahydroisochinolin ableiten, folgt aus der Synthese des Aporphins (GADAMER, OBERLIN u. SCHOELER, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **263**. 81; C. **1925**. II. 1167). — Die Kondensate mit o-Nitroaldehyden müssen der Formel V. entsprechen, da sie sich sehr leicht bilden u. von Phenylhydrazin gespalten werden, wobei das Phenylhydrazon des angewandten Aldehyds entsteht. Diese Ketobasen reagieren als o-disubstituierte Ketone nicht mit CO-Reagenzien. — Einen neuen Typus von Isochinolinderivv. stellen die Verbb. der Formel VI. dar. Sie entstehen aus I. u. Derivv. des o-Nitroallylbenzols, in welch letzteren infolge der gemeinsamen Wrkg. des NO_2 u. der Doppelbindung die H-Atome am α-C sehr beweglich sind. Die Vinylgruppe ist zwar nicht mit Br u. $KMnO_4$, wohl aber durch Hydrierung nachweisbar. — Die neuen Verbb. weisen sämtlich Alkaloidcharakter auf.

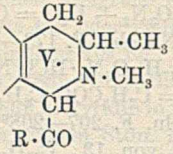
Versuche. *Methylhydrastininoxim*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Über das Hydrochlorid (gelbe Nadeln). Krystallpulver aus A., F. 153—154°. — *Methylhydrastininanil*, $C_{18}H_{20}O_2N_2$, Krystallkrusten aus A., F. 106—107°. — *1-Acetonylhydromethylhydrastinin*, $C_{15}H_{19}O_3N$. I. mit Aceton kurz kochen, dann stehen lassen. Nadeln aus wss. Aceton, F. 119—120°, l. in Säuren. Spaltung in die Komponenten durch h. Säuren. — *α-[Hydromethylhydrastinyl-(1)]-phenylessigsäureäthylester*, $C_{22}H_{25}O_4N$. Mit Phenylessigester + gesätt. Sodalsg. in A. wie vorst. Nadeln aus A., F. 111—112°. — o-Nitro-

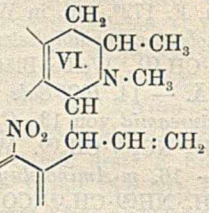








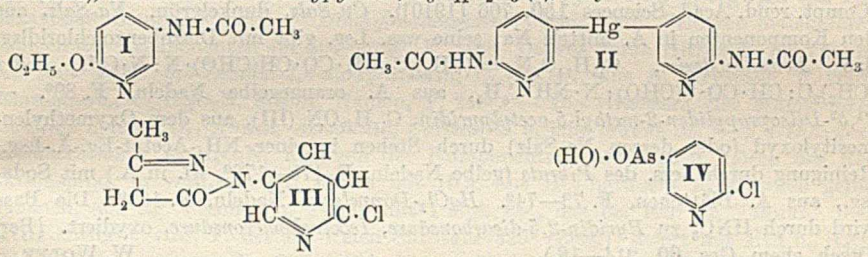




phenylessigester liefert sehr wenig Kondensat, 2,4-Dinitrophenylessigester ein schwarzes Prod., l. in verd. Säuren, daraus mit NH_4OH dunkelbraune Flocken. — *1-[o-Nitrobenzyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{19}H_{20}O_4N_2$. Mit o-Nitrotoluol in $NaOC_2H_5$-Lsg. wie oben. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 121—122°, zwl., lichtempfindlich. Mit Säuren gelbe Salze. NO_2 reduzierbar; krystallisierte Aminbase kuppelt nach Diazotierung mit β-Naphthol rot. — *1-[2'-Nitro-5'-methoxybenzyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{20}H_{22}O_5N_2$. Mit 2-Nitro-5-methoxytoluol. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 154—155°, sonst wie voriges. — *1-[6'-Nitrohomoveratryl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{21}H_{24}O_6N_2$. Mit 6-Nitrohomoveratrol. Gelbe körnige Krystalle, F. 159—160°. — *1-[6'-Nitrohomopiperonyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{20}H_{20}O_6N_2$. Mit 6-Nitrohomopiperol. Gelbe Nädelchen aus A., F. 178—179°. — *1-[6'-Nitrohomopiperonyl]-N-methyl-1,2-dihydroisochinolin*, $C_{18}H_{16}O_4N_2$. Ebenso aus Isochinolinjodmethylat. Nach Umlösen aus verd. HCl rubinrote Nadeln aus A., F. 101—102°, l. in w. Säuren (gelb). — *Kreosolbenzyläther*, $C_{15}H_{16}O_2$. Aus Kreosol u. Benzylchlorid in sd. $NaOC_2H_5$-Lsg. Nadeln aus A., F. 45—46°. — *6-Nitroderiv.*, $C_{15}H_{15}O_4N$. Mit konz. HNO_3 in Eg. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 117—118°. — *1-[3'-Methoxy-4'-benzyloxy-6'-nitrobenzyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{27}H_{28}O_6N_2$. Mit vorigem wie oben. Gelbe Nadeln aus A., F. 113 bis 114°, zll. in Essigsäure. Wird am Licht schnell schwarzblau. Gibt mit Säuren swl. Salze. — *1-[2',4',6'-Trinitrobenzyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{19}H_{18}O_8N_4$. Mit 2,4,6-Trinitrotoluol in CH_3OH ohne Kondensationsmittel. Nach Auskochen mit Chlf. goldgelbe Prismen aus CH_3OH-Chlf., Schwärzung u. Verpuffung bei 140—145°, fast unl. in A. u. Essigsäure, l. in verd. HCl (gelb). — *1-[6'-Nitropiperonoyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{20}H_{18}O_7N_2$. Mit 6-Nitropiperonal in CH_3OH. Goldgelbe Prismen aus CH_3OH, Zers. bei ca. 145°, zwl., ll. in Essigsäure, zwl. in Mineralsäuren. Salze gelb, gut krystallisierend, Hydrochlorid wl. in W. Nach Red. u. Diazotierung rote Kuppelung mit Resorcin. Spaltung mit fast sd. Phenylhydrazin liefert *6-Nitropiperonalphenylhydrazon*, tiefrote Kryställchen aus Eg., F. 213—214°. — *1-[6'-Nitroveratroyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{21}H_{22}O_7N_2$. Mit 6-Nitroveratrumaldehyd. Nach Umlösen aus verd. Essigsäure Nädelchen aus CH_3OH, Zers. bei ca. 140°, sonst wie voriges. Hydrochlorid leichter l. Spaltung liefert *6-Nitroveratrumaldehydphenylhydrazon*, rote Täfelchen aus Eg., F. 219—220°. — *1-[2'-Nitroveratroyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{21}H_{22}O_7N_2$, Nädelchen aus verd. CH_3OH, Zers. bei 133—140°. — *1-[o-Nitrobenzoyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{19}H_{18}O_5N_2$. Mit o-Nitrobenzaldehyd. Nach Umlösen aus verd. H_2SO_4 Kryställchen aus CH_3OH, Zers. bei ca. 155°. — *1-[α-(6'-Nitropiperonyl)-allyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{22}H_{22}O_6N_2$ (nach VI.). Mit 6-Nitrosafrol in sd. methylalkoh. KOH (2 Min.). Nach Verreiben mit Ä. gelbe Plättchen aus CH_3OH, F. 132 bis 133°. Sulfat u. Hydrochlorid gelbe Krystalle, wl. in W. Bei der Hydrierung (+ PtO_2) wird auch das NO_2 reduziert; die Aminbase kuppelt nach Diazotierung mit

Resorcin rot. — *1-[α-(6'-Nitroveratryl)-allyl]-hydromethylhydrastinin*, $C_{23}H_{26}O_6N_2$. Mit 6-Nitroeugenolmethyläther. Gelbe Kryställchen aus CH_3OH, F. 157—158°, sonst wie voriges. — *1-[α-(6'-Nitroveratryl)-allyl]-hydrokotarnin*, $C_{23}H_{26}O_7N_2$. Analog aus Kotarnin. Gelbe Krystalle aus A., F. 136—137°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-[hydromethylhydrastinyl-(1')]-pyrazolon-(5)*, $C_{22}H_{23}O_3N_3$. Mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) in sd. CH_3OH (5 Min.), dann Ä. zugeben. Nadeldrusen aus CH_3OH-Ä., Zers. bei 130—135°, ll. in A., CH_3OH, Chlf., unl. in Ä., l. in Säuren u. Alkalien. Wird von Alkylsulfaten oder -halogeniden, noch besser von sehr verd. h. HCl in die Komponenten gespalten. — *1-Phenyl-3-methyl-4-[hydrokotarnyl-(1')]-pyrazolon-(5)*, $C_{22}H_{23}O_4N_3$. Analog aus Kotarnin. Kryställchen aus viel CH_3OH, Zers. oberhalb 170°, swl. Wird von Alkylsulfaten oder -halogeniden gespalten. *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{24}O_4N_3Cl$, Blättchen; wird bei mehrfachem Umkrystallisieren aus W. völlig hydrolysiert. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 274—88. Marburg, Univ., u. E. MERCK, Darmstadt.) LINDENBAUM.

A. Pieroni, *Über einige Derivate des Pyridins.* (Vgl. Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **2**. 125; C. **1926**. I. 672.) Vf. stellt bei der Darst. einiger therapeut. wirksamer Pyridinderivv. fest, daß das in den Pyridinkern eingeführte Cl-Atom weit beweglicher u. reaktionsfähiger ist als das der entsprechenden Benzolverb. Er erhält: *2-Methoxy-5-nitropyridin*, $C_6H_6O_3N_2$, vom F. 114°, *2-Äthoxy-5-nitropyridin*, $C_7H_8O_3N_2$, F. 95° (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **50**. 471; C. **1923**. III. 1020), *2-Acetamino-5-äthoxypyridin*, $C_8H_{11}O_2N_3$ (I), Krystalle vom F. 175°, *2-Acet-*



amino-5-methoxypyridin, $C_7H_9O_2N_3$, F. 185°. — *2-Acetamino-5-aminopyridin*, aus der entsprechenden Nitroverb. (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **57**. 301; C. **1926**. I. 3334) durch Red. mit Eisen u. Essigsäure, F. 154°, Zers. unter Rotfärbung. Mit HgO entsteht aus 2-Acetaminopyridin eine Verb. von der vermutlichen Konst. II. — Aus dem Pyridylhydrazon, $C_{11}H_{14}O_2N_3Cl$, vom F. 143° (dargestellt aus 2-Chlorpyridyl-5-hydrazin u. Acetessigester), bildet sich beim Erwärmen mit Essigsäure ein krystallin. Prod. vom F. 175°, l. in A. Die Lsg. dieser Substanz, der Vf. die Formel III zuschreibt, färbt sich mit Eisenchlorid u. mit den Diazoniumsalzen, analog dem Phenylmethylpyrazolon, rot. — *Chlorpyridylarsinsäure*, $C_5H_5O_3NAs$ (IV), aus dem Chlorid des Diazochlorpyridins u. K-Arsenit. Ll. in W. u. A., unl. in Bzl. Hellgelbe Nadeln vom F. 186°. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] **5**. 303—06.) BENCKISER.

Erich Benary, *Über einige Pyridin- und Piperidinderivate aus Oxymethylenketonen.* (Vgl. S. 98.) Die Einw. von NH_3 auf die Oxymethylenverb. des Methyl-n-propylketons in Ggw. von Eg. liefert *2-n-Propyl-5-n-butyrylpyridin* (I) neben einer Iminoverb. $(C_3H_7 \cdot CO \cdot CH : CH)_2NH$ (II). I wird durch HNO_3 zur *2-n-Propylpyridin-5-carbonsäure* oxydiert, die in *2-n-Propylpyridin* (*Conyrin*) überführbar ist, u. durch Red. nach LADENBURG in *2-n-Propyl-5-n-butylpiperidin* umgewandelt. Analog wird 2-Phenyl-5-benzoylpyridin (vgl. BENARY u. PSILLE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**. 828; C. **1924**. II. 45) zu *2-Phenyl-5-benzylpiperidin* neben *2-Phenylpiperidin* reduziert. Auch mit Oxymethylenverbb. ungesätt. Ketone läßt sich die Synthese des Pyridinringes durchführen; so liefert die Oxymethylenverb. des Mesityloxyds das *2¹,5²-Diiso-*

propyliden-2-methyl-5-acetylpyridin (III), das mit HNO_3 zur *Isocinchomeronsäure* abgebaut wird.

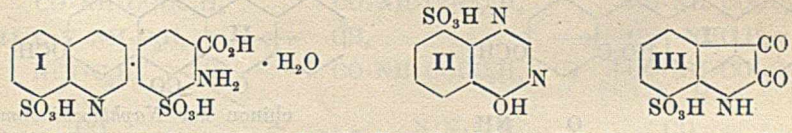
Versuche. *2-n-Propyl-5-n-butyrylpyridin*, $C_{12}H_{17}ON$ (I), Versetzen von frisch hergestelltem Na-Oxymethylenmethyl-n-propylketon in Ä. mit einer konz. Lsg. von NH_4-Acetat in Eg. unter Eiskühlung, mehrtägiges Stehenlassen, Alkalisieren, fraktionierte Dest. des ausgeätherten Reaktionsprod.: 1. Kp.$_{13}$ 130—160° enthält das Keton vom Kp.$_{13}$ 152°, D.^{26} 0,9782; 2. Kp.$_{13}$ 160—195° enthält *Bis-[β-n-butyrylvinyl]-imin*, $C_{12}H_{19}O_2N$ (II), gelbes Öl, Kp.$_{13}$ 189—191°. *Oxim*, $C_{12}H_{18}ON_2$, aus verd. A. Nadeln, F. 85—86°. — *2-n-Propylpyridin-5-carbonsäurenitrat*, $C_9H_{12}O_5N_2$, Erwärmen von I mit konz. HNO_3, aus Essigester Nadeln, F. 141°. Daraus: *Cu-Salz*, $(C_9H_{10}O_2N)_2Cu$, mikrokrystallin. hellgrüner Nd., F. 242° (Zers.), das durch H_2S zerlegt wird: *Freie Säure*, $C_9H_{11}O_2N$, aus Bzl. Nadeln, F. 124—125°; gibt bei der Dest. mit Kalk *2-n-Propylpyridin* (*Conyrin*). — *1-Phenyl-5-n-propylpyrazol*, aus II durch Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin. — *2-n-Propyl-5-n-butylpiperidin*, $C_{12}H_{25}N$, Versetzen der Lsg. von I in A. mit Na, farblose Fl. von piperidinartigem Geruch, Kp.$_{13}$ 115°, bei Atm.-Druck nicht unzers. destillierbar. — Das durch Red. von 2-Phenyl-2-benzoylpiperidin in A. mit Na erhaltene Reaktionsprod. wird in 2 Fraktionen zerlegt: 1. Kp.$_{14}$ 115—120° enthält *2-Phenylpiperidin*, Kp.$_{756}$ 245°, dessen *Hydrat*, $C_{11}H_{17}ON$, bei 60—61° schm.; *Chlorhydrat*, F. 196—197°. 2. Kp.$_{14}$ 215—225° liefert *2-Phenyl-5-benzoylpiperidin*, $C_{18}H_{21}N$, farblose Fl., Kp.$_{14}$ 229°. — *Oxymethylenmesityloxyd* nach COUTURIER (Compt. rend. Acad. Sciences **150**. 706 [1910]). *Cu-Salz*, dunkelgrün. *Na-Salz*, aus den Komponenten in Ä. mittels Na; seine wss. Lsg. gibt mit Diazobenzolchloridlsg. das *Benzolazoderiv.*, $C_{13}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH(CHO)\cdot N:N\cdot C_6H_5$ oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot C(CHO):N\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus A. orangegelbe Nadeln, F. 89°. — *2¹,5²-Diisopropyliden-2-methyl-5-acetylpyridin*, $C_{14}H_{17}ON$ (III), aus dem Oxymethylenmesityloxyd (oder dessen Na-Salz) durch Stehen in einer NH_4-Acetat-Eg.-Ä.-Lsg., Reinigung durch Zers. des *Pikrats* (gelbe Nadeln, F. 175—176°, wl. in A.) mit Sodalsg., aus A. Blättchen, F. 73—74°. *$HgCl_2$-Doppelsalz*, Nadeln, F. 135°. Die Base wird durch HNO_3 zu *Pyridin-2,5-dicarbonsäure*, *Isocinchomeronsäure*, oxydiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 914—18.) W. WOLFF.

Paul Baumgarten und **Walter Kärgel**, *Über eine Synthese von 2,4-Dioxychinolinen.* Phenylmalonsäuredianilid zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Anilin u. *3-Phenyl-2,4-dioxychinolin* (I), dessen Konst. unter anderem durch die zu *3-Phenylchinolin* führende Zn-Staubdest. sichergestellt wird, — unter Atm.-Druck neben obigen Verbb. in *3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (II), das durch Einw. von HCl in I u. Anilin gespalten wird. Die Synthese läßt sich modifizieren, indem man statt des Phenylmalonsäuredianilids ein äquimolekulares Gemisch von Phenylmalonsäurediäthylester u. Anilin erhitzen kann u. indem andere substituierte Malonester u. Anilinderivv. verwendbar sind. Alle aus alkylierten u. arylierten Malonestern mit aromat. Aminen gewonnenen Chinolinderivv. liefern nur ein Benzoylderiv., haben also nur eine reaktionsfähige OH-Gruppe (wahrscheinlich in 2-Stellung) u. sind als 4-Oxo-3,4-dihydrocarbostyrile zu formulieren; da für die ebenfalls benzoylierbaren N-Methylverbb. eine solche Konst. nicht in Frage kommen kann, so müssen sie als 4-Oxo-1,4-dihydro-α-oxychinoline bzw. 2-Oxo-1,2-dihydro-γ-oxychinoline betrachtet werden. Während die Hitzezers. von Malonester + Anilin nur zu einer braunen M. führt, erhält man mit α-Naphthylamin glatt 2,4-Dioxy-α-naphthochinolin.

Versuche. *3-Phenyl-2,4-dioxychinolin*, $C_{15}H_{11}O_2N$ (I), Erhitzen von Phenylmalonanilid bei 15 mm Druck auf 250—350° oder von Phenylmalonester (1 Mol.) u. Anilin (1,1 Mol.) am Rückflußkühler, aus Eg. Tafeln, F. 319° (unkorr., wie alle folgenden FF.); gibt mit konz. NaOH ein in W. ll. *Na-Salz*; *Benzoylverb.*, $C_{22}H_{15}O_3N$, aus Eg. Krystalle mit 1 Mol. Eg., das über KOH im Vakuum bei 100° abgegeben wird,

F. der trockenen Verb. 243°. Die Zn-Staubdest. von I liefert ein Öl, das mit HCl *3-Phenylchinolinchlorhydrat*, Nadeln, F. 109°, gibt; daraus die *freie Base*, aus Lg., F. 51°; *Pikrat*, F. 204°. — Phenylmalonanilid wird bis zum Eintreten der Rk. bei gewöhnlichem Druck auf 250—290°, darauf im Vakuum auf 300° erhitzt; das Destillat besteht aus *Anilin* u. *Phenylacetanilid*, F. 117°, der Kolbenrückstand (der bei 0,2 mm destillierbar ist) wird mit verd. NaOH ausgekocht u. aus der Lsg. I erhalten, während der in Alkali unl. Anteil aus *3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*, $C_{21}H_{16}ON_2$ (II) besteht, aus Eg. Eg.-haltige Nadeln, F. der getrockneten Substanz 295°; *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{16}ON_2 \cdot HCl$, durch 1-std. Erhitzen mit HCl bis zum Sieden; dagegen bewirkt Behandlung mit konz. HCl bei 180—200° im Rohr Spaltung in I, F. 319°. — *8-Methyl-3-phenyl-2,4-dioxychinolin*, $C_{16}H_{13}O_2N$, Erhitzen von 1 Mol. Phenylmalonester mit 1,1 Mol. o-Toluidin, aus Eg. Eg.-haltige Krystalle, F. 249° (trocken). *Benzoylderiv.*, $C_{23}H_{17}O_3N$, aus Eg. Eg.-haltige Tafeln, F. 263° (getrocknet). — *1-Methyl-3-phenyl-2,4-dioxychinolin*, $C_{16}H_{13}O_3N$, analog mit N-Methylanilin, aus Eg. Tafeln, F. 222°. *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{17}O_3N$, aus Eg. Krystalle, F. 165°. — *3-Phenyl-2,4-dioxy-α-naphthochinolin*, $C_{19}H_{13}O_2N$, mit α-Naphthylamin, aus Eg. Eg.-haltige Nadeln, F. 322° (getrocknet); liefert mit HCl u. H_2O_2 eine *Cl-haltige Verb.* in hellgelben Krystallen. *Benzoylderiv.*, $C_{26}H_{17}O_3N$, aus Pyridin oder Eg. Tafeln, F. 335°. — *3-Benzyl-2,4-dioxychinolin*, $C_{16}H_{13}O_2N$, aus A. A.-haltige Krystalle, F. 194° (A.-frei). *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{17}O_3N$, aus A. oder Eg. Nadeln. — *3-Äthyl-2,4-dioxychinolin*, $C_{11}H_{11}O_2N$, aus Eg. hexagonale Säulen, F. 259°. — *Diäthylmalonsäuredianilid*, 5-std. Erhitzen molekularer Mengen der Komponenten auf 260—280°, F. 218°. Daraus durch Hitzezers. im Vakum bei 250—290°: *3,3-Diäthyl-2,4-dioxychinolin*, $C_{13}H_{15}O_2N$, aus A. Krystalle, F. 260°. *Benzoylverb.*, $C_{20}H_{19}O_3N$, aus A. Nadeln, F. 245°. — Die Hitzezers. des *Malonsäuredianilids* liefert CO_2, *Anilin*, *Acetanilid*, *Carbanilid* u. eine *braune M.* — *2,4-Dioxy-α-naphthochinolin*, $C_{13}H_9O_2N$, Erhitzen der Komponenten zum Sieden, Lösen des Reaktionsprod. in verd. NaOH, Fällen mit HCl, aus HCl-haltigem A. schwach gelbe Prismen, aus Eg. Prismen u. Tafeln mit 1 Mol. Eg., das bei 190° im Vakuum über KOH entfernt wird, F. der Eg.-freien Substanz 320° (Zers.); liefert mit HCl u. H_2O_2 eine *Cl-haltige orangegelbe Verb. Chlorhydrat*, Nadeln. *Benzoylverb.*, $C_{20}H_{13}O_3N$, aus Eg. Eg.-haltige Nadeln, F. der Eg.-freien Substanz 272°. *Isonitrosoverb.*, $C_{13}H_8O_3N_2$, aus A. weinrote Krystalle, Zers. gegen 330°. Die Zn-Staubdest. des Dioxynaphthochinolins gibt *α-Naphthochinolin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 832—42. Berlin, Univ.) W. WOLFF.

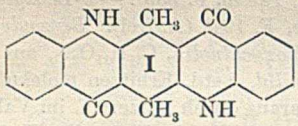
Edward Sucharda, *Über die Oxydation der Chinolin-8-sulfonsäure.* Bei der Oxydation der Chinolin-8-sulfonsäure mit alkoh. $KMnO_4$-Lsg. entstehen 2 Körper: 1. ein von ZÜRCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 180) dargestelltes *K-Salz* einer Additionsverb. (I), gelbe Nadeln, F. 248°, ll. in W. u. Alkalien, wl. in A.; wird zers. durch starke



Säuren, fluoresziert in wss. Lsg. Bei der Zers. durch konz. Salzsäure entsteht $C_7H_7O_5NS$, *2-Amino-3-sulfobenzoesäure*, weiße Nadeln, F. 263, fluoreszierend in verd. wss. Lsg. Sie ist nicht ident. mit der von LIMPRICHT u. ULSAR dargestellten Verb., die Vf. als 3-Sulfo-5-aminobenzoesäure ansieht. Ihre Lsg. in konz. H_2SO_4 geht durch Einw. von KNO_2 in das *innere Anhydrid der 2-Diazo-3-sulfobenzoesäure*, $C_7H_4O_5N_2S$, über, $C_6H_3 \cdot COOH \cdot \overset{/\!/N\backslash}{N} \cdot SO_3$, weißes krystallin. Pulver, F. 150°, wl. in W. u. A. Aus diesem entsteht beim Erwärmen mit 20%ig. Salzsäure die *2-Oxy-3-sulfobenzoesäure*, $C_7H_6O_6S \cdot 2\,H_2O$, weiße Prismen, F. 213°, sll. in W. u. A., ll. in Eg. u. konz. heißer HCl, von

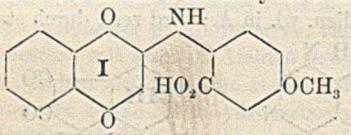
der das *Ba-Salz*, $C_7H_4O_6SBa \cdot H_2O$, u. *Na-Salz*, $C_7H_4O_6SNa \cdot 2^1/_2 H_2O$, dargestellt wurden. Die 2-Amino-3-sulfobenzoesäure liefert mit Formamid *4-Oxy-8-sulfochinazolin* (II), weiße Nadeln, wl. in heißem W., verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — 2. das *K-Salz* des 7-Sulfoisatins. Daraus wurde über das *Ba-Salz*, $(C_8H_4O_5NS)_2Ba$, das *7-Sulfoisatin*, $C_8H_5O_5NS \cdot 4 H_2O$ (III) dargestellt, orangerote Blättchen, schm. bei 80°, nach Verlust des Krystallwassers bei 197°, sll. in W., ll. in A. u. Essigsäure. Es ist nicht ident. mit dem von G. u. A. Schlieper (Liebigs Ann. **120**. 1) dargestellten Sulfoisatin, denn das Ba-Salz bildet wasserfreie, in W. zll. Nadeln, während das Ba-Salz der Schlieperschen Verb. Blättchen mit 4 Moll. Krystallwasser bildet. (Kosmos, Bull. Société polonaise Naturalistes a Leopol. **1920—21**. 18 Seiten Sep. Lemberg, Polytechn.) Wajzer.

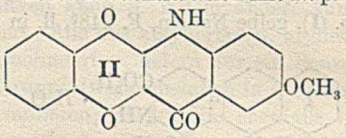
W. Lésniański und **T. Czerski**, *Über lineares Dimethylchinacridon.* Zur Darst. der Derivv. des linearen Chinacridons wurde das Ullmannsche Arylierungsverf. angewandt. Durch Kondensation des p-Dibromterephthalsäure mit einem Überschuß von Anilin in Ggw. von K_2CO_3 u. metall. Cu entstand die *2-Phenylamin-5-bromterephthalsäure*, $C_{14}H_{10}O_4NBr$, von der Zus. $(C_6H_5NH)^2C_6H_2(COOH)_2^{1,4}(Br)^5$, gelbes, krystallin. Pulver, F. 386°, sll. in Anilin u. Pyridin, wl. in Nitrobenzol, swl. in Eg. —

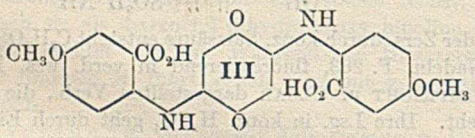


Dimethylbromphenylanthranilsäure, $C_{15}H_{14}O_2NBr = (C_6H_4COOHNH)^2C_6H_2(CH_3)_2^{1,4}(Br)^5$, wurde aus 2,5-Dibrom-p-xylol u. Anthranilsäure erhalten. Hellgelbe Nadeln, F. 202°, sll. in Anilin u. Pyridin, ll. in Essigsäure, unl. in W., A., Bzl. Zugleich bildet sich *p-Dianthranilsäure-p-xylol*, $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_4COOHNH)_2^{2,5}C_6H_2(CH_3)_2^{1,4}$. Hellgrünlichgelbes Pulver, F. 309°, l. in Amylalkohol, unl. in W., A., Bzl., Essigsäure. Es geht durch Einw. von PCl_5 in Bzl. u. Erwärmen mit $AlCl_3$ in *Dimethylchinacridon*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (I) über. Gelbes krystallin. Pulver, F. 330°, wl. in A. mit blauer, in alkoh. KOH-Lsg. mit grüner Fluoreszenz, zll. in Nitrobenzol. Als Nebenprod. entsteht bei der Rk. *Dimethyldichlorchinacridin*, $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$, F. 285°. (Roczniki Chemji **6**. 890—96. 1926. Lemberg, Techn. Hochsch.) Wajzer.

Emilja Lewicka, *Über Oxyderivate des Naphthoacridonchinons und des Benzodiacridonchinons.* Zur Darst. der *6-Amino-3-methoxybenzoesäur* ewurde m-Kresol nitriert u. methyliert. Das 6-Nitro-3-methoxytoluol wurde mit Zinn in konz. HCl zum *Hydrochlorid des 6-Amino-3-methoxytoluols*, $C_8H_{12}ONCl$, F. 285° (Zers.), reduziert. Daraus wurde *6-Amino-3-methoxytoluol*, $C_8H_{11}ON$, F. 248—249° u. *6-Acetylamino-3-methoxytoluol*, F. 134°, gewonnen, das nach Oxydation u. Entfernung der Acetylgruppe durch konz. HCl 6-Amino-3-methoxybenzoesäure liefert. Diese kondensiert sich mit Naphtho-



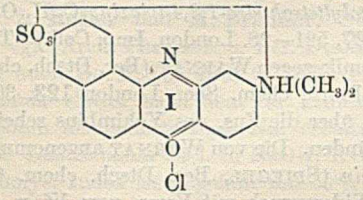


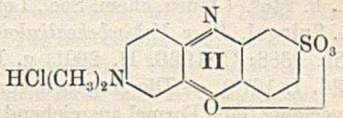


chinon zur *Naphthochinonmethoxyanthranilsäure*, $C_{18}H_{13}O_5N$ (I), kirschrote mkr. Nadeln, F. 262°, wl. in A., swl. in Ä., Lg., Bzl. Daraus entsteht durch Erwärmen mit H_2SO_4 bei 140° *Naphtho-3-methoxyacridonchinon*, $C_{18}H_{11}O_4N$ (II), wl. in Essigsäure u. KOH, verkohlt bei 500° ohne zu schmelzen. Aus Naphthochinon u. 6-Amino-3-oxybenzoesäure entstand, *Naphthochinonoxyanthranilsäure*, $C_{17}H_{16}O_5N$, kleine violette Nadeln, F. 290°, unl. in Bzl., swl. in A., Äthylacetat, Essigsäure, l. in konz. H_2SO_4 u. KOH. Daraus *Naphtho-*

3-oxyacridonchinon, $C_{17}H_9O_4N$. Durch Erhitzen von Benzochinon mit 6-Amino-3-methoxybenzoesäure in alkoh. Lsg. entsteht *Benzochinondimethoxydianthranilsäure*, $C_{12}H_{18}O_8N$ (III), F. ca. 300°, unl. in Bzl., wl. in Ä., zll. in A. u. Essigsäure, l. in KOH mit braunroter, in H_2SO_4 mit blauer Farbe. Mit konz. H_2SO_4 erhitzt, gibt sie *Benzodimethoxydiacridonchinon*, $C_{22}H_{14}O_6N_2$, l. in W., swl. in Essigsäure. *Benzochinondioxydianthranilsäure*, aus Benzochinon u. 6-Amino-3-oxybenzoesäure, $C_{20}H_{14}O_8N_2$, F. 340°, dunkelbraune Krystalle, unl. in Ä. u. Bzl., wl. in Essigsäure, l. in KOH mit rotvioletter, in H_2SO_4 mit blauer Farbe. *Benzodioxydiacridonchinon*, $C_{20}H_{10}O_6N_2$, F. 180°, unl. in W. (Roczniki Chemji **6**. 881—89. 1926. Lemberg, Univ.) WAJZER.

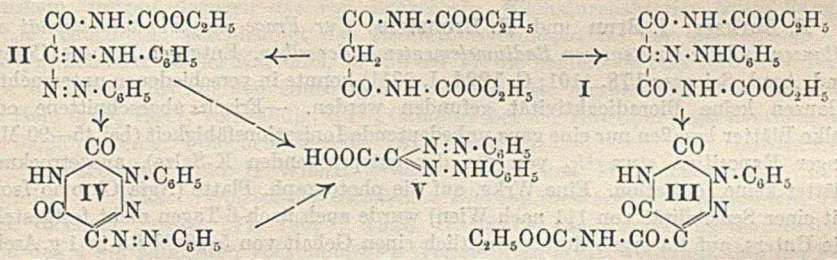
J. S. Turski, J. Bojanowski, K. Moniuszko und **J. Vogelgarn**, *Über Oxazinsulfosäuren.* Aus dem SCHÄFFERschen Salz u. Nitrosodimethylanilin entsteht in saurer Lsg. der Wollfarbstoff $C_{18}H_{15}O_4N_2ClS$, ll. in W., $\lambda = 618{,}1$, 568,8, 529,6 (VOGEL-





GARN). Nach der KEHRMANNschen Theorie vom Bau der Oxoniumgruppe wird die Struktur **I** angenommen. — Aus Croceinsäure u. Nitrosodimethylanilinchlorid entsteht $C_{18}H_{15}O_4N_2ClS$, swl. in W., anscheinend ein Gemisch von **I** u. einem isomeren Körper (MONIUSZKO). — Aus p-Phenolsulfonsäure u. Nitrosodimethylanilinchlorid entsteht ein grauer bas. Farbstoff $C_{14}H_{13}O_4N_2SCl$ (**II**) (BOJANOWSKI). (Roczniki Chemji **6**. 747—55. 1926. Warschau, Polytechn.) WAJZER.

Martha Annie Whiteley und **Dorothy Yapp**, *Die Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und Malonyldiurethan.* Malonyldiurethan kondensiert sich mit Benzoldiazoniumsalzen unter Bldg. der *Hydrazone* (**I**) oder *Formazylderivv.* (**II**) je nachdem die Rk. bei Ggw. von Eg. oder Na_2CO_3 ausgeführt wird. Beide Verbb. erleiden mit KOH innere Kondensation unter A.-Verlust u. bilden entsprechend die *Carbourethane* (**III**) oder die *Azobenzolderivv.* (**IV**) des *3,5-Diketo-2-phenyltetrahydro-1,2,4-triazins.* Die Verseifung mit h. KOH liefert aus **II** u. **IV** Formazylcarbonsäure (**V**). Der Einfluß der Benzolsubstituenten auf die Rk. läßt sich wie folgt präzisieren: p-Toluol- u. o-Nitrobenzoldiazoniumsalze geben sowohl **I** wie auch **II**; p-Nitrobenzoldiazoniumsalze geben die Hydrazone in zwei isomeren Formen, aber keine Formazylderivv.; beide Hydrazone geben dasselbe Triazin; m-Nitrobenzoldiazoniumsalze geben nur ein Hydrazon, von dem kein Triazin zu erhalten war.



Versuche. Aus Malonyldiurethan u. Benzoldiazoniumacetat in verd. Na-Acetatlsg. das *Phenylhydrazon* des *Mesoxalyldiurethans*, $C_{15}H_{18}O_6N_4$ (I), aus Eg., F. 203° (Zers.). Analog: *o-Nitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{17}O_8N_5$, aus Eg., F. 208° (Zers.); *m-Nitrophenylhydrazon*, aus HCOOH, F. 215°; *p-Nitrophenylhydrazon*, aus Eg., F. 218° (Zers.) u. ein *Isomeres*, F. 208° (Zers.); *p-Tolylhydrazon*, $C_{16}H_{20}O_6N_4$, aus A., F. 186°. Aus

Malonyldiurethan u. Benzoldiazoniumchlorid in Na_2CO_3-Lsg. das *Urethan* der *Formazylcarbonsäure*, $C_{17}H_{17}O_3N_5$ (II), aus A., F. 159° (Zers.). Analog die *Urethane* der: *Di-o-nitroformazylcarbonsäure*, $C_{17}H_{15}O_7N_7$, aus Eg. mit 1 CH_3COOH, F. 105°; *Di-p-tolylformazylcarbonsäure*, $C_{19}H_{21}O_3N_5$, aus A., F. 153°, mit 10% KOH verseift die *freie Säure*, $C_{16}H_{16}O_2N_4$, aus Eg., F. 182°. Aus I in w. 10% KOH u. nachfolgendem Ansäuern das *Urethan* der *3,5-Diketo-2-phenyltetrahydro-1,2 4-triazin-6-carbonsäure*, $C_{13}H_{12}O_5N_4$ (III), aus sehr verd. A., F. 203° (Zers.). Analog die *Urethane* der: *3,5-Diketo-2,p-nitrophenyltetrahydro-1,2,4-triazin-6-carbonsäure*, $C_{13}H_{11}O_7N_5$, F. 205° u. *3,5-Diketo-2,p-tolyltetrahydro-1,2,4-triazin-6-carbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_5N_4$, aus verd. A., F. 218° (Zers.). Aus II durch Lösen in w. alkoh. KOH oder Kochen in Xylol *3,5-Diketo-6-azobenzol-2-phenyltetrahydro-1,2,4-triazin*, $C_{15}H_{11}O_2N_5$ (IV), aus A., F. 256°. Analog: *3,5-Diketo-2,o-nitrophenyl-6-o-azonitrobenzoltetrahydro-1,2,4-triazin*, $C_{15}H_9O_6N_7$, aus Eg., F. 224° (Zers.) u. *3,5-Diketo-6,p-azotoluol-2,p-tolyltetrahydro-1,2,4-triazin*, $C_{17}H_{15}O_2N_5$, aus A., F. 246°. (Journ. chem. Soc., London **1927**. 521—28. London, Imp. Coll.) TAU.

L. Spiegel, *Über Yohimbehealkaloide.* Polemik gegen WARNAT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 2388; C. **1926**. II. 2601) u. FIELD (Journ. chem. Soc., London **123**. 3003; C. **1924**. I. 1673). — Die Angaben von FIELD über die Zus. des Yohimbins scheinen nicht geeignet, eine Formel ausreichend zu begründen. Die von WARNAT angenommene Identität seines *Isoyohimbins* mit *Mesoyohimbin* (SPIEGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**. 2077; C. **1916**. I. 107) steht offenbar im Widerspruch mit Verss. vom Vf. u. von HAHN u. BRANDENBURG (S. 2551). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**. 2706. 1926.) OG.

Ellen Stedman (geb. **Field**), *Die Bruttoformel des Yohimbins.* Vf. führt weiteres Beweismaterial für die früher (Journ. chem. Soc., London **123**. 3003; C. **1924**. I. 1673) veröffentlichte Bruttoformel des *Yohimbins*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 1009—10. Edinburgh, Univ.) W. WOLFF.

M. Wagenaar, *Beitrag zur Mikrochemie von Narcein.* Beschreibung der wichtigsten Eigg. der Base $C_{23}H_{27}NO_8 + 3\,H_2O$, im besonderen Löslichkeit, Sublimation, Fällung, Blaufärbung mit J (ähnlich wie bei Stärke), Rk. mit HCl u. NH_4Cl bzw. HCl u. NH_4Br, bzw. HCl u. NH_4CNS, ferner mit Pt-Chlorid. Am empfindlichsten sind Krystallisationsprobe (1 : 1000) mit der noch 0,001 mg u. Rk. mit Pt-Chlorid (1 : 1000), mit der noch 0,002 mg Narcein nachweisbar sind. (Pharmac. Weekbl. **64**. 354—57.) GROSZFELD.

A. Blanchetière, *Über die Zusammensetzung der Peptone.* (Compt. rend. Soc. Biologie **96**. 381—83. — C. **1927**. I. 2083.) LINDENBAUM.

E. Biochemie.

E_2. Pflanzenchemie.

E. Burkser, **I. Brun** und **K. Bronstein**, *Zur Frage der Bioradioaktivität der Pflanzen und der Existenz von Radiumelementen in denselben.* Entgegen NODON (Compt. rend. Acad. Sciences **178**. 1101; C. **1924**. I. 2711) konnte in verschiedenen untersuchten Pflanzen keine Bioradioaktivität gefunden werden. —Frisch abgeschnittene oder welke Blätter besaßen nur eine ganz unbedeutende Ionisationsfähigkeit (bei 45—90 Min. langer Exposition etwa $^1/_{10}$ von der der entsprechenden K-Salze), ausgetrocknete Blätter keine Ionisation. Eine Wrkg. auf die photograph. Platte (Agfa Chromo Isolar mit einer Sensibilität von 111 nach Wien) wurde auch nach 6 Tagen nicht festgestellt. Die Unters. auf Ra ergab durchschnittlich einen Gehalt von $5 \cdot 10^{-13}$ Ra in 1 g Asche, mit Ausnahme einer Rebenart, die einen 10-fach größeren Gehalt aufwies. Thorium wurde nicht gefunden (Empfindlichkeit der Methode 0,002%). (Biochem. Ztschr. **181**. 145—48. Odessa, Inst. f. Chem. u. Radiumforsch.) LOHMANN.

H. Dieterle, **H. Diester** und **Th. Thimann**, *Beitrag zur Kenntnis des fetten Öles von Secale cornutum und der in diesem Öle enthaltenen Daturinsäure.* Das unter-

suchte *Mutterkornöl* war dunkelgelb, schwach fluorescierend, ziemlich dickfl., von eigenartigem Geruch u. Geschmack u. besaß folgende Konstanten: $D.^{16,2}_4$ 0,9259, n_D^{40} = 1,5420, SZ. 13,19, VZ. 193,3, danach Glycerin rund 10%, EZ. 180,11, freie Fettsäuren 6,54% vom mittleren Mol.-Gew. 278,4, Hehnerzahl 96,13, flüchtige Fettsäuren 0,98%, Unverseifbares 0,9%, JZ. 69,55. Das Öl ist nicht zu den trocknenden Ölen zu rechnen. Die weitere Unters. ergab, daß 100 g Öl enthalten: 20,48 g *Palmitinsäure*, *„Daturinsäure“* u. andere feste Fettsäuren, 4,58 g *α-Linolsäure* u. 70,99 g *Ölsäure*. Aus dem Unverseifbaren wurden höhere KW-stoffe, Phytosterine u. höhere Alkohole abgeschieden. Es wurde noch versucht, die „Daturinsäure“ mittels ihrer Ester oder Hydroxamsäure zu charakterisieren u. von Palmitin- u. Stearinsäure zu unterscheiden, jedoch liegen die FF. zu nahe aneinander. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 171—87. Marburg u. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

L. Kofler und **M. Brauner**, *Über das Saponin der Primulawurzel.* II. Mitt. (I. vgl. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **262**. 318; C. **1924**. II. 1929; vgl. auch **Oe. P. 101 486**; C. **1926**. II. 1590.) Bei der Gewinnung des Saponins von Primula elatior nach dem für Primula veris angegebenen Verf. wurde das Elatior-Saponin als gallertartiger Nd. erhalten, der sich nicht zur Krystallisation bringen ließ. Das Saponin ist l. in NaOH, KOH, Alkalicarbonaten, A. u. Methylalkohol. Der hämolyt. Index ist ungefähr um 50% höher als der der Primulasäure. Bei 218° wird Elatior-Saponin gelbbraun, F. 224—225°. Die Toxizität des Elatior-Saponins ist halb so groß wie die der Primulasäure. Beim Erhitzen mit NaOH oder Na_2CO_3-Lsg. scheidet sich aus der wss. Lsg. des Elatior-Saponins ein weißer, krystallin. Nd. aus, der sich auch direkt aus Primula elatior durch Kochen des alkoh. Auszuges mit NaOH oder Na_2CO_3-Lsg. erhalten läßt. Primulasäure gibt beim Kochen mit NaOH keinen Nd., wohl aber der alkoh. Auszug von Primula veris. Die Elatior-Na-Verb. ist in 96%ig. A. unl., die Veris-Na-Verb. schwer l. Die Elatior-Na-Verb. läßt sich aus ihrer wss. Lsg. durch NaCl aussalzen, die Veris-Na-Verb. jedoch nicht. Durch Elektrodialyse erhält man aus der Veris-Na-Verb. Primulasäure u. aus der Elatior-Na-Verb. unverändertes Elatior-Saponin zurück. Die Veris-Na-Verb. kann nur aus der Droge direkt u. nicht aus der krystallisierten Primulasäure gewonnen werden. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH **1926**. 351—56. Innsbruck, Univ. Sep.) L. JOSEPHY.

Albert Pietsch, *Die Wirkung des Kartoffelknollensaftes auf die biologische Reduktion von o-Dinitrobenzol.* Mit der LIPSCHITZschen o-Dinitrobenzolreduktionsmethode wurde gefunden, daß das Reduktionsvermögen der Kartoffelknolle durch ihren eigenen Saft gehemmt wird, wobei im allgemeinen die späten Sorten stärker hemmen als die frühen, aber das Alter der Knollen ohne Einfluß ist. Ferner hemmt der Kartoffelsaft das Reduktionsvermögen höherer Pflanzen, von Steinbrandsporen, von Frosch- u. Uniomuskeln, steigert dagegen das von Bäckerhefe, Milchsäurebakterien sowie Sarcina. 5%ig. Glucoselsg. beschleunigt das Reduktionsvermögen bei der Bäckerhefe, 5 u. 10%ig. hemmen das der Kartoffel, so daß der Vf. die hemmende oder fördernde Wrkg. des Kartoffelsaftes auf den Glucosegehalt zurückführt. Ferner hemmt bei Kartoffel u. Hefe 0,1% $HgCl_2$ vollständig, 0,1% Campher bei der Kartoffel noch deutlich, 0,05 u. 0,025% wenig. (Biochem. Ztschr. **181**. 183—91.) LOHMANN.

L. Berczeller und **H. Wastl**, *Ernährungslehre und Variationsstatistik.* IV. u. V. Mitt. IV. Mitt. *Vergleich der chemischen Eigenschaften einiger Weizensorten.* (III. vgl. Biochem. Ztschr. **177**. 190; C. **1926**. II. 2823.) Die Auswertung der Analysen von den 4 am häufigsten vorkommenden Weizensorten ergab weiterhin, daß der Fettgehalt bei den einzelnen Sorten am gleichmäßigsten, der Cellulosegehalt am ungleichmäßigsten war.

V. Mitt. *Vergleich der physikalischen Eigenschaften (Korngröße und Hektolitergewicht) einiger Weizensorten.* Betreffs der Variationsbreite stellt die Korngröße des Weizens bei den einzelnen Sorten die veränderlichste Eigenschaft dar; das Hektoliter-

gewicht weist dagegen die größte Konstanz unter allen untersuchten Faktoren auf. (Biochem. Ztschr. **181**. 117—32. 133—44. Wien, Physiol. Inst., Univ.) LOHMANN.

Paul Gillot, *Über die chemische Zusammensetzung der Samenkörner der Bingelkräuter.* Vf. gibt Analysen der chem. Zus. der Körner von Mercurialis annua, M. perennis u. M. tomentosa an. Dann vergleicht er das aus ihnen zu gewinnende Öl, das nach dem A. dem Leinöl sehr ähnlich ist u. es vielfach ersetzen könnte. Zum Schluß empfiehlt Vf. den Anbau der M. als Ölpflanzen in Europa. (Ann. Science agronom. Française **43**. 389—93.) HELLMERS.

F. Schoofs, *Beitrag zur Kenntnis von der Zusammensetzung der Honigtaue.* Vf. gibt eine Übersicht über bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet. Er selbst hat den *Honigtau einer Buche* untersucht, bestehend aus grauen, glänzenden, süß schmeckenden Körnchen, verunreinigt durch Blatteilchen, Insekten usw. Zu bemerken ist, daß die Blätter, auf denen sich der Honigtau in größerer Menge gebildet hatte, zusammenschrumpften u. vorzeitig trockneten. Die mkr. Unters. ließ reichlich Pollenkörner erkennen. Nach Trocknen über $CaCl_2$ wurde mittels PAe. eine kleine Menge graugelblicher Fettsubstanz von F. 61°, SZ. = 98,3 ccm 0,01-n. NaOH für 1 g entfernt. Darauf wurde mehrere Stdn. mit sd. A. extrahiert, welcher wenig einer durchsichtigen, gelbbraunen, schwach süßen M. aufnahm; dieselbe reduzierte FEHLINGsche Lsg., war aber opt.-inakt. Die wss. Lsg. drehte stark rechts, reduzierte w. FEHLINGsche Lsg. u. gab mit Pb-Acetat u. A. weiße Ndd. Derjenige mit A. bestand aus Dextrin, vermischt mit gummöser Substanz. Die Mineralstoffe enthielten reichlich Phosphate. Die üblichen Rkk. auf Honig waren negativ. Mit 10%ig. H_2O_2 entwickelte die Lsg. O, enthielt demnach eine Katalase. In einer besonderen Probe der Lsg. wurden durch 85-grädigen A. Dextrin + Gummi ausgefällt, Filtrat verdampft, Rückstand in W. gel. u. darin reduzierender Zucker u. Rohrzucker bestimmt. Die Zus. des Honigtaus in % war folgende: In PAe. l. (Fett usw.) 0,097, in W. unl. (Verunreinigungen) 3,190, in starkem A. l. 2,200, in 85-grädigem A. unl. (Dextrin, Gummi usw.) 56,142, Mineralstoffe 2,924, albuminoide Substanz (nach KJELDAHL) 2,984, reduzierender Zucker (als Glykose berechnet) 14,160, Rohrzucker 2,605. Ein erhaltenes Osazon zeigte den F. 204,5° des Glykosazons. (Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 119—23. Lüttich, Univ.) LB.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

G. van Iterson jr., *Die Entstehung der pflanzlichen Zellwand.* Zusammenfassende Besprechung der neueren Forschungsergebnisse mit 32 Zeichnungen. Im Einzelnen: Erste Anlage der Zellwand an verschiedenen Wandschichten, Chemie der ursprünglichen Mittellamelle u. der Verdickungslagen, Struktur der primären Wand, Zeichnungen u. Struktur der sekundären Wand, Torsion der Baumwollfaser, Sichtbarmachung von Strukturen in Zellwänden durch Druck, Zug u. Torsion, submikroskop. Struktur der Zellwände, Entstehung der Zellwand im Lichte der Micellentheorie. (Chem. Weekbl. **24**. 166—87. Delft.) GROSZFELD.

Benjamin Stanley Platt und **Arthur Wormall**, *Notiz über Oxydation in Pflanzen: Natur und Reaktionen der Substanz „Tyrin“.* Das „*Tyrin*“ von (SZENT-GYÖRGYI (Biochem. Ztschr. **162**. 399; C. **1926**. I. 699) enthält erhebliche Mengen von Aminosäuren. Alle Wrkgg. des „Tyrin“ konnten auf die Aminosäuren zurückgeführt werden u. auch mit Mischungen von Aminosäuren erzielt werden. „Tyrin“ spielt also keine wesentliche Rolle als Atmungspigment. — Die Befunde von SZENT-GYÖRGI (l. c.) über Oxydation von Guajak werden bestätigt. (Biochemical Journ. **21**. 26—30. Leeds, School. of Medic.) HESSE.

Edgar T. Wheory, *Der Einfluß der Bodenreaktion auf gewisse Pflanzenordnungen.* Vf. suchte von verschiedenen Pflanzenordnungen das Wachstumsoptimum u. die Wachstumsbreite bei verschiedener p_H des Bodens zu bestimmen, indem er es an typ. Vertretern der Ordnung feststellte. Er übersah dabei, daß verschiedene Pflanzen

derselben Ordnung ganz verschieden auf die Bodenrk. reagieren, daß also seine Ergebnisse für die Versuchspflanze u. nicht für die Ordnung gelten. Die untersuchten Ordnungen sind in 3 Reaktionsgruppen, nämlich mediacid 4,1—5 p_H, subacid 5,1—6 p_H u. zirkumventral 6,1—7,9 p_H, untergebracht worden u. der Arbeit in einer Tabelle beigefügt. (Journ. Washington Acad. Sciences **17**. 148—49. Bur. of Chem.) HELLM.

H. Lagatu und **L. Maume**, *Kontrolle der Ernährungsart einer ausdauernden Pflanze (Wein) in einem Boden, der eine bestimmte Düngergabe erhalten hat.* Vf. stellt fest, daß ein Düngemittel, das die zur Pflanzenernährung nötigen Stoffe nicht im richtigen Gleichgewicht enthält, häufig mehr schadet als nützt. Er empfiehlt zur Kontrolle der Ernährung der Pflanze, während ihres Wachstums in bestimmten Zeitabständen einige Blätter zu analysieren. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 229 bis 231.) HELLMERS.

C. P. Spaeth und **H. R. Kraybill**, *Eine biochemische Untersuchung der „Falsche Blütenkrankheit" der Preißelbeere.* Preißelbeeren mit der „Falschen Blütenkrankheit" bringen mehr Zucker, Stärke u. Trockensubstanz als gesunde hervor u. enthalten geringere Mengen Feuchtigkeit. Ihr N-Gehalt ist von dem gesunder Pflanzen nicht wesentlich verschieden. Der Aschengehalt der Spitzen kranker Pflanzen ist etwas höher als der gesunder. Die Bodenfeuchtigkeit hat keinen Einfluß auf das Entstehen der Krankheit; auch schlechte Drainage ist nicht die Ursache. Auch durch Übermaß von N wird die Krankheit nicht hervorgerufen. Wodurch sie nun eigentlich entsteht, geht aus der Arbeit nicht hervor. (Journ. agricult. Res. **34**. 35—48. New Hampshire, Agr. Exp. Stat. of the Univ.) HELLMERS.

Hidetake Yaoi, *Der Cystingehalt von Peptonen für bakteriologische Zwecke.* Der %-Gehalt an *Cystin*, nach OKUDA bestimmt, ergab für Witte*pepton*: 0,807, GEHE: 0,795, RIEDEL 0,730, SHIONO: 0,721, BASEL: 0,398, CHAPOTEAU: 0,290, TAMBA: 0,245, BILLAULT: 0,221, TERUUCHI: 0,114, DIFKE: 0,063, MAY u. BAKERS: 0,040. Diese Differenzen wurden bisher vernachlässigt. (Scient. reports from the government inst. f. infect. dis. Tokyo **4**. 145—48. 1925; Ber. ges. Physiol. **38**. 886—87. Ref. KADISCH.) JOËL.

István Weiss und **János Pogány**, *Untersuchungen über den Abbau von Acetessigsäure durch Colibacillen.* Der Acetessigsäureabbau durch Colibacillen wird durch Zusatz von Dextrose nicht gefördert, sondern eher gehemmt. Da der Acetessigsäureabbau der Hefe durch Zucker bzw. seine Abbauprodd. wesentlich gefördert wird, ziehen Vff. den Schluß, daß die antiketogene Wrkg. des Zuckers jenen Zuckerabbauprodd. zuzuschreiben ist, die bei der Hefegärung entstehen. (Magyar orvosei arch. **27**. 491—96. 1926. [Ungar.]; Ber. ges. Physiol. **38**. 885. Autoreferat.) JOËL.

Seigo Hosoya und **Hidetake Yaoi**, *Über die Reduktion von l-Cystin durch Bact. coli.* Eiweißfreier synthet. Nährboden mit *l-Cystin* wurde mit Coli besät. Züchtung teils aerob, teils anaerob. — Unter anaeroben Bedingungen wurde mehr Cystein gebildet; Höhepunkt, anaerob am 15., aerob am 20. Tage. (Scient. reports from the government inst. f. infect. dis. Tokyo **4**. 141—44. 1925; Ber. ges. Physiol. **38**. 885. Ref. KADISCH.) JOËL.

Wl. Vorbrodt, *Über die Aufarbeitung des Stickstoffs im Mycelium von Aspergillus niger.* Die Synthese der Eiweißkörper des Aspergillus niger geht stufenweise vor sich; der mineral. N wird zunächst hauptsächlich in Aminosäuren festgelegt, aus denen sich dann die Polypeptide aufbauen. Amide spielen nur eine untergeordnete Rolle. Im einzelnen sind diese Ausführungen in der Arbeit mit Analysen belegt. (Bull. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie B. **1926**. 17 Seiten Sep. Krakau, Lab. de Chimie Agricole de l'Univ. des Jagellons.) HELLMERS.

E. E. Ecker und **Emerson Megrail**, *Bildung toxischer Substanzen in jungen Kulturen von Einzellkulturen des B. paratyphi B.* (Junge Kulturen von *Paratyphus B* bilden ein filtrierbares *Gift* auch dann, wenn die Stämme aus *Einzellkulturen* gewonnen

sind. Danach sind wohl alle Individuen einer Kultur zur Giftbldg. befähigt. (Ber. ges. Physiol. **35**. 537. Cleveland, Western univ.) SCHNITZER.

B. Sbarski und **Z. Jermoljewa**, *Zur Kenntnis des Mechanismus der Immunitätserscheinungen.* III. Mitt. *Über den Einfluß einiger Aminosäuren auf die Wirkung des Tetanustoxins.* (II. vgl. Biochem. Ztschr. **172**. 40; C. **1926**. II. 605.) 0,01 g *Tyrosin* ist imstande, in vitro binnen 1 Stde. bei 37° 1—2 tödliche Dosen von *Tetanustoxin* für Mäuse u. Meerschweinchen völlig zu entgiften. Zur Entgiftung der 5-fachen tödlichen Dosis ist eine 5-tägige Einw. erforderlich. Noch stärkere Giftmengen werden nicht beeinflußt. Andere Aminosäuren waren unwirksam. Injiziert man Tyrosin oder andere Aminosäuren Mäusen gleichzeitig mit Tetanustoxin, aber an eine andere Stelle, so bleibt jeder Entgiftungseffekt aus, jedoch gelingt es, durch eine prophylakt. Behandlung mit Tyrosin oder Leucin einen Schutz gegen Tetanus bei Mäusen zu erzielen, der am 3.—5. Tage beginnt u. bis zum 10. Tage dauern kann. Das Gemisch Tyrosin-Tetanustoxin besitzt die Eigg. eines „*Anatoxins*" u. kann zur Immunisierung verwandt werden. (Biochem. Ztschr. **182**. 180—87. Moskau, Biochem. Inst.) SCHNITZ.

Henry N. Jones und **Louis E. Wise**, *Cellobiose als Mittel zur Differentialdiagnose zwischen Coli- und Aerogenesstämmen. Cellobiose* wird von Aerogenes unter Gas- u. Säurebldg. angegriffen, von Coli unverändert gelassen. Die Cellobiose stammte aus Oktacetat, das durch Acetolyse aus Filtrierpapier oder Baumwolle gewonnen war. Schmelzpunkt ca. 225°. Nährböden: 0,5% Cellobiose in Bouillon mit 0,3% Fleischextrakt u. 1% Pepton. (Journ. of bacteriol. **11**. 359—66. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 886. Syracuse, Univ. Ref. NICOLAI.) JOËL.

K. Landsteiner und **J. van der Scheer**, *Versuche über die Bildung von Wassermann-Reaginen durch Trypanosomen.* Nach Injektion von abgetöteten Trypanosomen reagiert das Blut von Kaninchen stark positiv bei der *Wa.Rk.*, u. nach *Sachs-Georgi.* Die Wrkg. der Trypanosomen entspricht also der Immunisierung mit Spirochaete pallida. Bei anderen Infektionserregern findet man dies nicht. — Die mit den Seris infizierter Tiere erhaltene Rk. war meist viel schwächer bei Trypanosomenextrakten als bei Herzlipoidextrakt. — Die Mikroben scheinen bei der Bldg. der Reagine die Hauptrolle zu spielen. Vielleicht sind die aus infizierten Tieren gewonnenen Prodd. nicht völlig gleich denen, die in vitro aus Trypanosomen gewonnen wurden, so daß etwas verschiedene Antigene entstehen. — Warum n. Tiere gelegentlich nach Wa.Rk. u. mit Flockungsrk. positiv reagieren, bleibt auch weiterhin unklar. (Journ. exp. Med. **45**. 465—82. Rockefeller Inst.) F. MÜLLER.

F. Traetta-Mosca, *Über die Brenztraubensäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung.* (Vgl. Annali Chim. appl. **16**. 167; C. **1926**. II. 1056.) Vf. verteidigt seine Versuchsergebnisse, wonach die Brenztraubensäure als Zwischenprod. bei der alkoh. Gärung auftritt u. isoliert wird, gegen entgegengesetzte Feststellungen RIMINIS (vgl. S. 1329) u. weist auf die von NEUBERG diesbezüglich aufgestellte, von FERNBACH u. SCOAEN, GRAB u. KAGAN bestätigte Hypothese hin. Den Grund, weshalb RIMINI nicht intermediär das Brucinsalz der Brenztraubensäure isolieren konnte, sieht er darin, daß in dem Rk.-Prod. ein Überschuß an durch die Hefe nocht nicht zersetzter Glucose vorhanden war. (Annali Chim. appl. **17**. 59—60. Rom, Univ.) BENCKISER.

E₄. Tierchemie.

Léon Blum und **D. Broun**, *Der Gehalt der Organe an Chlor und Natrium bei Nierengesunden.* Der Cl- u. Na-Gehalt verschiedener menschlicher Organe wurde mit besonderer Technik bestimmt. Cl wurde als $AgCl_2$ gewogen, nachdem dies durch Lsg. in NH_3 gereinigt u. wiedergefällt war. Na wurde nach RICHTER-QUITTNER bestimmt. Aus den Tabellen ersieht man, daß die Chlormengen ziemlich konstant zwischen 1 u. 2 g-‰ sich halten. Nur die Niere hat einen größeren Gehalt. Dagegen variieren die Na-Mengen erheblich. So wurde in der Haut z. B. 1 g u. in der grauen Hirnsubstanz

12 g gefunden. Das Verhältnis Na/Cl weist also ein starkes Überwiegen von Na auf. (Compt. rend. Soc. Biologie **96**. 638—39.) JOËL.

Emile André und **Henri Canal**, *Beitrag zur Kenntnis der Öle von Seetieren. I. Untersuchungen über Squalen und Spinacen.* Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. **1926**. I. 1827. Nachzutragen ist: Konstanten des Haifischleberöls von Cetorhinus maximus (I): $D.^{15}_0$ 0,8850 u. 0,8861, n_D^{19} = 1,4819 u. 1,4836, $[\alpha]_D$ = ? u. —1° 11′, VZ. 99,6 u. 90,4, JZ. 214 u. 249,1. Daraus durch Verseifung: 50 u. 44% Unverseifbares, 47 u. 52% Fettsäuren, 2,64 u. 4,2% Glycerin. Unverseifbares: n_D^{29} = 1,4872 u. 1,4860, JZ. 373,6 u. 382,6, Acetylzahl 12,8. Fettsäuren: VZ. 161,3 u. 171,2, mittleres Mol.-Gew. 326 u. 347, JZ. 102,5 u. 115,1, n_D^{29} = 1,4625 u. 1,4600. Aus dem Unverseifbaren wurden die alkoh. Substanzen durch mehrfaches Ausziehen mit A., in welchem die KW-stoffe swl. sind, zum größten Teil entfernt. Die nach Waschen mit W. u. Trocknen über Na_2SO_4 erhaltenen rohen, opt.-inakt. KW-stoffe wurden unter 2—5 mm fraktioniert. Ein Vorlauf unter 200° (ca. 10%) dürfte das von TSUJIMOTO entdeckte *Pristan*, $C_{18}H_{38}$, enthalten. Die Hauptmenge ging bei 233—240° über u. zeigte D. 0,8722—0,8751, n_D^{20} = 1,4927—1,4944, JZ. 342,3—361,5. Außer den Hydrochloriden wurden auch die *Hydrobromide* in Ä. dargestellt u. mittels Aceton in 2 Prodd. zerlegt: 1. F. 106°, ll., stimmend auf $C_{28}H_{46}$, *6HBr*; 2. F. 130—132°, wl., stimmend auf $C_{30}H_{50}$, *6HBr*. — Konstanten des Haifischleberöls von Scymnus licha (II): D. 0,8815—0,8824, n_D^{19} = 1,4843—1,4848, $[\alpha]_D$ = —2° 56′ bis —3° 16′, VZ. 58,5—71,8, JZ. 267—282. Durch Verseifung: 57—62% Unverseifbares, 38 bis 43% Fettsäuren, 0—0,87% Glycerin. Unverseifbares: n_D^{29} = 1,4854—1,4892, JZ. 326 bis 353. Fettsäuren: VZ. 162,1—174,7, mittleres Mol.-Gew. 320—345, JZ. 104—108, n_D^{29} = 1,4600—1,4608. Weiter wie bei I. Rohe KW-stoffe gaben bei der Fraktionierung keinen Vorlauf u. zeigten $Kp._{2-3}$ 234—239°, D. u. n_D der verschiedenen Fraktionen fast gleich. Trotzdem wurden je 2 verschiedene Hydrochloride u. *Hydrobromide* erhalten. Letztere: 1. F. 104—105°, ll. in Aceton, stimmend auf $C_{28}H_{46}$, *6HBr*; 2. F. 130 bis 132°, wl., stimmend auf $C_{30}H_{50}$, *6HBr*. Auffallenderweise leiten sich also hier die jeweils einander entsprechenden Hydrochloride u. Hydrobromide von verschiedenen KW-stoffen ab, u. es liegt anscheinend ein Gemisch der KW-stoffe C_{28}—C_{31} vor. — Vff. haben auch noch das Leberöl von *Centrophorus granulosus* untersucht. Konstanten: $D.^{15}_0$ 0,8684 u. 0,8702, n_D^{19} = 1,4943 u. 1,4925, $[\alpha]_D$ = —0° 35′ u. —0° 27′, VZ. 28,1 u. 34,6, JZ. 366,4 u. 360,1. Durch Verseifung: 83 u. 84% Unverseifbares, 14 u. 12% Fettsäuren, 0,28 u. Spuren Glycerin. Unverseifbares: JZ. 393,8 u. 395,8, n_D = 1,4910. Fettsäuren: VZ. 178,9 u. 180,1, mittleres Mol.-Gew. 313 u. 311, JZ. 137,4 u. 138,4, n_D = 1,4600 u. 1,4610. Rohe KW-stoffe: $Kp._{1,5-2}$ 225—230°. Die *Hydrochloride* u. *Hydrobromide* wurden, um jede Dissoziation zu vermeiden, aus Ä. u. Aceton von höchstens 50° umkrystallisiert, aber trotzdem waren die Resultate ähnlich wie bei II. Hydrochloride: 1. F. 106—107°, zll., stimmend auf $C_{30}H_{50}$, *6HCl*; 2. F. 141 bis 143°, swl., stimmend auf $C_{31}H_{52}$, *6HCl*. Hydrobromide: 1. F. 105°, ll., stimmend auf $C_{29}H_{48}$, *6HBr*; 2. F. 132—134° (Zers.), swl., stimmend auf $C_{30}H_{50}$, *6HBr*.

In experimenteller Hinsicht macht der hohe Gehalt der Öle an Unverseifbarem gewisse Modifikationen notwendig. Bei der Best. der VZ. muß mindestens 1½ Stdn. gekocht werden. Die JZ.-Best. (nach HANUS) liefert nur richtige Werte, wenn nicht über 0,05 g Substanz mit dem Reagens 2 Stdn. stehen bleibt. Zur Abscheidung des Unverseifbaren werden 500 g Öl mit 500 ccm wss.-alkoh. NaOH geschüttelt, bis die Voll. der beiden Schichten sich nicht mehr ändern. Die Ölschicht zeigt dann VZ. 0, die Seifenschicht wird nach Verd. mit viel W. ausgeäthert. In den Hydrohalogeniden konnte das Halogen nur nach dem CARIUSverf. in befriedigender Weise bestimmt werden. — Im ganzen sind die Resultate mit Vorsicht zu bewerten. Die Tatsache, daß die höher schm. Hydrohalogenide immer weniger Halogen enthalten als die tiefer schm., k a n n mit dem Vorliegen von homologen Verbb. erklärt werden. Es ist aber

keineswegs ausgeschlossen, daß es sich lediglich um Stereoisomere handelt, von denen die einen sich schwerer mit HHal sättigen oder leichter beim Umkrystallisieren dissoziieren als die anderen. Dafür spricht besonders der große Unterschied in den FF., der für Homologe eine auffallende, für Stereoisomere dagegen eine ganz gewohnte Erscheinung wäre. Unter diesem Gesichtspunkt wäre der Formel $C_{28}H_{46}$ für Squalen der Vorzug zu geben. — Schließlich wird noch die Arbeit von HEILBRON, KAMM u. OWENS (Journ. chem. Soc., London **1926**. 1630; C. **1926**. II. 1537) besprochen. Die von diesen Autoren als gesichert hingestellte Formel $C_{30}H_{50}$ für Squalen erscheint aus obigen Gründen nicht ausreichend bewiesen. Da die Sättigung mit HHal vielleicht noch nie erreicht worden ist, erscheint auch die Formel $C_{27}H_{44}$ nicht unmöglich. Sie würde sogar einer mehrfach gefundenen JZ. bis zu 420 u. der wahrscheinlich bestehenden Verwandtschaft zwischen Squalen u. Cholesterin bestens entsprechen. (Ann. Chim. [10] **7**. 69—112.) LINDENBAUM.

Claude Rimington, *Einige Phosphorverbindungen der Milch.* III. *Dephosphoryliertes Caseinogen. Die Einwirkung von Alkali auf Caseinogen.* (II. vgl. RIMINGTON u. KAY, Biochemical Journ. **20**. 777; C. **1926**. II. 3057.) Der im Vergleich mit *Caseinogen* geringe N-Gehalt des von P befreiten Caseinogen wird auf einen geringeren Gehalt an Amino-N zurückgeführt. Bei der Einw. von NaOH auf Caseinogen wird NH_3 entwickelt, der zum Teil von Zers. des Arginin, zum größeren Teil aus den bei saurer Hydrolyse Amino-N liefernden Gruppen stammt. Dephosphoryliertes Caseinogen wird durch *Proteasen* nur wenig angegriffen; es wird nicht durch *Lab* koaguliert. (Biochemical Journ. **21**. 204—07. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

E. Derrien, *Porphyrine und parasitische Würmer.* Parasiten verschiedener Art geben Stoffe ab, die durch rote Fluorescenz bei ultravioletter Beleuchtung als *Porphyrine* bzw. *Protoporphyrine* erkannt wurden. Der Nachweis gelingt sowohl in parasitenhaltigen Organen (Fleisch, Knochen), wie in Körperfll. — Die Porphyrine waren l. in essigsaurem Ä. Ihre biolog. Bedeutung liegt wahrscheinlich in Stoffwechselvorgängen zwischen Parasit u. Wirt u. zwar in ihrem Austausch von metall. Substanzen. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 480—81.) JOËL.

T. Ikebata, *Über die Zusammensetzung des Kammerwassers.* Nach Unterbindung des äußeren Pankreasganges tritt im Blut Erhöhung der Diastase, des Fibrinogengeh. u. des Blutzuckers auf, im Kammerwasser des Auges finden sich analoge Veränderungen. Im n. Kammerwasser findet sich eine *Lipase*, nach Pankreasgangunterbindung auch ein Glycyltryptophan spaltendes Ferment. (Biochem. Ztschr. **182**. 236—44. Berlin, RUDOLF-VIRCHOW-Krankenhaus.) MEIER.

Léon Blum und **D. Broun**, *Der Gehalt der Organe an Chlor und Natrium bei Urämie.* An verschiedenen Organen bewirkt die Urämie eine beträchtliche Cl-Retention. Sie ist bei verschiedenen Urämikern je nach dem Organ verschieden. Konst. ist die Retention im Gehirn; die weiße Substanz hat einen 2—3-fach vermehrten N-Gehalt, die graue einen 4—7-fachen. Na ist vermehrt oder n. bei Urämie mit Oedemen. In Fällen ohne Oedeme ist der Na-Gehalt vermindert. Das Verhältnis Na/Cl übersteigt die n. Werte in der Muskulatur; für alle andern Organe liegt sie unter dem N. Besonders stark betrifft die Erniedrigung das Gehirn, vor allem die graue Substanz. Hier sinkt die Durchschnittszahl von 10 auf 2 g ‰ u. darunter. Bei der Cl-Retention in den Organen muß der Mechanismus unterschieden werden, je nach den Fällen mit oder ohne Oedeme. Bei den ersteren wird das Cl in den Geweben festgehalten, bei gleichzeitiger Verarmung an Na. Es besteht keine Retention von NaCl. Komplizierter liegen die Dinge in den Fällen mit Oedemen. Hier übersteigt die NaCl-Quote die Norm. In dem Gewebswasser wird das NaCl festgehalten. (Compt. rend. Soc. Biologie **96**. 640—42.) JOËL.

Léon Blum, **Grabar** und **Thiers**, *Gehalt der Organe an Chlor und Natrium im diabetischen Coma. Ein Beitrag zur Pathophysiologie des diabetischen Comas.* Unterss.

der Organe einer im diabet. Coma kurz zuvor verstorbenen jungen Frau. Erhöhung des Cl-Gehaltes in Gehirn u. Leber, Verminderung in der Muskulatur. Verminderung des Na-Gehalts in allen Organen. Es liegen ähnliche Verhältnisse wie bei der Urämie vor. Verdrängung des Cl im Plasma durch die Säuren, einschließlich der CO_2. Therapeut. empfiehlt sich, neben Insulin $NaHCO_3$ zu geben. (Compt. rend. Soc. Biologie **96**. 643—45.) JOËL.

E_5. Tierphysiologie.

Erich Klopstock, *Atmung und Glykolyse der Haut und ihre Beeinflussung durch Hormone.* Bei anaerobem Verf. machen die Glykolysewerte der Haut ein Vielfaches der Atmungswerte aus. Unter anaeroben Bedingungen sind sie sehr klein. Auf die Atmung hemmend wirkt *Insulin* u. *Hypophysin*, beschleunigend *Ovo-*, *Testi-* u. *Thyreoglandol*. *Adrenalin* beschleunigt anfänglich die Atmung. Glykolyse: Insulin u. Ovoglandol ohne Einfluß; die 3 andern hemmen. (Dermatol. Wochenschr. **83**. 1468—71. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 880. Berlin, Dermatol. u. chem. Abt., RUDOLF VIRCHOW-Krankenh. Ref. JACOBY.) JOËL.

W. N. Boldyreff, *Alkali- und Pankreassekretion.* Alkalien u. Alkalisalze rufen bei Einführung in das Blut u. in den Magen bei Pankreas- u. Magenfistelhunden Pankreassekretion hervor. Bei Konz.-Erhöhung oder bei größeren Mengen verd. Lsgg. tritt Hemmung ein. Kaust. Alkalien machen rasche, aber schnell vorübergehende Sekretionssteigerung. Alkal. Erdsalze wirken erst nach Latenz steigernd. Der Saft nach Alkalireiz ist fermentarm, reich an Mineralbestandteilen. Nach reichlicher Alkalizufuhr kam es teilweise zu akuter, fettiger Pankreasdegeneration. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm **1926**. 20—21; Ber. ges. Physiol. **38**. 833—34. Ref. SCHEUNERT.) JOËL.

Fr. Czubalski, *Der Einfluß des Mineralstoffgehaltes des Pankreassaftes auf seine Verdauungskraft.* Mit zunehmendem Gehalt des Pankreassaftes an Chloriden steigt seine verdauende Kraft auf Eiweiß u. Stärke. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm **1926**. 37—38; Ber. ges. Physiol. **38**. 833. Ref. SCHEUNERT.) JOËL.

D. Murray Lyon, *Notiz über die physiologische Prüfung von synthetischem Thyroxin.* Es wird über 2 Fälle von *Myxoedem* berichtet, in denen synthet. Thyroxin mit gutem Erfolg verwendet wurde. (Biochemical Journ. **21**. 181—83. Edinburgh, Univ.) HESSE.

W. N. Boldyreff und **A. W. Boldyreff**, *Pankreas als eine Quelle des Fibrinferments im Blut.* Totale u. partielle Pankreasexstirpation beim Hund erhöht die Gerinnungszeit. Völlige Ungerinnbarkeit war nicht hervorzurufen. Später gewinnt das Blut seine Gerinnungsfähigkeit wieder. Hinweis auf andere Quellen des *Fibrin*ferments, wahrscheinlich im Darm. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm **1926**. 22—23. Ber. ges. Physiol. **38**. 843. Ref. SCHEUNERT.) JOËL.

J. S. Hughes, **R. W. Titus** und **B. L. Smits**, *Die Hypercalcämie des Hennenblutes während der Legeperiode.* Während der Legeperiode ist der Ca-Gehalt des Hennenblutes ungefähr doppelt so hoch wie außerhalb dieser Zeit (31 mg-% gegen 14 mg%-im Durchschnitt). Der Anstieg des Blut-Ca wird von den Vff. auf hormonale Einflüsse bezogen. (Science **65**. 264.) JOËL.

H. Labbé und **A. Kotzareff**, *Die Wirkung der Radiumemanation auf den Blutzucker der weißen Maus.* Einw. durch eine Ra-enthaltende Fl.; im ccm 1,05—1,59 Milli-Curieeinheiten. Sie enthielt außerdem *Gelatine*, *Lysin*, *Ca-* u. *Cd*-Salze, $p_H = 7,4—7,8$. Die Mäuse erhielten 1 ccm der Fl. Die darauf beobachtete Hypoglykämie fiel in die 3.—5. Stde. Rückkehr der n. Werte nach etwa 24 Stdn. (Compt. rend. Acad. Sciences **184**. 474—76.) JOËL.

Hans Schlossmann, *Untersuchungen über den Adrenalingehalt des Blutes.* Durch Auswertung am isolierten Kaninchenohr, dessen Empfindlichkeit durch bestimmte Zus. der Durchströmungsfl. erhöht wird, wird der Adrenalingehalt des Arterienblutes

n. Kaninchen zu < 1 : 1 Billion gefunden. Nach Zuckerstich, Strychnininjektion u. Reizung des Peritoneums steigt die Konz. bis 1 : 10 Milliarden, nach Nikotininjektion oder bei Asphyxie auf 1 : 50 Millionen. Adrenalininfusion erhöht die Konz. im Blut nicht entsprechend der infundierten Menge. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **121**. 160—203. Düsseldorf, Pharmakol. Inst.) MEIER.

V. Genner, *Der Einfluß chemischer Lichtbäder auf bakterienvernichtende Vorgänge in Blut und Serum.* Vf. leugnet auf Grund von Vers.-Reihen an Kaninchen einen Einfluß der Strahlung der Finsenlampe, der JESIONEK-Quarzlampe u. des Bogenlichts auf die Baktericidität von Blut u. Serum. Die Ergebnisse anderer Autoren bezieht er nicht auf die Strahlung, sondern auf die wiederholte Blutentnahme. (Acta radiol. **5**. 172—95. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 772. Copenhagen, Dept. f. skin. dis., Finseninst. Ref. GILLERT.) JOËL.

James Tutin Irving, *Die Zerstörung von Glucose durch die Blutkörperchen des Kaninchens.* (II. vgl. Biochemical Journ. **20**. 613; C. **1926**. II. 1968.) Durch Zusatz von Glucose wird die Bldg. von Phosphorsäureestern nicht vermehrt u. durch Zusatz von Phosphat die Glykolyse nicht beschleunigt. Hexosediphosphat wird nur wenig angegriffen. p_H-Optimum der Glykolyse ist um 8,5, von p_H 7,9—9,0. In isoton. Lsg. hemmen die Glykolyse nicht: $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$; Cl', Br', J', NO_3', SO_4'', PO_4'''. F' u. Oxalat hemmen die Glykolyse. Vom Blut des fast erwachsenen Kaninchens werden in gleichem Maße Glucose, Fructose, Mannose abgebaut, weniger Galaktose, das Blut des jungen Kaninchens (ca. 4 Wochen alt) baut Galaktose ebensogut ab wie Glucose. (Biochemical Journ. **20**. 1320—25. 1926. Cambridge, Biochem. Lab.) MEIER.

C. A. Mills, *Betrachtungen über das Problem der Blutgerinnung.* Theorie der Blutgerinnung im Anschluß an frühere Theorien, Bestätigung HOWELLs bzgl. des *Antithrombins. Prothrombin* wird direkt durch *Kephalin* u. *Ca* aktiviert. (Americ. journ. of the med. sciences **172**. 501—10. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 843. Cincinnati, Dep. of internal med. a. biochem. laborat., univ. Ref. JACOBY.) JOËL.

S. Balachowsky und **W. Turbaba**, *Über die Wirkung von äußeren Reizen auf den Brechungsindex des Blutserums.* (Biochem. Ztschr. **182**. 233—35. Moskau, Biochem. Inst. des Kommissariats f. Volksgesundheit.) MEIER.

L. Berczeller und **H. Wastl**, *Über Lebensdauer und einseitige Ernährung mit organischen Nahrungsstoffen.* Es wird auf die Wichtigkeit hingewiesen, die spezif. Wrkgg. der einzelnen natürlichen Nahrungsmittel, von denen jeder Bestandteil eine besondere aktive Wrkg. auf den Organismus ausübt, zu untersuchen. (Biochem. Ztschr. **181**. 216—19. Wien, Physiol. Inst., Univ.) LOHMANN.

William M. Happ, *Die Rolle des Weißbrotes in der Ernährung.* Wenn auch das Weißbrot an sich eine unvollständige Nahrung ist, so ist es doch keineswegs schädlich. Zudem wird es in Form von Milchbrot oder durch geeignete Zukost, wie Milch, Gemüse usw. vervollständigt. (Baking Technology **6**. 52—54.) GROSZFELD.

Louis Mélon, *Wirkung von Aminosäuren auf den Stoffwechsel isolierter Organe.* Unter Zusatz verschiedener Aminosäuren, Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin u. Phenylalanin werden Bein von Hund u. Kaninchen, Uterus vom Hund, Darm, Schilddrüse, Niere, Milz, Pankreas, Leber mit Lockelsg. durchströmt u. Änderung im p_H u. Amino-N bestimmt. Ohne Aminosäurezusatz ändert sich p_H der Durchströmungsfl. nicht, nur bei Herz u. Bein wird sie wenig saurer, bei Aminosäurezusatz wird die Fl. bei allen Organen saurer mit Ausnahme von Pankreas u. Schilddrüse. Bei Durchströmung mit Lockelsg. wird kein Amino-N von den Organen abgegeben, bei Aminosäurezusatz wird der Amino-N meist erhöht, selten bleibt er unverändert oder nimmt ab. (Arch. Int. Physiol. **28**. 29—57. Liege, Institut Léon Fredericq.) MEIER.

I. Snapper und **A. Grünbaum**, *Über den Abbau der β-Oxybuttersäure in der Leber.* Es werden ältere Verss. von EMBDEN sowie PRIBRAM bestätigt, daß bei der

Durchströmung von überlebender Leber mit β-oxybuttersäurehaltigem Blut 16—32% der *β-Oxybuttersäure* zu *Diacetsäure* oxydiert werden. Bei der Durchströmung wird der größte Teil der β-Oxybuttersäure (75%) aus dem Blut von der Leber zurückgehalten. Im ganzen wurde die Oxybuttersäure zwar als solche (bzw. als Diacetsäure) fast quantitativ wiedergefunden; trotzdem kann ein Abbau nicht ausgeschlossen werden, da die n. Leber schon mit n. Blut kleine Mengen Diacetsäure u. β-Oxybuttersäure zu bilden vermag. (Biochem. Ztschr. **181**. 410—17.) LOHMANN.

I. Snapper und **A. Grünbaum**, *Über den Abbau der Diacetsäure bei der Leberdurchströmung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation der β-Oxybuttersäure zu Diacetsäure in der Leber ist ein reversibler Vorgang, da bestätigt wird, daß bei der Durchströmung überlebender Leber mit *Diacetsäure* etwa 50—60% zu *β-Oxybuttersäure* reduziert werden. Die Gesamtmenge der zugesetzten Ketokörper wurde ungefähr wiedergefunden, so daß auch hier ein geringer Abbau der Ketokörper nicht ausgeschlossen werden kann. Der größte Teil der β-Oxybuttersäure wurde wieder in der Leber selbst gefunden. (Biochem. Ztschr. **181**. 418—24. Amsterdam, Inst. f. allgem. Pathol., Univ.) LOHMANN.

D. Adlersberg und **E. Róth**, *Über die Beziehungen zwischen den Funktionen der Leber als Ausscheidungs- und intermediäres Stoffwechselorgan.* (Vgl. S. 312.) Beim Kaninchen wird bei Injektion von dehydrocholsaurem Na der Nüchternblutzucker häufig erniedrigt, experimentelle Hyperglykämie durch Traubenzuckerinfusion verstärkt bzw. verlängert. Die n. Kaninchengalle ist zuckerfrei auch bei starker Hyperglykämie. Injektion von Phlorrhizin bei bestehender Hyperglykämie bewirkt Übertritt von Zucker in die Galle. Injektion von Gallensäure setzt den Durchtritt von Zucker nach Phlorrhizin nicht herab. (Arch. exp. Pathol. Pharmak. **121**. 131—59. Wien, I. med. Klinik.) MEIER.

S. de Boer, *Die Wirkung von Veratrin auf die Skelettmuskeln. Zugleich eine Anwendung unserer Kenntnis bezüglich der Segmentation des Frosch-Gastrocnemius auf die Frage des refraktären Stadiums der Skelettmuskeln nach Veratrinvergiftung.* Im Gegensatz zu den Untersuchungsergebnissen von QUERIDO wird gefunden, daß während der *Veratrin*kontraktur der Skelettmuskel gegen Induktionsreize nicht refraktär ist. Es läßt sich dies im Mechanogramm während des an- u. absteigenden Schenkels der Kurve zum Ausdruck bringen. Auf dem Höhepunkt der Kontraktur bringt ein Reiz zwar keine sichtbare Verkürzung zustande, wohl aber kann durch das Elektrogramm die auch dann noch bestehende Aktivität des Muskels bewiesen werden. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **36**. 81—90.) JOËL.

Gert Taubmann, *Atophangalle.* Die Galle, die nach Atophaninjektion beim Hund ausgeschieden, fördert die Fettverdauung weniger als n. Galle, besonders wegen verschlechterter Emulgierwrkg., das gleiche gilt für die Diastasewrkg. Die Hemmung der trypt. Verdauung ist bei n. Galle größer als bei Atophangalle. In der Galle wird Atophan ausgeschieden. (Arch. exp. Pathol. Pharmak. **121**. 204—16. Breslau, Pharmakolog. Inst.) MEIER.

Jiro Machida, *Über die Sekretion der Seidensubstanzen durch die Seidenraupe.* Das Serin u. Fibroin wird in der Seidenraupe von verschiedenen Drüsenpartien secerniert, so daß nach operativer Trennung der Drüsenpartien Fibroin nur im hinteren u. Serin im mittleren Teil der Drüsen secerniert wird. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **2**. 421—22. 1926. Tokyo Imp. Univ. Fac. of Agric.) MEIER.

Hans Schmalfuß und **Hans Werner**, *Chemismus der Entstehung von Eigenschaften.* In einzelnen Fällen ist der Weg der Stoffe mit reaktionstüchtigen Gruppen zu den Trägern wahrnehmbarer Eigg. verfolgbar, z. B. bei der Pigmentbldg. Zur Pigmentbldg. ist notwendig: ein Chromogen, O_2, W., ein oxydierendes Ferment. (Zeitschr. f. indukt. Abstammungs- u. Vererbungslehre **41**. 285—358. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 790—91. Hamburg, Chem. Staatsinst. Ref. KOSSWIG.) JOËL.

M. Lattuca und **S. Nasca**, *Die Kontraktilität der Gallenblase. I. Einfluß von Natriumsalicylat und Boldin.* Natriumsalicylat u. Boldin haben keine Wrkg. auf die Kontraktionen der isolierten Gallenblase, die Überlebensdauer wird etwas verkürzt. (Arch. Int. Physiol. **28**. 96—99. Palermo, Institut de Pathol. médic.) MEIER.

T. Kuroda, *Über die Giftigkeit einiger Lokalanästhetica bei intraarterieller Applikation.* Es wurde die kleinste tödliche Dosis von *Cocainhydrochlorid, Novocain, Tutocain, Psicain, Eucain-B, Eucain-A, Holocainhydrochlorid, Tropacocainhydrochlorid, Alypinhydrochlorid, Nirvanin, Stovain* in 1%ig. Lsg. bei intravenöser, intraarterieller, intraperitonealer u. subcutaner Injektion für Meerschweinchen (im Gewicht von 150—300 g) festgestellt. Die Lokalanästhetica sind bei intravenöser Injektion etwa doppelt so giftig als bei intraarterieller. Die höhere Giftigkeit bei intravenöser Injektion kann nicht durch eine Wrkg. auf das Herz erklärt werden. Vielleicht wirkt bei der intraarteriellen Injektion das Capillargebiet entgiftend. (Biochem. Ztschr. **181**. 172—75. Berlin, Pharmakol. Inst., Univ.) LOHMANN.

D. Klinkert, *Gelbsucht, als Folge längeren Gebrauches von Atophan.* II. Mitt. (Vgl. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **70**. I. 2080; C. **1926**. II. 464.) Klin. Bericht über Auftreten von Ikterus nach längerem Gebrauch von größeren Mengen *Atophan.* (Klin. Wchschr. **6**. 24—25. Rotterdam.) FRANK.

Toshiro Nishina, *Die diuretische Wirkung von Coffein und anderen Purinderivaten an der japanischen Kröte.* Coffein u. andere Purinderivv. erhöhen bei isolierter Durchströmung der Glomerulisgefäße die Urinmenge der isolierten Krötenniere, nicht bei isolierter Durchströmung der Tubulusgefäße von der Portalvene. Erhöhung der Urinmenge bei Durchströmung der Tubulusgefäße tritt ein, wenn die coffeinhaltige Durchströmungsfl. vorher durch die Blutgefäße eines Beins geschickt wird. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **2**. 442—44. 1926. Tokio, Imp. Univ. Pharmac. Lab.) MEIER.

Kenzo Tamura, **Sadam Watanabe**, **Yu Ting Shah**, **Seizo Komatsubara** und **Giokujo Kihara**, *Die diuretische Wirkung von Coffein und anderen Purinderivaten am Säugetier.* Coffein bewirkt am Kaninchen, an der Katze u. am Hund direkt nach Injektion eintretende Blutdrucksenkung u. Erhöhung des Blutdurchflusses durch die Niere. Diurese tritt in starkem Maße nur beim Kaninchen ein, aber nach Rückgang der ersten Erscheinungen, beim Hund ist nur geringe, bei der Katze meist keine Diurese vorhanden. Bei Hydrämie durch Ringerinfusion ist eine diuret. Wrkg. ebenfalls nur am Kaninchen zu beobachten. Der O_2-Verbrauch der Niere ist weder beim Kaninchen noch bei der Katze nach Coffein verändert, dagegen nach Diuretin beim Kaninchen stark erhöht. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **2**. 434—41. 1926. Tokio, Imp. Univ. Pharmacol. Lab.) MEIER.

A. Clementi, *Cocainisierung der Cauda equina und Tätigkeit der sakralen Lymphherzen bei Bufo vulgaris.* Nach *Cocainisierung* der Cauda equina bei Bufo vulgaris hören die Pulsationen der Lymphherzen zugleich mit dem Eintritt der sensiblen u. motor. Lähmung auf u. beginnen nach Verschwinden der Lähmungserscheinungen aufs neue. (Boll. de soc. fra i cult. d. scienze med. e natur., Cagliari **27**. 79—82. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 793—94. Cagliari, Istit. di fisiol. sperim., univ. Ref. FRÖHLICH.) JOËL.

Holtzmann, *Über Quecksilbervergiftung.* Vf. teilt einige Fälle gewerblicher Hg-Vergiftung mit. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 438. Karlsruhe i. B.) JUNG.

Erik Vilén, *Die Brom-Chlorverteilung im Organismus bei einem Falle von akuter, letaler Bromnatriumvergiftung.* In den Organen eines Mannes, der 6 Tage vor dem Tode innerhalb 36 Stdn. 100 g NaBr eingenommen hatte, fand sich in % Br (in Klammern % Cl): im Blut 0,5 (0,21), im Gehirn, Mark: 0,15 (0,07), Rinde: 0,39 (0,01), Leber: 0,25 (0,01), Niere: 0,37 (0,04), Milz: 0,24 (0,07). Harn am vorletzten Krankheitstag 0,15 (0,04). (Upsala läkareförenings förhandl. **31**. 373—83. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 891. Ref. BEHRENS.) JOËL.

Hidetake Yaoi und **Waro Nakahara**, *Der Glutathiongehalt maligner Tumoren, besonders des Rous-Hühner Sarkoms.* Der Gehalt an Glutathion ist im Hühnersarkom ausnehmend niedrig, 0,01—0,02%, während er in anderen Tumoren, Tujinawa Rattensarkom ca. 0,2%, Flexner Rattencarcinom ca. 0,2%, Bashford Mauscarcinom ca. 0,18% u. ebenfalls in den Organen des Huhns wesentlich höher ist als im Sarkom, Muskel ca. 0,05%, Leber ca. 0,2%, Milz 0,26%, Niere 0,17%, Gehirn 0,15%, Hoden 0,28% (Proceed. Imp. Acad., Tokyo **2**. 449—56. 1926. Tokio, Institute for Infect. Diseases.) MEIER.

Fritz Silberstein, **Johann Freud** und **Tibor Révész**, *Zur Biochemie der Carcinoms.* II. u. III. II. (I. vgl. Klin. Wchschr. **4**. 2252; C. **1926**. I. 1234.) Von der Theorie ausgehend, daß maligne Tumoren Allgemeinerkrankungen mit tiefgreifender Veränderung des intermediären Stoffwechsels sind, wurde festgestellt, daß der Kohlenhydratstoffwechsel (nicht der Eiweißstoffwechsel) im präcancerösen Stadium (Teer- u. Impftumoren) verändert ist u. einige Analogie mit dem Stoffwechsel beim Diabetes, mit dem Zustand nach langdauernder Kohlenhydratkarenz u. dem Hungerzustand besitzt. Insbesondere scheint dem präcancerösen Tier die Fähigkeit abzugehen, in demselben Maße wie ein n. Kohlenhydrate zu verbrennen. III. Extrakte von Tumoren u. n. Gewebe (nach Art der Insulindarst.) wurden für sich u. zusammen mit Insulin auf ihre Wrkg. (Injektion) untersucht. Zwischen Carcinom- u. n. Zellen zeigte sich nur ein quantitativer Unterschied. (Biochem. Ztschr. **181**. 305—15. 316—26. Wien, Inst. f. allgem. u. experim. Pathol., Univ.) LOHMANN.

Fritz Silberstein, **Johann Freud** und **Tibor Révész**, *Über den Ersatz von Zucker durch andere chemisch definierte Körper bei der Bekämpfung und Hintanhaltung des durch Insulin hervorgerufenen hypoglykämischen Komplexes. Dioxyaceton* u. *Alanin* vermögen in Mengen von etwa 5 bzw. 2 g pro kg Kaninchen nach subcutaner, das Alanin auch nach peroraler Zufuhr, die gleichzeitig mit oder verschieden lange Zeit nach der Insulininjektion erfolgte, den hypoglykäm. Symptomenkomplex zu verhindern u. schon aufgetretene Insulinkrämpfe nach parenteraler Zufuhr zu sistieren. Dabei bleibt der Blutzuckerspiegel mehrere Stdn. lang niedrig. Mit Na- u. Ca-Lactat wurden keine eindeutigen Befunde erhalten; Acetaldehyd, brenztraubensaure Salze, Glycerin u. A. waren prophylakt. u. therapeut. ohne Wrkg. — Die den Blutzucker senkende Fähigkeit des Insulins ist nicht ident. mit der krampfauslösenden. (Biochem. Ztschr. **181**. 327—32. Wien, Inst. f. allg. u. exp. Pathol., Univ.) LOHMANN.

Fritz Silberstein und **Siegfried Kessler**, *Über die Beeinflussung der Insulinwirkung durch Organextrakte, Ergotamin und Histamin.* Von den verschiedenen Hormonpräparaten verstärkten nur *Parathyreoidin, Hypophysin* u. *Ovosan* (Sanabo) die Insulinwrkg., wobei die Intensität der Blutzuckersenkung durch Hypophysin u. Ovosan gewöhnlich abgeschwächt wird. Bei der Kombination von Insulin mit *Histamin* wird eine Verstärkung der Blutzuckersenkung, jedoch keine Verlängerung erhalten, bei Kombination mit kleinen u. mittleren Ergotamindosen (bis etwa 1,25 mg/kg Kaninchen) eine verlängerte depressor. Wrkg., mit größeren eine Abschwächung. Thyreoidin sowie Thymus- u. Testikelextrakte beeinflussen im ganzen die Insulinwrkg. nur unwesentlich. (Biochem. Ztschr. **181**. 333—44. Wien, Inst. f. allg. u. exp. Pathol., Univ.) LOHMANN.

Handbuch der gesamten Therapie. Hrsg. von **Nikolai Guleke, Franz Penzoldt, Roderich Stintzing.** 6. Aufl., Lfg. 27. Bd. 4. Bog. 41—50. Jena: G. Fischer 1927. (S. 633—792). 4°. M. 6.—.

[russ.] **N. Krawkow**, Die Grundlagen der Pharmakologie. I. Teil. 2. Auflage. Moskau u. Leningrad: Staatsverlag 1927. (VIII, 387 S.) Rbl. 5.—.

Emil Schlegel, Die Krebskrankheit, ihre Natur und ihre Heilmittel. Neue Fassg. 2. Aufl. Stuttgart: Hippokrates-Verlag 1927. (XI, 294 S.) gr. 8°. M. 9.—

G. Analyse. Laboratorium.

Ad. Rechtern, *Bemerkung zum Rückflußkühler von Dr. Weißberger.* (Vgl. S. 1986.) Die Anbringung des Entlüftungsstutzens ist überfl. Die Füllung des Kühlers erfolgt in einfacher Weise dadurch, daß man ihn umkehrt, das W. bei B von unten eintreten läßt, bis es bei *A* überfließt; dann bringt man den Kühler in die richtige Stellung. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 355. Stuttgart.) JUNG.

—, *Der Duplex-Schmelzpunktapparat nach Muschter.* (Ztschr. angew. Chem. **40**. Chem. App.- u. Maschinenwesen. 15. — C. **1927**. I. 1502. 1864.) JUNG.

D. H. Brauns, *Vakuumofen. Thermoregulator. Vakuumofen.* Vf. beschreibt ein Vakuumtrocknungsrohr aus Pyrexglas, das zum Trocknen von größeren Mengen geeigneter sein soll als ein vergrößertes ABDERHALDENsches Vakuumtrocknungsrohr. Dimensionen: etwa 45 cm lang, 7,5 cm lichte Weite. *Thermoregulator.* Vorteile desselben: Kontakt zwischen dem Pt-Draht u. dem Hg im Vakuum, leichte Füll- u. Reinigungsmöglichkeiten. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 985—86. Washington.) EISNER.

—, *Verfahren der Temperaturmessung mit Thermoelementen.* Die unmittelbare Messung kann durch hochohmige u. niederohmige Meßgeräte, die mittelbare durch das Kompensationsverf. mit Normalelement oder einer anderen Hilfsspannung u. durch das halbpotentiometr. Verf. ausgeführt werden. Es werden dann die Fehlerquellen, die erreichbare Genauigkeit, die Armierung, das Meßgerät u. k. Verbindungsstellen besprochen. Die Arbeit enthält eine größere Anzahl von Abb. (Ztschr. Metallkunde **19**. 144—48.) WILKE.

G. Meyerheim und **Fr. Frank**, *Über das Vogel-Ossagviscosimeter.* Berichtigung eines Irrtums (vgl. S. 829): Die Beschreibung bezieht sich auf eine ältere Ausführung, während die Abbildung die neueste, von der Firma SOMMER & RUNGE, Berlin-Friedenau gelieferte Form des App. wiedergibt. In der Umrechnungsformel ist schon in der Originalarbeit VOGELs ein Druckfehler enthalten. Richtig gestellt, lautet die Formel: $\eta/s = \tau \cdot a^{(1-1/\tau^2)}$. Wenn das Öl zu undurchsichtig oder dickfl. ist, kann man das Öl von unten durch die Capillare in die noch nicht vom Öl benetzte Kugel drücken. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 379. Berlin.) JUNG.

C. Spierer, *Ultramikroskop mit zweiseitiger Beleuchtung.* (Ztschr. wiss. Mikroskopie **44**. 16—19. — C. **1926**. II. 1445.) W. WOLFF.

A. Mauri, *Bestimmung der Acidität bzw. der Alkalinität verschiedener Gläser mit Hilfe des Chinhydronjonometers nach Lüers.* Vf. berichtet über die Unters. von Ampullen mit dem Chinhydronjonometer nach LÜERS. Die Differenz von den Unterss. derselben Gläser in einer früheren Arbeit nach dem colorimetr. Verf. von CLARK ist auf Unterschiede im p_H-Wert des W. zurückzuführen. Der p_H-Wert ist ferner abhängig von dem Grad der Erwärmung bei der Herst. der Ampullen. (Chem.-Ztg. **51**. 284.) JUNG.

H. Wilkinson und **A. G. Tyler**, *Haltbarkeit von Titansulfatlösungen an der Luft.* Vff. beschreiben ein Verf. u. eine Apparatur, welche gestattet, Titansulfatlsg. herzustellen u. längere Zeit aufzubewahren, um damit Handelsprodd., insbesondere Farbstoffe, in einfacher Weise maßanalyt. zu prüfen. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 114—15.) WINKELMANN.

H. Wilkinson und **A. G. Tyler**, *Maßanalytische Bestimmung von Malachitgrün mit Titansulfat- und Titanchloridlösungen.* Während die Titration mit Titanchlorid zeitraubend ist, da schon nach Zugabe weniger Tropfen Entfärbung eintritt, dann die Farbe aber langsam wiederkehrt, bis der Endpunkt erreicht ist, welcher mitunter schwer zu erkennen ist, trat beim Titrieren mit Titansulfat, das nach der im vorst. Ref. beschriebenen Methode hergestellt war, allmähliche Entfärbung bis zu einem deutlichen Umschlagspunkt ein. (Journ. Soc. Dyers Colourists **43**. 116. Huddersfield, Technical College.) WINKELMANN.

Elemente und anorganische Verbindungen.

V. N. Morris, *Die gasometrische Bestimmung von Stickoxyd mit besonderer Berücksichtigung der Absorption durch Ferrochlorid.* Vf. verwendet einen App., bei dem die Gasprobe beständig mit frischer Absorptionslsg. in Berührung kommt, wodurch eine zu ungenauen Resultaten führende Gleichgewichtsrk. vom Typus $FeR_2 + NO \rightleftharpoons FeR_2 \cdot NO$ ausgeschlossen wird. Es zeigt sich, daß von den zur Absorption von *NO* verwendeten Salzlsgg.: $MnSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $Co(NO_3)_2$, Fe_2Cl_6, $Na_2Cr_2O_7$, Na_2SO_3, $FeSO_4$ u. $FeCl_2$ die 3 letzten für rasch auszuführende Analysen am geeignetsten sind. Von diesen dreien ist $FeCl_2$ für NO-reiche Gasmischungen am vorteilhaftesten, in verd. NO-Gemischen (z. B. 5%) eignet sich Na_2SO_3 zur Absorption von NO mehr als in den hochprozentigen. Von den verschiedenen $FeCl_2$-Lsgg. sind die konzentrierteren vorzuziehen. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 979—85. Washington, Stickstoff-Unters.-Lab. Bureau of Soils.) EISNER.

Wallace Morgan Mc Nabb, *Eine genaue Methode zur Bestimmung von Phosphorpentoxyd als Magnesiumammoniumphosphat.* Zur Best. des P_2O_5 als $MgNH_4PO_4$ vereinigt Vf. die Methoden von SCHMITZ (Ztschr. analyt. Chem. **45**. 514 [1906]; **65**. 46 [1924]) u. BROOCKMANN (Ztschr. analyt. Chem. **21**. 551). Die Unters. ergibt, daß die Fällung aus *Dinatriumphosphatlsgg.* unvollständig, aus *Monokaliumphosphatlsgg.* vollständig erfolgt. Bei dem Erhitzen der durch Behandlung des $MgNH_4PO_4$-Nd. mit HNO_3 erhaltenen Lsg. treten durch Verdampfung *P_2O_5-Verluste* auf. Dieselben lassen sich vermeiden, wenn die Lsg. mit NH_4OH *alkal.* gemacht wird. Die Methode liefert Resultate, die von den berechneten um —0,03 bis +0,04% abweichen, während Vf. nach dem üblichen Verf. Unterschiede von —1,39 bis —1,55% beobachtet hat. (Journ. Amer. chem. Soc. **49**. 891—96. Philadelphia.) EISNER.

W. Herwig, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Eisen.* Der App. (zu beziehen von C. GERHARDT, Bonn a. Rh.) besteht aus einem Paraffinbad mit Thermometer u. einem Einsatz zur Aufnahme der Reagensgläser, in denen die Späne mit HCl-H_2SO_4 gel. werden. Das entwickelte Gas wird mittels Gummistopfen u. Glasröhren in KOH in Bechergläsern als Vorlage geleitet. Nach Zusatz von H_2SO_4 wird mit J-Lsg. titriert. (Chem.-Ztg. **51**. 275.) JUNG.

D. Balarew und **N. Desew**, *Zur Bestimmung des Mangans als Manganpyrophosphat.* Bei Trennungen von Mn u. Fe nach der Acetatmethode u. Best. des Mn nach dem Verf. von GOOCH-AUSTIN (Ztschr. analyt. Chem. **39**. 784) werden bis 9% zu hohe Werte für Mn gefunden. Genauere Unterss. zeigten, daß größere Mengen von Alkalikationen, auch von SO_4- u. CH_3COO-Ionen, diese Erhöhung verursachen. Ferner gibt die Methode unsichere Werte, wenn man länger als 5 Min. kocht. (Ztschr. analyt. Chem. **70**. 444—47. Sofia, Univ.) WINKELMANN.

A. Komarowski und **B. Owetschkin**, *Über den Nachweis von Kobalt nach der Tüpfelmethode von N. Tananajew.* Der von TANANAJEW (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **140**. 320; C. **1925**. I. 552) vorgeschlagene Co-Nachweis mittels KSCN, $SnCl_2$ u. Anilins hat keinerlei Vorteile von dem VOGELschen Nachweis mittels KSCN allein, da weder $SnCl_2$ noch Anilin die Bldg. von farbigem $K_2[Co(SCN)_4]$ beeinflussen. (Chemisch-pharmaz. Ber. [russ.: Chimiko-farmazewtitscheski Westnik] **1926**. Nr. 5—6. Sep.) BIKERMAN.

A. Komarowski, *Zur Frage der Kobaltreaktion von N. Tananajew.* (Vgl. vorst. Ref.) Polemik gegen TANANAJEW (Chemisch-pharmaz. Ber. [russ.: Chimiko-farmazewtitscheski Westnik] **1926**. Nr. 9—10. Odessa. Sep.) BIKERMAN.

Organische Substanzen.

B. M. Margosches und **Karl Fuchs**, *Über die Möglichkeit einer direkten Bestimmung des Halogen-Sättigungsvermögens fettsaurer bzw. harzsaurer Alkalisalze.* Sie

besteht in der Anwendung der *Jodzahl-Schnellmethode* in alkoh. Lsg. von 96% oder besser 1:1 verdünnt. Das fettsaure Alkali wird nur teilweise gespalten, das System reagiert also sauer. Die bei der Jodaufnahme sich bildende Säure neutralisiert die alkal. Rk. sofort. Eine Tabelle zeigt, daß die Methode mit der Theorie vorzüglich übereinstimmende Werte ergibt, auch bei K-Abietinat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**. 990—92. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) HELLER.

L. Rosenthaler, *Kleine chemische Mitteilungen.* 1. *Die Chlorkalkreaktion des Anilins.* Entgegen HANTZSCH u. FREESE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2529 [1894]) stellte Vf. fest, daß auch aus thiophenfreiem Bzl. erhaltenes *Anilin* die Indophenolrk. gibt, so daß diese Rk. für Anilin selbst typ. ist. — 2. *Zur Oxydation der Zimtsäure.* Unter den Oxydationsprodd. der *Zimtsäure* in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ bzw. mit verd. HNO_3 konnte neben Benzaldehyd u. Benzoesäure *Oxalsäure* nachgewiesen werden. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **265**. 109—11.) HARMS.

C. von der Heide, *Über die Titration von bei 100° C getrockneter Weinsäure.* Zu der Mitteilung ENGLERS (S. 2226) verweist Vf. auf eine frühere Veröffentlichung (VON DER HEIDE u. SCHWENK, Ztschr. analyt. Chem. **51**. 429 [1912]). (Chem.-Ztg. **51**. 294. Gneisenheim-Rheingau.) JUNG.

A. Engler, *Über die Titration von bei 100° C getrockneter Weinsäure.* Die Mitteilung VON DER HEIDES (vgl. vorst. Ref.) in einer Fußnote ist den referierenden Zeitschriften entgangen u. die unrichtigen Angaben DEGENERS haben Eingang in BEILSTEINS Handbuch gefunden. (Chem.-Ztg. **51**. 294 Winkel [Rhg.].) JUNG.

Paul Fleury und **Zaharie Sutu**, *Versuche an Glycerinphosphaten mit dem Verfahren von Copaux.* Vff. haben den App. zur Best. des P_2O_5 nach COPAUX (Compt. rend. Acad. Sciences **173**. 656; C. **1922**. IV. 212) etwas verändert u. verfahren wie folgt: 10—15 ccm der zu untersuchenden Lsg. (mit nicht über 30 mg P_2O_5) in den App. einführen, 3 ccm HNO_3 (D. 1,332) u. 6—8 ccm Ä. zugeben, durchschütteln, dann in Portionen von 3 ccm die Na-Molybdatlsg. (Herst. vgl. l. c.) unter jedesmaligem Schütteln zufügen (5—10 ccm für 2—4 mg, 15—17 ccm für 30 mg P_2O_5), schließlich 1 Min. zentrifugieren. Vergleich mit einer H_3PO_4-Lsg. von bekanntem Gehalt. — Zur Best. des Gesamt-P in den *Glycerinphosphaten* wird eine 20—25 mg P_2O_5 enthaltende Menge Substanz mit 2 ccm $Mg(NO_3)_2$-Lsg. [1 ccm = 0,50 g $Mg(NO_3)_2 + 6\,H_2O$] u. 3 ccm obiger HNO_3 in einem Tiegel, der in einen zweiten Tiegel eingehängt wird, vorsichtig abgeraucht, dann geglüht, schließlich 20 Min. über direkter Flamme. Der Rückstand wird mit 3,5 ccm HNO_3 aufgenommen, in den App. gespült, P_2O_5 wie oben bestimmt. Liegt das *Saccharat des Ca-Glycerinphosphats* vor, so nimmt man 0,750 g Substanz, 5 ccm HNO_3 u. 4 ccm $Mg(NO_3)_2$-Lsg., glüht $^1/_2$ Stde. u. nimmt mit 5 ccm HNO_3 auf. — Das Verf. gestattet auch, in den Glycerinphosphaten des Handels nur den mineral. P zu bestimmen, da die Glycerinphosphorsäuren durch das Reagens nicht hydrolysiert werden. Jedoch muß man die 3- bis 4-fache Menge Molybdatlsg. anwenden. (Journ. Pharmac. Chim. [8] **5**. 56—62. Paris, Fac. de Pharm.) LB.

Hubert Bradford Vickery und **S. Leavenworth**, *Über die Trennung von Histidin und Arginin.* II. *Die Trennung der Silbersalze bei p_H 7,0.* (I. vgl. Journ. biol. Chemistry **68**. 225; C. **1926**. II. 922.) Zur Trennung von *Histidin* u. *Arginin* wird die schwach schwefelsaure Lsg. mit h. gesätt. Ag_2SO_4-Lsg. im Überschuß versetzt u. die Lsg. mit k. gesätt. $Ba(OH)_2$ auf p_H 7,0 (6,8—7,2) gebracht, wodurch Ag-Histidin ausfällt. Die [H˙] wird colorimetr. mit Bromthymolblau als Indicator bestimmt. Der Nd. von Histidinsilber wird in h. W. mit wenig HCl gelöst u. die Fällung als Ag-Salz wiederholt. Die vereinigten Lsgg. werden zur Ausfällung des Arginins im Vakuum auf etwa das Anderthalbfache des Ausgangsvol. eingeengt u. dann die Lsg. mit warm gesätt. $Ba(OH)_2$ auf p_H 10—11 gebracht. Die Fraktionen von Histidin u. Arginin sind prakt. rein. Die von KOSSEL empfohlene Sättigung mit festem $Ba(OH)_2$ zur Ausfällung des Argininsilbers ist unnötig u. schädlich. Die Ag-Salze können nach Zers. mit HCl als

Dinitronaphtholsulfonate nachgewiesen werden. — Die Ag-Salze fallen in der Nähe des isoelektr. Punktes der freien Basen aus (p_H 7,15 bzw. 10,97). — Zur weiteren Reinigung von käuflichen Argininpräparaten aus Casein mit etwa 95% Reinheit eignet sich am besten das *Pikrat* (Zers. bei 217—218°; 2 Moll. Krystallwasser). Hieraus dargestelltes freies Arginin verfärbt sich bei 223°, zersetzt sich bei 238°; $[\alpha]_D^{20}$ für $c = 16,27\% = +12,53°$, für $c = 8,13\% = +12,86°$. — Histidin aus Blutkörperchen wird am besten über das Ag-Salz gereinigt. Verfärbung bei 255°, Zers. bei 265°, bei schnellem Erhitzen bei 260 bzw. 280°. *Di-Salz* mit Dinitronaphtholsulfosäure Verfärbung bei 240°, Zers. bei 252°. (Journ. biol. Chemistry **72**. 403—13. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Station.) LOHMANN.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Küster, *Über den Nachweis oxydierender Fermente.* (*Über Vitalfärbung der Pflanzenzellen.* VI.) Es wird geprüft, ob in nachweislich lebenden Zellen, deren Vitalität durch Plasmolyse dargetan wird, diejenigen Farbenrkk. auftreten können, die bei Ggw. oxydierender Fermente beobachtet zu werden pflegen. Die Verss. werden mit verschiedenen Reagenzien nach dem bei der Vitalfärbung von Sprossen mit Anilin- u. Phthaleinfarbstoffen angewandten Verf. durchgeführt. Es wird untersucht: *Benzidin, Pyrogallol, α-Naphthol + Dimethyl-p-phenylendiamin* u. *Dioxyphenylalanin.* (Ztschr. wiss. Mikroskopie **44**. 31—36. Gießen.) W. WOLFF.

P. Słonimski, *Über die Darstellung winziger Blutgefäße mittels der Benzidinprobe.* Das Verf. zur Färbung eines nicht zu großen Tieres in toto ist folgendes: Zuerst kommt das Objekt aus dest. W. in eine wss. Lsg. von $^1/_2$—2% Benzidin u. ca. 2% Eg., dann wird es in dest. W. übertragen u. zuletzt in 1—3%ig. Perhydrollsg. überführt. (Ztschr. wiss. Mikroskopie **44**. 1—8. Warschau, Univ.) W. WOLFF.

Joseph Khouri, *Bestimmung der Oxalsäure in Blut, Harn und Körperflüssigkeiten.* (Vgl. Bull. de la soc. de chim. biol. **5**. 926; C. **1924**. II. 738.) 1. 5 ccm Serum mit Trichloressigsäure enteiweißen, zentrifugieren, bestimmtes Vol. abnehmen, mit Pb-Lsg. fällen, wieder zentrifugieren, dekantieren, Nd. mit etwas 10%ig. H_2SO_4 nachwaschen, Fl. mit 2 Voll. Ä. (10% A. enthaltend) 3—4-mal ausschütteln, äth. Lsg. filtrieren, zur Trockne verdampfen, Rückstand mit 2 ccm 0,5%ig. alkoh. Harnstofflsg. versetzen, wieder verdampfen, Rückstand 2-mal mit 10 ccm h. Amylalkohol ausziehen, diese Lsg. zentrifugieren, verdampfen, Rückstand in wenig W. lösen, darin Harnstoff wie üblich bestimmen. Ebenso mit 2 ccm obiger Harnstofflsg. verfahren. Differenz, mit $^9/_{12}$ multipliziert, ergibt die in der Versuchsprobe enthaltene Oxalsäure. — 2. 10—20 ccm Harn mit Phosphorwolframsäurelsg. nach SARVONAT ausfällen, filtrieren, Nd. nachwaschen, Lsg. mit NH_4OH neutralisieren, mit verd. H_2SO_4 ansäuern, auf ca. 10 ccm eindampfen, wie oben mit Ä. + A. ausschütteln usw. — Die Versuchsprobe soll nicht unter 0,5 mg Oxalsäure enthalten. (Bull. Soc. chim. France [4] **41**. 394—96. Alexandrien.) LINDENBAUM.

H. W. van Urk, *Mikrochemische Unterscheidung von Morphin und einiger wichtiger Derivate.* Als spezif. mikrochem. Reagenzien können besonders dienen, auf *Morphin*: KJ_3, $HgCl_2$, Cs-Cd-Jodid, K-Cd-Jodid, K-Bi-Jodid, auf *Codein*: Pikrolonsäure, *Dionin*: Krystalle mit $HgCl_2$, *Heroin*: Pikrinsäure, *Peronin*: NH_4-Formiat u. KCNS. (Pharmac. Weekbl. **64**. 371—77. Helder, Marinehospital.) GROSZFELD.

Ed. Bayle, R. Fabre und **H. George**, *Die Fluorescenz und ihre Anwendung.* Vff. beschreiben die Hg Dampflampe von GEORGE (Ztschr. Instrumentenkunde **45**. 504; C. **1926**. I. 731), eine Abänderung als Hochfrequenzlampe u. eine Einrichtung zur spektroskop. Messung der Fluorescenzfarben u. behandeln die Unters. von Heilmitteln u. der Alkaloide der Gruppe des Isochinolins u. des Tetrahydroisochinolins (vgl. Compt. rend. Acad. Sciences **178**. 2181; C. **1924**. II. 1158). Die Fluorescenz kann zum Nachweis von *Salicylsäure* in Nahrungsmitteln benutzt werden. Die Fluorescenz des

Cumarins, Ombelliferrons, Daphnetins, Daphnins, Äsculetins u. *Äsculins* ist so schwach, daß sie mit Ausnahme der des Äsculins nicht gemessen werden konnte. Vff. erörtern die Unters. der Ausscheidung des *Chinins* durch die Nieren, den Nachweis der Salicylsäure in der Milch nach Einnahme von *Aspirin*, die quantitative Best. des *Hämatoporphyrins* in den HARDERschen Drüsen der weißen Ratte u. in der Galle des mit Sulfonal vergifteten Kaninchens, die Anwendung zur Sichtbarmachung von Pigmenten, Fälschungen, Unterscheidung von Farben, Stoffen usw. (Chim. et Ind. **17**. 179—200. Paris.) JUNG.

K. Rothstein, *Die genaue Methode zur Bestimmung von Trypsin und Pepsin durch Messung der Viscositätsänderung von Gelatinelösungen.* Modifikation der Methode von NORTHROP. Vergleich mit bekannten *Trypsin*lsgg. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm **1926**. 142; Ber. ges. Physiol. **38**. 880. Ref. JACOBY.) JOËL.

Wilhelm Grassnickel, *Die Bestimmung und Bedeutung des Bilirubins im Blutserum der Pferde. Bilirubin*gehalt des Pferdeserums schwankt zwischen 0,0194 bis 0,0314 mg/cmm. Das *Lutein* trägt zur gelben Farbe des Pferdeplasmas wenig bei. Bei Bronchitis, Petechialfieber u. Pneumonie erhöhte, bei Nephritis erniedrigte Werte. (Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk. **54**. 479—507. 1926; Ber. ges. Physiol. **38**. 850. Berlin, Med. Klin., tierärztl. Hochsch. Ref. KRZYWANEK.) JOËL.

Y. Henderson und **M. C. Henderson**, *Demonstration der Methode zur Messung des Kreislaufes beim Menschen durch Inhalation von Jodäthyl.* Erneuter Hinweis auf die Vorteile der Methode der Best. des Schlagvolumens mittels *Jodäthyls*, das gegenüber dem *Stickoxydul* den Vorteil hat, sich während einer Kreislaufdauer zu zersetzen. (XII. Intern. Physiologenkongreß in Stockholm **1926**. 73; Ber. ges. Physiol. **38**. 853. Ref. ATZLER.) JOËL.

[russ.] **K. Lugowkin**, Analytische Chemie. II. Teil. Quantitative Analyse. 2. Auflage. Wladiwostok: Staatsuniversität 1926. (167 S.)

H. Ter Meulen und **J. Heslinga**, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1927. (V, 49 S.) 8°. M. 2.70.

A. K. Noyon, The differential calorimeter. Paris: René Fonteyn 1927. (192 S.) Br.: 100 fr.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

Jean Billiter, Wien, *Aus Glasfäden bestehendes Diaphragma für elektrolytische Zwecke*, 1. dad. gek., daß die Membranen aus langen, geschichteten, vorzugsweise über die ganze Diaphragmenbreite reichenden, in den einzelnen Lagen im wesentlichen parallel angeordneten, vorzugsweise durch Rahmen umschlossenen Glasfäden oder Quarzfäden bestehen. — 5 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der z. B. bei der Alkalichloridelektrolyse verwendbaren Membranen. (**D. R. P. 442 965** Kl. 12h vom 24/6. 1923, ausg. 12/4. 1927. Oe. Prior. 23/4. 1923.) KAUSCH.

Österreichische Chemische Werke Ges., Wien, *Elektrolyse.* Perschwefelsäure u. ihre l. Salze werden erhalten, wenn man z. B. eine Lsg., die 500 g H_2SO_4 im Liter enthält, in einer Diaphragmazelle mit Pt-Anode u. Pb-Kathode bei 20—21° mit einem Strom von 400 Amp. auf den Liter elektrolysiert. (**E. P. 265 141** vom 27/10. 1926, Auszug veröff. 23/3. 1927. Prior. 28/1. 1926.) KAUSCH.

R. Pechkranz, Genf, *Elektrolyse.* Man verwendet eine bipolare Elektrode in filterpressenartigen Wasserelektrolyseuren, die aus einer höchstens 1,5 mm starken Metallplatte besteht u. an einem etwas stärkeren Rahmen befestigt ist. Letzterer besitzt Öffnungen, die geeignet sind, Leitungen für den Elektrolyten u. die erzeugten Gase zu bilden. (**E. P. 265 606** vom 4/2. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 5/2. 1926.) KA.

Soc. La Thiolite, Paris, übert. von: **Soc. Levy, Samuel** und **Levy**, Joinville-Le-Pont, Frankreich, *Isolierungen für thermische und elektrische Zwecke.* Faserstoffe, wie Asbest, Baumwolle, Papier o. dgl. werden, gegebenenfalls nach Umhüllen mit Gewebsstoffen mit den Kondensationsprodd. gemäß E. P. 184164; C. **1923**. IV. 574 imprägniert oder bedeckt. (**E. P. 265 625** vom 7/2. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 6/2. 1926.) KÜHLING.

Süddeutsche Telefon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerke Akt.-Ges., Nürnberg, *Herstellung einer homogenen Mischung für den Überzug von metallischen Leitern aus der Gruppe der Platinmetalle zwecks besserer Elektronenemission* durch Aufschwemmung der akt. Substanzen in fein zerkleinertem Zustande in einer hochmolekularen KW-stoffverb., z. B. Kolophonium oder Paraffin, dad. gek., daß man diese Suspension sich absetzen u. erstarren läßt, hierauf die oberste Schicht, etwa $^1/_4$—$^1/_5$ der ganzen M., abtrennt u. zu einer Paste zusammenknetet. — Abgesehen von der besseren Elektronenemission wird die Lebensdauer der Elektroden verlängert. (**D. R. P. 442 833** Kl. 21g vom 28/2. 1923, ausg. 8/4. 1927.) KÜHLING.

Montford Morrison, New York, *Gasfreie Elektroden.* Die besonders für den Gebrauch in Röntgenröhren bestimmten Elektroden bestehen aus einem einseitig geschlossenen Rohr aus einem hochschm. Metall, wie W, welches mit einem bei gewöhnlicher Temp. festen, aber niedriger als W schm. Stoff, z. B. metall. Cu, gefüllt ist. Die Elektrode wird unter Evakuieren, z. B. mittels Hochfrequenzinduktionsströme, bis nahe unter den F. des W erhitzt. Dabei schm. der Inhalt des Rohres u. gibt das gel. bzw. adsorbierte Gas ab. Nach völliger Entgasung läßt man, ohne das Evakuieren zu unterbrechen, erkalten. (**A. P. 1 615 994** vom 1/12. 1921, ausg. 1/2. 1927.) KÜHLING.

Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, übert. von: **Carl Wilhelm Soderberg**, Oslo, *Elektroden.* (**Can. P. 264 997** vom 22/7. 1924, ausg. 12/10. 1926. — C. **1926**. I. 1255.) KÜHLING.

Albrecht Heil, Fränkisch-Crumbach, *Galvanisches Element* mit einer Kohleelektrode, insbesondere für Chromsäurebetrieb, 1. dad. gek., daß die Kohle unporös oder die poröse Kohle durch Tränken mit Paraffin o. dgl. unporös gemacht ist. — 2. dad. gek., daß die Kohle eine vielfache Größe der zugehörigen Zinkelektrode hat. — Es wird ein sehr gleichmäßiger starker Strom erzeugt. (**D. R. P. 443 010** Kl. 21b vom 6/9. 1925, ausg. 11/4. 1927.) KÜHLING.

Canadian National Carbon Co. Ltd., Toronto, Kanada, übert. von: **George W. Heise**, Malvern, V. St. A., *Primärelement.* (**Can. P. 260 460** vom 12/12. 1924, ausg. 4/5. 1926. — C. **1926**. I. 1685 [A. P. 1 563 980].) KÜHLING.

Union Dry Battery Corp. of America, New York, übert. von: **Serge Apostoloff**, Brooklyn, V. St. A., *Leclanché Elemente.* Der Depolarisationsmasse wird Aktivkohle zugesetzt. Der Zusatz verstärkt die Wirksamkeit des Depolarisators u. verlängert die Lebensdauer des Elementes. (**A. P. 1 617 230** vom 6/9. 1924, ausg. 8/2. 1927.) KÜHL.

H. Geffcken und **H. Richter**, Leipzig, *Behandeln von Stoffen mit Strahlen.* O_2 oder andere Substanzen werden mit Strahlen von kurzer Wellenlänge behandelt, die in einer Quarz- oder anderen Hülle, die durchlässig für diese Strahlen ist, erzeugt werden. (**E. P. 265 636** vom 8/2. 1927, Auszug veröff. 6/4. 1927. Prior. 8/2. 1926.) KAUSCH.

Fansteel Products Co. Inc., near Sheridan Road, V. St. A., *Elektrolytischer Gleichrichter* mit einem Ventilmetall, z. B. in Form einer Elektrode aus Ta, u. einem sauren Elektrolyten, wie verd. H_2SO_4, 1. dad. gek., daß der saure Elektrolyt eine geringe Menge einer metall. Verunreinigung, vorzugsweise Fe, aufweist. — 2. dad. gek., daß die dem Elektrolyten zugesetzte metall. Verunreinigung vorzugsweise in Form von $FeSO_4$ eingeführt wird. — Es wird etwa 1 g krystallisiertes $FeSO_4$ auf 100 ccm des Elektrolyten zugesetzt. (**D. R. P. 443 026** Kl. 21g vom 18/9. 1924, ausg. 13/4. 1927. A. Prior. 27/3. 1924.) KÜHLING.

IV. Wasser; Abwasser.

G. W. Hamlin, *Die Baldwin-Filteranlage.* Vf. schildert die Einzelheiten der mit $Al_2(SO_4)_3$-Zusatz arbeitenden Anlage. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **17**. 420—28. Cleveland [Ohio], Wasserwerk.) SPLITTGERBER.

W. U. Gallaher, *Schwankungen im Gehalt an gelöstem Sauerstoff während der Filtration.* Benutzt man die Unterss. über den Gehalt eines W. an gel. O_2 als Grundlage für die Berechnung der während der Filtration in Freiheit gesetzten Luft, so muß man eine Korrektur einführen für den O_2, der während der Filtration normalerweise von W. bei einer gegebenen Temp. abgegeben wird. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **17**. 476—80. Highland Park, Mich. Wasserwerk.) SPLITTGERBER.

Henry C. Parker und **Willard N. Greer**, *Fortlaufende selbsttätige Prüfung von Kesselspeisewasser auf seine Wasserstoffionenkonzentration.* Textliche u. bildliche Beschreibung der Abänderung eines früher beschriebenen, in Wasserwerken benutzten App. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **15**. 22; C. **1926**. I. 2500) zur dauernden Kesselwasserprüfung auf die [H'] mit daraus folgender Ableitung des Alkalitätsgrades des W. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **16**. 602—16. 1926. Philadelphia [Pa.], Research Department, LEEDS & NORTHRUP Co.) SPLITTGERBER.

W. Olszewski, *Das neue Ammoniak-Chlorgas-Entkeimungsverfahren.* (Vgl. Pharmaz. Zentralhalle **67**. 312; C. **1926**. II. 68.) Vf. berichtet über günstige prakt. Verss. in einem Hallenbad. Es wurde kein Cl-Geruch mehr wahrgenommen; das W. war klarer als nur mit Cl behandelt; es konnte ohne Benachteiligung u. Geruchsbelästigung ständig die gleiche Menge Cl u. NH_3 zugegeben werden. (Chem.-Ztg. **51**. 269—70. Dresden.) JUNG.

F. H. Waring, *Neue Gesichtspunkte in der praktischen Wasserreinigung in Ohio.* Als vorteilhaft für die Wasserreinigungspraxis bezeichnet Vf. die doppelte Chlorierung (vgl. auch COX, Journ. Amer. Water Works Assoc. **16**. 55; C. **1926**. II. 1779), die Festlegung des zur Erzielung bester Ausflockung günstigsten p_H-Wertes, die doppelte Fällung, die Behandlung mit überschüssigem Kalk, die Kombination dieser Methoden, die Kalksodareinigung für kleinere Städte, die Enthärtung durch Zeolithe u. die Enteisenung. Vorschläge für Ausflockung, Mischung, Klärung u. Einleitung von CO_2 schließen sich an. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **16**. 446—55. 1926. Columbus, Ohio, Staatl. Gesundheitsamt.) SPLITTGERBER.

Chester Cohen, *Chlorung zwecks Algenentfernung.* Der Aufsatz schildert die günstigen Ergebnisse, die bei der Chlorung von W. mit Algengeschmack erhalten wurden. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **17**. 444—55. Austin, Texas, Staatl. Gesundheitsamt.) SPLITTGERBER.

Louis B. Harrison, *Überchlorung zur Beseitigung des Chlorphenolgeschmacks.* Unter bestimmten Voraussetzungen ermöglicht die Überchlorung mit nachfolgender Zerstörung des überschüssigen Cl_2 durch Na_2SO_3 eine Beseitigung des in amerikan. Oberflächenwässern häufig vorhandenen Chlorphenolgeschmacks. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **17**. 336—40. Bay City, Mich. Wasserwerk.) SPLITTGERBER.

J. W. Mc Amis, *Verhinderung des Phenolgeschmacks durch Ammoniak.* Zugabe von 0,2 mg/l N in Form von NH_3 ist zur Beseitigung des Phenolgeschmacks in Oberflächenwässern ausreichend. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **17**. 341—50. Greeneville, Tenn.) SPLITTGERBER.

W. Butler und **J. H. Coste**, *Moderne Verfahren zur Abwässerbeseitigung.* Vortrag. (Journ. Soc. chem. Ind. **46**. T 49—59.) JUNG.

Ricardo Solá Suris, *Reinigung der Abwässer von Gerbereien.* Vf. bespricht nach Darst. der Mißstände, die sich aus ungenügender Reinigung ergeben, die chem. u. bakteriolog. Zus. der Abwässer der verschiedenen Betriebe u. empfiehlt vor allem

Reinigung mittels SO_2, die näher bechrieben wird. (Quimica e Industria **4**. 66 bis 69.) R. K. MÜLLER.

Lennart Smith und **Gunnar Wode**, *Über die schnelle Bestimmung von freier und gesamter Kohlensäure im Wasser.* Es werden einige titrimetr. CO_2-Best.-Methoden, u. zwar: WESTERBERGS Vakuummethode für Total-CO_2, die von WESTERBERG für Ggw. von Mg-Salzen modifizierte Winklertitration, die Titration der freien CO_2 mit Phenolphthalein u. die Methylorangetitration für Bicarbonat-CO_2 geprüft. Aus dem angeführten Analysenmaterial geht hervor, daß die zuletzt erwähnten Verff. für freie u. „halbgebundene" CO_2 für prakt. Zwecke befriedigende Resultate geben u. daß aus der Summe von freier u. Bicarbonat-CO_2 auch die Total-CO_2 mit genügender Sicherheit berechnet werden kann. (Svensk Kem. Tidskr. **39**. 63—74.) W. WOLFF.

S. L. Neave und **A. M. Buswell**, *Die Bedeutung der Stickstoffbestimmung bei hygienischen Untersuchungen.* Die hauptsächlichsten N-Verbb. im Abwasser sind NH_3 u. Harnstoff; sie stehen in keinem bestimmten Verhältnis zur organ. Substanz; bei der Beurteilung der Ergebnisse sind Irrtümer nicht ausgeschlossen. (Journ. Amer. Water Works Assoc. **17**. 388—95. Urbana, Ill. Wasserwerkslabor.) SPLITTGERBER.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

O. Nolte, *Zur Geschichte der Theorien der Pflanzenernährung und Düngung.* Belege aus der Geschichte der Agrikulturchemie, die zeigen, daß es lange vor LIEBIG Chemiker gegeben hat, die die Bedeutung der Nährsalze für die Pflanzen erkannt haben. (Ernährung d. Pflanze **23**. 118—20.) TRÉNEL.

Frederick J. Alway, **William M. Shaw** und **William J. Methley**, *Der Phosphorsäuregehalt von Getreide auf Torf als Anzeiger für aufgenommenen oder benötigten Dünger.* Von Pflanzen, die auf ungedüngtem u. mehr u. mehr gedüngtem Boden gewachsen waren, wurden Beststt. von P_2O_5 u. z. T. auch von K_2O in der Asche des Korns, des Strohs u. des Heus gemacht. Der P_2O_5-Gehalt von Pflanzen auf P_2O_5-hungrigen Torf war sehr gering; besonders im Stroh, weniger im Korn. Weiterhin werden die Ergebnisse deutscher u. schwed. Arbeiten über die Düngung von Mooren bestätigt. (Journ. agricult. Res. **33**. 701—39. 1926. Minnesota, Agr. Exp. Stat.) HELLMERS.

P. G. Nutting, *Einige mechanische Eigenschaften feuchter, gekörnter fester Stoffe.* Vf. stellt zunächst fest, daß die bei verschiedenen Böden als Kolloide angesprochenen Bestandteile nichts weiter als sehr feines Material von gleicher Beschaffenheit, wie der Ausgangsboden, sind. Die Absorptionsfähigkeit dieser Teilchen wird von dem Vf. durch Best. der D. der Aufschlämmungen sowohl in Terpentin als auch in W. festgestellt. Es konnte daraus gefolgert werden, daß diese Teilchen unter gewöhnlichen Bedingungen eine Wasserhülle von 50—100 Mol.-Durchmessern anziehen. Der Druck, der diese Hülle festhält, wird zu 15 000 at berechnet. Es sei daher verständlich, daß verschiedene Tonarten einen Rest des W. noch bei Tempp. von mehr als 800° festhalten, da erst oberhalb von dieser Temp. die Moll. sich so schnell bewegen, daß eine Loslösung möglich wird. Aus dem Verh. der feinen Teilchen bei der Befeuchtung, Ordnung der Teilchen in Klümpchen u. in Linien leitet Vf. das Verh. des natürlichen Tons bei der Trocknung u. bei der Wiederanfeuchtung ab. (Journ. Washington Acad. Sciences **18**. 185—91.) HAASE.

M. Alicante, *Die Nitrifikationskraft einiger Böden der Philippinen.* Die Arbeit weist einen Zusammenhang zwischen der Nitrifikationskraft eines Bodens u. der Pflanzenproduktion nach. Böden aus produktiven Obstplantagen zeigten eine höhere Nitrifikationskraft als die aus unproduktiven. Zuckerrohrböden überführten ihren N langsamer in eine für die Pflanze nutzbare Form, als Reis-, Tabak-, Citronen-, Kokosnuß- usw. Böden. Der nutzbare N der Zuckerrohrböden war ungefähr 2,1%, der der übrigen 5,7%. Auch der physikal. Bodenzustand beeinflußt die Nitrifikationskraft sehr. Kalkzufuhr erhöhte sie bei den meisten Böden. Im allgemeinen war die Nitrifikationskraft

der Philippinenböden geringer als die der Böden von Hawai. (Philippine Journ. Science **32.** 1—27. Manila, Bureau of Science. Division of soils and fertilizers.) HELLMERS.

Ch. Brioux und **J. Pien**, *Das Kalkbedürfnis saurer Böden. Elektrometrische Sättigungskurven und Hutchison-Mac Lennansche Zahlen. Pufferungsvermögen gegen Basen.* Vff. vergleichen die elektrometr. gemessenen P_H-Werte verschiedener Böden u. das daraus errechnete Kalkbedürfnis mit den Werten, die nach der HUTCHINSONschen Methode mit Calciumbicarbonat erhalten werden u. finden eine gute Übereinstimmung. Das Pufferungsvermögen ist bei reinen Sanden gering u. wächst mit dem Humusgehalt u. dem Tongehalt. Zur Neutralisation brauchen also saure tonreiche Böden mehr Kalk als Sande. (Compt. rend. Acad. Sciences **183.** 1297—99. 1926.) HELLMERS.

Marchadier und **Goujon**, *Der Schwefel als Element des Ackerbodens und als Pflanzennährstoff.* Die Arbeit stellt an Hand einer Anzahl Analysen fest, daß S sowohl im Boden, als auch in allen Pflanzen vorkommt u. zwar in den Mineralböden in Mengen von 0,5—1‰. (Ann. Science agronom. Française **43.** 397—403.) HELLMERS.

H. E. Morris und **D. B. Swingle**, *Schädigung der Ernten durch Hinzufügung von Arsenverbindungen zum Boden.* Die Ergebnisse von Verss. mit Hafer in Wasserkulturen zeigen, daß beim Zusatz von Arsentrioxyd die Transpiration vermindert wird, sogar bei Zusätzen von 1 : 1 Million. Das Charakteristikum so vergifteter Pflanzen ist eine engere Blattstellung u. eine hellere Blattfarbe. Auch Tomatenpflanzen werden bei einem Zusatz von 10 : 1 Million ebenso geschädigt. Bei Verwendung von reinem Sand tritt die Schädigung eher ein. Auch Kalium- u. Natriumarsenat wirken giftig. Rüben erwiesen sich bei Impfverss. als widerstandsfähig. Arsenite waren giftiger als Arsenate. Besonders empfindlich waren Bohnen u. Gurken. (Journ. agricult. Res. **34.** 59—78. Montana, Agr. Exp. Stat.) HELLMERS.

H. Liesegang, *Kaliversuche mit Mais in Wasserkultur bei vergleichsweise zeitweilig geänderter Kalidarbietung und -Entziehung.* Das in frühester Jugend aufgenommene K_2O ist besonders wertvoll für die kräftige Entw. der Pflanze. Nach Entziehung des Kali wuchsen die Pflanzen weiter bei teilweise erstaunlicher Streckung des Kalis. Durch Kaligabe an zunächst kalifrei ernährte Pflanzen trat sofort lebhaftes Wachstum ein, das den Vorsprung der Kalireihe weitgehend aufholte. In allen Fällen trat das Optimum des Kaligehaltes in der Trockensubstanz rasch ein. (Ernährung d. Pflanze **23.** 113—18.) TRÉNEL.

E. B. Holland, **C. O. Dunbar** und **G. M. Gilligan**, *Die Zubereitung und Wirksamkeit basischer Kupfersulfate zur Vernichtung von Pilzen.* Da die „Bordeauxmischung" unbeständig ist, u. auch sonst verschiedene Nachteile hat, wurde nach einem anderen Salz, daß ähnliche fungicide Eigg. hätte, gesucht. Es wurden 3 bas. Cu-Sulfate dargestellt. Mit dem Salz wurden Desinfektionsverss. angestellt, die günstige Resultate ergaben. Es kann sowohl trocken wie in Lsg. angewandt werden. (Journ. agricult. Res. **33.** 741—51. 1926. Massachusetts Agr. Exp. Stat.) HELLMERS.

Harry W. Titus, *Die Wirkung von Cellulosefütterung auf die Pulszahl von Stieren.* Cellulose in Form von Papierbrei an Stelle einer entsprechenden Menge Alfalfa bei reiner Alfalfafütterung bewirkte eine dem Celluloseanteile proportionale Erhöhung der Pulszahl. (Journ. agricult. Res. **33.** 887—91. New Mexico Agricult. Experim. Stat.) GROSZFELD.

H. C. Moore und **Robert White**, *Nachweis von stickstoffenthaltenden Chemikalien, die organischen stickstofferzeugenden Substanzen zugesetzt sind.* (Vgl. auch S. 2599.) Qualitativ werden Nitrate durch Cyanamid durch Fällung mit $AgNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ durch Nachweis von NH_3 mit NaOH oder durch Fällung von H_2SO_4 mit $BaCl_2$, Harnstoff mit Bromwasser u. NaOH nachgewiesen. Zum quantitativen Nachweis werden alkoh. oder wss. Auszüge hergestellt u. in ihnen N nach KJELDAHL oder nach einer

geeigneten der obenerwähnten Methoden bestimmt. (Amer. Fertilizer **66**. 34 bis 36.) HELLMERS.

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Ein Beitrag zur Erforschung des bodenkundlichen Wachstumsfaktors Wasser.* Der Aufsatz beantwortet die von GERLACH u. NOLTE (vgl. S. 2241) gestellten Fragen bzgl. der Inkonstanz des Faktors Wasser. Die vom Vf. angegebenen verschiedenen Werte für den Wirkungsfaktor W. erklären sich durch Versuchsfehler; die bei Weiterentw. seiner Versuchsmethodik erkannt u. eleminiert wurden. Unter gleichem Gehalte des W. an gel. Stoffen u. unter Darbietung des W. in der obersten Bodenschicht ist der Wirkungswert des W. konstant u. unabhängig von bodenkundlichen, klimat. u. inneren Faktoren. (Landwirtschl. Jahrbch. **65**. 437—49. Königsberg, Univ.) TRÉNEL.

F. Löhnis, *Die Aufgaben der Biologie des Bodens.* Vf. lehnt die Meinung ab, daß man aus der Bakterienzahl auf die Fruchtbarkeit des Bodens schließen könne u. bespricht die Schwierigkeiten des Problems, die in der komplexen Natur der bodenbiolog. Vorgänge liegen. (Fortschr. d. Landwirtsch. **2**. 241—42.) TRÉNEL.

R. Bokor, *Ein Beitrag zur Mikrobiologie des Waldbodens.* Vf. untersucht drei schwed. Waldböden bakteriolog. Die höchste Bakterienzahl hatte der fast neutrale Buchenboden (p_H 6,2), er atmete 8,7 g/qm CO_2 in 1 Stde. aus. Dann folgt der Erlenwaldboden, der bei einer p_H von 4,3 nur 2,37 g/qm CO_2 aushauchte. Auf dem sauren Kiefernwaldboden (Sand), p_H 5,2, war die CO_2-Produktion etwas höher, bei relativ kleinerer Bakterienzahl. Die CO_2-Prod. ist in 1. Linie der Anzahl der aeroben Bakterien proportional. Diskussion der Durchlüftung von Waldböden. (Biochem. Ztschr. **181**. 302—04. Oldenburg, Hochschule.) TRÉNEL.

G. J. Bouyoucos, *Schnellbestimmung der Bodenfeuchtigkeit mittels Alkohol.* (Vgl. S. 1358.) Die Eichung des „Hydrometers" wird wie folgt vorgenommen. Man bestimmt zuerst die D. des reinen A., dann die des mit W. verd. A. (50 ccm A. + 10 ccm W) Die Differenz der Eintauchtiefe wird durch 10 dividiert u. so der Faktor des Instruments ermittelt (bei konstanter Temp.). Er sei z. B. 0,714 ccm W. für jeden Teilstrich bei 20°. Man schüttelt nun 20 g des Bodens mit 50 ccm reinem A. aus, bestimmt im Filtrat die Änderung der D., multipliziert die abgelesene Differenz mit dem gefundenen Faktor u. findet so die Menge des im Boden vorhandenen W. in ccm. (Science **65**. 375—76.) TRÉ.

B. J. Korneff, *Die Absorptionsfähigkeit des Bodens. Apparate zur Messung. Automatische Bewässerung.* Vf. beschreibt von ihm erfundene App., die gestatten, die Aufnahmefähigkeit der Böden für Wasser zu bestimmen; die eine mechan. Bewässerung von Blumen in Töpfen, Sämereien usw. ermöglichen; die die Verdunstungsmenge anzeigen, und mit denen man Gärten u. Felder bewässern kann. Betreffs Einzelheiten der Apparatur muß auf die Arbeit verwiesen werden. (Ann. Science agronom. Française **43**. 353—85.) HELLMERS.

Antonin Němec, *Bestimmung des Phosphorsäurebedarfs in Ackerböden durch die colorimetrische Methode; Einfluß von Kalk und Eisen.* Vf. bestimmt die P_2O_5 nach seiner früher beschriebenen colorimetr. Methode im Wasserauszug des Bodens. Er stellt fest, daß in kalkreichen Böden weniger wasserlösliche P_2O_5 vorhanden ist im Verhältnis zur Gesamt-P_2O_5 als in kalkärmeren. Auch größere Mengen Al oder Fe vergrößern die Menge der unl. P_2O_5. (Compt. rend. Acad. Sciences **183**. 1295—97. 1926.) HELLMERS.

G. Rivière und **G. Pichard**, *Ein Apparat zur Erleichterung der Stickstoffbestimmung.* Die Arbeit bringt die Abb. eines App., der zur Stickstoffbest. bei der agronom. Station Seine u. Oise seit dem Jahre 1908 in Gebrauch ist u. genauere Resultate ergeben hat. Auch die Arbeitsmethode, ähnlich der SCHLÖSINGschen, ist eingehend in der Arbeit beschrieben. (Ann. Science agronom. Française **43**. 386—88.) HELLMERS.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M., *Herstellung von Natriumcyanid aus Kalkstickstoff*, dad. gek., daß man in an sich bekannter Weise Kalkstickstoff mit NaCl schm., das Schmelzprod. in W. löst u. die erhaltene Lauge unter vorangehender oder gleichzeitiger Ausfällung des CaO bis zur Sättigung an Cyanid konz. — Man gewinnt techn. kochsalzfreies Cyanid. (**D. R. P. 442 966** Kl. 12k vom 5/4. 1921, ausg. 11/4. 1927.) KÜHLING.

American Cyanamid Co., übert. von: **George Barsky**, New York, und **Frederick W. Freise**, Palmyra, V. St. A., *Düngemittel*. Rohphosphat wird bei Ggw. von Kalkstickstoff mit H_2SO_4 aufgeschlossen. Die Menge an verwertbarer H_3PO_4 im Erzeugnis ist größer als bei Aufschlüssen bei Abwesenheit von Kalkstickstoff. (**A. P. 1 614 943** vom 23/7. 1923, ausg. 18/1. 1927.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Günzler** und **Oskar Neubert**, Elberfeld), *Darstellung von in kolloidaler Form in Wasser löslichen kernmercurierten Phenolen*, darin bestehend, daß man entweder die fertigen kernmercurierten Phenole mit Alkali oder Säure in Lsg. bringt u. nach Zusatz eines Schutzkolloids, mit oder ohne vorherige Neutralisation, mit wassermischbaren, organ. Lösungsmitteln fällt oder die Bldg. der kernmercurierten Phenole in Ggw. eines Schutzkolloids bewirkt u. nach erfolgter Mercurierung die entstandene kolloidale Lsg. mit dem organ. Lösungsm. versetzt. — Die luftbeständigen, in W. kolloidal sll. Verbb. finden als *Desinfektions-, Arznei-* u. *Pflanzenschutzmittel* Verwendung. Infolge ihrer großen Benetzungsfähigkeit eignen sie sich besonders gut als *Saatgutbeize*. Z. B. wird eine Lsg. von *o-Nitrooxymercuriphenolanhydrid* in wss. NaOH in eine wss. *Albumose*lsg. unter Rühren gegossen, die alkal. Lsg. mit verd. CH_3CO_2H neutralisiert u. mit Aceton gefällt. Der nochmals mit Aceton digerierte Nd. wird abgesaugt u. an der Luft oder bei ca. 60° getrocknet. Das gelbliche, sandige Pulver mit 15,5% Hg ist in W. sll. mit neutraler Rk. — Oder man löst *Hg-Acetat* in W., gibt eine 40%ig. wss. Dextrinlsg. u. dann mit W. verflüssigtes *Phenol* hinzu. Nach einigen Stdn. ist die Mercurierung des Phenols beendet (eine Probe darf mit konz. NaOH keinen Nd. von HgO mehr geben). Man fällt dann mit konz. A. aus u. behandelt den Nd. weiter wie oben. Das ca. 10% Hg enthaltende *Pulver* ist in W. mit neutraler Rk. ll. (**D. R. P. 442 311** Kl. 12q vom 22/11. 1924, ausg. 29/3. 1927.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., *Darstellung von in kolloidaler Form in Wasser löslichen kernmercurierten Phenolen*. Zu dem vorst. Ref. nach D. R. P. 442 311 ist nachzutragen, daß das in W. *kolloidal l. Prod.* aus *mercuriertem o-Chlorphenol* ca. 13% Hg enthält. (**E. P. 243 361** vom 18/11. 1925, ausg. 20/1. 1926. Prior. vom 21/11. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Roessler & Hasslacher Chemical Co., New York, übert. von: **Hans Lehrecke**, Frankfurt a. M., *Entwickeln von Blausäure*. Zwecks Schädlingsbekämpfung werden Mischungen von Alkalicyaniden, Salzen solcher Metalle, welche leicht hydrolysierbare Cyanide bilden, sauren Salzen u. gegebenenfalls Hypochloriten oder anderen unter der Einw. der sauren Salze Halogene entwickelnden Verbb. mit 50—80° w. W. behandelt. Geeignete Mischungen sind solche von NaCN, wasserfreiem $MgSO_4$, $KHSO_4$ u. gegebenenfalls $Ca(ClO)_2$. (**A. P. 1 615 637** vom 21/11. 1925, ausg. 25/1. 1927. D. Prior. 27/11. 1924.) KÜHLING.

Eugene D. Stirlen, Muscatine, V. St. A., *Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentrationen in Bodenproben u. dgl.* Ein prismat. Gefäß ist mit Schlitzen zum Durchtritt von Lichtstrahlen, sowie Hohlräumen versehen für eine zur Aufnahme der zu untersuchenden Probe bestimmte Zelle mit parallelen Wänden u. von 2 mit Teilung versehenen keilförmigen Hohlkörpern. Letztere sind gegeneinander verschiebbar u. mit je einer Säure- bzw. Alkalilsg. bestimmter Konz. gefüllt. Die Probe u. die beiden Vergleichslsgg. werden mit gleichen Mengen Indicator gefärbt u. die beiden keilförmigen Hohlkörper so lange gegeneinander verschoben, bis die Farbe der vor dem Spalt be-

findlichen Flüssigkeitsschicht mit derjenigen der Probe übereinstimmt. (A. P. 1 616 092 vom 8/9. 1923, ausg. 1/2. 1927.) KÜHLING.

Alfred Gehring, Neuere Anschauungen über die Kalkbedürftigkeit des Bodens nach Versuchen der Landwirtsch. Versuchsstation Braunschweig. Vortrag. Berlin: Kalkverlag 1926. (24 S.) 8°. M. —.60.

Johannes Görbing, Bodenreaktion und Kalkzustand, ihre Bedeutung für das Pflanzenwachstum. Berlin: Kalkverlag 1926. (63 S.) 8°. M. 3.—.

Johannes Görbing, Die Bedeutung der Untersuchung des Bodens auf Kalkzustand. Vortrag. Berlin: Kalkverlag 1927. (28 S.) 8°. M. —60.

[russ.] **A. Kostjakow**, Die Grundlagen der Düngung. Moskau: Selbstverlag 1927. (XIV, 760 S.) Rbl. 10.—.

Gustav Michaelis, Die Kunstdüngerarten, ihre Bedeutung und Verwertung im Haus- und Kleingarten. Anleitg. zur Erzielg. von Vollernten im Garten auch ohne Stalldung. Harburg: Baerer & Co. 1927. (7 S.) kl. 8°. [Umschlagt.] M. —.30.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

R. Støren, *Die Entsilberung des Kongsbergkonzentrates mit Hilfe des Cyanidprozesses.* (Vgl. S. 2005.) Es wird eine Übersicht über die Geschichte u. die Chemie des Cyanidprozesses gegeben. (Tidskr. Kemi Bergvaesen **7**. 22—24. 36—38. 44—47.) W. W.

P. W. Uhlmann, *Ein neuer Hochofenprozeß.* (Vgl. S. 1361.) Vf. berichtigt einen Schreibfehler u. zwei Irrtümer in der Berechnung. (Chem.-Ztg. **51**. 232 bis 233.) JUNG.

Lessel, *Metalle für hohe Temperaturen.* Nach Berichten der ausländ. Fachpresse werden die wesentlichsten Metalle u. ihre hauptsächlichsten Anwendungsgebiete oder Eigg. bei hohen Tempp. in einer Tabelle zusammengestellt u. folgende Punkte besprochen: Auswahl der Metalle für die einzelnen Anwendungsgebiete, Verwendung von Gußeisen, Gußstahl u. Stahllegierungen, Material für hochbeanspruchte Maschinenteile bei hohen Tempp. u. Wärme- u. oxydationsbeständige Metalle. (Wärme **50**. 270 bis 272. Berlin.) WILKE.

G. W. Walker, *Die Beziehung zwischen Oberfläche und Volumen in Krystallen als ein bestimmender Faktor beim Kornwachstum der Metalle.* Es wird versucht, einen krit. Einblick in den Mechanismus des Kornwachstums der Metalle durch Betrachtung physikal. Faktoren, wie Oberfläche, Vol., Oberflächenspannung, L. usw. zu erlangen, u. soweit Unterss. vorliegen, quantitativ zu verfolgen. Diese theoret. Betrachtungen werden durch Kritiken früherer Arbeiten ergänzt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **11**. 619—25. Detroit, Hupp Motor Car Corporation.) WILKE.

Cecil H. Desch, *Das Wachsen metallischer Krystalle.* (Vgl. S. 2385.) Zusammenfassender Vortrag über dieses Gebiet. (Metal Ind. [London] **30**. 389—90.) WILKE.

Samuel L. Hoyt, *Die Spannungen im abgeschreckten und im angelassenen Stahl.* Wird ein hoch-C-haltiger Stahl oberhalb seines krit. Punktes im W. abgeschreckt, so tritt bei 350° eine Transformation ein, die von einer Volumenänderung von etwa 1% begleitet ist. Von HEYN, SCOTT u. a. ist gezeigt worden, daß dabei innere Spannungen notwendigerweise entstehen. Tempern ist auch von Volumenänderungen begleitet, u. wir können annehmen, daß die inneren Spannungen bedeutend geändert sind, ehe sie verschwinden. Verfolgt man die Stahldimensionen während des Abschreckens u. Temperns, so stellt man fest, daß sie zu den Volumenänderungen in keinem einfachen gesetzmäßigen Zusammenhang stehen. Es wird in der Arbeit gezeigt, wie die Spannungen während des Abschreckens u. Temperns wirken, u. wie auf solcher Grundlage anormale Längenänderungen zustande kommen. Vermutlich werden sich die Zug- u. Druckkräfte manchmal nicht genau die Wage halten u. ihr Bemühen sich auszugleichen, ergibt Spannungen oder dimensionale Änderungen, die die übertreffen, die durch Volumenänderungen hervorgerufen werden. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **11**. 509—30. 658. Schenectady [N. Y.], General Electric Comp.) WILKE.

T. L. Robinson, *Vergleichende Versuche mit Kugellagerstählen.* Die Zugverss. u. mkr. Unters. zeigen, daß die Größe u. Verteilung der Teilchen des überschüssigen Zementits bei den Ermüdungsverss. u. stat. Biegeproben von Bedeutung sind. Die Stähle, in denen diese Zementitteilchen verhältnismäßig klein u. gleichmäßig verteilt sind, zeigen eine bedeutend größere Festigkeit u. höhere Ermüdungsgrenze als umgekehrt. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **11**. 607—18. Valparaiso [Ind.], MC GILL Metal Company.) WILKE.

S. Sonoda, *Die Eigenschaften von elektrolytischen Kupferblechen. Die Eigenschaften der Bleche, die auf rotierenden Kathoden erzeugt worden sind.* Die Verss. lassen erkennen, daß Cu-Bleche nicht aus gegossenen Blechen hergestellt zu werden brauchen. Die elektrolyt. Kathodenbleche können ohne Nachteile benutzt werden, wenn sie etwas gewalzt u. angelassen sind. Elektrolyt. Bleche, die nämlich auf einer rotierenden Kathode erzeugt worden sind, sind ohne mechan. Bearbeitung u. Anlassen in ihren physikal. Eigg. den aus Gußblöcken hergestellten Blechen unterlegen. Anlassen allein verbessert dabei die mechan. Eigg. nicht. Die Walzrichtung, parallel zur Rotationsrichtung der Kathode oder nicht, hat nur einen geringen Einfluß. Ein Anlassen vor dem Walzen ist nicht notwendig, wenn die Red. unter 50% liegt. Die Bleche werden mit stärkerer Walzung härter u. fester u. zeigen ohne vorangegangene Anlassung eine Festigkeit u. Dehnung, die größer ist als bei den Blechen, die aus Gußblöcken hergestellt sind. Als beste Anlaßtemp. hat sich für gewalzte elektrolyt. Bleche 400—600° erwiesen. Geht man höher als 800°, so tritt starkes Kornwachstum u. schnelles Fallen der Dehnung ein. Für viele Verbrauchszwecke hat sich Walzen u. daran anschließendes Anlassen auf 400—600° als am besten erwiesen. (Trans. Amer. elektrochem. Soc. **51**. 16 Seiten. Sep. Inari bei Kyoto, Japan.) WILKE.

J. D. Grogan, *Der Einfluß des Calciums auf siliciumhaltiges Aluminium.* Kleine Mengen Mg verbessern bei Ggw. von Si die physikal. Eigg. des Al. Es lag daher nahe, zu untersuchen, welchen Einfluß der Ersatz des Mg durch das ihm chem. nahestehende Element Ca auf die Eigg. des Al habe. Es bildet sich auf Zusatz von Ca die Verb. $CaSi_2$, sie ist aber in Al nur sehr wenig l. u. ruft keine Altershärtung hervor, wie Mg_2Si. Infolge dieser außerordentlich geringen Löslichkeit wurde angenommen, daß ein Zusatz von geeigneten Mengen Ca das Si aus der festen Lsg. im Handelsaluminium entfernen u. so die elektr. Leitfähigkeit des Metalles verbessern würde. Es wurden dementsprechend an reinstem Handelsaluminium (0,16% Fe, 0,16% Si) Verss. angestellt. Das benutzte Si hatte folgende Zus.: 96,4% Si, 1,1% SiO_2, 0,94% Fe u. 0,54% Al. Für die Herst. der Legierungen wurden Cu-Al u. Si-Al-Legierungen dargestellt u. von diesen eine Reihe Legierungen gemacht, die Ca u. Si im Verhältnis 1 : 1,4 wie in der Verb. $CaSi_2$ enthielten. Eine ähnliche Serie wurde hergestellt, die nur Si enthielt. 2 Legierungen, die nur 1 u. 2% Ca u. kein Si enthielten, wurden auch dargestellt. Ca bildet nach DONSKI mit Al die Verb. $CaAl_3$, die mit dem Al ein Eutektikum mit 8,1% Ca u. dem F. 610° hat. Wird Si zu der Ca-Al-Legierung zugegeben, so erscheint ein neuer Bestandteil, das Silicid $CaSi_2$. Es ist noch nicht sicher, ob dieser Bestandteil kein Al enthält. In Legierungen, die Ca u. Si in dem von der Verb. $CaSi_2$ geforderten Verhältnis enthalten, tritt nur dieser Bestandteil auf. Zusatz von Ca zu derartigen Legierungen bewirkt das Auftreten von $CaAl_3$ neben der Ca-Si-Verb. Bestandteile von der Zus. CaSi oder Ca_2Si treten nicht auf. Zusatz von Ca zu Al-Legierungen, die Mg u. Si enthalten, unterdrückt die auf die Verb. Mg_2Si zurückzuführende Altershärtung, solange nicht die Menge des Si größer ist als die erforderliche Menge, um das gesamte Ca in $CaSi_2$ überzuführen. Zusatz von Ca zu Si-haltigem Al erhöht sehr rasch dessen elektr. Leitfähigkeit, solange, bis genügend Ca zugesetzt ist, um das gesamte Si in $CaSi_2$ überzuführen. Zusatz weiterer Mengen Ca bewirkt ein langsames Fallen der elektr. Leitfähigkeit. Weder $CaAl_3$ noch $CaSi_2$ verbessern die mechan. Eigg. des Al merklich, noch verleihen sie ihm die Eigenschaft der Altershärtung. Da der Einfluß

von $CaAl_3$ auf die Leitfähigkeit des Al verhältnismäßig gering ist, so ist ein kleiner Überschuß an Ca beim Verbessern der Leitfähigkeit nicht schädlich.

Als Nachtrag gab **P. G. Ward** *eine Methode zur Bestimmung des Calciums in Aluminiumlegierungen* an. 2 g der Legierung werden mit 15 ccm einer NaOH-Lsg. 1 : 2 behandelt, mit h. W. auf 300 ccm verd. u. der beim Erhitzen auf dem Wasserbade gebildete Nd. abfiltriert. Fe u. Al werden vom Ca getrennt, in dem man den Nd. in HCl löst, die Lsg. mit Ammoniumhydroxyd neutralisiert u. mit einem Überschuß einer 10%ig. Ammoniumbenzoatlsg. fällt. Das Ca wird im Filtrat als Oxalat gefällt u. als Oxyd bestimmt. Die genügende Genauigkeit dieser Methode ist nachgeprüft worden. (Metal Ind. [London] **30**. 383—85. Teddington.) WILKE.

W. H., *Die Abfälle der Goldwarenfabriken.* Vf. beschreibt die Wiedergewinnung von *Au* u. *Ag* aus Gekrätze u. Waschwässern. (Chem.-Ztg. **51**. 275.) JUNG.

W. Rohn, *Metalle und Legierungen für Thermoelemente zur Messung hoher Temperaturen.* An die chem. Reinheit der Edelmetalle, die zu Thermoelementen gebraucht werden, werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Schon ein Gehalt von nur 0,02% Ir oder Fe gibt eine unzulässige thermoelektr. Abweichung. Im Gebrauch werden Thermoelemente durch Aufnahme von C u. Si geschädigt, weniger die thermoelektr. Werte als vielmehr durch Brüchigwerden der Drähte. Die thermoelektr. Eigg. sind auch in geringem Maße vom Glüh- u. Rekrystallisationszustand abhängig, deshalb empfiehlt es sich, die Instrumente vor dem Gebrauch auszugleichen. Unter 1200° kann man Thermoelemente aus unedlen Metallen benutzen, wie Ni-Ni-Cr-Elemente mit 9—10% Cr. Die Schwierigkeit lag bisher daran, daß man aus Unedel-Metallegierungen ohne weiteres keine austauschbare thermoelektr. Werte erhielt, was jetzt aber möglich ist. S, SO_2, Co, namentlich KW-stoffe u. Phosphorwasserstoff sind Cr-Ni u. Ni als thermoelektr. Drähte gefährlich, außerdem wird besonders Ni bei längerer Glühung grobkrystallin. Unter 550—600° kann man noch billige Elemente benutzen, wie Konstantan, Cu, Fe oder Ag. Es ist gelungen, 2 Cr-Ni-Legierungen mit geringem Co-Zusatz herzustellen, deren Kurven im Bereiche von 500—1200° innerhalb ±10—15° mit der Eichkurve des Pt-Pt-Rh-Elementes zusammenfallen. — Damit keine sekundären Thermokräfte bei der Zuleitung des Edelmetallthermometers zum App. auftreten, kann man zwei Cu-Ni-Legierungen benutzen, die therm. mit den Edelmetallen vollkommen übereinstimmen. Zum Schluß werden die Schutzrohre behandelt. (Ztschr. Metallkunde **19**. 138—44. Hanau.) WILKE.

L. Sterner-Rainer, *Rekrystallisation und Entfestigung von Edelmetallegierungen.* Die Messung der Korngrößen u. die Röntgenbilder von kaltgereckten u. ausgeglühten Metallen u. Legierungen haben bisher keine erschöpfende Erklärung der Rekrystallisations- u. Entfestigungserscheinungen erbracht. Bei einigen Edelmetallegierungen konnte durch Wärmebehandlung in bezug auf Reckgrad, Temp. u. Zeit eine Änderung einiger mechan. Eigg. festgestellt werden. Bei Ag-Legierungen (800 Ag + 200 Cu oder 900 Ag + 100 Cu) tritt durch mäßige Erhitzung eine Verfestigung ein, die bei 315° etwa am höchsten ist, um dann stark zu fallen. Ob man wirklich zwischen Rekrystallisation u. Entfestigung zu unterscheiden hat oder ob beide Begriffe eins sind, wird sich erst herausstellen, wenn weiteres Tatsachenmaterial vorliegt. (Ztschr. Metallkunde **19**. 149—53. G. A. SCHEIDsche Affinerie, Wien.) WILKE.

A. Kenneth Graham, *Glänzendbeizen vom Metall.* Vf. bespricht die Anwendung der Säurebeizung von Cu u. Bronze u. die oft empfohlenen Säuremischungen. Es wurde eine Unters. der Bäder, die H_2SO_4, HCl u. HNO_3 enthalten, angestellt. Der Betrag des Cu, das sich löst, schwankt direkt mit der HNO_3-Konz., während der Zn-Betrag von der HCl-Konz. abhängt. Die Wirksamkeit des Bades hängt von dem Verhältnis $H_2SO_4 : H_2O$ u. von der Temp. ab. Die Temp. hat einen bedeutenden Einfluß auf den Betrag des in Lsg. gehenden Metalles, indem Cu bis 50° steigend in größerem Betrage in Lsg. geht, während der Lösungsbetrag bei Zn vermindert wird. Über dieser

Temp. zersetzen sich alle Beizen schnell. Zum Schluß werden Ausführungseinzelheiten für Massenbeizungen, die chem. Kontrolle der Beizen u. das mechan. Beizen besprochen. (Trans. Amer. elektrochem. Soc. **51**. 11 Seiten. Sep. Newark [N. J.], The Hanson and Van Winkle Co.) WILKE.

C. J. Wernlund, *Eine Plattierungstrommel für Cyanidbäder.* Da bisher Holz u. andere Materialien in Cyanidbädern nicht zufriedenstellend gearbeitet haben, wurde mit gutem Erfolg Stahl benutzt, der mit weichem, vulkanisiertem Gummi überzogen wurde. (Metal Ind. [London] **30**. 414.) WILKE.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Herbert Seyferth, *Die Benetzung, ihre Bestimmung und die Beständigkeit der Netzmittel.* Vortrag über die Theorie der Benetzung, die Mittel, sie zahlenmäßig zu bestimmen, sowie über die Anforderungen hinsichtlich der Beständigkeit der Netzmittel gegenüber chem. Angriffen. (Ztschr. ges. Textilind. **30**. 237—39.) HELLER.

Hans Wolff, *Teilchengröße und Volumen eines Pulvers.* Vf. weist mathemat. nach, daß das Vol. eines Pulvers nicht durch die Größe der Teilchen, sondern durch deren Form bestimmt wird. Man darf aus der Größe des Pulvervol. keinen Schluß auf die Korngröße ziehen, ebensowenig besteht ein notwendiger Zusammenhang zwischen Pulvervol. u. Absetzgeschwindigkeit. Diese drei Faktoren müssen zur Kennzeichnung der Verhältnisse einzeln bestimmt werden. (Farben-Ztg. **32**. 1667 bis 1669. Berlin.) KÖNIG.

W. N. Hirschel, *Über Lithopone, ihr spezifisches Gewicht, ihr Volumen und ihre Deckkraft.* Sechs verschiedene Lithoponemarken des Handels wurden in der angedeuteten Richtung vergleichend untersucht. Das Vol. hat zur Deckkraft keine eindeutige Beziehung. Spatfreie Lithopone deckt besser als spathaltige. (Chem.-Ztg. **51**. 140—41. Bussum.) HELLER.

H. Deckert, *Etwas vom Farbenanreiben.* Nach Ansicht des Vf.s soll die Feinmahlung schon vorher bei der Trockenfarbe bis zum wirtschaftlichsten Grad getrieben werden. (Farben-Ztg. **32**. 1611—12.) KÖNIG.

—, *Etwas vom Mischen der Anstrichfarben.* Das Mischen geschieht teils nach dem Trocken-, teils nach dem Naßmahlverf., auch nach beiden vereinigt, für alle gibt es heutzutage Vorr., die feinste Mischung gewährleisten. Für Teerfarblacke ist die idealste Vermengung ihre gemeinsame Fällung, die auch auf künstliche Mineralfarbstoffe sinngemäß übertragen werden kann. Mineralfarben verschiedener Struktur vermischt man fast ausschließlich trocken, desgl. natürliche Erdfarben. Es wird noch darauf hingewiesen, daß sehr vielseitige u. vollkommene Farbenmischungen durch Verreiben der Farbkörper mit ihren Bindemitteln hergestellt werden können. (Farben-Ztg. **32**. 1669—70.) KÖNIG.

Erich Stock, *Ist Kalkgrün eine giftige Farbe?* Kalkgrün ist ein Nd. eines Teerfarbstoffes auf ein mineral. Substrat u. gehört zu den nicht giftigen Farben. Hinweis auf eine Mitteilung, wonach im berg. Lande noch vereinzelt Schweinfurter Grün als Kalkfarbe verwendet wird. (Farben-Ztg. **32**. 1613.) KÖNIG.

Wlad. Škola, *Über die Erhöhung der Lebensdauer der feuerfesten Erzeugnisse.* Vf. berichtet über günstige Versuchsergebnisse mit der Anstrichmasse „Resistin" des „Vereins für chem. u. metallurg. Produktion" zum Schutz feuerfester Materialien. (Ztschr. angew. Chem. **40**. 406—08. Aussig.) JUNG.

B. Schulz, *Nichtmetallische, ölfreie Rostschutzanstriche.* Vf. berichtet über die Vorzüge des JAEGERschen Anstrichmittels „Perlgrund" (Harzcelluloselsg.) u. beschreibt den Meßapp. zur Prüfung von Rostschutzanstrichen „Penetrator" nach JAEGER, der darauf beruht, daß die Wasserdurchlässigkeit mittels des galvan. Stroms gemessen wird. Das Verf. wird von der Norddeutschen Grundiermittel-Fabrik, Berlin S 14, ausgeübt. (Chem. Apparatur **14**. Korrosion **2**. 9—11.) JUNG.

Tadeusz Oryng, *Über Farbenmessung.* Es wird betont, daß die Unsicherheit der Grunderregungskurven den Wert der darauf basierten Farbenmessungen beeinträchtigen muß. Vf. setzt sich für die OSTWALDsche Methode ein. (Physikal. Ztschr. **28**. 298—300. Warschau.) LESZYNSKI.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Erzeugung echter Töne auf der Faser.* (**D. R. P. 441 985** Kl. 8m vom 29/3. 1925, ausg. 17/3. 1927. Schwz. Prior. 12/4. 1924. — C. **1926**. I. 1047.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Winterhalder**, Bombay), *Färben von Baumwolle mit Küpen- und Azofarbstoffen.* (**D. R. P. 442 034** Kl. 8m vom 21/5. 1925, ausg. 19/3. 1927. — C. **1927**. I. 1375.) FRANZ.

D. Gestetner Ltd., London, *Herstellung von Schablonenblättern.* (**D. R. P. 442 762** Kl. 15l vom 7/11. 1923, ausg. 7/4. 1927. — C. **1927**. I. 1638 [A. P. 1 604 886].) KAUSCH.

A. B. Dick Co., übert. von: **Jacob Bilsky**, Chicago, *Vervielfältigungsblatt.* Man überzieht einen offenen, porösen Grundstoff (Yoshinopapier) mit einem sich rasch unter Bldg. von Cellulose oder deren Hydraten zersetzenden Mittel (Cellulosexanthat, Viscose) u. unterwirft die M. dann der Einw. einer organ. Säure. (**A. PP. 1 597 425** u. **1 597 426** vom 12/12. 1923, ausg. 24/8. 1926.) KAUSCH.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **James Eliot Booge**, Wilmington, V. St. A., *Lithopon.* In üblicher Weise hergestelltes, geglühtes u. abgeschrecktes chlorarmes Lithopon wird mit W. zum Schlamm vermahlen, bis zur sauren Rk. gegen Methylorange mit verd. H_2SO_4 o. dgl. vermischt, kräftig durchrührt, abgefiltert u. säurefrei gewaschen. Man erhält rein weißes, lichtechtes Lithopon, ohne daß es vollständigen Luftabschlusses beim Glühen bedarf. (**A. P. 1 617 311** vom 22/10. 1923, ausg. 8/2. 1927.) KÜHLING.

Charles Dickens, Oakland, V. St. A., *Deckfarbstoff.* Lsgg. von BaS u. Uranylacetat werden zweckmäßig in Ggw. eines Trägers, wie $BaSO_4$, gemischt. Je nach der Menge der verwendeten Ausgangsstoffe entstehen hellgelb, dunkelgelb, rot bis braun gefärbte, für Farbzwecke geeignete Erzeugnisse. (**A. P. 1 615 816** vom 4/2. 1924, ausg. 25/1. 1927.) KÜHLING.

Charles Eneu Johnson & Co., Philadelphia, übert. von: **Matthew S. Hopkins**, Reading, und **Norman Underwood**, Swarthmore, *Druckfarbe*, bestehend aus einer Emulsion von Farbstoff, einem Öl u. einer wss. Lsg. von Casein, Borax, NH_3 u. NaF. (**A. P. 1 621 541** vom 19/6. 1924, ausg. 22/3. 1927.) KAUSCH.

Charles Eneu Johnson & Co., Philadelphia, übert. von: **Matthew S. Hopkins**, Reading, und **Norman Underwood**, Swarthmore, *Intagliodruckfarbe.* Man löst Casein in W. in Ggw. einer flüchtigen alkal. Verb. (NH_3) u. einem festen Farbstoff, der als Bindemittel bei mäßiger Wärme dient (Harz, Pech, Gilsonit, Wachse usw.). (**A. P. 1 621 542** vom 19/6. 1924, ausg. 22/3. 1927.) KAUSCH.

Charles Eneu Johnson & Co., Philadelphia, übert. von: **Matthew S. Hopkins**, Reading, und **Norman Underwood**, Swarthmore, Pennsylvania., *Druckfarbe*, bestehend aus einem Pigmentfarbstoff, Glycerin, CH_2O u. einer alkal. Caseinlsg. (**A. P. 1 621 543** vom 19/6. 1924, ausg. 22/3. 1927.) KAUSCH.

R. S. Horsfall and **L. G. Lawrie**, The dyeing of textile fibres. London: Benn 1927. (427 S.) 8°. 28 s. net.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

S. Madhihassan, *Aspergillus flavus in frischem, Blöcke bildendem Lack.* Frischer, aufgehäufter Stangenlack ist in dieser Form nicht lange haltbar. Er wird weich u. bildet sogenannte Blöcke, auf denen sich zahlreiche Pilze u. andere Organismen finden,

hauptsächlich Aspergillus flavus. Die infolge der ungenügenden Luftzufuhr sich entwickelnden Bakterien bringen die zur Entw. des Pilzes notwendige Wärme auf. Der Pilz ist also abhängig von den Bakterien. An einem Vers. zeigt Vf., daß parasit. Motten Träger der gelben Sporen von Aspergillus flavus sind. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH **1926**. 300—01. Sep. Hyderabad.) L. JOSEPHY.

Hebler, *Zur Normierung von Trockenstoffen.* Mit Rücksicht auf die schwankenden Metallgehh. der Trockenstoffe, besonders der in geschmolzener Form, legt das Normenblatt der Vereinigung Deutscher Trockenstoff-Fabrikanten (D.T.V.) die Metallgehh. in engen Grenzen fest. Im allgemeinen sind optimale Werte festgelegt, doch wirft Vf. die Frage auf, weshalb bei dem Pb-Mn-Resinat u. dem Kobaltlinoleat die Metallgehh. so niedrig angesetzt wurden, nachdem diese Präparate leicht hochwertiger herzustellen sind. In einer angefügten Tabelle sind die Analysen handelsüblicher Präparate, die Normen der D.T.V. u. die vor dem Erscheinen des Normenblattes festgelegten Metallgehh. der Chemischen Fabrik AHLTEN, H. u. R. SANDER, Hannover, gegenübergestellt. (Farben-Ztg. **32**. 1612—1613. Hannover.) KÖNIG.

J. Scheiber, *Neue Ergebnisse der Celluloseforschung und deren Bedeutung für die Lackindustrie.* Die Annahme, daß die Celluloseester echte Kolloide darstellen, wurde durch neuere Beobachtungen erschüttert, die die Cellulose als krystallähnliche Gebilde, „Krystallite", wahrscheinlich machen. Solche Cellulosekrystallite geben auch bei der Acetylierung oder Nitrierung wieder Esterkrystallite, deren Dimensionen gegenüber den Ausgangsmaterialien prakt. keine Änderung aufweisen. Es wird im besonderen auf die Arbeiten von HERZOG, HESS, K. H. MEYER usw. hingewiesen. Die Feststellungen dürften geeignet sein, für die prakt. Verwendung der Celluloseester wichtige Aufschlüsse zu geben, wie für das Verh. bei Frost, wo die Krystallisationserscheinungen mit dem Charakter der Ester als unterkühlte Schmelzen in Zusammenhang zu bringen ist. Die Bldg. von Keimen bzw. Krystallfragmenten kann schon im frischen Film vor sich gehen u. nach entsprechender Zeit zu weitergehender Veränderung führen. (Farbe u. Lack **1927**. 190—192. Leipzig.) KÖNIG.

Ewald Fonrobert und **Karl Pistor**, *Nachweis von Harzen nach der Methode von Brauer.* Die von den Vff. durchgeführte Nachprüfung der von BRAUER (Chem.-Ztg. **50**. 371; C. **1926**. II. 656) vorgeschlagenen Rk. ergab, daß die Beobachtungen BRAUERS im allgemeinen zutreffen, daß aber noch bedeutend mehr Versuchsmaterial vorgelegt werden muß, ehe die Rk. als bindend anzusehen ist. Zur Zeit bedeutet sie keinen Fortschritt. (Chem.-Ztg. **51**. 139—40. Wiesbaden.) HELLER.

Herbert Dabisch, *Analyse von Celluloseesterlacken.* Vf. beschreibt zunächst die Analyse der hauptsächlich in Betracht kommenden Cellulosenitratlacke sowie die der fast ebenso zu behandelnden Celluloseacetatlacke. — 1. Die Nitrocellulose wird zunächst durch Eingießen des Lackes in Bzn. vom Kp. 35—50 ausgefällt. Bei kolloidaler Ausfällung hilft meist ein minimaler Zusatz von Essigsäure. Nach dem Absitzen wird rasch filtriert u. ein aliquoter Teil des Filtrats zur frakt. Dest. verwandt. Die Fl. enthält das Lösungsm. des Lackes, die Weichmachungsmittel u. Harze, soweit diese nicht mit der Nitrocellulose ausgefallen sind. Die einzelnen Fraktionen werden selten rein erhalten. Man trennt sie durch Ausschütteln mit wss. $CaCl_2$-Lsg. u. Schwerbzn. 1 : 1 u. ermittelt an der Zunahme der W.- bzw. Benzinschicht die gel. Anteile. Ebenso wird ein Teil der Fraktion mit $^1/_3$ Vol. H_2SO_4 1,8 unter Kühlung behandelt. An Hand der beigefügten Tabelle u. nach den üblichen analyt. Erkennungsmethoden werden die einzelnen Fll. ermittelt.

Im Dest.-Rückstand sind Weichmachungsm. u. in Bzn. l. Harze enthalten. Die Prüfung u. Trennung der Harze wird oft durch die Weichmachungsmittel erschwert, die man durch Wasserdampfdest. oder Verseifung entfernt. Die bei letzterer erhaltenen Harz- u. Fettsäuren, die in der sauren Lsg. enthaltenen Säuren u. Alkoholkomponenten aus den Estern werden nach eigenen Methoden festgestellt. — Die Reinheit der Nitro-

cellulosefällung bzw. -extraktion wird durch die Best. des N-Gehaltes ermittelt. Wichtig ist auch die Feststellung der gesamten Filmbildner durch Verdunsten von 2—3 ccm Lack bei 70° u. Wägung des Rückstandes bis zur Gewichtskonstanz. — Suspendierte Pigmente entfernt man durch Zentrifugieren, auch durch starkes Verd. u. Absitzenlassen. Colloidal dispergierte oder gel. Farbstoffe müssen, wenn sie mit Bzn. nicht abgeschieden werden können, mit durch die Analyse geschleppt werden.

2. Bei Celluloseacetatlacken gestaltet sich die Analyse ebenso. Die Acetylcellulose wird nur auf ihren Essigsäuregehalt geprüft. — 3. Gemischte Celluloseesterlacke werden mit Methanol behandelt, wobei Celluloseacetat ausfällt u. -nitrat in Lsg. bleibt; diese wird wie oben weiter untersucht. (Farben-Ztg. **32**. 1609 bis 1611.) KÖNIG.

Nulls Novelty Co., Chicago, *Herstellung einer Geigenharzmischung.* (**D. R. P. 441 191** Kl. 22h vom 26/8. 1925, ausg. 24/2. 1927. — C. **1926**. I. 1301.) THIEL.

Société Chimiques des Usines du Rhône, Paris, *Erhöhung der Geschmeidigkeit, Elastizität und Klarheit von Lacken*, bestehend im Zusatz von Kondensationsprodd. der Ketone u. Polyalkohole u. ihrer Derivv. Beispiel: In 2000 T. Tetrachloräthan, 500 T. A. löst man 80 T. Celluloseacetat, 8 T. Triphenylphosphat u. 12 T. Acetonglycerin; das ganze ergibt einen guten Streichlack. (**D. R. P. 442 764** Kl. 22h vom 11/12. 1924, ausg. 6/4. 1927. A. Prior. 7/2. 1924.) THIEL.

Charles D. Hall, Detroit, *Politur.* Die Herst. erfolgt durch Vermischen von Firnis, Terpentin, schwarzer Emaille u. ä. (**A. P. 1 615 756** vom 7/6. 1926, ausg. 25/1. 1927.) THIEL.

Canadian Electro Products Co., Ltd., übert. von: **Howard W. Matheson**, Montreal, Canada, *Firnis.* Ein Acetylen-Phenol-Aldehyd-Kunstharz wird in einem Lösungsm. gel.; das Präparat kann als Anstrichsmittel u. auch als Klebstoff benutzt werden. (**Can. P. 262 391** vom 29/7. 1922, ausg. 6/7. 1926.) THIEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Firnis.* Nitrocellulose wird mit einem trocknenden Öllack o. dgl. unter Verwendung von Lösungsvermittlern in Lsg. gebracht; dabei können die üblichen Trockenstoffe, Weichmachungsmittel zugesetzt werden. Beispiel: 1 T. Cobaltresinat wird in 100 T. Holzölfirnis (hergestellt durch Kochen gleicher Teile Esterharz u. Holzöl) gel. u. mit 50 T. Terpentinöl verd. Zu dieser Lsg. gibt man 15 T. Nitrocellulose u. 86 T. Butylacetat. (**E. P. 263 175** vom 17/12. 1926, Auszug veröff. 16/2. 1927. Prior. 17/12. 1925.) THIEL.

Albert Waldschmidt, Belgien, *Polieren von Nitrocelluloseüberzügen usw.* Die Überzüge werden nach dem Anfeuchten mit einer alkal. Lsg. geschliffen, alsdann mit einem ammoniakal. Metallglanzmittel behandelt u. schließlich mit einem vegetabil. oder mineral. Stoffe gewachst. (**F. P. 618 060** vom 23/6. 1926, ausg. 2/3. 1927.) THIEL.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

H. von Soden, *Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und Riechstoffe.* Bericht über die Jahre 1922—24, teilweise auf 1920/21 zurückgreifend. (Chem.-Ztg. **51**. Fortschrittsberichte. 13—32.) JUNG.

F. Raunier, *Die Citronelle im französischen äquatorialen Afrika.* Übersicht über die Arten, die Kulturbedingungen u. Ernteergebnisse bei zahlreichen Verss., sowie über Eigg., Produktion u. Verwendungsmöglichkeit. (Parfumerie mod. **20**. 64 bis 69.) ELLMER.

Otto Gerhardt, *Eichenmoos und Labdanumharz, zwei wichtige Rohstoffe der Parfümerie.* Die eigentlichen Duftträger in beiden heut vielverwendeten Drogen sind bisher noch nicht beschrieben worden. Anführung der vorliegenden Unterss. Das beste Moos ist nach Vf. „*Mousse de Tyrol*" von ROURE-BERTRAND fils, daneben das rein künstliche *Sylvestral* von NAEF & Co. (Riechstoffind. **1927**. 37—38.) HELLER.

P. van der Wielen und **A. H. W. M. Hermans**, *Die Destillation ätherischer Öle mit überhitztem Dampf.* Vff. beschreiben einen App., womit sie äth. Öle mittels überhitzten Dampfes aus kleinen Mengen Muskatnuß u. Macis destilliert haben. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH **1926**. 326—27. Amsterdam. Sep.) L. JOSEPHY.

P. van der Wielen und **A. H. W. M. Hermans**, *Die Destillation von Muskatnuß und Muskatblüte mit überhitztem Dampf.* Die bei der Dest. verschiedener Myristicaarten mit dem im vorst. Ref. beschriebenen App. erhaltenen Ergebnisse sind folgende: Das spezif. Gew., die Refraktion u. Dispersion der Macisöle der Myristica fragrans sind meist höher, die opt. Drehung u. die Entmischungstemp. niedriger u. die Löslichkeit in A. von 80,3 Gew.-% ziemlich gleich den Werten der Öle, die aus den Nüssen abdest. werden. Die physikal. Konstanten der äth. Öle der Papuanuß u. Papuamacis u. der Myristica succedanea-Nüsse liegen meist zwischen den für Myristica fragrans gefundenen Grenzzahlen. Im allgemeinen waren die unreifen Nüsse reicher an äth. Öl als die reifen. Bei der Reinheitsprüfung spielte die Löslichkeit der äth. Öle in A. verschiedener Stärke eine Rolle. Mit der Steigerung der D. nahm die für die Klärung der Lsg. erforderliche Menge A. ab, ebenso die Entmischungstemp. Es war A. von der D. 0,8475 am geeignetsten. Die Eigg. der Öle von Myristica argentea wichen von denen der Öle von Myristica fragrans u. succedanea erheblich ab. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH **1926**. 328—34. Amsterdam. Sep.) L. JOSEPHY.

Arno Müller, *Das Ricinusöl als wichtiges Rohprodukt für die Darstellung synthetischer Riechstoffe.* (Vgl. S. 1756.) Beschreibung der prakt. Darst. von *Undecyllacton, Pelargonsäure* u. *Ester, Octylalkohol, Methylhexylketon.* (Riechstoffind. **1927**. 39—40.) ELLMER.

Laboratorium Dauphin, *Nerol.* Im Nerol liegt die Cisform des *Geraniols* vor, durch welche die Unterschiede von diesem sich erklären lassen, 1. ganz verschiedener Geruch, 2. D. 0,893—0,894, 3. größere Neigung zur Ringbldg. u. Dehydrierung, 4. geringe Neigung zur Esterifizierung u. schwerere Verseifbarkeit der Ester, 5. geringe Löslichkeit u. keine Rk. mit $CaCl_2$. Reines *Nerylacetat* unterscheidet sich durch seinen bergamott- oder orangenblüteähnlichen Geruch von dem mehr fruchtartigen der Acetate des *Geraniols, Rhodinols, Citronellols.* (Parfumerie mod. **2**. 40.) ELLMER.

C. Austerweil, *Über die Untersuchungsmethoden des in der chemischen Großindustrie benutzten Terpentinöles.* Es werden die Zus., Eigg. u. Klassifikation der verschiedenen Handelsterpentinöle beschrieben. Die *Pinenbest.* in Terpentinölen erfolgt, nachdem sich die Abwesenheit von Verfälschungen ergeben hat, durch fraktionierte Dest. u. Feststellung der physikal. Konstanten, insbesondere der Rotationsdispersion, der einzelnen Fraktionen. — Zur Verarbeitung in der Campher- u. Riechstoffindustrie soll nur echtes Terpentinöl verwandt werden; es soll wasserfrei sein, eine SZ. kleiner als 1 haben, eine geringere Drehung als $\pm$ 39° 50′ besitzen u. zu 90% zwischen 153,5 bis 165° überdest.; der Dest.-Rückstand soll eine vom Hauptprod. nur um 10% abweichende opt. Drehung zeigen. (Chem.-Ztg. **51**. 249—51.) W. WOLFF.

L. Lamothe, *Lavendel und seine Arten.* Beschreibung der Lavendelarten, Wachstumsbedingungen u. Ernteverhältnisse in Frankreich. (Riechstoffind. **1927**. 50—53. 62—65.) ELLMER.

Albert Ellmer, *Der Streit um das Linalylacetat im Lavendelöl.* Zusammenstellung der Argumente für u. gegen die Ggw. des *Linalylacetats* im Lavendelöl. (Riechstoffind. **1927**. 85—86.) ELLMER.

Frank Rabak, *Hopfenöl als Parfümrohprodukt.* Das aus frischem Hopfen in California neuerdings dest. Öl ist dem bisher aus getrocknetem Hopfen gewonnenen Öl geruchlich überlegen; der Geruch kann verbessert werden durch Oxydation der den Geruch beeinträchtigenden aldehyd. Bestandteile mittels *O, Luft* oder $KMNO_4$. Das Öl wird zur Verwendung in der Parfumerie in rohem, oxydiertem u. verseiftem Zustand empfohlen. Zusammenstellung der Eigg. von *Hopfenöl* aus frischem u. getrocknetem

Hopfen verschiedenen Ursprungs u. der Oxydationsverss. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. **22**. 6—8.) ELLMER.

W. A. Poucher, *Cedernholzöl als Rohmaterial.* Beschreibung der *Cedernholzöle* verschiedener Herkunft. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. **22**. 15.) ELLMER.

A. Rosenthal, *Über das Veilchenöl.* Übersicht über den Stand der Erforschung natürlicher Veilchenprodd. u. Besprechung der Ersatzprodd. für die Parfümerie. (Riechstoffind. **1927**. 61—62.) ELLMER.

—, *Keimwerte von australischen ätherischen Ölen und deren reinen Bestandteilen.* Es werden die Rideal-Walker-Koeffizienten von den *Alkoholen* u. *Aldehyden* C_8—C_{12} *Zieron, Isomenthol, Phloracetophenondimethyläther, Hydrozimtsäurealdehyd* u. *Hydroxycitronellal* in Tabellen, die von A. R. PENFOLD u. R. GRANT aufgestellt wurden, gegeben. Die *Aldehyde* C_8 u. C_9 haben auffallend hohe Koeffizienten, die Dispersion ist verschieden je nach dem angewandten Medium. Bei Körpern, welche niedere Koeffizienten geben, muß in Alkohollsg. der Keimwert des Lösungsm. berücksichtigt werden, bei Körpern mit Koeffizienten über 4 kann er vernachlässigt werden. Verss. von A. R. PENFOLD u. R. GRANT mit westaustral. u. ostind. *Sandelholzöl* zeigen, daß *Sesquiterpenalkohole* verhältnismäßig niedrige Keimwerte haben. (Perfumery essent. Oil Record **18**. 100—01.) ELLMER.

R. Cerbelaud, *Magnolien.* Übersicht über Herkunft, Wachstumsbedingungen, Arten, Geruch derselben, Zus. u. Eigg. Es werden ausführliche Rezepte für künstliche Kompositionen gegeben. (Parfumerie mod. **2**. 33—40.) ELLMER.

Eduard Krug, *Die Erzeugung feiner Taschentuchparfüms.* Arbeitsvorschrift für die Praxis. (Dtsch. Parfümerieztg. **13**. Werbenummer 1—4.) ELLMER.

Albert Ellmer, *Die Verfälschung des Lavendelöls.* Zusammenstellung der Verfälschungsmittel u. der Methoden zum systemat. Nachweis derselben. (Riechstoffind. **1927**. 66—68. 78—80. 87—90.) ELLMER.

A. Reclaire, *Laboratoriumsnotizen über die Untersuchung ätherischer Öle und Riechstoffe. Xylol-Moschus* ist vor der F.-Bestimmung zu pulvern u. im Exsiccator zu trocknen, um konstante Werte zu erhalten. Der Siederückstand des *Cassiaöls* wird, um Verharzung zu vermeiden, zweckmäßigerweise im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bestimmt. *Terpinylacetat-* u. *-propionat* brauchen zur Verseifung 5 Stdn. (Dtsch. Parfümerieztg. **12**. 333—34. 1926.) ELLMER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Arnold H. Johnson, *Weizen- und Mehluntersuchungen. X. Faktoren, die die Viscosität von Mehl-Wassersuspensionen beeinflussen. I. Wirkungen von Temperatur, Hydrationsgrad und Arbeitsweise.* Die Temp., bei der Mehl.W.-Suspensionen für die Best. der Viscosität bereitet werden, beeinflußt die Menge der entfernten Elektrolyte, des entfernten Proteins u. den Hydrationsgrad. Höhere Temp. u. ebenfalls verlängerte Extraktionsdauer erhöhen die genannten Einflüsse. Je heftiger die Suspension bei der Verarbeitung geschüttelt wird, um so größere Mengen Elektrolyte u. Protein werden entfernt. Die Viscosität ist von der Elektrolytmenge u. dem Hydrationsgrad abhängig, letzterer ändert sich in einer Mehlsuspension plötzlich bei 50°. In der Gleichung: log Viscosität = log a + b (log Konz.) ist b eine Konstante, wenn gleichmäßig u. unter 40° gearbeitet wird . a ändert sich, wenn der Logarithmus des Faktors für die Umwandlung der Viscosität bei bestimmter Temp. zu der bei höherer Temp. sich ändert, kann aber konstant erhalten werden, wenn die Konstanten b dieselben sind. Die proteolyt. Aktivität einer Mehlsuspension kann nur dann viscosimetr. gemessen werden, wenn sich bei den Verss. Hydrationsgrad des suspensierten Mehles u. Elektrolytmenge konstant halten lassen. Vergleichbare Bedingungen wurden erhalten, wenn die Extraktionen von 18 g Mehl bei 40° mit mehrerer Litern dest. W. vorgenommen wurden. (Cereal Chem. **4**. 87—128. Bozeman, Montana Agricultural Experim. Stat.) GD.

W. F. Gericke, *Über die Beschaffenheit von Brot aus mit Stickstoff bei verschiedenen Wachstumstufen gedüngtem Weizen.* Düngungs- u. Backverss. Hauptergebnisse: In jedem Falle, wenn mit N ($NaNO_3$) 45 oder 75 Tage nach der Aussaat gedüngt war, war das Korn proteinreicher, als wenn zugleich mit der Aussaat oder überhaupt nicht gedüngt war. Das Brotvol. war bei 2 Sorten dem Proteingehalt proportional, bei einer Sorte umgekehrt, bei 2 Sorten am größten, wenn bei Aussaat, bei einer Sorte, wenn 2 Monate nach derselben gedüngt war. Die Eigentümlichkeiten von Brotvol. u. Proteingehalt bei den Sorten entsprachen im großen u. ganzen den Besonderheiten der Arten in ihrem Verh. zur N-Düngung bei den verschiedenen Wachstumsstufen. Die Stärke eines Mehles ist abhängig vom Proteingehalt des Kornes u. einem Faktor oder Vorgang, der mit einer Entwicklungsperiode der Pflanzen in Verb. steht, die in Unterschieden in der Reifungszeit zum Ausdruck kommt. (Cereal Chem. **4**. 73—86. Berkeley, California, Univ., Lab. of Plant Nutrition.) GROSZFELD.

Lillian A. Priem, W. H. Peterson und **E. B. Fred**, *Untersuchungen von handelsüblichem Sauerkraut, besonders im Hinblick auf die Änderungen der Bakterienflora während der Fermentation bei niederen Temperaturen.* Säuregrad, Temp. u. Bakterienzahl in 4 Gefäßen mit handelsüblichem Sauerkraut wurden fortlaufend während 5 Monaten festgestellt. Dabei ergab sich eine langsame, aber regelmäßige Zunahme der Säure. Der Grund für die überaus langsame Zunahme der Säure war wohl in der niederen Temp. zu suchen, die niemals über 10,5° stieg. Dagegen nahm die Anzahl der Bakterien vom 2. bis 20. Tage schnell zu. Die meisten dieser Organismen hatten die Fähigkeit, Arabinose, Xylose u. Fructose zu vergären. Einige neue Bakterienarten wurden aufgefunden. In den meisten Fällen wurden gleiche Mengen d- u. l-Milchsäure produziert. Neben Milchsäure entstand Essigsäure, A. u. CO_2 in Mengen, die je nach der vorhandenen Zuckermenge u. der Bakterienzahl wechselten. (Journ. agricult. Res. **34**. 79—95. Departments of Agr. Chem. and Agr. Bacter. Univ. of Wisconsin.) HELLMERS.

Heinrich Fincke, *Über den Fettgehalt von Kakaobohnen, Kakaoschalen und Kakaokeimen.* Zusammenfassende Besprechung. (Vgl. S. 1764) in gemeinverständlicher Form. (Kazett. **1927**. Nr. 11—12. 8 Seiten. Sep.) GROSZFELD.

F. A. Davidson, *Experimentelle Störungen in der Milchsekretion der Kuh.* Wenn ein Teil der Milch nach dem Trockenmelken der Kuh in das Euter zurückgeleitet u. dann wieder gemolken wurde, ergaben sich folgende Veränderungen: Lactose zunächst stark abnehmend, dann wieder n. werdend, Protein u. Asche bei den ersten 2 oder 3 Strichen erhöht, dann n. Fett zuerst stark erhöht, dann stark schwankend. Isoton. Salz- u. Lactoselsgg. (je 300 ccm) lieferten ähnliche Erscheinungen wie die zurückgeleitete Milch, dest. W. brachte nur eine sehr geringe Störung in der Zus. der Milch. Ein teilweises Melken, wobei zuerst $^1/_4$, dann $^1/_2$ u. schließlich der Rest gemolken wurde, beeinflußte nur den Fettgehalt. (Journ. agricult. Res. **33**. 873—85. Univ. of Illinois, Agricult. Experim. Station.) GROSZFELD.

W. Völtz, W. Kirsch und **C. Falkenheim**, *Der Einfluß der Bestrahlung von Kühen mit der künstlichen Höhensonne und mit Sonnenlicht auf die Sekretion von antirachitisch wirkender Milch.* 1. Die Milch einer mit Quarz-Hg-Lampe bestrahlten Kuh ist stark antirachitisch wirksam (Versuchstier: Ratten). 2. Die entsprechende Wrkg. der Milch von mit Höhensonne bestrahlten u. mit vitaminarmem normalem Stallfutter ernährten Kühen bleibt unverändert, so daß der Gehalt dieses Futters an Vitamin D nur sehr klein sein kann. 3. Die Milch einer unbestrahlten Kuh ist prophylakt. unwirksam; im Heilvers. wurde eine geringe Wrkg. beobachtet. 4. Die günstige Wrkg. von Weidemilch wird bestätigt; sie wird auf direkte Einw. des Sonnenlichtes auf die Kühe sowie durch den Gehalt des Weidefutters an Vitamin D zurückgeführt. 5. Vf. empfiehlt, die Tiere auch im Winter zeitweise ins Freie zu lassen u. sie im Stall mit Quarzlampen zu bestrahlen. (Landwirtschl. Jahrbch. **65**. 375—94. Königsberg, Univ.) TRÉNEL.

L. H. Burgwald, *Abweichungen von der Methode, Milchmaschinen durch Hitze zu sterilisieren.* Die Unters. bezweckte, eine andere Methode zur Milchmaschinensterilisierung aufzufinden, die dieselben Vorteile in bakteriolog. Hinsicht wie die Erhitzungsmethode böte, aber die Maschinenteile weniger angriffe. Dabei wurde festgestellt, daß die Lebensdauer der Rührvorrichtungen bedeutend verlängert wurde, wenn man sie nach der Erhitzung auf 160—167° F. abkühlte, als wenn man sie dauernd im h. W. ließ. Die Anzahl der Bakterienkolonien war unwesentlich höher als bei der alten Methode. Weitere Verss. mit Cl als Desinfektionsmittel (1 : 20000) ergaben noch bessere Resultate. Bei einer etwas niedrigeren Temp. stieg, auch bei längerer Einw., die Zahl der Bakterienkolonien wieder an. (Journ. agricult. Res. **34**. 27—34. Bureau of Dairy Industry. U. S. Department of Agriculture.) HELLMERS.

Morris Katz, *Die Ermahlung und Prüfung von Mehl.* Die verschiedenen Stufen bei der Überführung des Weizenkornes in Mehl, dessen Reifung u. Unters. werden besprochen. (Canadian Chem. Metallurg. **11**. 87—89.) GROSZFELD.

M. J. Blish, R. C. Abbott und **H. Platenius**, *Die quantitative Gluteninbestimmung in Weizenmehl.* Neues *Bariumhydroxydverf.*, durch Einfachheit u. Exaktheit ausgezeichnet: 8 g Mehl + 0,2 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ + 50 ccm W. werden im 200 ccm-Kolben 1 Stde. häufig geschüttelt, dann mit CH_3OH von 96% bis 200 + 5 ccm (Vol. des Unl.!) aufgefüllt, durch Watte filtriert u. sofort in 50 ccm Filtrat N bestimmt. Ergebnis, vom Gesamt-N abgezogen, ergibt mit Faktor 5,7 das Glutenin. Da beim Stehen auch Gliadin langsam (nach 10—15 Min. beginnend) ausfällt, ist das Filtrat für die N-Best. sofort abzumessen. — Die Ergebnisse stimmten mit den nach SHARP u. GORTNER (1923) sowie nach BLISH u. SANDSTEDT (1925), die mit NH_3-Lsg. arbeiten, gut überein. (Cereal Chem. **4**. 129—35. Lincoln, Nebraska, Univ.) GROSZFELD.

Ch. Schweizer, *Die Bestimmung der Backfähigkeit von Weizenmehlen im Laboratoriumsversuch.* Literaturzusammenstellung, aus der sich ergibt, daß der Backvers. in den meisten Fällen immer noch am sichersten u. schnellsten über die Backfähigkeit eines Mehles orientiert. Arbeitsvorschriften für Best. des Wasserbindungsvermögens, der größten Teigausdehnung u. für den Backvers. selbst mit Hilfe des sogenannten „*Mehlometers*" von FORNET. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **18**. 78—107. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

M. J. Blish, *Eine vernünftige Grundlage für die Vereinheitlichung des Backversuches.* Hinweis auf die Arbeitsweisen von WERNER (Cereal Chem. **2**. 310; C. **1926**. I. 788) u. HERMAN (Amer. Assoc. of Cereal Chemists 1927), die sich durch Einfachheit u. große Gleichmäßigkeit auszeichnen. (Cereal Chem. **4**. 149—55. Lincoln, Nebraska, Univ.) GROSZFELD.

Herbert Vogel und **C. H. Bailey**, *Eine Untersuchung über Hartweizen.* Hartweizen enthält mehr Protein als gewöhnlicher, wahrscheinlich eine Folge der klimat. Verhältnisse der Hauptwachstumsgebiete des Hartweizens. Das Glutenin/Proteinverhältnis ist ungefähr das gleiche wie bei gewöhnlichem Weizen. Auch die Viscositätskonstante *b* wich mit 2,87 nicht wesentlich von n. ab. Die Viscosität von angesäuerten Auszügen aus Hartweizen war viel niedriger als die von anderem bei gleicher Konz., eine Eig., die gut zur Unterscheidung dienen kann; der Gehalt an Carotin-Pigment war bei Hartweizenmehlen am größten, was sich sowohl in der Farbe der Mehle als auch in der Durchsichtigkeit der Gasolinauszüge zeigte; vielleicht hat man darin ein quantitatives Mittel zur Best. des Hartweizengehaltes, z. B. für die Teigwarenindustrie. (Cereal Chem. **4**. 136—49. St. Paul, Minnesota, Univ.) GROSZFELD.

Wilhelm Müller, *Kreatinbestimmung in Bouillonpräparaten. Nachtrag.* (Vgl. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **17**. 45; C. **1926**. II. 503.) Hinweis auf die Arbeit von PFIZENMAIER u. GALANOS (Ztschr. Unters. Lebensmittel **44**. 29; C. **1923**. II. 51), deren Ergebnisse mit denen des Vf. prakt. übereinstimmen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **18**. 112—12. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

M. Popp, *Die Fettbestimmung in der Milch nach dem Neusalverfahren.* (Nach Unterss. von **Riedel**.) Das Neusalverf. (Firma GERBER, Leipzig) verdient vor dem H_2SO_4-Verf. den Vorzug. Das Arbeiten mit konz. H_2SO_4 fällt fort; das Verf. arbeitet schneller. Die Ablesung ist wegen des Farbunterschiedes zwischen Fettschicht u. Fl. schärfer. Genaue Übereinstimmung mit dem H_2SO_4-Verf. wurde durch genaue Feststellung der benötigten Menge Butylalkohol erreicht. Vf. teilt eine Arbeitsvorschrift mit. (Chem.-Ztg. **51**. 270. Oldenburg.) JUNG.

[russ.] **A. Schmuk**, Der Gehalt an Kohlenhydraten und Phenolen in Tabaken in Beziehung zu ihrer Farbe und Qualität (unter Mitarbeit v. **W. Semenowa**). Krasnodar 1927. (20 S.)

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsarten für das Jahr 1924.* Schluß (vgl. Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **46**. 18; C. **1926**. II. 1703). (Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **46**. 501—02. 530—31. 547. 564—65. 580—81. 596—97. 660—61. 675—77. 691—94. 709—11. 724—26. 740—42. 756—58. 770—72. 785—86. 802—04. 817—20. Chemnitz.) HELLER.

Otto Krebs, *Das Entsäuern der Fette und Öle mittels Alkohol.* Einige Verss. zeigen, daß hoch-%ig. A. viel mehr Neutralöl aufnimmt als schwächer konzentrierter. Auch ist die Art des Öles von Einfluß auf den Grad der Entsäuerung. (Ölmarkt **9**. 85.) HELLER.

A. Eibner und **H. Munzert**, *Zur Kenntnis der Oxyne IV und zur Normung der Ölfarbenbindemittel.* (III. vgl. S. 662.) Von 52 *Leinöl*proben, die 12 Jahre in verschlossenen Flaschen in diffusem Licht gestanden hatten, waren nur zwei (Bombayöle) deutlich eingedickt. In Äthylenbromidlsg. ergaben sich Mol.-Geww. von 1417 u. 1765. — Die Unters. einiger *Uviolöle* ergab, daß sie keine Firnisse, sondern stark oxydierte Öle darstellen. AZ. ca. 65, über 40% in PAe. unl. Oxynsäuren. — Die dunkle bis schwarze Farbe der Alkaliseifen aus Ölfilmen beruht nicht auf einer chem. Wrkg. des Alkalis, denn farblose Leinölfilmschnitzel, mit dest. W. im Rohr verseift, ergaben ebenfalls einen braunen Sirup. Die Ag-Seifen sind hellgelb. Bei der Veresterung mit Trichlorhydrin bei 200° im Rohr entstand eine hell goldgelbe, durchsichtige Gallerte. Dagegen bilden die Methylester des Holzölfilmes eine dunkelbraune Fl., deren Fraktionierung nicht durchführbar war. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34**. 89—96. 101—08. München, Techn. Hochsch.) HELLER.

J. Davidsohn, *Über die vollkommene Verseifung der Fette bei der Herstellung von Grundseifen.* In Übereinstimmung mit anderen Autoren bestätigt Vf. durch eigene Verss., daß es durchaus möglich ist, mit der theoret. Laugenmenge eine quantitative Verseifung durchzuführen, wenn man nicht siedet, sondern in der Kälte arbeitet. Die so erzielten Seifen hatten 0,1% bis gar kein unverseiftes Fett u. nur Spuren freier Lauge. Großverss. in der Fabrik von PUHL & Co., Berlin-Neukölln, ergaben dasselbe Resultat. Arbeitsgang: Kalte oder halbwarme Verseifung mit Laugeüberschuß, Stehenlassen über Nacht, Lsg. in W. u. Trennung auf Leimnd. Dies bestätigt die BERGELLsche These, daß die Verseifung auf k. Wege weiter führt als das Sieden. (Seifensieder-Ztg. **54**. 281—83. Berlin-Schöneberg, Labor. Dr. DAVIDSOHN & G. WEBER.) HELLER.

E. G. Thomssen, *Die Fabrikation von Rasierkreme.* Beschreibung der Rohmaterialien u. der Herstellungsbedingungen. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. **22**. 53—54.) ELLMER.

H. Pomeranz, *Beiträge zur Kenntnis sulfurierter Öle und der aus ihnen hergestellten technischen Präparate.* Vf. gibt aus seiner Praxis die Entw. seiner Anschauungen

über das Wesen des Sulfurierungsprozesses, das bisher trotz zahlreicher Veröffentlichungen noch ganz unerkannt ist. (Seifensieder-Ztg. **54**. 272—73. 289—90.) HELLER.

Josef Augustin, *Hygienische Haarwaschmittel moderner Art.* Seifen, Shampoons und andere Mittel sind ihrer Anwendung u. Wrkg. nach besprochen. Haarwaschmittel in Pastenform werden besonders empfohlen. (Seifensieder-Ztg. **54**. 268—70. Fürstenfeldbruck.) HELLER.

Karl Shjler, Riederitz b. Magdeburg, *Apparat zur Extraktion von Ölen und Fetten*, z. B. aus Fischen u. dgl., welcher im wesentlichen aus mit Vorsprüngen versehenen Walzen besteht, die mit zwei übereinanderliegenden Trommeln derart zusammenarbeiten, daß das Ausgangsmaterial zerkleinert u. gleichzeitig ausgepreßt wird. (**Can. P. 264 956** vom 3/7. 1925, ausg. 12/10. 1926.) OELKER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **J. Behrens**, Bremen, *Extrahieren von vegetabilischen Ölen.* Als Extraktionsmittel werden chlorierte KW-stoffe, wie CCl_4, C_2HCl_3 etc., für sich allein oder im Gemisch mit Bzn. verwendet. (**E. P. 265 212** vom 27/1. 1927, Auszug veröff. 30/3. 1927. Prior. 27/1. 1926.) OELKER.

Spencer Kellogg & Sons, Inc., übert. von: **Alexander Schwarcman**, *Öl.* Dem trocknenden Öl (*Leinöl*) wird eine geringe Menge eines Trockenstoffes zugesetzt, der aus einer Paste aus neutralem Öl, Fettseife u. metall. Katalyten besteht. (**Can. P. 263 042** vom 6/7. 1925, ausg. 27/7. 1926.) THIEL.

Industrial Spray-Drying Corporation, New York, übert. von: **Robert L. Holliday**, New York, *Seifenpulver.* Eine Seifenlsg. wird in einem h. Gasstrom zerstäubt u. von diesem so lange mitgeführt, bis der gewünschte Trockengrad der Seifenteilchen erreicht ist, worauf eine Trennung der letzteren von dem Gas erfolgt. (**A. P. 1 621 506** vom 19/4. 1926, ausg. 22/3. 1927.) OELKER.

Robert Schless, Emporium, Pennsylvan., *Reinigungsmittel*, bestehend aus vegetabil. Elfenbein, $CaCO_3$ u. Na_2CO_3. (**A. P. 1 621 906** vom 10/8. 1925, ausg. 22/3. 1927.) KAUSCH.

David H. Shapiro, Monticaal, Quebec, Canada, *Mittel zum Kennzeichnen von Stoffen u. dgl.*, bestehend aus etwa 35% Paraffinwachs, etwa 15% Carnaubawachs, etwa 40% Seifenstein u. etwa 10% Stearinsäure. (**A. P. 1622353** vom 14/6. 1926, ausg. 29/3. 1927.) KAUSCH.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Peter Klason und **Hj. Mellquist**, *Die Untersuchung der Phenole eines aus Nadelholz hergestellten norrländischen Ofenteers.* (Vgl. Ark. Kemi, Mineral. Geol. **6**. No. 15; C. **1919**. I. 92.) Der vom Harz abdest. Teer wird durch Behandlung mit KOH von indifferenten Stoffen, durch Methylierung mit Dimethylsulfat u. nachfolgende Verseifung von Säuren befreit u. die methylierten Phenole einer fraktionierten Vakuumdest. unterworfen. Kp. 177—179° (bei Atm.-Druck) besteht aus *p*- u. *m-Kresol*; Kp. 197—200°: *methyliertes Guajakol*; Kp. 205—210°: *methyliertes Kreosol* neben methyliertem Guajakol; Kp. 216—220°, 222°, 232—235°: methyliertes Kreosol; Kp. 240—245°: *methyliertes Äthylkreosol*; Kp. 257—260°: *methyliertes Propylkreosol* (oder ein *methyliertes Isoeugenol*). Die höher sd. Fraktionen konnten nicht näher identifiziert werden; ihr durch Oxydation unangreifbarer Anteil scheint aus *Naphthalinderivv.* zu bestehen. (Svensk Kem. Tidskr. **39**. 75—80.) W. WOLFF.

v. d. Heyden, Typke und **Tilgner**, *Kontrolle des Öles frischgefüllter Transformatoren.* Kritik an den Ausführungen TILGNERS (S. 1392). — Antwort TILGNERS. (Chem.-Ztg. **51**. 293—94.) JUNG.

Géza v. Szelényi, unter Mitarbeit von **G. v. Becze**, *Beiträge zur Einwirkung der Buchenholzteeröle auf die Entwicklung einiger holzzerstörenden Pilze.* Für die verschiedenen Bestandteile der *Teeröle* wurden folgende Hemmungswerte für Merulyus

lacrymans u. Coniophora cerebella gefunden: Kreosotreiche, saure Öle 0,025%, kreosotarme Öle 0,05%, neutrale Öle 0,1%. Ausführliche Tabelle im Original. Trotzdem die mycocide Wrkg. der kreosotreichen Öle größer ist als die der kreosotarmen, können diese mit Vorteil zum Imprägnieren verwendet werden. Sie sind weniger in W. l., billiger, der Verdampfungsverlust ist geringer. Die kreosotarmen Öle haben eine größere Viscosität u. füllen die Trockenrisse besser aus. (Chem. Rdsch. Mitteleuropa Balkan **4**. 49—52. Budapest, Techn. Univ.) JUNG.

H. Herbst, *Apparat zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Paraffinen, Wachsen, Pechen usw.* Der von H. FAHRENHOLZ, Jena, hergestellte u. abgebildete App. enthält ein geschlossenes Aufnahmegefäß für das Prüfgut, wodurch Verschmutzung des Bades verhindert wird. Die Erweichung wird gemessen durch das Einsinken eines Messingstempels, dessen Bewegung auf einen Zeiger über einer Skala übertragen wird. Dadurch ist es möglich, *Erweichungskurven* aufzunehmen. (Chem.-Ztg. **51**. 141. Jena.) HELLER.

V. L. Oil Processes Ltd., Westminster, übert. von: **Owen David Lucas** und **Ernest Lawson Lomax**, Westminster, Engl., *Raffinieren von Kohlenwasserstoffen.* (**A. P. 1 615 286** vom 30/4. 1924, ausg. 25/1. 1927. E. Prior. 14/11. 1923. — C. **1925**. I. 1928.) OELKER.

Standard Development Co., Delaw., übert. von: **Herbert L. Johnson**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Schmiermittel.* Man vermischt ein entwässertes Na-Salz einer Mineralölsulfosäure mit Ölsäure, Harzöl, Mineralöl u. gibt die zur Verseifung erforderliche Menge KOH-Lsg. u. einen Alkohol, z. B. Isopropylalkohol, hinzu. (**A. P. 1 619 074** vom 24/11. 1923, ausg. 1/3. 1927.) OELKER.

Sun Oil Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **James Mc Kee**, Chester, Pa., V. St. A., *Schmiermittel.* Man vermischt $Ca(OH)_2$ mit dem kleineren Teil einer bestimmten Menge eines Mineralöls, erhitzt die Mischung zwecks Austreibung des W., gibt eine Fettsäure, etwas W. u. den übrigen Teil des Mineralöls hinzu u. erhitzt dann diese M. auf 200 bis 240° F. (**A. P. 1 619 352** vom 27/2. 1925, ausg. 1/3. 1927.) OELKER.

Richard Falck, 6 Merkblätter zur Holzschutzfrage. Jena: G. Fischer 1927. (XII, 71 S.) gr. 8°. = Hausschwamm-Forschungen H. 8. M. 5.00.

Richard Falck, Nachruf auf Alfred Möller — Gutachten über Schwammfragen. Von **Alfred Möller**. Jena: G. Fischer 1927. (64 S.) gr. 8°. = Hausschwammforschungen H. 9. M. 4.50.

Fuel Research Board, Physical and chemical survey of national coal resources. Nr. 7, Methods of analysis of coal. London: H. M. S. O. 1927. 9 d net.

Arthur W. Fyfe, Insulating Oil. A List of References (1900—1925) in the New York Public-Library. New York: New York Public-Library 1927. (71 S.) 8°. 50 c.

George W. Halse, Oil and retortable materials: the utilisation of coal, torbanite, cannel, and oil shale. London: C. Griffin 1927. (154 S.) 8°. 7 s 6 d. net.

Erdmann Kothny, Die Brennstoffe. Berlin: J. Springer 1927. (73 S.) 8°. = Werkstattbücher für Betriebsbeamte, Vor- und Facharbeiter. H. 32. M. 1.80.

Mines Dept., Safety in Mines Research Board. Papers. 32, Study of flame movement. London: H. M. S. O. 1927. 1 s.

M. Naphthali, Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäuren. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. = Monographien aus dem Gebiete der Fettchemie. Bd. 8. Geb. etwa M. 14.—.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Richard Kissling, *Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie und Industrie des Leims.* (Chem.-Ztg. **51**. Fortschrittsberichte. 10—13.) JUNG.

R. Deckert, *Kaltleimfabrikation.* Apparatur, sowie Herst. der verschiedenen Leim- u. Kleistersorten auf Grund langjähriger Praxis sind kurz beschrieben. (Seife **12**. 46—48. München.) HELLER.

Hermann Stadlinger, *Einkauf und Verwendung von Leim.* Zusammenfassung der Veröffentlichungen des Vf. auf diesem Gebiete. (Vgl. S. 677.) (Papierfabrikant **24**. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker u. -Ingenieure 753—57. 1926. Berlin-Grunewald.) HELLER.

Wolff von Rechenberg, Dresden-Bühlau, *Herstellung gebrauchsfertiger gequollener oder verflüssigter tierischer Leime*, dad. gek., daß außer dem Konservierungsm. ein kohlensaures Salz zugesetzt wird, das die sich durch Oxydation bildenden freien Säuren bindet, indem es CO_2 abspaltet. (**D. R. P. 442 046** Kl. 22i vom 29/10. 1925, ausg. 17/3. 1927.) THIEL.

Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies Établissements Kuhlmann, Paris, *Herstellung von Pastillen oder Körnern aus Leim oder Gelatine.* (**D. R. P. 441 278** Kl. 22i vom 1/9. 1925, ausg. 26/2. 1927. F. Prior. vom 4/9. 1924. — C. **1925**. II. 378.) THIEL.

Stein-Davies Co., New York, übert. von: **Louis Fackler**, Ridgewood, *Klebemittel.* Trockenes Glycerin wird mit trockenem $NaBO_3$ gemischt. Durch Zusatz von W. wird O freigemacht, der das Dextrin bleicht u. dessen Lsg. beschleunigt. (**A. P. 1 618 150** vom 15/12. 1921, ausg. 15/2. 1927.) THIEL.

Carborundum Co., übert. von: **Miner L. Hartmann** und **George J. Easter**, Niagara Falls, *Klebverfahren.* Die miteinander zu verbindenden Teile werden mit anorgan. Verbb. wie NaF, Na_2SO_4, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $B(OH)_3$ usw. vorbehandelt, um die Bindekraft des tier. Leimes zu erhöhen. (**A. P. 1 618 822** vom 14/7. 1921, ausg. 22/2. 1927.) THIEL.

Royal Baking Powder Co., New York, übert. von: **William E. Stokes**, Rockville, und **Herbert S. Bird**, Brooklyn, *Klebstoff.* Eine Mischung von Stärke, Alkali u. dem neutralen Salz einer organ. Säure wird mit W. erhitzt. (**Can. P. 262 462** vom 5/5. 1925, ausg. 6/7. 1926.) THIEL.

Standard Oil Company of America, San-Francisco, übert. von: **Philip S. Williams**, Mc Kittrick, California, V. St. A., *Kitt- und Dichtungsmasse.* Das Präparat soll in besonderem Maße zum Abdichten von Gasolinbehältern dienen; es wird hergestellt aus Fichtenharz, Asbestfasern, Schellack u. Alkohol. (**A. P. 1 618 397** vom 4/11. 1924, ausg. 22/2. 1927.) THIEL.

Paul Gloess, Frankreich, *Extraktion von Seealgen.* Man unterwirft die Seealgen einer beständigen, method. Waschung mit W. im Gegenstrom u. erhält dadurch sehr viscose Lsgg. von *Alginaten.* Zwischen den einzelnen Waschphasen findet ein Abpressen des W. statt. Die Waschwässer enthalten außer Alkali- oder Mg-Chloriden u. -Sulfaten eine organ. J-Verb., die als Pb- oder Cu-Verb. isoliert wird. (**F. P. 578 564** vom 30/3. 1923, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

Paul Gloess, Frankreich, *Extraktion von Seealgen.* Die nach dem Verf. des F. P. 578 564 erhaltenen *Kleb-* oder *Bindemittel* (Alginate) dienen zur Formung von Sand u. dgl., Holzabfällen, Sägespäne usw., die gegebenenfalls zuvor mit CaO, MgO usw. versetzt worden sind. Man kann die verschiedensten Gegenstände auf diese Weise erhalten. (**F. P. 28 596** vom 12/9. 1923, ausg. 11/3. 1925. **Zus. zu F. P. 578 564; vgl. vorst. Ref.**) KAUSCH.

Paul Gloess, Frankreich, *Behandlung von Seealgen.* Die nach dem Verf. des F. P. 578 564 erhaltenen Klebstoffe können zum Konservieren verderblicher Eßwaren (Fische, Fleisch, Früchte) verwendet werden. Man überzieht die Eßwaren mit diesen Stoffen. (**F. P. 28 717** vom 16/10. 1923, ausg. 21/3. 1925. **Zus. zu F. P. 578 564; vgl. vorvorst. Ref.**) KAUSCH.

Paul Gloess, Frankreich, *Extraktion von Seealgen.* Die nach dem Verf. des F. P. 578 564 u. Zusatzpatenten erhaltene kolloidale organ. M. wird gegebenenfalls gereinigt als Ausflockungsmittel bei der Reinigung von Fl., als Reinigungsmittel für Seifen

bei deren Herst., zur Herst. von plast. MM., Überzügen u. photograph. Filmen verwendet. (**F. P. 31 475** vom 24/8. 1925, ausg. 14/3. 1927. **Zus. zu F. P. 578564; vgl. drittvorst. Ref.**) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

O. Linde, *Kleine Beiträge zur Mikrophotographie.* Vf. gibt von ihm erprobte Verff. zur Best. der Vergrößerung u. Belichtungszeit in der Mikrophotographie an u. beschreibt ferner App. u. Methoden zur Anfertigung von Photogrammen u. Zeichnungen. (Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH **1926**. 142—48. Sep. Braunschweig.) L. JOSEPHY.

Proell, *Ein Universalapparat für Mikrophotographie.* (Ztschr. wiss. Mikroskopie **44**. 42—46. Greifswald.) W. WOLFF.

A. Ninck, *Neue Hypersensibilisierungsmethoden für Autochrom- und andere Platten.* Unter Hypersensibilisierungsverf. wird der Zusatz einer *ammoniakal.* $AgNO_3$-Lsg. zur Lsg. der sensibilisierenden Farbstoffe verstanden. Vf. berichtet von Verss. mit *Pinachrom-Pinacyanol-*, Pinachrom-*Pinachromviolett-*, Pinachrom-Pinacyanol-Pinachromviolett- u. mit *Pinaverdol*-Pinachromviolettlsgg., die die Anwendbarkeit des Verf. nicht nur für Autochromplatten, sondern auch für die Sensibilisation gewöhnlicher photograph. Platten zeigen. (Brit. Journ. Photography **74**. Suppl. **21**. 5—7.) LESZYNSKI.

R. Mauge und **A. P. Richard**, *Mitteilung über die Hypersensibilisation.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Hypersensibilisation mit den von NINCK angegebenen Lsgg. gibt bessere Resultate als die Zugabe von NH_3 (ohne Ag-Salz) zur Sensibilisatorlsg. (Bull. Soc. Franç. Photographie [3] **13**. 332—35. 1926.) LESZYNSKI.

Loyd A. Jones, *Der Kontrast photographischer Papiere.* Teil D. (Vgl. S. 1111.) Aus den Ergebnissen der statist. u. sensitometr. Unterss. wird der Teil der charakterist. Kurven des Positivmaterials bestimmt, der die optimalen Positive liefert. Es wird eine Formel zur Berechnung des Kontrasts in absol. Einheiten u. eine graph. Methode zur Ermittlung des Kontrasts gegeben u. eine Kontrastskala für den prakt. Gebrauch vorgeschlagen. (Journ. Franklin Inst. **203**. 111—56. Res. Lab., EASTMAN Kodak Co.) LESZYNSKI.

Cl. Schaefer und **K. Ackermann**, *Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit der Agfa-Farbenplatte.* Die Leistungsfähigkeit der Agfa-*Farbenplatte* wird durch Vergleich nach Farbton, Sättigung u. Helligkeit von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Aufnahmen des OSTWALDschen Farbenkreises mit dem Original geprüft. Die Arbeit enthält eine kurze Entw. der YOUNG-HELMHOLTZschen Farbentheorie u. eine Diskussion grundsätzlicher Fragen über die Leistungsfähigkeit der Farbenphotographie. (Ztschr. techn. Physik **8**. 2—8. 55—62.) LESZYNSKI.

Walter Schlör, *Die Herstellung des Kinorohfilms.* (Umschau **31**. 146—47.) RÖLL.

Igo Pötsch, *Der Homogendruck (nach dem Verfahren von Caspar Hermann).* Das Verf. besteht darin, daß eine lithograph. Platte mit in A. gel. Harzen bemalt u. mit einer speziellen Ätze geätzt wird. Die Platte ist alsdann druckfertig. (Photogr. Korrespondenz **63**. 22.) RÖLL.

A. Lumière, **L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Entwickler für warme Länder.* (Brit. Journ. Photography **74**. 134—35. — C. **1927**. I. 224.) LESZYNSKI.

J. Rzymkowski, *Über ein Schnellfixierbad für Jodsilber.* Vf. fand, daß Zusatz von Thioharnstoff zu neutraler Fixiernatronlsg. die Fixiergeschwindigkeit von AgJ erhöht. Eine dünne AgJ-Gelatineplatte war in einer Lsg. von 20 g $Na_2S_2O_3$ u. 4 g Thioharnstoff in 100 ccm W. in 2—3 Min. ausfixiert, ohne Thioharnstoff in 35 Min. Um das Fixierbad genau neutral zu machen, wurde es mit Borax-Essigsäurelsg. gepuffert. In einer solchen Lsg. müssen AgJ-Platten etwas länger verbleiben, da sich sonst beim Auswaschen eine weiße, schwerl. Verb. als Trübung in der Gelatine aus-

scheiden kann. Die Trübung ist l. in 10—20%ig. Thiosulfatlsg. (Photogr. Industrie **1926**. Nr. 49. 2 Seiten. Dresden, Techn. Hochsch. Sep.) L. JOSEPHY.

A. J. Bull, *Einige Eigentümlichkeiten der selektiven Absorption und deren Einfluß auf technologische Fragen.* Mit Ausnahme einiger gelber, orangefarbiger u. roter *Farbstoffe* sind alle Farbstoffe mit selektiver Absorption dadurch charakterisiert, daß in ihrem Absorptions- bzw. Reflexionsspektrum das gesamte sichtbare Spektrum (in verschiedener Quantität) vertreten ist. Vf. weist auf die Bedeutung dieser Erscheinung für die *Farbenphotographie* u. den *Farbendruck* hin. (Proceed. opt. Convention **1926**. 185—88.) LESZYNSKI.

Karl Albert, *Ein neues Verfahren zur Herstellung gut druckfähiger Farben.* Da sich verschiedene Druckfarben in trockenem Zustand sehr schwer in genügend feiner Verteilung ohne Klumpenbldg. verreiben lassen, sind Verss. gemacht worden, die feuchten Farbstoffpasten unter Verdrängung des W. mit dem Firnis zu verreiben. Dies ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da das W. sehr energ. festgehalten wird u. beim Erhitzen der Farbstoff leidet. Das geschilderte Verf. vermeidet diesen Übelstand durch Verkochen des feuchten Farbteiges mit Firnis im Vakuum (110 mm Hg) bei 50°, wodurch das W. völlig entfernt wird u. eine Druckfarbe von sehr feinem Verteilungsgrad resultiert. (Photogr. Korrespondenz **63**. 21.) RÖLL.

William Gamble, *Farbe vom Standpunkt des Druckens.* Durch Festlegung einheitlicher Beobachtungsbedingungen ist es möglich, ohne Verwendung von opt. Instrumenten die Eignung von Farbstoffen für die Dreifarbenphotographie zu beurteilen. (Proceed. opt. Convention **1926**. 159—165.) LESZYNSKI.

T. Thorne Baker, *Photoelektrische Elemente und ihre Anwendung in der photographischen Technik.* Es werden die für photograph. Messungen geeigneten photoelektr. Zellen beschrieben. (Photographic Journ. **67**. 85—91.) LESZYNSKI.

Kodak (Soc. an. Française), Frankreich, *Photographisches Umkehrverfahren.* (**F. P. 616 930** vom 31/5. 1926, ausg. 10/2. 1927. — C. **1926**. I. 804 [A. P. 1 552 791].) KÜ.

Eastman Kodak Co., Rochester, V. St. A., *Herstellung von organischen Stoffen zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von Emulsionen, beispielsweise Gelatinesilberhaloid-Emulsionen.* (**D. R. P. 441 934** Kl. 57b vom 4/6. 1925, ausg. 18/3. 1927. A. Prior. 6/6. 1924. — C. **1927**. I. 972 [A. P. 1602590].) KÜHLING.

Paul Specklin, Frankreich, *Hochempfindliche photographische Platten und Filme.* Stoffe, welche, wie geringe Mengen von Beimengungen enthaltendes $BaWO_4$ oder $CaWO_4$, unter der Einw. von Röntgenstrahlen lumineszieren, werden in den lichtempfindlichen Belag der Platten oder Filme eingebettet. (**F. P. 615 932** vom 28/9. 1925, ausg. 19/1. 1927.) KÜHLING.

Heinrich Winkler und **Heinrich Volkmann**, Bochum, *Entwickeln von Lichtpausen nach dem Ammoniakverfahren,* 1. dad. gek., daß die in einen Entwicklungskasten eingeführten Lichtpausen mit künstlich verdampftem oder zerstäubtem wss. NH_3 behandelt werden. — 2. dad. gek., daß die Lichtpausen in dem Entwicklungsgehäuse während einer Durchbewegung zwischen endlosen Bändern mit zerstäubtem oder verdampftem wss. NH_3 behandelt werden. — 3. dad. gek., daß die Zerstäubung des wss. NH_3 mittels Injektors erfolgt, der durch Luft, gepreßtes Gas oder Dämpfe betrieben wird. — Die Entw. erfolgt rascher als bei den bekannten Verff. (**D. R. P. 441 888** Kl. 57b vom 13/11. 1925, ausg. 15/3. 1927.) KÜHLING.

Eugène Gay, Frankreich, *Herstellung von Lichtpausen.* Papier oder ein ähnlicher Träger wird mit der Lsg. einer Diazoverb. von in der bzw. den Hydroxylgruppen alkylierten oder arylierten Anisidin, Naphthanisidin oder Halogen-, Nitro-, Sulfo-, Carboxy- usw. -Derivaten dieser Verbb. getränkt. Beim Belichten der getränkten Träger unter einer Zeichnung o. dgl. werden die nicht geschützten Teile unter Zers. der Diazoverb. entfärbt. Beim Entw. der belichteten Erzeugnisse mit einer alkal.

Lsg. von H-Säure entsteht ein violettes Positiv der Zeichnung. (**F. P. 616 562** vom 20/10. 1925, ausg. 4/2. 1927.) KÜHLING.

Valentin Weil, Bergen, Kr. Hanau, *Verfahren zur Herstellung von farbigen Aufsichtsbildern*, dad. gek., daß auf weißem Hintergrund ein dauernd über der photograph. Schicht verbleibender Farbraster derart aufgetragen wird, daß capillarröhrenförmig wirkende feinste Zwischenräume zwischen den Farbrasterpunkten verbleiben, durch welche die Entwicklerfl. usw. zur photograph. Schicht gelangen kann u. sich dadurch auch unter den Farbrasterpunkten auszubreiten vermag. — Durch die Ausscheidung von schwarzem Ag gelangen die darüber gelagerten Farbwerte ganz oder teilweise zum Verschwinden, während die nicht von schwarzem Ag unterlegten Rasterteilchen in der Aufsicht sichtbar sind, weil sie sich auf weißem Hintergrund befinden. (**D. R. P. 442 536** Kl. 57b vom 12/10. 1924, ausg. 1/4. 1927.) MAI.

J. J. Friedrich Stock, München-Gern, *Erhöhung der Widerstandsfähigkeit photographischer Bildschichten.* (**D. R. P. 441 949** Kl. 57b vom 2/12. 1924, ausg. 15/3. 1927. — C. **1926**. II. 2868.) KÜHLING.

Valentin Weil, Bergen, Kr. Hanau, *Herstellung einfarbiger Bilder auf Papier*, 1. dad. gek., daß Emulsionspapiere über der photograph. Schicht mit einer nicht zusammenhängenden Farbschicht von größter Transparenz überzogen werden, die im Entwickler- u. Fixierbad usw. unangreifbar ist. — 2. dad. gek., daß die nicht zusammenhängende Farbschicht mit Hilfe eines beliebigen Druckverf. gebildet wird. — Die nicht zusammenhängende Farbschicht kann auch durch Aufspritzen von gefärbtem Collodium erzeugt werden. (**D. R. P. 442 535** Kl. 57b vom 28/3. 1926, ausg. 1/4. 1927.) KÜHL.

Willy Vobach, Berlin, übert. von: **Franz Janzen**, Berlin-Tempelhof, *Lichtbilder.* (**A. P. 1 613 515** vom 14/3. 1923, ausg. 4/1. 1927. D. Prior. 16/3. 1922. — C. **1923**. IV. 180 [E. P. 195 056].) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Desensibilisatoren.* Alkylsulfate von p-Alkyloxychinaldinen werden mit m-Nitrobenzaldehyd kondensiert. Z. B. kocht man eine alkoh. Lsg. von p-Äthoxychinaldinmethylsulfat mit m-Nitrobenzaldehyd unter Zusatz von Essigsäure u. Copellidin am Rückflußkühler. Der erhaltene Desensibilisator bildet gelbe Krystalle. (**E. P. 262 816** vom 13/12. 1926, Auszug veröff. 9/2. 1927. Prior. 11/12. 1925.) KÜHLING.

Wilhelm Boehm, *Erzeugung großer Magnesiumflammen für photographische Zwecke.* Man befestigt an einem unverbrennlichen Körper, z. B. einem Eisendraht, ein mit Einschnitten versehenes Mg-Blatt, biegt den so erhaltenen Körper mehrmals winkelig um, derart, daß er nur einen kleinen Raum einnimmt u. bei der Entzündung das ganze Mg-Blatt auf einmal zur Entflammung kommt. (**F. P. 618 119** vom 25/6. 1926, ausg. 3/3. 1927.) OELKER.

C. B. Neblette, Photography: its prinziples and practice. London: Chapmann & Hall 1927. (662 S.) 8°. 30 s. net.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 23. Mai 1927.