

Chemisches Zentralblatt.

1930 Band II.

Nr. 23.

3. Dezember.

Geschichte der Chemie.

- William A. Bone**, *Prof. H. B. Dixon*. Vf. widmet Prof. H. B. DIXON von der Univ. Manchester, der am 18/9. 1930 gestorben ist, einen Nachruf. Prof. DIXONS Verdienste liegen hauptsächlich auf dem Gebiete des Gasexplosionen. (*Nature* **126**. 511—12. 4/10. 1930.) ERBE.
- Julius Meyer**, *Walter Herz*. 24. Juli 1875 bis 7. Sept. 1930. Nachruf. (*Chem.-Ztg.* **54**. 773—74. 4/10. 1930. Breslau.) JUNG.
- O. Scharfenberg**, *Dr. Wilhelm Herzberg* †. Nachruf auf den am 24. Juni verstorbenen Farbenchemiker u. Direktor bei der Agfa. (*Ztschr. angew. Chem.* **43**. 839—40. 20/9. 1930.) R. K. MÜLLER.
- P. R. Sollied**, *Professor Dr. J. König*. Nachruf u. Übersicht über die wichtigsten Arbeiten. (*Tidskr. Kemi Bergvaesen* **10**. 98—99. 1930.) WILLSTAEDT.
- W. W. Skinner**, *Bennett Battle Ross*. Nachruf auf den am 5/4. 1930 verstorbenen Chemiker. (*Journ. Assoc. official. agricult. Chemists* **13**. III—IV. 15/8. 1930.) GRI.
- O. Eckstein**, *Paul Wagner* †. Nachruf auf den am 25. Aug. verstorbenen Forscher auf dem Gebiete der landwirtschaftlichen Chemie. (*Ztschr. angew. Chem.* **43**. 839. 20/9. 1930. Berlin-Riehen.) R. K. MÜLLER.
- W. D. Bigelow**, *Harvey Washington Wiley*. Biographie des am 18. Okt. 1844 geborenen u. am 30. Juni 1930 verstorbenen, besonders um die Nahrungsmittelchemie u. -gesetzgebung verdienten Chemikers. (*Science* **72**. 311—12. 26/9. 1930.) SKALIKS.
- P. Walden**, *Goethe und die Chemie*. Vf. berichtet unter Anführung vieler Literaturstellen, wie sich GOETHE in Frankfurt alchemist. betätigt hat, wie die „Chiemy“ in Straßburg seine „heimliche Geliebte“ war u. wie er später in Weimar durch eifriges chem. Studium in die Mineralogie u. die angewandten chem. Gebiete tiefer einzudringen suchte. In seiner Hausbücherei befanden sich die wichtigsten chem. Bücher u. Zeitschriften seiner Zeit. Durch seinen Einfluß wurde die chem. Forschung u. vor allem das Unterrichtswesen in Jena sehr gefördert. (*Ztschr. angew. Chem.* **43**. 792—97. 847—50. 864—68. 6/9. 1930. Rostock.) WINKELMANN.
- Max Speter**, *Der Knallgoldexplosionsunglücksfall Jakob Berzelius im Jahre 1809*. Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß unter Fl. befindliches Knallgold explodieren kann, wird aus den „Selbstbiograph. Aufzeichnungen“ von JAKOB BERZELIUS der Abschnitt, der sich auf den in der Überschrift dieser Notiz erwähnten Unglücksfall bezieht, wiedergegeben. (*Nitrocellulose* **1**. 128. Aug. 1930.) H. SCHMIDT.
- , *Fioravanti und das Färben der Haare*. Rezepte aus dem 16. Jahrhundert zum Blondfärben u. Bleichen der Haare. (*Parfumerie mod.* **24**. 603—05. Sept. 1930.) ELLM.
- W. S. James**, *Die Entdeckung der Gasgesetze*. III. *Die Theorie der Gase und die VAN DER WAALSsche Gleichung*. (I. vgl. C. **1928**. II. 2321.) *Histor. Darst. von den Arbeiten BOYLES*, 1662, bis zur Aufstellung der VAN DER WAALSschen Gleichung, 1873. (*Science Progress* **25**. 232—39. Okt. 1930.) WRESCHNER.
- Max Speter**, *Vom Ursprung der kontinuierlichen Kühlung bei der Destillation*. II. (I. vgl. C. **1930**. II. 2734.) Ausführlichere Besprechung der Literaturangaben bei PIER ANDREA MATTHIOLI, BESSONIUS u. CONRAD GESNER. Bereits vor MATTHIOLI hat BESSONIUS 1559 den Grundsatz der stetigen Kühlung als bekannt angeführt. (*Ztschr. Spiritusind.* **53**. 261—62. 25/9. 1930. Berlin-Wilmersdorf.) GROSZFELD.
- Jan Bárta**, *Das Leben auf einer alten böhmischen Glashütte*. (Sprechsaal **63**. 701—03. 724—26. 742—44. 13/9. 1930.) SALMANG.
- H. C. H. Carpenter** und **J. M. Robertson**, *Metallographische Untersuchungen an einigen alten ägyptischen Gebrauchsgegenständen*. (*Journ. Iron Steel Inst.* **121**. 417—54. 1930. Roy. School Mines.) EDENS.
- David Brownlie** und **Baron de Laveleye**, *Die Geschichte des Zementationsprozesses in der Stahlherstellung*. I. (*Journ. Iron Steel Inst.* **121**. 455—64. 1930.) EDENS.

David Brownlie und **Baron de Laveleye**, *Die Geschichte des Zementationsprozesses in der Stahlherstellung*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) (Journ. Iron Steel Inst. **121**. 465—76. 1930.) EDENS.

J. F. Springer, *Geschichte der Färbeapparate in alter Zeit*. (Textile Colorist **52**. 610—29. Sept. 1930.) FRIEDEMANN.

T. Hedley Barry, *Geschichte der Druckerei (bis zur Einführung des Dampfes)*. (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. **13**. 239—68. Sept. 1930.) FRIEDEMANN.

Fritz Tuchmann, *Beiträge zur Geschichte und Bibliographie des Brauwesens. Aus alten Brauereibüchern*. I. Zosimos aus Panopolis, der Vf. der ältesten Anleitung zum Bierbrauen? II. Was im 16. Jahrhundert aus Bier bereitet wurde. Ansichten über die Gärung aus dem 18. Jahrhundert. III. Aus der Geschichte des Bieres in England bei Preis- u. Steuerangaben. IV. Der wissenschaftliche Stand des engl. Brauwesens im 18. Jahrhundert u. der Streit um die Hertfordshire-Methode der Malzbereitung in den Jahren 1802—1807. V. Eine Verteidigung von Langmalz aus dem Jahre 1765. Regeln, welche bei der Anlage eines Brauhauses beachtet werden müssen. VI. u. VII. Die bayer. Gesetzgebung über das Biersudwesen von den ältesten Zeiten bis 1811. Das Bierregulativ von 1811 u. seine Auswirkungen. VIII. Nachricht über die erste Dampfbrauerei in München. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **70**. 86—87. 218—219. 422—25. 622—25. 784—86. 860—62. 1068—69. 1134—35. 23/8. 1930. Nürnberg.) KO.

E. Huber, *Bier und Brauerei im Bereich der Hanse*. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **70**. 1299—301. 27/9. 1930.) KOLBACH

B. Langen, *Geheimschrift und unsichtbare Schrift*. Aufführung der vom Altertum bis in die Neuzeit gebräuchlichen Methoden zur Anfertigung u. Entzifferung von Geheimschriften. (Med. Klinik **26**. 1323—25. 5/9. 1930. Königsberg i. Pr., Inst. f. gerichtliche u. soziale Medizin.) FRANK.

Jonathan Borton Leonard, *Crusaders of chemistry; six makers of the modern world*. New-York: Doubleday, Doran 1930. (307 S.) 8°. S 2.75.

Beiträge zur Geschichte der Technik und Industrie. Jahrbuch d. Vereins Deutscher Ingenieure. Hrg. von Conrad Matschoss. Bd. 20. Berlin: VDI-Verlag. 1930. (III, 2221 S.) 4°. Lw. M. 12.—; f. VDI-Mitgl. M. 10.80.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Harman Ashley, *Die Konfiguration der Monosaccharide*. Vf. gibt eine kurze Ableitung der Konfiguration der Monosaccharide, welche ihm für Unterrichtszwecke am besten geeignet erscheint. (Journ. chem. Education **7**. 2131—40. Sept. 1930. Canton, St. Lawrence Univ.) OHLE.

I. I. Saslawski und **E. G. Standel**, *Die Volumänderung bei der Neutralisation*. (Vgl. C. 1930. I. 1738.) Bei der Neutralisation starker Basen (NaOH u. KOH) mit beliebigen Säuren erfolgt eine Ausdehnung, die in Abhängigkeit von der Konz. erst wächst, dann nach Erreichen eines Maximums wieder fällt. Bei der Neutralisation von NH_3 mit beliebigen Säuren erfolgt Kontraktion, deren Größe der Konz. proportional ist. Neutralisiert man mit derselben Base in konstanter Konz. verschiedene Säuren, so ist die Vol.-Änderung vom Dissoziationsgrad der Säure abhängig. Vff. beobachten Kontraktionen bis zu 9% u. Ausdehnungen bis zu 6,5%. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] **62**. 653—64. 1930.) ERBE.

Erich Hückel, *Zur Quantentheorie der Doppelbindung und ihres stereochemischen Verhaltens*. Vortrag über die C. 1930. I. 2997 referierte Arbeit. (Ztschr. Elektrochem. **36**. 641—45. Sept. 1930. Leipzig, Inst. f. theoret. Phys. d. Univ.) BEUTLER.

H. Senftleben und **O. Riechmeier**, *Der Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen*. (Vgl. C. 1930. II. 1492.) Der atomare Wasserstoff wird durch Bestrahlung des mit Quecksilberdampf gesätt. Wasserstoffs im Rk.-Gefäß mit dem Licht einer wassergekühlten Quecksilberlampe erzeugt. Das Wärmeleitvermögen gilt als Kriterium für den Dissoziationszustand des Gases. Der zeitliche Verlauf der Rückbildg. von Moll. aus dem Atom-Molekülgemisch macht es möglich, im Zusammenhang mit der kinet. Gastheorie Rückschlüsse auf den Mechanismus der Molekülbildg. zu ziehen. Ohne besondere Vorsichtsmaßregeln vollzieht sich die Rückbildg. der Moll. nach einer e-Funktion abklingend, was darauf hindeutet, daß prakt. die gesamte Wiedervereinigung sich an den Wänden vollzieht. Im Gasraum ist die Mol.-Rückbildg. durch einen Dreierstoß dreier Atome oder zweier Atome u. eines Mol.

denkbar. Die Wahrscheinlichkeiten dieser beiden Möglichkeiten verhalten sich wie 1 : 16, da die Auswertung des Vers. ein gleiches Verhältnis der Wirkungsquerschnitte ergibt. (Ann. Physik [5]. 6. 105—28. 6/8. 1930. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) ERBE.

P. Harteck und U. Kopsch, *Die Gasreaktionen des atomaren Sauerstoffs*. Reiner O_2 wird im Entladungsrohr mit 4000 V u. 0,25 A aktiviert, durch das er bei 0,8 mm strömt. Anteil an O-Atomen wird 20 cm nach der Entladung durch Temp.-Messung eines Pt-Drahtes bestimmt, der Rekombination bewirkt; Anteil O-Atome $> 20\%$. Strömungsgeschwindigkeit 1,2 l (bei 0,8 mm) pro sec; pro Stunde infolgedessen 800 cem O-Atome von Atm.-Druck. 10 cm nach der Entladung wurden verschiedene Gase in etwas geringerer Menge zugesetzt; Leuchterscheinung an Einstromungsdüse wurden spektrograph. durch Quarzfenster aufgenommen, Rk.-Prodd. analyt. bestimmt.

Reaktionen: O-Atome reagieren mit H_2 -Moll sehr schlecht; H_2 erleidet im Rohr ca. 100000 Stöße mit O-Atomen, nur 2% sind erfolgreich. $H_2 + O = OH + H + 7$ kcal muß also mit Aktivierungswärme behaftet sein. — CO reagiert nur schlecht, zu 5% . H_2O zeigt keine Rk. — HBr reagiert zu 100% , bildet Br_2 u. H_2O . — HCl zu 25% , bildet Cl_2 u. H_2O . — HCN zu 5% , bildet $(CN)_2$, H_2O , CO_2 . — H_2S reagiert quantitativ, bildet SO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 u. S-Abscheidung. — CS_2 reagiert quantitativ, bildet SO_2 , CO , CO_2 . Bei H_2S u. CS_2 blaugrünes Rk.-Leuchten, spektral kontinuierlich von Grün bis ins nahe Ultraviolett. — NH_3 reagiert zu 25% , im Ausfriergefäß explodiert das Rk.-Prod. alle 2 Minuten mit leichtem Knall (HNO_3 ?). — CH_4 reagiert $< 1\%$. — CH_3Cl mit 100% zu HCl, Cl_2 , H_2O , CO_2 , CO. — CH_2Cl_2 mit 100% zu $COCl_2$, H_2 , (Cl_2) . — $CHCl_3$ mit 100% zu $COCl_2$, HCl, (Cl_2) . — CCl_4 mit 25% zu $COCl_2$ u. Cl_2 im Verhältnis 1 : 1.

Spektral zeigen sich bei KW-stoffen die OH-, CH- u. C_2 -Banden in wechselndem Intensitätsverhältnis. Die C-reichen Verb. reagieren besser als die H-reichen. CO u. CO_2 entstehen in annähernd gleichen Mengen, Zwischenprodd. konnten nicht gefaßt werden. — Im akt. O_2 konnte kein O_3 nachgewiesen, wohl aber konnte mit fl. Luft O_3 ausgefroren werden, der dort anscheinend aus O-Atomen an der Wand entsteht. (Ztschr. Elektrochem. 36. 714—16. Sept. 1930. Berlin, Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. u. Elektrochem.)

BEUTLER.

G. Tammann und R. Klein, *Die Temperaturabhängigkeit einiger elastischer Eigenschaften im Erweichungsintervall der Gläser*. (Vgl. C. 1930. I. 652. 1264. 1930. II. 2991.) Für die Isobaren einer Reihe physikal. Eig. der Gläser wurde festgestellt, daß sie in einem kleinen Temp.-Intervall eine erhebliche Richtungsänderung erleiden; in diesem Temp.-Intervall beginnt die Erweichung der Gläser. So kann durch die Richtungsänderung der Isobaren des Vol., Wärmeinhaltes, der DE., des Brechungsexponenten eine Temp. t_w festgelegt werden, unterhalb der man den Stoff als Glas, oberhalb der man ihn als hochviscose M. bezeichnen kann. Im Gegensatz dazu kann aus den elast. Eig. der Stoffe im Erweichungsintervall eine der Temp. t_w analoge Temp. nicht abgeleitet werden. Die Vff. prüfen die Abhängigkeit der Rücksprunghöhe u. der Härte von der Temp. im Erweichungsintervall der Gläser (*Selen, Salicin, Kolophonium, Phenolphthalein*). Beide Methoden führen zu keinem bestimmten Temp.-Punkt, der der Temp. t_w entsprechen würde. Ebenso läßt sich zur Festlegung dieser Temp. die Beobachtung des Temp.-Punktes, bei dem zuerst beim Ritzen mit einer Nadel Striche mit glatter Begrenzung auftreten, nur dann verwenden, wenn bei der Ausföhrung der Striche für die Belastung der Nadel, den Winkel, den die Nadel mit der Glasebene bildet u. der Geschwindigkeit, mit der die Striche erzeugt werden, bestimmte Werte durch Übereinkunft festgelegt werden. (Ztschr. anorg. allg. Chem. 192. 161—78. 13/9. 1930. Göttingen, Inst. f. Physikal. Chemie.)

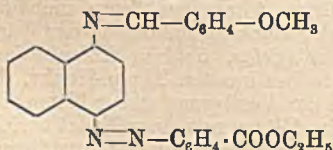
FABER.

G. Tammann und G. Bandel, *Die Wärmeausdehnung von B_2O_3 , As_2O_3 , HPO_3 - und Bleiglas und die Abhängigkeit ihres Volumens vom Erstarrungsdruck*. (Vgl. C. 1929. II. 2713.) Die Vff. bestimmen die p, T -Linien von B_2O_3 , As_2O_3 , HPO_3 - u. Bleiglas. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in der Bohrung eines Stahlzylinders umgeben von Hg; an beiden Enden ist der Stahlzylinder mit Schrauben verschlossen, von denen die eine eine Bohrung mit eingeschweißter Stahlcapillare aufweist, mittels der das Hg mit einem Manometer kommuniziert. Über das Stahlrohr kann ein Drahtofen geschoben werden. Das Stahlrohr muß an beiden Enden gekühlt werden, um ein Festbacken der Stahlschrauben über 300° zu vermeiden. Dadurch entsteht im Ofen ein Temp.-Gefälle nach beiden Seiten hin. — Ergebnisse für B_2O_3 -Glas: In den p, T -Linien tritt bei 248° ein Knick auf; innerhalb der Fehlergrenzen stimmt diese Temp. mit der der beginnenden Sprödigkeit überein. Diese Temp. des Knickes von 248° gilt für sehr geringe Erhitzungsgeschwindigkeiten; mit steigender Erhitzungs-

geschwindigkeit wird sie zu höheren Temp. verschoben, dasselbe tritt bei steigendem Druck ein. Weiter bestimmen die Vff. die Form der p, T -Linien nach Änderung des Druckes seit der letzten Erstarrung des B_2O_3 -Glasses: Erhöht man den Anfangsdruck um je 500 kg/qcm über den Druck, unter dem das Glas vorher erstarrte, u. bestimmt unter diesem erhöhten Druck die p, T -Linien beim Erhitzen u. Abkühlen, so nimmt das Vol. des B_2O_3 -Glasses im Gebiet von 210—270° mit steigender Temp. ab; die Abkühlungskurve ist dann normal; das Vol. des unter dem erhöhten Druck erstarrten Glases ist kleiner geworden als das ursprüngliche. Ist ein Glas bei erhöhtem Druck erstarrt u. nimmt man dann bei geringerem Druck eine p, T -Linie auf, so erhält man zwischen 240 u. 300° beim Erhitzen ein abnorm starkes Ansteigen des Druckes; über 300° verläuft die Kurve wieder normal, ebenso beim Abkühlen. Das Vol. hat sich bei der Erstarrung unter geringerem Druck bedeutend vergrößert. Ähnlich verhalten sich As_2O_3 , HPO_3 u. Bleiglas. — *As₂O₃-Glas*: Die kub. As_2O_3 -Kristalle werden im Stahlzylinder erhitzt, sie schmelzen im Intervall von 320—400°; beim Abkühlen erstarrt die Schmelze größtenteils glasig. Auf der Abkühlungskurve ist der Druck um 95 kg/qcm größer als auf der Erhitzungskurve entsprechend der Vol.-Zunahme beim Schmelzen. Daraus erhält man für 1 g kristallisiertes As_2O_3 eine Vol.-Zunahme $\Delta v = 0,023$ cm. Beim Wiedererhitzen tritt langsame Entglasung ein. Die Temp. des Beginns der Sprödigkeit steigt mit wachsendem Druck an. — *Bleiglas*: Bei niederen Anfangsdrucken verlaufen die p, T -Linien normal; bei Drucken über 500 kg/qcm fallen die Kurven mit steigender Temp. erst flach ab, um dann nach Erreichen des Minimums rasch anzusteigen. Die Temp. t_w , bei denen ein schnelles Ansteigen des Druckes beginnt, werden mit wachsendem Anfangsdruck zu höheren Temp. verschoben. Es kann aber daraus nicht mit Sicherheit auf einen negativen Ausdehnungskoeffizient des Bleiglasses bei höheren Drucken geschlossen werden. — Die Vff. untersuchen noch zwei *HPO₃-Gläser* von bestimmtem W-Geh.; diese ergeben Erhitzungs- u. Abkühlungskurven, die denen des B_2O_3 -Glasses sehr ähnlich sind; die Temp. t_w hängt linear vom Anfangsdruck ab. (Ztschr. anorg. allg. Chem. 192. 129—44. 13/9. 1930. Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie.)

FABER.

D. Vorländer und Josef Fischer, *Über die einachsige Aufrichtung der kristallinen Flüssigkeiten*. Bei kristallinen Fl. ist häufig infolge ihrer Anpassungsfähigkeit an Oberflächen einachsige Aufrichtung beobachtet worden, die den Präparaten kinoskop. das Aussehen einachsiger, senkrecht zur Achse geschnittener Kristallplatten verleiht. Vff. untersuchen die Frage, ob kristalline Fl. von „häftiger“ Molekulargestalt (z. B. Dianisalazin, $CH_3O-C_6H_4-CH=N-N=CH-C_6H_4-OCH_3$) weniger zu einachsiger Aufrichtung befähigt sind als solche von unhäftiger Gestalt (z. B. Anisal-p-aminobenzoessäure, $CH_3O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-COOH$). Das ist nicht der Fall. Von etwa 110 untersuchten häftig geformten Präparaten waren 21 einachsige aufrichtet u. opt. positiv. Äußere Faktoren dürften größeren Einfluß auf den Effekt haben als die Molekülgestalt (Bldg. geringer Mengen von Zers.-Prod., Temp.-Gefälle beim Kristallisieren usw.); beim Dianisal- u. Äthoxybenzalazin sowie beim p-Benzoyloxybenzalazin verliefen die Beobachtungen nicht gleichartig. Die aromat. Aldazine zeigten die merkwürdige Eig., die fl. Kristallteilchen mitunter einachsige schiefe (statt senkrechte) zur Glasfläche anzuordnen. — Am 1-Anisalamionaphthalin-4-azobenzoessäureester (Formel nebenst.) wurde eine unterkühlte Schmelze in Form eines kristallinfl., hell rotgelben Lacks beobachtet, der auch bei Zimmertemp. nicht Stäbchen, sondern Schlieren u. Stäbchen bildet. Es zeigte sich jedoch, daß es sich hier um einen zwar einheitlichen, aber anisotropen, kristallin-festen Lack handelt, wie er bisher nur beim Tetraphenylaceton beobachtet worden ist (VORLÄNDER, C. 1923. III. 43). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2506—10. 15/10. 1930. Halle, Univ.)



BERGMANN.

G. Tammann und E. Jenckel, *Über die Änderung der Farbe durch Kaltbearbeitung*. Die Vff. vermuten, daß so, wie bei Metallen die Farbe durch Kaltbearbeitung geändert wird, dies auch bei nichtmetall. Stoffen der Fall ist. Sie weisen jedoch darauf hin, daß der Unterschied der Strichfarbe gegenüber der Farbe des Minerals nicht ohne weiteres auf Kaltbearbeitung zurückgeführt werden darf; dies ist nur dann der Fall, wenn bei höherer Temp. abermals eine Änderung der Strichfarbe eintritt. Doch läßt sich das Verh. von gelbem u. gelbbraunem Pb-Oxyd, von Zn-Oxyd u. von phosphoreszenzfähigem Erdalkalisulfid beim Reiben vielleicht mit der Annahme von

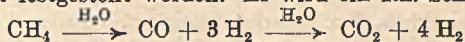
Farbänderung infolge Kaltbearbeitung erklären. (Ztschr. anorg. allg. Chem. 192. 245—48. 13/9. 1930. Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie.) FABER.

Teiji Sano, *Eine Methode zur Erzeugung von Aluminiumeinkristallen von jeder gewünschten kristallographischen Orientierung*. Der Vf. stellt Al-Einkristalle beliebiger Orientierung auf dieselbe Art dar, wie ITO Zn-Einkristalle hergestellt hat (C. 1929. II. 1764). Bloßes Ausglühen in Luft unter dem F. des Al genügt nicht, um den in Kontakt mit dem Mutterkristall befindlichen Al-Barren in dessen Orientierung weiterwachsen zu lassen; wahrscheinlich bildet sich in diesem Fall an der Berührungsstelle eine dünne Oxydhaut, die das orientierte Weiterwachsen verhindert. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 13. 307—09. Juli 1930.) FABER.

Yoshio Fukami, *Die Anordnung der Mikrokrystalle in gepreßten Einkristallplatten aus Aluminium*. Teil II. (I. vgl. C. 1930. I. 1264.) Beim Pressen eines plättchenförmigen Al-Einkristalls senkrecht zur Plättchenebene orientieren sich die dabei entstehenden Mikrokrystalle so, daß ihre (110) Ebenen, die die geringste Neigung zur Plättchenebene haben, nahezu parallel zur Oberfläche werden. Die Beziehungen zwischen der Art des Fließens des Metalls bei der Kompression u. der Streuung der Orientierung der Mikrokrystalle wird an Proben verschiedener Gestalt untersucht. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 13. 229—37. Mai 1930. Kyoto.) TRÖ.

Cleveland H. Hollabaugh, *Bestimmung der Orientierung der Krystalle in kalt gewalztem Silberblech durch Röntgenanalyse*. (Physical Rev. [2] 35. 1426. Juni 1930. Pennsylvania, The State College.) SCHUSTERIUS.

Bennosuke Kubota und Tatsuo Yamanaka, *Aktivatorwirkung bei der katalytischen Oxydation von CH₄ mit Wasserdampf*. (Vgl. C. 1930. I. 1583.) Es wurde die Eignung von einigen Metalloxyden wie Al₂O₃, ZrO₂, ThO₂, CaO, CdO, ZnO usw. für die Aktivierung eines Ni-Katalysators untersucht. Bei einem Überschuß von W.-Dampf bei 1000° wurde die größte CO₂-Menge mit Ni-Al₂O₃ erhalten, dagegen ergab Ni-MgO bei eingeschränktem W.-Dampf die größte Ausbeute an CO mit 1 Grammmol. MgO auf 1 Grammatom Ni. Die Prodd. enthielten in der Hauptsache H₂, dann CO, CO₂ u. N₂; KW-stoffe sind nicht festgestellt worden. Es wird ein Rk.-Schema angegeben:



Das aktivierende Metalloxyd überträgt die W.-Moll. auf die Rk.-Zentren des Katalysators, wo die Rk. des H₂O mit CH₄ stattfindet. Die Resultate werden in Übereinstimmung mit der Multipletthypothese von BALANDIN (C. 1930. I. 481) diskutiert. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 14. 26—34. 20/7. 1930.) SCHUSTERIUS.

F. Merck und E. Wedekind, *Aktivierung durch Vermischung. Magnetisch-katalytische Studie am Mangan-Kobalt-Oxydhydrat*. (Vgl. C. 1930. I. 1742.) Nach früheren Arbeiten der Vff. sind zwei katalyt. wenig wirksame Stoffe in ständ. durch Vermischung im feuchten Zustande sich gegenseitig in ihrer Aktivität zu steigern. Es sollte festgestellt werden, ob nun eine solche Aktivierung eines Gemisches von Kobaltoxyd u. Mangandioxyd irgendeine Anomalie der magnet. Suszeptibilität zur Folge hat. Es wurde zuerst der MnO₂-Katalysator in seiner Wirksamkeit CO-Gas gegenüber analyt. u. magnet. untersucht u. dann ein wohl definiertes Gemisch beider Oxyde. Die Aktivität des Gemisches war wesentlich höher als dasjenige der Komponenten. Es zeigte sich, daß eine Zusammenlagerung der Teilchen bei der Vermischung der Suspensionen der beiden Oxyde eintrat. Es scheint eine Verb. mit verkleinerter Suszeptibilität zu sein. Es wird angenommen, daß das aktivierende Moment bei der Vermischung diese Verb., Manganokobaltit genannt, sei, bzw. seine Begrenzungslinien gegen eine der beiden Komponenten. Für das Zahlenmaterial muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192. 113—22. 1/9. 1930. Hann.-Münden, Chem. Inst. d. Forstl. Hochsch.) SCHUSTERIUS.

Franz Bergel und Richard Wagner, *Versuche für das chemische Praktikum der Mediziner und Zahnmediziner*. Freiburg i. B.: Speyer & Kaerner. 1931. (92 S. 1. Bl.) 8°. Lw. b. nn 4.80.

Eberhard Rimbach, *Chemisches Praktikum für Mediziner zum Gebrauch im chemischen Unterrichtslaboratorium*. 4., neubearb. Aufl. Bonn: F. Cohen 1930. (VIII, 190 S.) 8°. M. 4.50.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Richard v. Mises, *Über das naturwissenschaftliche Weltbild der Gegenwart*. Redc. (Naturwiss. 18. 885—93. 24/10. 1930. Berlin.) SKALIKS.

G. E. M. Jauncey und **A. L. Hughes**, *Ein Versuch zum Nachweis von Zusammenstößen zwischen Photonen*. Es wurde gezeigt, daß beim Zusammenstoß von zwei Photonen von gleicher Frequenz, deren Fortpflanzungsrichtungen einen Winkel von 120° miteinander bilden, ein Photon entsteht, welches sich längs der Winkelhalbierenden vorwärtsbewegt u. ein anderes mit entgegengesetzter Fortpflanzungsrichtung. Die Frequenz des vorwärtswandernden Photons muß das 1,707-fache der Frequenz der Primärphotonen sein. Zwei Strahlen von Sonnenlicht, der eine durch einen Spiegel geeignet abgelenkt, wurden durch ein rotes Glas gefiltert u. passiert durch Linsen von 10 Zoll Durchmesser, so daß die Lichtstrahlen unter einem Winkel von 120° sich im gemeinsamen Brennpunkt schnitten. Die Strahlendicke betrug am Fokus nur 4 mm unter starker Lichtkonz. Der Schnittpunkt wurde durch ein grünes Filter mit dem Auge geprüft, welches sehr lange ausersucht war. Es wurde kein Licht entdeckt. Es wurde geschätzt, daß ein etwaiger Querschnitt des Photons für diese Art von Zusammenstößen kleiner sein muß als 10^{-11} cm. (Physical Rev. [2] 35. 1439. Juni 1930. St. Louis, Washington Univ.)

SCHUSTERIUS.

A. L. Hughes und **J. H. Mc Millen**, *Winkel- und Energieverteilung der von Gas-molekeln zurückprallenden Elektronen*. In He wurden bei verschiedenen Winkeln die Energieverluste 21,12; 22,97 u. 23,62 V für einen primären Elektronenstrahl von 100 V festgestellt, dagegen nicht die 19,77 u. 20,55 V-Verluste. In den meisten Fällen nimmt die Zahl der verlustlos zurückprallenden Elektronen mit wachsendem Winkel schnell ab. Je höher die Energie der Elektronen, desto schneller fällt die Zahl mit zunehmendem Winkel. Die Steilheit der Kurven nimmt zu von Ar über He zu H₂ für langsamere Elektronen. Für die schnelleren lassen sich die Kurven prakt. übereinander legen. (Physical Rev. [2] 35. 1438. Juni 1930. St. Louis, Washington Univ.)

SCHUSTERIUS.

J. K. Roberts, *Der Energieaustausch zwischen Gasatomen und festen Oberflächen*. Verss. über den Akkomodationskoeffizienten von He an W- u. Ni-Oberflächen, die frei von adsorbiertem Gas waren, ergaben Werte von 0,05 bis 0,07 für W u. 0,08 für Ni. Die Ergebnisse werden auf Grund der Anschauungen der Reflexion u. der Beugung von Molekülen u. der klass. Stoßtheorie diskutiert. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 129. 146—61. 3/9. 1930. Cambridge, Cavendish Lab.)

BRILL.

Linus Pauling, *Die Struktur der Chlorite*. Die Unters. geschah nach den gleichen Methoden wie die der Glimmer (vgl. C. 1930. I. 2866). Aus Schwenk u. LAUE-Aufnahmen von Pennin u. Klinochlor der angenäherten Zus. $Al_2Mg_5Si_4O_{16}(OH)_8$ ergab sich ein basis-zentrierter monokliner Elementarkörper: $a = 5,2-5,3$, $b = 9,2-9,3$, $c = 14,3-14,4$ Å, $\beta = 96^\circ 50'$. Inhalt 2 Moleküle. Raumgruppe C₂h. — Die nahe Übereinstimmung der Werte a u. b mit den entsprechenden der Glimmer führt zur Annahme, daß die Chlorite ähnlich aus Tetraeder- u. Oktaederlagen aufgebaut sind, u. zwar wechseln Glimmerschichten mit Brucit-schichten ab, deren jede symm. ist. Die Parameterwerte werden vorausgesagt; Intensitätsberechnung bei 26 Ordnungen von (001)-Reflexen ergibt ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Beobachtung. — Die Struktur führt zu der allgemeinen Formel $X_mY_4O_{10}(OH)_8$, wo $4 \leq m \leq 6$. Für die Mehrzahl der Chlorite ist $m = 6$; $m = 4$ ergibt die Zus. von Kaolinit. Y₄ mit der Koordinationszahl 4 hat die Zus. Si₃Al (in Pennin u. Klinochlor) bis Si₂Al₂ (in Amesit). Für $m = 6$ variiert die Zus. von X_m (Koordinationszahl 6) zwischen Mg₅Al u. Mg₄Al₂, wobei Fe⁺⁺ u. Mn⁺⁺ bisweilen das Mg⁺⁺ u. Fe⁺⁺⁺ das Al⁺⁺⁺ teilweise ersetzen. — Das Strukturmodell erklärt die physikal. Eigg. der Chlorite (pseudohexagonalen Charakter, Spaltbarkeit, Härte, Schlag- u. Druckfiguren), ferner das Auftreten von Verwachsungen mit Glimmern u. die leichte Entstehung aus diesen. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 16. 578—82. Sept. 1930. California Institute of Technology.)

SKALIKS.

Sven Holgersson, *Röntgenographische Untersuchungen einiger synthetisch dargestellter Chromspinelle*. (Vgl. C. 1930. I. 187.) Es wurde 1 MgO + 1 Cr₂O₃ + KCl zusammengerieben u. im Pt-Tiegel 3 Stdn. zwischen 900 u. 1000° erhitzt. Es resultierte ein homogenes feinkrystallines MgCr₂O₄. Es liegt ein typ. Spinellgitter vor. Die Kantenlänge wird mit 8,32 Å, die Moll.-Zahl mit 8 in der Elementarzelle u. das spezif. Gewicht zu 4,45 angegeben. Eine Aufnahme nach der Methode von WYCKOFF mit Zumischung von Steinsalz ergab 8,29 Å als Kantenlänge. Das Präparat mit CdO wurde wegen der in der Nähe liegenden Zersetzungstemp. nur bis 850° geheizt. Das entstandene CdCr₂O₄ zeigte 8,60 Å bzw. 8,59 Å als Kantenlänge. Das spezif. Gewicht aus den Röntgendaten ist 5,84. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192. 123—28. 1/9. 1930. Lund, Geolog. u. mineralog. Inst. d. Univ.)

SCHUSTERIUS.

Charles S. Barrett, *Faserstruktur von Legierungen mit ausgeschiedenen Krystallen*. Analog den Arbeiten von DAHL, HOLM u. MASING (vgl. C. 1930. I. 1528), welche k. gezogene Drähte von Be in fester Lsg. mit Cu bei 350° glühten, bis sich eine Verb. des CsCl-Strukturtypus mit [110] u. [100] in der Drahtachse ausgeschieden hatte, wurden ähnliche Resultate bei einer festen Lsg. von Ag in Al erhalten. (Physical Rev. [2] 35. 1425. Juni 1930. Washington, Naval Res. Lab.) SCHUSTERIUS.

O. L. Roberts, *Eine Röntgenuntersuchung an sehr reinem Eisen*. Aus Eisennitrat ausgefälltes Eisenhydroxyd wurde durch H₂ reduziert u. spektroskop. als prakt. rein befunden. Die Aufnahmeapparatur mit dem photograph. Film befand sich in H₂. Die flächenzentrierte kub. Modifikation existiert bei 921°. Es sollte damit die Übergangstemp. vom körper- zum flächenzentrierten Würfel bestimmt werden. (Physical Rev. [2] 35. 1426. Juni 1930. Pennsylvania, The State College.) SCHUSTERIUS.

C. Nusbaum, *Radialer Asterismus in polykrystallinem Material*. Es wurde der radiale Asterismus in gebogenen Eisenstücken untersucht. Die Resultate waren qualitativer Natur u. wurden in Beziehung zu der Größe der Drehung gebracht. (Physical Rev. [2] 35. 1426. Juni 1930. Case School of Applied Science.) SCHUSTERIUS.

I. I. Shukow und W. A. Unkowskaja, *Über den Einfluß der Radiumemanation auf die Zähigkeit wässriger Gelatinelösungen*. Vff. unterwerfen 0,5%ig. neutrale, saure u. alkal. Gelatinelsgg. der Einw. von β - u. γ -Strahlung von RaEm u. von RaBr₂ u. der Einw. von α -Teilchen (durch Auflösen von RaEm in der Gelatinelsg.), u. untersuchen die auftretenden Veränderungen in zeitlicher Abhängigkeit. 1. Die Zähigkeit der Gelatinelsgg. nimmt in allen Fällen zu, im Beginn der Einw. am stärksten u. besonders schnell durch α -Strahlung. Die [H'] ist dabei ohne Einfluß. Präparate von größerer Radioaktivität wirken stärker. 2. Die Oberflächenspannung wird nicht verändert. 3. Die [H''] nimmt in jedem Fall zu, unabhängig von der [H'] der Ausgangslsg. 4. Der Drehungswinkel für polarisiertes Licht wird in jedem Fall kleiner, unabhängig von der [H'] der Lsg. Aus den beiden letzteren Veränderungen schließt Vf. auf tiefergreifende, chem. Umwandlungen durch die Einw. der Strahlung. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 581—600. 1930.) ERBE.

Ernest Rutherford, F. A. B. Ward und C. E. Wynn-Williams, *Eine neue Analysenmethode für Gruppen von α -Strahlen*. I. *Die α -Strahlen von Radium C, Thorium C und Actinium C*. Mit einer neuen Methode, einer doppelten Ionisationskammer, werden nur die α -Teilchen gezählt, die innerhalb des ersten Teils der Kammer gestoppt werden. Es wird dadurch möglich, die Intensitäten der Reichweiten der α -Teilchen in einem Strahl quantitativ zu messen. Während die α -Strahlen der C'-Umwandlungen aus homogenen Gruppen zu bestehen scheinen, setzen sich die Teilchen von 5,5 cm bei Ac C aus zwei gut ausgeprägten Gruppen, bei den Teilchen von 4,8 cm bei Th C aus einer komplexen Gruppe zusammen. Bei Ra C werden die kurzen α -Teilchen, die der Umwandlung in Ra C'' entsprechen, gefunden u. ihr Verhältnis zu 1:4000 auf den Hauptstrahl von Ra C' bestimmt. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 129. 211—34. 3/9. 1930. Cambridge.) BRILL.

C. D. Ellis und G. H. Aston, *Die absoluten Intensitäten und die inneren Umwandlungskoeffizienten der γ -Strahlen von Radium B und Radium C*. Aus dem Verhältnis der photograph. gemessenen Intensitäten der natürlichen β -Strahllinien u. den durch die γ -Strahlen aus Pt erzeugten Elektronen entsprechenden Linien wird der innere Umwandlungskoeffizient bestimmt u. daraus die absol. Intensitäten berechnet. Eigentümlich ist die Abhängigkeit des Umwandlungskoeffizienten von der Frequenz der γ -Strahlen bei Radium B, die Werte nehmen mit wachsender Frequenz ab. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 129. 180—207. 3/9. 1930. Cambridge.) BRILL.

Franz Ney-Valerius, *Über den Dopplereffekt an langsamen Wasserstoffkanalstrahlen*. An langsamen H-Kanalstrahlen (unterhalb 1200 Volt) wurde der Dopplereffekt untersucht. Als Entladungsröhren dienten eine Zylinderröhre, eine Kugelhöhre mit einem zylindr. Ansatz, aus dem die Kathode etwas heraus- u. in die Kugel hineinragte u. eine enge Zylinderröhre. Mit der Zylinderröhre wurden bei niedrigen Spannungen die beiden Komponenten des Dopplereffekts sehr scharf erhalten. Bei höheren Spannungen, bis zu 1000 Volt, erreichte der langsame Streifen die Intensität des schnellen. Die Streifen verbreiterten sich. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten des langsamen u. des schnellen Schwärzungsmaximums wurde druckabhängig gefunden, derart, daß mit wachsendem Druck das Verhältnis kleiner wird. Festgestellt wurde, daß die Maximalgeschwindigkeit des Dopplereffekts die Kathodenfallgeschwindigkeit erreicht. Die beiden Komponenten des Dopplereffekts wurden „bei relativ niedrigem

Druck u. nicht zu langer Belichtungszeit“ unterteilt gefunden. Zwischen 1000 u. 1200 Volt wurden vier Maxima beobachtet. Unterhalb 1000 Volt wurde eine Verbreiterung der beiden ursprünglichen Dopplerstreifen bemerkt. — Mit der Kugelhöhre waren die beiden Komponenten unscharf u. bis zu 1000 Volt kaum voneinander getrennt. Zwischen 1000 u. 1200 Volt traten hier nur drei langsame Geschwindigkeitsstreifen auf. Die Unterschiede werden darauf zurückgeführt, daß in der Kugelhöhre die Anzahl der Ionen verschiedener M. in einem anderen Zahlenverhältnis steht wie in der Zylinderröhre. — Bei höheren Drucken wurde im Gebiet von 500—1100 Volt auch auf der langwelligen Seite der ruhenden Linie ein Dopplereffekt mit zwei Geschwindigkeitsstreifen beobachtet. (Ann. Physik [5] 6. 721—38. 25/9. 1930. München, Physikal. Inst. d. Univ.)

SCHNURMANN.

Charlotte T. Perry und **E. L. Chaffee**, *Direkte Geschwindigkeitsmessung an Kathodenstrahlen*. Die Elektronen legen eine Strecke von 75 cm zurück. Auf ihrem Wege passieren sie zwei verschieden angeordnete elektr. Wechselfelder, welche durch einen hochfrequenten Oscillator erzeugt werden u. um 180° außer Phase sind. Nur die Elektronen, welche das Rohr durchfliegen, wenn die Ablenkungsfelder Null sind, erreichen die Auffangplatte. Die erforderliche Zeit ist ein gerades Vielfaches der halben Periode der Schwingung. Die Genauigkeit ist größer als 0,1%. (Physical Rev. [2] 35. 1437. Juni 1930.)

SCHUSTERIUS.

J. J. Weigle und **M. S. Plesset**, *Vorläufige Messungen der mittleren freien Weglänge von K-Atomen in Stickstoff*. Ein aus einem Atomstrahllofen kommender Strahl von K-Atomen wird durch Stickstoff von 10^{-1} bis 10^{-4} mm Hg-Druck gesandt. Seine Anfangs- u. Endintensitäten werden nach besonderen Methoden gemessen. Dann wird nach dem Absorptionsgesetz die mittlere freie Weglänge berechnet. Es ergaben sich überraschend große Werte. (Physical Rev. [2] 36. 373—374. 15/7. 1930. Pittsburgh, Univ.)

BRÜCHE.

H. Kallmann und **B. Rosen**, *Über Umladungserscheinungen an langsamen Ionen*. (Vgl. C. 1930. I. 3403.) Bewegt sich ein Ion A durch ein Gas B, u. kommt es an ein Teilchen B genügend nahe heran, so wird das lockerste gebundene Elektron von B zwischen beiden Teilchen hin- u. herpendeln mit einer Wahrscheinlichkeit, die quantenmechan. bestimmbar ist. Bei der Trennung beider Teilchen kann dann A neutralisiert u. B ein Ion sein. Diese Umladung findet immer dann gut statt, wenn die Ionisierungsenergien von A u. B nahezu gleich sind; sie wird wachsend begünstigt, je langsamer das Ion A im Anfang war. Auch gleichzeitiger Austausch von 2 Elektronen wurde nachgewiesen. — Die Umladungsausbeute kann dazu benutzt werden, um Ionisierungsspannungen unzugänglicher Gase zu bestimmen, deren Ionen hergestellt werden können. Die Werte für CN zu 14 Volt u. C₂ zu 12 V wurden so gewonnen. (Ztschr. Elektrochem. 36. 748. Sept. 1930.)

BEUTLER.

Arthur H. Compton, *Streuung von Röntgenstrahlen und Elektronenverteilung in Helium*. (Vgl. C. 1930. II. 1827.) Die Theorie der Streuung von Röntgenstrahlen an einatomigen Gasen ermöglicht es, die wahrscheinliche Elektronenverteilung in dem Atom durch ein FOURIER-Integral auszudrücken. Für die Auswertung muß die Intensität der gebrochenen Röntgenstrahlen einer definierten Wellenlänge bei verschiedenen Winkeln bekannt sein. Mit den von C. S. BARRETT wiederholt erhaltenen Daten wurde die Elektronenverteilung im He-Atom bestimmt, u. zwar in genügender Übereinstimmung mit den von PAULING wellenmechan. errechneten Zahlen, aber mit Differenzen gegenüber den Werten nach der BOHRschen Theorie, die schon außerhalb der Fehlergrenzen liegen. (Physical Rev. [2] 35. 1427—28. Juni 1930. Chicago, Univ.)

SCHUSTERIUS.

W. D. Claus, *Temperatureinfluß bei diffus gestreuten Röntgenstrahlen am Steinsalz*. Bei Temp. von 295 bis 135° K., wird nach der Theorie eine Abnahme von 50% an Intensität verlangt. Die Resultate dagegen weisen nur ca. 5% Abnahme auf, eine Beobachtung, die nicht erklärlich ist. (Physical Rev. [2] 35. 1427. Juni 1930. St. Louis, Washington Univ.)

SCHUSTERIUS.

Ronald L. Mc Farlan, *Die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Streuung von Röntgenstrahlen an einer Flüssigkeit*. Im BRAGGSchen Ionisationsspektrometer wurde bei Nitrobenzol eine Erhöhung des Maximums um 2,3% bei einer Spannung von 9 kV/cm gemessen. Benzol ergab unter einem Feld von 9 kV/cm eine Strahlungsverminderung von 0,3%. Der wahrscheinliche Fehler bei allen Messungen ist 0,3%. (Physical Rev. [2] 35. 1426. Juni 1930. Chicago, Univ.)

SCHUSTERIUS.

J. A. Bearden, *Spektroskopische Analyse von gebrochenen Röntgenstrahlen*. Es wurden die Verss. von DAVIS aus Doppelkrystalspektrometer mit den beiden K-Linien

von Ag u. Cu an Al- u. Graphitkrystallen wiederholt. Die Elektrometeranordnung war sehr empfindlich. Es wurde keine Feinstruktur bis zu einem Zehntel der Intensität der $K \alpha_2$ -Linie beobachtet. (Physical Rev. [2] 35. 1427. Juni 1930. Johns Hopkins Univ.)

SCHUSTERIUS.

G. W. Stewart, *Über die Röntgenstrahlenbrechung in Wasser bei 2—98°.* Die Natur der molekularen Assoziation. Die Spektrometerkurven zeigen die Ggw. von zwei definierten Spitzen, entsprechend den Reflexionsebenen von 3,27 u. 2,11 Å. Die Intensität des einen Maximums ist prakt. konstant in dem genannten Temp.-Bereich, während das zweite Maximum mit wachsender Temp. langsam verschwindet. Der Winkel zwischen den beiden Intensitätsspitzen befindet sich in Übereinstimmung mit den Hauptreflexen am Eiskrystall. Die Breite des Maximums nimmt mit steigender Temp. zu. Diese Beobachtungen werden mit der Komplexität der Moll. in Zusammenhang gebracht. (Physical Rev. [2] 35. 1426—27. Juni 1930. Jowa, State Univ.)

H. Seemann, *Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen in Krystallen.* III. Eindringungstiefe, Mosaikstruktur, Linienbreite, Auflösung und Schwärzungsverteilung des Spektrums. (Vgl. C. 1918. I. 602.) Ein Röntgenspektrum hängt quantitativ u. qualitativ sowohl von dem verwendeten Krystall als auch von der Aufnahmemethode ab. Durch die Eindringung der Strahlen in den Krystall erfahren die Spektrallinien auf der photograph. Platte eine Verbreiterung u. eine Verschiebung des Schwärzungsmaximums. Bei der Schneidenmethode ist die Verschiebung des Schwärzungsmaximums geringer als bei der BRAGG-Methode. Die Lochkammermethode ist völlig frei von Eindringungsfehlern. Kalkspat zeigt weniger Eindringung als Steinsalz, dieses weniger als Zucker. — Eine Linienverbreiterung wird weiterhin durch die Mosaikstruktur der Krystalle hervorgerufen. Dieser Fehler kann nur durch die Güte der Krystalle klein gehalten werden. Die Lochkammermethode gestattet die Unters. der Krystalle auf Mosaikfehler. — Auch durch Spalterweiterung tritt eine Verbreiterung der Spektrallinien ein, wodurch die Auflösung schlechter wird. Je schmaler der Spalt, desto besser wird die Auflösung, bis zu einer gewissen Grenzspaltbreite, bei der wegen der jedem Krystall eigenen geringen Divergenz gleichwelliger Strahlen die Auflösung nicht mehr gesteigert werden kann. — Bei der Zweikrystallmethode erreicht man diesen Grenzfall stets unabhängig von der Spaltweite. (Ann. Physik [5]. 6. 1—46. 6/8. 1930. Freiburg i. Br.)

J. A. Bearden, *Unabhängigkeit der Röntgenstrahlenabsorption von der Temperatur.* Die Resultate von READ (vgl. C. 1927. I. 1122), welche eine Temp.-Abhängigkeit der Absorption zeigen, sind sorgfältig geprüft worden. Es konnte gezeigt werden, daß die prozentuale Änderung durch die Ausdehnung des h. Absorptionsschirmes $2\alpha T \mu \chi$ sein würde, wo αT die lineare Ausdehnung des Metalls, μ der lineare Absorptionskoeffizient u. χ die Schichtdicke ist. Bei großem μ u. χ war die erwartete Änderung bei 600° 10 bis 18%. Die Messungen mit langen Wellen (0,4 Å bis 1,5 Å) zeigten keine Änderung. (Physical Rev. [2] 35. 1443. Juni 1930. JOHN HOPKINS Univ.)

SCHUSTERIUS.

H. R. Robinson und **C. L. Young**, *Der Einfluß des chemischen Zustandes auf die Absorptionsfrequenzen bei Röntgenstrahlen.* Von dem zu untersuchenden Element oder Verb. wurde eine Fläche für die Behandlung mit homogenen Röntgenstrahlen hergestellt. Durch ein geeignetes Spaltsystem wurde ein definiertes Bündel von sekundären Kathodenstrahlen erhalten. Diese wurden durch ein homogenes Magnetfeld so abgelenkt u. fokussiert, daß genau vermeßbare Spuren auf der photograph. Platte erhalten wurden. Es wurde gefunden, daß die Messungen an einer großen Anzahl von Platten bei verschiedenen Magnetfeldern eine Verschiebung der K -Linie von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ relativ zu derjenigen des Elementes Cr annehmen lassen. Die sekundären Kathodenstrahlen vom K -Niveau des Chromatoms in der Verb. besitzen abschätzbar kleinere Geschwindigkeiten als diejenigen vom Element. Dieses ist an sich sehr befriedigend im Hinblick auf die wiederholte Erscheinung des sehr komplexen Aussehens der Absorptionskanten der Elemente. Es wurde allerdings nur die Hälfte des LINDHSchen Wertes von 0,96 RYDBERG-Einheiten gefunden. Es wird noch darauf hingewiesen, daß unter der Einw. der Röntgenstrahlen eine Dehydratation des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in Cr_2O_3 an der Oberfläche stattgefunden haben könnte, u. daß die LINDHSchen Werte nicht für die K -Absorptionskante des Cr in Cr_2O_3 gelten. Dehydratation allein könnte allerdings nicht für eine plausible Erklärung der Diskrepanz herangezogen werden. (Philos. Magazine [7] 10. 71—75. Juli 1930.)

SCHUSTERIUS.

Isay A. Balinkin, *Über den Mechanismus stark absorbierbarer Strahlung, die von gepreßten krystallinen Substanzen unter hohen Potentialen ausgesandt wird.* Es

ist die Ausstrahlung von „radiating cells“ nach REBOUL photograph. untersucht worden. Gepulverter Alaun mit einem Korndurchmesser von 0,0032 Zoll wurde einem Druck von 300 kg/qcm in einer Atmosphäre von 55% relativer Feuchtigkeit unterworfen. Bei einer Potentialdifferenz von 5000 V wurde die Emission der Zelle durch Celluloid von 0,13 mm Dicke vollständig u. von Cellophan von 0,02 mm Dicke nur teilweise absorbiert. Dieses Verh. entspricht Wellenlängen zwischen weicher Röntgenstrahlung u. kurzem Ultraviolett. Ein ähnlicher Effekt auf einem photograph. Film konnte an einer Funkenentladung in einem Feld von 1000 V/cm beobachtet werden, in welchem negative u. positive Ionen getrennt waren u. dann in eine Rekombinationskammer eintraten. Eine Bunsenflamme als Ionisationsmittel verursacht denselben Effekt. Der Mechanismus der „Zellstrahlung“ wird als eine Wiedervereinigung von Ionen erklärt, welche in den Zwischenräumen der gepreßten kristallinen Substanz entstehen. Bei O_2 u. N_2 gilt für die Wellenlänge u. das Ionisationspotential die Beziehung $h\nu = Ve$. Für einen Wert von 14 V u. $\lambda = 900 \text{ \AA}$ ist der Vers. in Übereinstimmung. (Physical Rev. [2] 35. 1443. Juni 1930. Univ. of Cincinnati.) SCHUSTERIUS.

W. F. G. Swann, *Zeitgenössische Lichttheorien*. Die Theorien, die sich mit der Entstehung bzw. Ausbreitung des Lichtes beschäftigen, nämlich die Äthertheorie, die elektromagnet. Lichttheorie von MAXWELL-LORENTZ, die BOHR-SOMMERFELDSche Quantentheorie, die Wellenmechanik von BORN, HEISENBERG, JORDAN u. die DE BROGLIE-SCHRÖDINGERSche Wellenmechanik werden diskutiert, ihre Entstehung u. Entw. behandelt, ihre Grundvorstellungen dargelegt, die physikal. Bedeutung u. Vorstellbarkeit der mathemat. Formulierung erörtert, ihre Leistungen gewürdigt u. ihre Grenzen festgelegt. Besonders eingehend beschäftigt sich Vf. mit der Wellenmechanik, deren Anwendung er an Hand eines Beispiels erläutert. (Journ. opt. Soc. America 20 484—523. Sept. 1930. Swartmore, Pa., Bartol Research Foundation, Franklin Inst.) STAUDE.

Rudolf Ladenburg, *Erlaubte und verbotene Quantenübergänge*. Schon das Korrespondenzprinzip konnte einige Auswahlregeln für die opt. Kombination von Termen geben, wie an der Regel $\Delta n = \pm 1$ für den harmon. Oszillator gezeigt wird; auch die Intensität der STARK-Effekt-Komponenten war aus den Amplitudenquadraten der zugehörigen FOURIER-Komponenten der Bewegung annähernd bestimmt worden. Nach der Quanten- (oder Wellen-) Mechanik ist die Intensität durch ein Integral bestimmbar, das die Eigenfunktionen der beiden Terme (u. ihre konjugiert komplexen Werte) enthält. Für den Rotator werden die Eigenfunktionen durch sin- bzw. cos-Funktionen ausdrückbar, die Rechnung ergibt als Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$. In den Linienspektren folgt für die Dipolstrahlung $\Delta l = \pm 1$ in erster Näherung, Multipolstrahlung ist für $\Delta l \pm 2$ viel schwächer. Im STARK-Effekt ist jedes Δl „erlaubt“, wie aus der Dispersionsformel von KRAMERS u. HEISENBERG folgt. Diese erklärt das Verh. eines Atoms (bzw. Mol.) im Felde einer auffallenden Lichtwelle u. ergibt das Resultat, daß eine „Kombinationsstreustrahlung“ (RAMAN-Effekt) auftritt, in der das Atom (Mol.) einen Term erreicht, der mit dem ursprünglichen nur durch gemeinsame Kombinationsterme (nicht durch direkte Kombination) verknüpft ist. Im RAMAN-Effekt sind also die Streulinien mit der ursprünglichen, z. B. durch $\Delta m = 0, 2$ als Frequenzdifferenz, verknüpft. Im STARK-Effekt treten besonders P—P, S—S-Übergänge ($\Delta l = 0$) auf. Die quantitative Formulierung des Intensitätsproblems geht von der EINSTEINschen Gleichung aus: $E_{j,i} = N_j A_{j,i} h\nu_{j,i}$ (E = Energie, N = Atomanzahl, ν = Frequenz, j, i die Quantenterme, deren Übergang interessiert), wobei $A_{j,i}$ die spontane Übergangswahrscheinlichkeit ist, die ähnlich statist. Charakters wie die Radioaktivität ist. Da N_j meist unbekannt ist, vergleicht man Übergänge von j nach verschiedenen i_1, i_2 ; oder für benachbarte j -Terme (j', j'') setzt man nach BOLTZMANN $N_{j'} : N_{j''} = g' \cdot$

$\frac{E'}{kT} : g'' \cdot e^{-\frac{E'}{kT}} = g' / g'' \cdot e^{-\frac{h\nu_{j,i}}{kT}}$, worin g', g'' die statist. Gewichte bedeuten. Für endliche Schichtdicken muß die Absorption der verschiedenen Linien bei der Auswertung der Messungen berücksichtigt werden. Einfacher kann die Übergangswahrscheinlichkeit aus Absorptionsmessungen bestimmt werden, wozu die „Gesamtabsorption“ in veränderlicher Schichtdicke oder die Absorptionsstärke an einzelnen Stellen der spektral aufgelösten Linien dient. Weiter dienen dazu Dispersionsmessungen oder solche der äquivalenten Magnetrotation in der Umgebung der Absorptionslinie. Es wird dann $A_{j,i}$ oder das linear davon abhängige $f_{j,i}$, die Stärke des Oszillators des Atoms für den betreffenden Übergang nach der klass. Theorie, bestimmt. Absolute Messungen

liegen vor für die Balmerserie des H-Atoms, für Na, K, Cs, Hg, Cd, Tl, relative an Ca, Sr, Ba u. an elektr. erregtem Ne, He u. Hg. Sie stehen in Übereinstimmung mit den wellenmechan. berechneten Werten. Die Meßmethode benutzt Interferenzerscheinungen, insbesondere die Hakenabstände (nach ROGESTWENSKY). Die Zahlenwerte für Na-Hauptserien werden angegeben; D_2 -Linie: $6 \cdot 10^7$, für das 14. Glied: $4 \cdot 10^3$; die „verbotene“ Linie $1^2S_{1/2} \rightarrow 3^2D_{3/2}$ hat 300. Dipol-: Multipolstrahlung hat das Verhältnis von 10^6 — 10^7 , Kombination im gleichen Multiplizitätssystem: Interkombination (Triplet-Singulett) ca. 10^2 — 10^3 . Das Verhältnis der 2537 \AA : 2655 \AA (die letztere entspricht $2^3P_0 \rightarrow 1^1S_0$) ist ca. 10^8 , das „Verbot“ $\Delta j = 0$ in Zahlen ausdrückend. Solche Atome sind so langlebig, daß sie die Gefäßwände treffen, bevor sie ausstrahlen; in kosm. Nebeln treten die Linien auf, z. B. die Nordlichtlinie des O-Atoms $5577,3 \text{ \AA}$ ($1^1S_0 - 1^1D_2$). Die Nebuliumlinien gehören den tiefen Zuständen des O^{++} an. Die Ausdrücke „erlaubt“ u. „verboten“ geben den Befund der quantitativen Messungen wieder, die Unterschiede um Faktoren 10^6 u. mehr festgestellt haben. (Ztschr. Elektrochem. 36. 631—40. September 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. u. Elektrochemie.)

BEUTLER.

W. Weizel, *Struktur und Spektren der Moleküle H_2 und He_2* . An den Spektren von H_2 u. besonders von He_2 ist die Bandentheorie (vgl. nachst. Ref.) besonders eingehend geprüft u. bestätigt. Der Rumpf des Mol. wird einem Elektron gegenübergestellt, für höhere Quantenzustände herrscht ein nahezu kugelsymm. Feld. Daher besitzt das Elektron Hauptquantenzahl n u. Nebenquantenzahl l , deren Komponente zur Mol-Achse λ konstant bleibt. Zwischen Triplet u. Singulett-Termen finden keine Interkombinationen statt. Für He_2 sind 48 Bandensysteme bekannt, die den Kombinationsregeln (gerade \rightleftharpoons ungerade Elektronen-Terme, Rotations-Auswahl infolge gleicher Kerne) gehören. — Die Hauptquantenzahl n zeigt ihre Bedeutung darin, daß es gelingt, sämtliche He_2 -Terme in je 6 Singulett- u. Triplet-Serien mit der gleichen Grenze u. der Formel $E_{cl} = R/(n+a)^2$; $n = 2, 3, 4 \dots$ einzuordnen, bei denen a einen kleinen Wert besitzt u. nur noch von l bzw. λ abhängt. Die Schwingungsquantenzahlen für jeden dieser Terme konvergieren zur Seriegrenze für den Wert 1628 cm^{-1} des ersten Schwingungsquants des He_2^+ , wodurch die Zusammengehörigkeit der Serien bewiesen wird. — Die Achsenquantenzahl λ wird aus der Anzahl der ausfallenden Rotationsterme J bestimmt, da $J = m + \lambda$, $m = 1, 2, 3 \dots$. Da aber jeder zweite Term bei He_2 ausfällt, muß zur sicheren Ermittlung von λ die Tatsache der Verdopplung des Elektronenterms für $\lambda > 0$ u. dessen Aufspaltung mit hinzutretendem m hinzugezogen werden; in einer dieser beiden Reihen fallen dann die geraden, in der anderen die ungeraden Rotationsterme wegen der Gleichheit der Kerne fort. — Die Nebenquantenzahl l wird durch Berücksichtigung der l -Entkoppelung bestimmt. Bei kleiner Rotation ist l mit gequanteltem λ zur Mol.-Achse eingestellt, die Zustände $+\lambda$ u. $-\lambda$ fallen energet. zusammen; es entstehen die Elektronentypen $d\sigma$, $d\pi$ u. $d\delta$ mit $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2$. Bei großer Rotation stellt sich l mit einer Komponente L ein, die fünf Zustände $L = -2, -1, 0, +1, +2$ ergibt mit nahezu gleicher Energie; die Rotationszahlen sind aber verschieden, z. B. 13 u. 14 für $d\delta$, 15 u. 16 für $d\pi$ u. 17 für $d\sigma$. Ein d -Elektron gibt so 5, ein p -Elektron 3 Zustände. So wurden die empir. Terme s, p, u, d, x, y, u, z den theoret. $s\sigma, p\pi, p\sigma, d\delta, d\pi, u, d\sigma$ -Zuständen zugeordnet. — Es wird auf den Unterschied des He_2 zum H_2 hingewiesen, wo infolge des Vorhandenseins eines Kernspins in H von $i = 1/2$ an Stelle des Ausfalls der ungeraden Rotationszahlen im n . Zustand des He_2 ein Intensitätswechsel 1:3 bei geraden: ungeraden Rotationstermen auftritt; dieses bewirkt das Auftreten des Para- u. Orthowasserstoffs. (Ztschr. Elektrochem. 36. 599—603. September 1930. Rostock, Physik. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

F. Hund, *Methoden der Deutung und Vorhersage von Molekülspektren*. Die Theorie der Molekülspektren basiert auf der Quantenmechanik. Da die Berechnung der Terme als Eigenfunktionen meistens zu mühsam ist, werden weitgehend allgemeine Sätze ausgenutzt, die sich auf die Symmetrieeigg. der Systeme (gleiche Elektronen, gleiche Kerne, Dreh- u. Spiegelungssymmetrie) beziehen; so werden gruppentheoretische Eigg. der Eigenfunktionen aufgefunden. An den Atomspektren wird die Abstufung der Kräfte dargestellt. In erster Näherung wird der Term durch die Lage des Leuchtelektrons im Zentralfeld dargestellt; diese folgen nach der Bindungsenergie in $1s^2, 2s^2, 2p^2, 3s^2 \dots$ „Bahnen“. In zweiter Näherung werden die Elektronen im Ersatzfeld mit Einzeldrehimpulsen l zum Gesamtdrehimpuls L zusammengefügt. Es sind aus einer Elektronenkonfiguration verschiedene L -Werte von verhältnismäßig

kleinem Abstand zu erhalten. In dritter Näherung wird der Einfluß des Elektronenspins berücksichtigt, der die Multiplizität des Terms ergibt. Als Beispiel dienen die tiefen Terme des Si ($s^2 p^2$ spaltet in 3P , 1D , 1S ; $s^2 p s$ in 1P , 3P).

Die Molekülspektren zeigen eine Abstufung der Kräfte: Rotation < Schwingung < Elektronensprung; Spineinfluß < oder > Rotation. Die Grobstruktur wird aus der Betrachtung des Zweizentrensystems mit vielen Elektronen gewonnen, deren jedes einen Einzeldrehimpuls $\lambda = 0, 1, 2 \dots$ zur Mol.-Achse mit dem Symbol σ, π, θ besitzt, woraus bei Zusammenfügung die Quantenzahlen Λ ($\Sigma, \Pi, \Delta \dots$) entstehen, entsprechend dem Gesamtdrehimpuls um die Zentrenachse. Die Hinzufügung des Spins liefert die Multiplizität. Für die Reihenfolge der „Bahnen“ wird ein Schema gegeben, das die Abhängigkeit vom Kernabstand zeigt. Die Trennung der beiden Zentren weist einem „Leuchtelektron“ eine besondere Rolle in dem unsymm. werdenden Kraftfeld zu. Die Systematik ist nicht ohne Willkür u. läßt Unbestimmtheiten offen. Für die einfachen zweiatomigen Moll. H_2 u. He gibt die Theorie weitgehend Einzelheiten der empirischen Spektren wieder. Besonders zeigen sich Überschneidungen der Terme, die für wachsenden Kernabstand theoret. gefordert werden, in den nach MORSE berechneten Potentialkurven der Terme $^1\Sigma_u$ u. $^3\Sigma_u$ gegenüber den anderen 2- bzw. 3-quantigen Termen. Die Kompliziertheit der Molekel-Termschemata liegt daran, daß häufig verschiedene Terme nahezu die gleiche Energie haben, wegen der Aufspaltung infolge geringerer Symmetrie (als die Atome) u. wegen der Überschneidungen. (Ztschr. Elektrochem. 36. 596—99. Sept. 1930. Leipzig, Univ. Inst. f. theor. Physik.)

BEUTLER.

Robert S. Mulliken, *Elektronenzustände und chemische Bindung in zweiatomigen Molekülen*. Es werden die Elektronenkonfigurationen in den tiefen Termen einiger Moll. angegeben: N_2 : Grundterm $^1\Sigma g^+$ ($1 s \sigma^2 2 p \sigma^2 2 s \sigma^2 3 p \sigma^2 2 p \pi^4 3 d \sigma^2$); die Herkunft der einzelnen Schalen aus den Atomshalen wird angegeben. N_2^+ : Grundzustand $^2\Sigma g^+$ ($\dots 3 p \sigma^2 2 p \pi^4 3 d \sigma$), 17 Volt über N_2 , wenn Elektronenstoß ein $3 d \sigma$ -Elektron entfernt; darüber $^2\Sigma_u^+$ ($\dots 3 p \sigma 2 p \pi^4 3 d \sigma^2$) 20 Volt über N_2 nach Entfernung eines $3 p \sigma$ -Elektrons. Zu erwarten ist bei ca. 18 Volt ein $^2\Pi_u$ ($\dots 3 p \sigma^2 2 p \pi^3 3 d \sigma^2$) mit Ultrarotkombination $^2\Pi_u \rightarrow ^2\Sigma g$. CN^- , CO , NO^+ haben (wie N_2) den Grundterm $^1\Sigma^+$ ($\dots 3 p \sigma^2 2 p \pi^4 3 d \sigma^2$). BO , CN , CO^+ haben je 3 bekannte Elektronenterme, dieselben, die für N_2^+ genannt wurden. C_2 : Grundterm wahrscheinlich $^3\Pi_u$ ($\dots 3 p \sigma^2 2 p \pi^3 3 d \sigma$) oder (dicht dabei) $^1\Sigma g^+$ ($\dots 3 p \sigma^2 2 p \pi^4$); bekannt sind Übergänge $^3\Pi-^3\Pi$, $^1\Pi-^1\Pi$, $^1\Sigma-^1\Sigma$; im Ultrarot sind mehrere zu vermuten. NO : Grundterm $^2\Pi_{1/2}$ (darüber $^2\Pi_{3/2}$), wahrscheinlich ($\dots 3 d \sigma^2 2 p \pi^4 3 d \pi$ aus n. N- u. O-Atomen (oder $2 p \pi^4 3 d \sigma^2 3 d \pi$). O_2^+ : dieselbe wie NO . O_2 : Grundterm $^3\Sigma g^-$ ($\dots 3 d \sigma^2 2 p \pi^4 3 d \pi^2$), aus 2 n. O-Atomen. F_2 : Grundterm $^1\Sigma g^+$ ($\dots 3 d \sigma^2 2 p \pi^4 3 d \pi^4$). Die Dissoziationsspannung der genannten Moleküle dient zur Ableitung der lockernden bzw. festigenden Wrkg. hochquantig gebundener Elektronen u. anderer Regelmäßigkeiten. (Ztschr. Elektrochem. 36. 603—05. Sept. 1930. Chicago, Univ. of Chicago.)

BEUTLER.

R. Tomaschek, *Linienemission fester Körper und chemische Bindung*. In ein sorgfältig von Schwermetallen gereinigtes Grundmaterial (z. B. Erdalkalioxyd) wird durch Glühen eine geringe Menge (0,01—1%) Sm-Salz eingebettet. Der so entstandene „Phosphor“ wird durch Kathodenstrahlen oder durch ultraviolettes Licht erregt. Die Spektren zeigen bei tiefen u. n. Temp. große Schärfe in ca. 12 Linien, deren Lage vom Grundmaterial abhängt. Als solches wurden verwendet: *Oxyde* von Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn; Al, Sc, Y, Lu; Si, Ti, Ge, Zr, Ce, Th; Ta, Nb. *Sulfide* von Mg, Ca, Sr, Ba, Zn. *Fluoride* von Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Al, Sc. *Sulfate* von Na, K, Rb; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd; Al, ferner K-Nitrat u. Na-Borat. *Lichterregung* findet durch primäre Absorption des Grundmaterials u. Übertragung der Energie seitens der (infolge der Einlagerung des Sm-Salzes) gestörten Mikrokrystallgebiete an das Sm-Molekül statt, in Analogie zum Stoß zweiter Art in Gasen. Die Linienpektren können in Schemata angeordnet werden, die denen der Bandenkanten für Moleküle (Schwingungstermschema) entsprechen; die Differenzen von ca. 1000 cm^{-1} deuten auf Oszillationen hin. Darüber sind nochmals Frequenzen mit 100—300 cm^{-1} gelagert, die den Krystallgitterfrequenzen ähnlich sind. Der Elektronensprung wird also dem Sm-Atom bzw. Sm-Ion zugeordnet, er wird „moduliert“ durch die 1. Schwingungen im Sm-Molekül u. 2. Schwingungen des Gitters des Grundmaterials. Die Quantenzahlen werden auf Grund der Temp.-Abhängigkeit der Intensität in den einzelnen Linien bestimmt. In amorphem Grundmaterial (Glas, Boraxperle) fehlen die scharfen Linien völlig. Das

Grundmaterial bewirkt nur in geringem Maße eine Änderung der Größe der Elektronensprünge; diese läuft parallel zur Differenz zwischen der Frequenz des ungestörten Krystalls (Ultrarotanalyse) u. der Frequenz, die im Fluoreszenzspektrum als deren Überlagerung erscheint (oben 2 genannt). Die Oszillationsfrequenzen (oben 1) zeigen beim Wechsel des Grundmaterials in homologen Reihen (Oxyde, Sulfide, Fluoride) einen Gang, wie er an den gasförmigen Verb. des Sm zu erwarten ist. Bei gleicher Sm-Verb. zeigen verschiedene Grundmaterialien (MgS, CaS, SrS . . . oder wechselnde Oxyde) veränderte aufgelagerte „Gitterfrequenzen“, parallel zur ungestörten Gitterschwingung des Grundmaterials; außerdem ergibt die quantitative Verfolgung einen Einfluß der Ionenradien derart, daß die beiden Frequenzen sich immer mehr annähern, je ähnlicher der Ionenradius des Metalls des Grundmaterials dem des Sm ist. (Ztschr. Elektrochem. 36. 737—43. Sept. 1930. Marburg, Physik. Inst. d. Univ.) BEUTLER.

J. Franck, *Bestimmung thermochemischer Größen aus spektroskopischen Daten.* Die Deutung eines Atom-Absorptionsspektrums u. der Seriegrenze als Ionisierungsenergie wird gegeben. Bei Molekülspektren tritt Komplikation durch die Überlagerung diskreter Rotationsterme für jeden Schwingungszustand u. dieser beiden Terme für jeden Elektronenzustand ein. Die Reihe der Schwingungsterme zeigt eine „Seriegrenze“ bei der Dissoziationsenergie; in Absorption liegt die beobachtbare Konvergenzstelle bei der Dissoziation des angeregten Mol., in Emission bei der Dissoziationsenergie des n. Mol.; beide Grenzen differieren um die Anregungsspannung der Dissoziationsprod., die meistens aus den Atomspektren bekannt ist. Schwingungsvermehrung homöopolarer Moll. führt meist zur Dissoziation in 2 n. Atome; eine solche in 1 n. Atom u. 1 angeregtes Atom (z. B. CN) findet dann statt, wenn deren Vereinigung ein stabileres Mol. liefert als die Vereinigung der beiden Atome in ihren Normalzuständen. Große Schwingungsvermehrung der Ionen-Moll. führt zur Dissoziation in die Ionen; ihre angeregten Zustände dissoziieren in n. bzw. angeregte Atome. — Durch „Potentialkurven“ mit dem Kernabstand als Abszisse u. der Energie als Ordinate können die Molekülzustände der Schwingungen jedes Elektronenterms mit der Dissoziationsgrenze dargestellt werden. Die optischen Übergänge erfolgen so, daß Abstand u. Geschwindigkeit der schweren Kerne unverändert bleiben, also längs der Ordinaten. So werden die Intensitätsverhältnisse der Absorption u. Emission verständlich, besonders auch ein starker Wechsel in den Schwingungszuständen u. die Absorption (bzw. Emission) eines Kontinuums, die durch erhebliche Änderung der Bindungsfestigkeit (u. der Kernabstände des O-Schwingungsterms) beim Übergang zum anderen Elektronenterm bedingt sind. Sind nicht die Kantenserien bis zur Konvergenz beobachtbar, so kann aus der langwelligen Grenze des Kontinuums ein oberer Wert abgeleitet werden; bei kurzen Kantenfolgen wird Extrapolation (wie bei Linienspektren) angewendet. Auch die Atomfluoreszenz in einem Mol.-Gas ergibt eine obere Grenze (nach TEREININ).

Liegen mehrere Terme im gleichen Bereich der Energie u. des Kernabstandes, so findet nach der Quantenmechanik ein Übergang zwischen diesen Termen statt. Ist einer dieser Terme (beim Schnittpunkt mit dem primär angeregten) über der Energie seiner Dissoziation, so kann der primär angeregte die „Prädissoziation“ zeigen; seine Rotationslinien sind dann diffus, wenn die Zeit bis zur Dissoziation die Dauer einer Rotationsperiode erreicht. Bei höheren Schwingungsquanten tritt häufig die Prädissoziation wieder zurück, da der kritische Kernabstand mit größerer Geschwindigkeit durchlaufen wird. Spektroskop. werden auch sehr locker gebundene Moll., z. B. He_2 u. HgAr nachweisbar. Eine Tabelle gibt die Werte von 40 genauer bekannten Dissoziationswärmen, die opt. bestimmt wurden. — Auch *Aktivierungswärmen* können opt. zugeführt werden, durch direkte Einstrahlung oder Zusatz von Sensibilisatoren, die die Strahlungsenergie übertragen. Allerdings bestehen oft Schwierigkeiten in der Deutung. So kann das Licht erst $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ -Knallgas erst unter 3000 Å zünden. Der Rechnung nach erhalten dann die Cl-Atome je 27 kcal kinet. Energie; aber nicht diese kann die Aktivierung verursachen, da der Impulsatz nur $\frac{1}{13}$ davon beim Stoß Cl auf H_2 in innere Energie umzusetzen erlaubt. Es muß eine besondere Art Übertragungsmechanismus in 10^{-13} bis 10^{-14} sec nach der Lichtabsorption angenommen werden, um die Tatsachen zu erklären. — Die *heterogene Katalyse* kann durch einen quantenmechan. Übergang erfolgen, bei dem die Potentialschwelle nicht durch Aktivierungswärme überstiegen, sondern der Potentialwall durchdrungen wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit dieses Prozesses ist begünstigt durch die Nähe der Moleküle in adsorbiertem Zustand u. durch die Abflachung des Potentialwalls (BORN u. FRANCK). (Ztschr. Elektrochem. 36. 581—89. Sept. 1930. Göttingen, 2. Phys. Inst d. Univ.) BEU.

Paul Brazdziunas, *Über den Starkeffekt an der Quecksilberresonanzlinie und sein Verhalten in magnetischen Feldern*. Die Emission u. Absorption der Linie 2536,7 Å des Hg wurde in kombinierten magnet. u. elektr. Feldern untersucht. Aus dem Termschema des Zeeman- u. des Starkeffekts folgt, daß die möglichen Übergänge in beiden Fällen zu je zwei σ - u. zu je einer π -Komponente führen. Im Starkeffekt haben die beiden σ -Komponenten die gleiche Wellenlänge u. nur verschiedenen Polarisationszustand. Durch ein hinter das Starkeffektgefäß geschaltetes Nicol, das nur das senkrecht zu den Kraftlinien polarisierte Licht hindurchläßt, tritt im elektr. Feld nur eine einseitig verschoben erscheinende Linie hindurch. Die bei der Verschiebung dieser Komponente auftretende Intensitätsänderung kann mit der bei der Aufspaltung der σ -Komponente im Magnetfeld verglichen werden. Die Intensitätsänderung der Resonanzstrahlung ergab sich in einem Feld von 100 000 V/cm zu 7%. Ein Magnetfeld von 120 Gauss ergab innerhalb der Meßfehler prozentual dieselbe Intensitätsänderung. Dem Feld von 120 Gauss entspricht eine Aufspaltung von $5,4 \cdot 10^{-4}$ Å. Die σ -Komponenten der Linie 2536,7 Å erfahren also in einem elektr. Feld von 100 000 V/cm eine Aufspaltung von $5,4 \cdot 10^{-4}$ Å. — Zur Best. der π -Komponente wurde die dem Übergang vom feldlosen Zustand zum elektr. Feld entsprechende Änderung der Absorption gemessen. In einem elektr. Feld von 140 000 V/cm betrug die Wellenlängenänderung der π -Komponente für die Linie 2536,7 Å des Hg $1,9 \cdot 10^{-4}$ Å. Die Diskussion der Abhängigkeit der Größe der Aufspaltung von der Feldstärke führte zur Annahme eines quadrat. Starkeffekts. In parallelen u. antiparallelen magnet. u. elektr. Feldern findet keine einfache Überlagerung der beiden Feldwrkgg. statt. Von einer magnet. Feldstärke von 244 Gauss an kann bei Verwendung von 120 000 V/cm keine Starkeffektaufspaltung mehr nachgewiesen werden. Ebenso war bei gekreuzten magnet. u. elektr. Feldern oberhalb einer gewissen Feldstärke keine Starkeffektaufspaltung nachweisbar. — Der Polarisationsgrad wurde für die Quecksilberresonanzstrahlung im elektr. Feld gemessen. Bei 140 000 V/cm u. einem Quecksilberdampfdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ mm im Resonanzgefäß belief er sich auf 0,82 mit Feld u. 0,84 ohne Feld. Ein Einfluß auf den Polarisationsgrad war also mit dem benutzten Feld nicht zu bemerken. In der Absorbierbarkeit der Resonanzstrahlung war oberhalb 328 Gauss keine Änderung festzustellen beim Übergang vom Magnetfeld zu den gekreuzten magnet. u. elektr. Feldern. (Ann. Physik [5] 6. 739—71. 25/9. 1930. Zürich, Physikal. Inst. d. Univ.)

SCHNURMANN.

H. Reichardt und K. F. Bonhoeffer, *Absorptionsspektren von gelöstem Quecksilber*. Hg wurde in einem Tropfen in Flüssigkeiten eingebracht u. die Absorptionsveränderung untersucht, die gel. Hg gegenüber gasförmigem Hg (2537 Å) erfährt. In einem Quarzgefäß (z. T. unter Druck) wurde eine erhöhte Temp. eingestellt u. die Absorption des kontinuierlichen Lichtes einer H₂-Entladung im Quarzspektrographen verfolgt. H₂O + Hg ergibt bei 140° C zwei 20—30 Å breite Absorptionsstreifen bei 2600 u. 2520 Å (Hg-Ionen zeigen keine Absorption); Methylalkohol zeigt Absorption bei 2575 u. 2530 Å, Hexan bei 2575 u. 2545 Å. — Die Linie 2537 Å des gasförmigen Hg wird infolge des STARK-Effekts aufgespalten; eine Extrapolation der gemessenen Werte für den homogenen, quadrat. STARK-Effekt ergibt Felder von 60 Millionen Volt/cm für die Umgebung der H₂O-Moleküle. Die Löslichkeit des Hg ist gering in H₂O, am größten in Hexan. Die gravimetr. Best. durch Nd. auf Goldblech ergab: bei 65° C lösen 100 ccm Hexan ca. 0,65 mg Hg, was einem Partialdruck von ca. 0,5 mm entspricht. (Ztschr. Elektrochem. 36. 753. September 1930. Frankfurt, Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

BEUTLER.

O. P. Hart und O. Stuhlman jr., *Relative Intensitäten von Bogen- und Funkenlinien bei der elektrodenlosen Entladung in Hg-Dampf*. Es wurde die Intensität der Linien als Funktion des Druckes, der Frequenz u. des Potentials gemessen. (Physical Rev. [2] 35. 1437. Juni 1930. Univ. of North Carolina.)

SCHUSTERIUS.

J. G. Winans und R. Rollefson, *Dissoziationsenergie von normalem Cd₂*. Es werden die Werte für die Dissoziationsenergie genannt, wie sie aus den Absorptionsbanden des Cd₂ von KAPUSCINSKI u. JABLONSKI (vgl. C. 1930. I. 643) mit 1,0 V u. von WINANS (C. 1929. I. 2622) mit 0,20 V errechnet werden. Diese Zahlen werden als zu hoch angesehen. Die Polarisationskräfte, die die Cd₂-Moll. zusammenhalten, werden für zu klein gehalten, um eine so große Dissoziationsenergie erklären zu können. Das wird plausibel durch den Vergleich mit der Tatsache, daß die Erdalkalien u. He, welche eine ähnliche Elektronenkonfiguration aufweisen, keine mol. Absorption

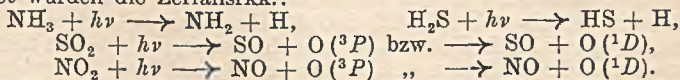
zeigen. Die Arbeit von KÖRNICKE gibt an, daß die Dissoziationsenergie solcher Moll. ca. 0,1 V beträgt. (Physical Rev. [2] 35. 1436. Juni 1930.) SCHUSTERIUS.

Sechi Kato, *Die Bandenspektren des OsO₄ im Gaszustand und in Lösung*. Das ultraviolette Bandenspektrum des gasförmigen u. in W. gel. (0,001-mol.) OsO₄ wird aufgenommen. Es werden in beiden Fällen 2 Bandensysteme gefunden, von denen das eine im gasförmigen Zustand Maxima bei λ 2960 u. 2947, in Lsg. bei λ 2983 u. 2970 aufweist, während die Maxima für das zweite System bei λ 2475 u. 2460 (im Gas) sowie bei λ 2515 u. 2500 (in der Lsg.) liegen. Die Verschiebung, welche die Absorptionsfrequenzen in Lsg. erleiden, werden auf den Einfluß der Hydratation zurückgeführt. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 13. 248—53. 20/6. 1930.) DADIEU.

J. B. Nathanson, *Die Dispersion des Lichtes in Metallen*. Vf. skizziert die Grundlagen der elektromagnet. Lichttheorie in bezug auf Dispersion u. Absorption, zeigt die Ergebnisse, zu denen sie geführt hat u. diskutiert die Übereinstimmung von Experiment u. Theorie, die wohl im Infrarot, nicht aber im sichtbaren u. ultravioletten Gebiet vorhanden ist. Diese Unstimmigkeiten hat die klass. Elektronentheorie nicht zu beseitigen vermocht, da sie das Problem der metall. Leitfähigkeit, das, wie RUBENS u. HAGEN zeigten, eng mit der Dispersion verknüpft ist, nicht lösen konnte. Erst die moderne Elektronentheorie der metall. Leitung, wie sie von SOMMERFELD, BLOCH u. a. mit Hilfe der FERMI-DIRACschen Statistik entwickelt worden ist, hat Ergebnisse gezeigt, die in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen. Die Anwendung der Gedankengänge von BLOCH über die Leitfähigkeit von Metallkristallen haben KRONIG zu einer Theorie der Dispersion in Metallen geführt, die es gestattet, den Brechungsexponenten u. Absorptionskoeffizienten von Silber u. Gold für das sichtbare u. ultraviolette Gebiet mit befriedigender qualitativer Übereinstimmung zu berechnen. Vf. geht dann weiter auf die Dispersion von Röntgenstrahlen in Metallen ein (Brechungsexponent wenig kleiner als 1) u. zeigt, auf welchem Wege die klass. Theorie zu Ergebnissen kommt, die diskutiert werden. Abgesehen von Gebieten in der Nähe starker Absorption, also der Eigenfrequenzen, gibt die klass. Theorie ein ganz befriedigendes Bild von der Dispersion der Röntgenstrahlen. Es werden dann noch Vers. erörtert die gemacht worden sind, um das experimentelle Material in Übereinstimmung mit der Quantentheorie u. der Wellenmechanik zu bringen, wobei Vf. besonders auf die Arbeiten von KRONIG eingeht, der in Erweiterung der Unters. von KRAMERS ein Dispersionsgesetz aus der Quantentheorie abgeleitet hat, in dem auch die Absorption berücksichtigt ist. Die einwandfreien experimentellen Bestätigungen für diese Überlegungen stehen allerdings noch aus. (Journ. opt. Soc. America 20. 469—83. Sept. 1930. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technology.) STAUDE.

Jay W. Woodrow und **R. M. Bowie**, *Chemilumineszenz von metallischem Natrium*. Es wurde gefunden, daß das Leuchten von frischen Na-Flächen im Dunkeln nicht auf eine Oxydation im Kontakt mit dem O₂ der Luft zurückzuführen ist, sondern daß nur feuchtes CO₂ oder O₂ diesen Effekt hervorruft. Vollständig trocknes Gas erregt kein Leuchten. (Physical Rev. [2] 35. 1423. Juni 1930. Jowa, State College.) SCHUST.

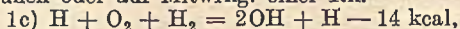
L. Farkas, **F. Haber** und **P. Harteck**, *Photochemische Sensibilisierung im Ultraviolett*. (Vgl. C. 1930. II. 696.) Die Sensibilisierung der H₂-O₂-Knallgasrk. bezweckt, H- oder O-Atome in das Gemisch einzuführen. Die Absorption von Strahlung bewirkt erst unter 1750 Å die O₂-Dissoziation. Bei längeren Wellen ist ein Sensibilisator notwendig, der entweder, nachdem er absorbiert hat, H₂ (bzw. O₂) dissoziiert (wie Hg nach Absorption von 2537 Å) oder dann selbst H (bzw. O)-Atome abspaltet. Der Sensibilisator muß also dort kontinuierlich absorbieren, bzw. im Prädissoziationsspektrum. Angewendet wurden die Zerfallsrkk.:



Lichtquelle: Kondensierter Zinkfunken. Knallgas durch Elektrolyse bereitet, Sensibilisatoren in einigen % oder ‰. Rk.-Verlauf manometr. verfolgt; Knallgasdruck u. Temp. variiert; Zahl der absorbierten Quanten bestimmt. Vers. mit NH₃; Temp.-Abhängigkeit der Knallgas-Rk.-Geschwindigkeit ergibt den Faktor 2 bei 30—35° Temp.-Erhöhung. Über 420° C erfolgt Explosion. Mechanismus als Rk.-Kette: 1a) 2H + O₂ = 2OH + 84 kcal bzw. 1b) H + O₂ + H₂ = H₂O + OH + 100 kcal, 2. OH + H₂ = H₂O + H + 12 kcal.

Länge der Kette bei 290°: 25, bei 405°: 380 Glieder (d. h. erzeugte H₂O-Moll. nach 1 b u. 2.) auf 1 photochem. erzeugtes H-Atom. Kettenabbruch durch Rekombination

der H u. OH zu H₂ bzw. H₂O₂ oder H₂O. Sensibilisierung mit NH₃ in CO + O₂-Gemischen. Kettenrkk.: $H + CO + O_2 = HO + CO_2$, $CO + OH = CO_2 + H$ in ähnlicher Geschwindigkeit. Durch zugeführte O-Atome wird keine Wrkg. erreicht. — Steigerung der Rkk.-Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung kann auf Aktivierungswärme der Rkk. beruhen oder auf Mitwrkg. einer Rk.



die mit der Temp. wachsend mitwrkt. — Bei Temp. über 410° u. NH₃-Sensibilisierung tritt Explosion nach einer Induktionsperiode von einigen Sekunden bis 1 Minute je nach der Belichtungsintensität ein. Die Berechnung zeigt, daß die Rk.-Geschwindigkeit während der Induktionszeit zu Temp.-Erhöhung von 50°/sec des Gemisches ausreicht, wodurch eine Kettenverlängerung u. Verzweigung nach 1c) einsetzt. Unter 300 mm Druck tritt keine Explosion ein. Es ergibt sich eine „Grenzkurve“ der photochem. Explosion, die ein Gebiet über 415° u. über 300 mm Druck ausscheidet. In der Nähe der Grenzkurve tritt „Spätexplosion“ nach Ausschaltung der Belichtung (bis zu 20 Min.) auf, während die Kettenrkk. als Dunkelrkk. fortläuft. Wenn in ein Gefäß nach erfolgter Explosion (auch durch Funken) neues Knallgas bis ca. 2 Min. später eingefüllt wird, tritt auch Explosion ein, deren Ursache an der Wand absorbierten Radikalen zugeschrieben wird. — N₂O-Sensibilisierung, die durch photochem. Spaltung in N₂ u. O wirkt, induziert die Ketten der H₂-O₂-Vereinigung nach $O + H_2 \rightarrow H + OH + 5 \text{ kcal.}$ Temp.-Koeffizient der Rk.-Geschwindigkeit wie oben bei NH₃, auch der Explosionsbereich ist der gleiche. — NO₂-Sensibilisierung, das bei 3700 Å in NO + O spaltet, leidet unter der Rk. der gebildeten O-Atome mit NO₂: $O + NO_2 = NO + O_2$, die mit den Kettenrkk. in Konkurrenz tritt. Erst auf ca. 100 Quanten, die NO₂ absorbiert, wird 1 Mol. H₂O gebildet. (Ztschr. Elektrochem. 36. 711—14. September 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physik. u. Elektrochemie.)

BEUTLER.

P. Lasarew und N. Rodsiewitsch, *Über die Gasionisation bei photochemischen Reaktionen in festen Körpern*. Wird Farbstoff nach der Methode von PFLÜGER auf Glas niedergeschlagen u. in einer O₂- oder Luftatmosphäre gebleicht, so findet bei Einw. von ultraviolettem Licht eine Elektronenemission u. eine Aufladung des vorüberströmenden Gases statt. Die negative Aufladung des Gases ist von seiner Natur abhängig u. um so stärker, je größer seine Bleichwrkg. ist. Der Effekt ist ferner stärker, wenn die Farbe von der zur Luft gerichteten Seite beleuchtet wird, als wenn das Licht die zur Quarzplatte gerichtete Seite trifft. Der Zerfall des Farbstoffs wird der direkten Wrkg. der Lichtquanten zugeschrieben, wobei die Moll. des O₂ der Umgebung an der Zers. teilnehmen. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.]. Serie A. 1930. 105—06. Moskau, Inst. f. Phys. u. Biophys.) GURIAN.

W. Frankenburg, *Über die photochemische Umsetzung von Wasserstoff mit Kohlenoxyd in Gegenwart angeregter Quecksilberatome und den optischen Nachweis der Reaktionsprodukte*. Gemische von H₂ u. CO reagieren bei gewöhnlichem Druck u. Zimmertemp. in Ggw. opt. durch Absorption der Linie 2536 Å angeregter Hg-Atome unter Bldg. von Formaldehyd u. Glyoxal. Die erzielten Ausbeuten variieren mit Reinheitsgrad, Strömungsgeschwindigkeit, Mischungsverhältnis u. Temp. der Gase sowie mit der Konz. des sensibilisierenden Metaldampfes, erreichen aber bei geeigneter Wahl dieser Versuchsbedingungen obere Grenzwerte. Die bei Innhaltung dieser optimalen Versuchsbedingungen mit verschiedenen Strahlungsquellen erzielten *Quantenausbeuten*, ausgedrückt als $\frac{\text{Zahl der entstehenden Aldehydgruppen}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten } 2536 \text{ \AA}}$, sind annähernd

konstant u. liegen zwischen 1 u. 1,5. Dieses Ergebnis sowie weitere Einzelheiten des Reaktionsverlaufes erlauben den Schluß, daß die Umsetzung — entgegen der Ansicht von MARSHALL (vgl. C. 1926. II. 1829) — keine Kettenrkk. ist, sondern über die Bldg. von H-Atomen u. HCO-Radikalen unmittelbar zu Glyoxal bzw. Formaldehyd führt. Der negative Temperaturkoeffizient spricht für eine sehr kleine Bildungswärme des Radikals HCO aus H u. CO, was mit dem Befund von MECKE aus Bandenspektren im Einklang steht. Auch Absorptionsmessungen zeigen das Vorhandensein von Glyoxal u. Formaldehyd, hingegen läßt sich keine, dem HCO zuzuschreibende Absorption auffinden. Relativ hohe Konzentrierung der Zwischenprodd., besonders in der Nähe der Einstrahlungswände, führen zu schädigenden Nebenrkk. (Ztschr. Elektrochem. 36. 757—69. Sept. 1930.)

FRANKENBURGER.

W. Frankenburg, *Zur Kenntnis der angewandten Photochemie*. Hinweis auf die gegenüber der wachsenden wissenschaftlichen Bedeutung photochem. Unterss. noch

geringfügige prakt. Anwendung photochem. Prozesse; Begründung mit schlechter Raum-Zeitausbeute der Strahlungsrkk. Diese haben nur für typ. Veredlungsverf. bisher techn. Anwendung gefunden; es werden hierfür Beispiele angeführt. Wachsende Bedeutung erlangen die Beobachtungen über physiolog., auf photochem. Rkk. der Organismen beruhenden Strahlungswrkgg. Kennzeichnend für die Entw. auch der angewandten Photochemie ist die Einbürgerung auch physikal. exakter Methoden. (*Ztschr. angew. Chem.* 43. 797—800. 6/9. 1930.) FRANKENBURGER.

Jean Cabannes, Anisotropie des molécules. Effet Raman. Paris: Herrmann et Cie. 1930. Br.: 8 fr.

Eugen Goldstein, Kanalstrahlen. Hrsg. von Ernst Gehreke. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1930. (86 S.) = Ostwalds Klassiker d. exakten Wissenschaften. Nr. 231. Kart. nn. M. 4.80.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

A. M. Tyndall und C. F. Powell, *Die Beweglichkeit von Ionen in reinen Gasen*. Durch Verbesserung der Vers.-Anordnung (vgl. C. 1929. II. 1777) werden größere Beweglichkeiten als bei früheren Verss. gefunden, da die Gase von Verunreinigungen weitgehend befreit sind. (*Procced. Roy. Soc., London. Serie A.* 129. 162—80. 3/9. 1930. Bristol, Univ.) BRILL.

Otto Stuhlman jr., M. D. Whitaker und M. L. Braun, *Charakteristiken von hochfrequenten elektrodlosen Entladungen*. (Vgl. C. 1930. I. 1591.) Es wurde versucht, bei der elektrodlosen Entladung Frequenz, Druck u. Strom mit der sichtbaren Intensität der Glüherscheinung in Beziehung zu setzen. Das Stromminimum, das die Entladung beginnen läßt, wird für einen Druckbereich von 0,1—2,0 mm Hg festgestellt. Bei jeder Frequenz existiert ein bestimmter Druck für den Beginn u. die Fortdauer der Leuchterscheinung. (*Physical Rev.* [2] 35. 1436. Juni 1930. Univ. of North Carolina.) SCHUSTERIUS.

J. Tykocinski-Tykociner und Jacob Kunz, *Schichtungen und magnetischer Effekt bei elektrodlosen Entladungen*. Es werden verschiedene Arten von Schichtungen in mit H₂ (0,01 mm Hg) gefüllten Röhren beobachtet, wenn diese in ihrer Lage zu der die Entladung verursachenden Spule geändert werden. Wenn das erregende Feld schwächer wird, nimmt die Zahl der Schichtungen zu. (*Physical Rev.* [2] 35. 1436. Juni 1930. Univ. of Illinois.) SCHUSTERIUS.

R. Seeliger und H. Wulfhekel, *Über den Materialverlust der Kathode von Metallbogen*. Es handelt sich um die quantitative Erfassung der Substanzmenge, welche die Kathode einer Bogenentladung unter gegebenen Vers.-Bedingungen verliert. Die Variablen der verschiedenen Verss. sind: Die Dicke des Kathodenstabes, die Bogenlänge, die Stromstärke, der Gasdruck u. die chem. Natur des Kathodenmaterials u. der umgebenden Gasfüllung. — Unter den vielen möglichen Kombinationen sind diejenigen untersucht, aus denen die Hauptzusammenhänge erkannt werden können. Vers.-Anordnung u. Meßmethode sind angegeben. Die Verschiedenheit des Materialverlustes unter den verschiedenen Vers.-Bedingungen wird diskutiert, kann jedoch nicht restlos geklärt werden. Das Ergebnis der Verss. wird dahin zusammengefaßt, daß der Materialverlust der Bogenkathode nicht als eine Verdampfung im Brennfleck aufzufassen ist. An der Verdampfung beteiligt sich vielmehr die ganze weitere Umgebung des Brennflecks u. die ganze therm. u. ärodynam. Situation spielt dabei eine Rolle. (*Ann. Physik* [5]. 6. 87—104. 6/8. 1930.) ERBE.

Philip T. Smith und John T. Tate, *Ionisierung von He und Ne durch Elektronenstoß*. Der Gesamtstrom der positiven Ionen, welcher durch ein Elektron pro cm Weg ausgelöst wird, wurde gemessen als eine Funktion der Energie der stoßenden Elektronen bis zu 3000 V in Ne u. 4500 V in He. Beide Gase zeigen wohldefinierte Maxima bei 110 bzw. 170 V. Das Verhältnis des positiven Stroms zu dem Elektronenstrom, reduziert auf 1 mm Hg u. 0°, war an den Maximis 1,256 für He u. 3,056 für Ne. Bei 3000 V war das Verhältnis kleiner. Es wurde gefunden, daß für Energien von 500 bis 3000 V die Ionisationsstärke von Ne eine lineare Funktion von $V^{-1/2}$ ist, wo V die Stoßenergie der Elektronen in Volt ist. Oberhalb 2000 V ist die Energie bei He ungefähr eine lineare Funktion von V^{-1} . Es wird folgende empir. Beziehung für He von V_0 bis 4500 V angegeben:

$$3,383 (V_0/V)^{1/2} \left[1 - \exp \left(- \frac{54 V_0}{V} \right) \right]^{1/2} \left[1 - \exp \left(- \frac{V - V_0}{2,28 V_0} \right) \right]$$

Die Resultate sind unbeeinflusst von Sekundärelektronen u. unabhängig vom Druck, Elektronenstrom, u. magnet. Feld. (Physical Rev. [2] 35. 1438. Juni 1930. Univ. of Minnesota.)

SCHUSTERIUS.

L. G. H. Huxley, *Koronaentladung in Stickstoff*. (Vgl. C. 1929. II. 2864.) In einer SiO₂-Röhre befindet sich ein koaxialer Ni-Zylinder, der einen Ni-Draht umgibt. Der N₂ wurde durch Erhitzen von NaN₃ dargestellt. Vor den Messungen wurde die Apparatur durch Ausheizen an der Pumpe sorgfältig von allen Unreinigkeiten befreit. Der N₂ wurde spektroskop. geprüft. Es wurden dann die Potentiale zwischen den Elektroden gemessen, bei welchen die Entladung einsetzt, für eine Reihe von Drucken. Die Spannung wurde einer Batterie von kleinen Akkumulatoren entnommen. Es werden Kurven gegeben, die die krit. Potentiale als Funktion des Gasdruckes zeigen. Diese sind, wenn der Draht negativ gegenüber dem Zylinder ist, wesentlich tiefer als im umgekehrten Falle. Bei ca. 0,5 mm Hg haben die Kurven ein ausgesprochenes Minimum. Die Resultate sind in Übereinstimmung mit der TOWNSENDschen Beziehung für die Koronaentladung. Ferner wurden die Geschwindigkeiten der positiven Ionen in Richtung der elektr. Kraft aus den Potentialen berechnet, die nötig sind, um die Entladung durch das Gas aufrecht zu erhalten. Nach TOWNSEND ist die Geschwindigkeit W gegeben durch die Formel: $W = 3,5 \times 10^3 \times X/p$, wo X die Voltzahl pro cm u. p den Druck in mm bedeutet. Die Werte von W gegen X/p liegen auf einer Geraden. Wenn die Formel für kleine Werte X/p gilt, so würde die Geschwindigkeit bei 1 V pro cm u. Atmosphärendruck 4,6 cm/sek. sein. (Philos. Magazine [7] 10. 185—91. Juli 1930. Oxford, Elektr. Lab. of the Univ.)

SCHUSTERIUS.

C. C. van Voorhis und **K. T. Compton**, *Erhitzung einer Kathode durch positive Gastonen und ihr Akkomodationskoeffizient*. Positive Ionen von He, Ne u. Ar gelangten auf eine kugelförmige Sammelelektrode im Bogen bei niederem Druck mit Beschleunigungsspannungen bis zu 140 V. Die entstehende Wärme wurde als beträchtlich geringer als das Prod. von Strom u. Treibspannung gefunden. Rechnungen u. Verss. zeigten, daß die Energiedifferenz nicht durch die Auslösung von Sekundärelektronen oder den Energieverlust bei Zusammenstößen mit Moll. gedeckt werden konnte. Es wurde angenommen, daß ein Teil der kinet. Energie der einfallenden Ionen durch die Ionen bzw. Atome nach ihrer Neutralisation weggeführt wird. (Physical Rev. [2] 35. 1438. Juni 1930. Princeton Univ.)

SCHUSTERIUS.

H. N. Kozanowski, *Schrotheffekt bei der Emission von Oxydkathoden*. Wenn die Raumladung durch die Anwendung von hohen Beschleunigungspotentialen vernichtet ist, wird der wahre Ladungswert erhalten. Die Resultate zeigen, daß bei niederen Potentialen positive Ionen den Draht verlassen u. in das Raumladungsfeld wandern. Infolgedessen treten große, plötzliche Ladungsschwankungen auf. Gewisse, kurz genannte Verss. zeigen ein solches Verh. (Physical Rev. [2] 35. 1430. Juni 1930. Univ. of Michigan.)

SCHUSTERIUS.

Lloyd P. Smith, *Schrotheffekt der positiven Ionen bei raumladungsbegrenzten Elektronenströmen*. Es ist eine Beziehung gefunden worden für den Elektronenstrom zwischen einer planparallelen Kathode u. einer solchen Anode u. der gesamten positiven Emission, sowie für die Potentialdifferenz u. den Abstand der Platten. Kurven ergaben, daß der Elektronenstrom zur Sammelelektrode eine Funktion des gesamten positiven Ionenstroms bei verschiedenen Anodenspannungen ist. Es ergaben sich daraus Schlüsse auf die Veränderungen des Elektronenstroms, welche durch die statist. Schwankungen der positiven Emission bedingt sind. Solche Schwankungen sind groß im Vergleich zu dem gewöhnlichen Schrotheffekt. (Physical Rev. [2] 35. 1430. Juni 1930. Cornell Univ.)

SCHUSTERIUS.

John S. Donal jr., *Untersuchungen zum abnormalen Schrotheffekt in gasförmigen Entladungen*. Es wurde gefunden, daß raumladungsbegrenzte Elektronenströme von h. Drähten starke ungewöhnliche Schwankungen zeigen, wenn das Rohr Ar-Gas enthält. Diese Erscheinung wurde zurückgeführt auf die Loslösung von Elektronengruppen aus dem Raumladungsfeld durch positive Ar-Ionen. Es wurde der Einfluß der Änderung der physikal. Bedingungen untersucht. Positive Ionenströme von ca. 1 Mikroamp. wurden von W-Heizfäden erhalten, die durch O₂ angegriffen wurden. Diese Ionen verursachten ungewöhnliche Schwankungen der raumladungsbegrenzten Elektronenströme. Es wurde eine Beziehung für die resultierende Schrotspannung entwickelt. (Physical Rev. [2] 35. 1430—31. Juni 1930. Univ. of Michigan.)

SCHUSTERIUS.

Walter H. Brattain, *Einwirkung von adsorbiertem Thorium auf die thermische Emission von Wolfram*. Das Th wurde von einem Draht übertragen, der parallel

zu einer Fläche des W-Bleches angeordnet war. Mit der Th-Ablagerung ging ein Anwachsen des Logarithmus der Emission parallel, bis die Emission allmählich ein Maximum erreichte. Infolge fortgesetzter Th-Anhäufung verminderte sich die Emission bis zu einem Grenzwert. Bei erhitzter Temp. wanderte das Th auch auf die andere Seite des W-Bleches, bis bei ca. 1800° absol. eine Diffusion in den W-Streifen stattfand. (Physical Rev. [2] 35. 1431. Juni 1930. Bell Telephone Laboratories.) SCHUST.

L. Schubnikow und W. J. de Haas, *Eine neue Erscheinung bei der Widerstandsänderung eines einzelnen Wismutkrystals im magnetischen Feld.* (Vgl. C. 1930. II. 1842.) Vff. untersuchten zunächst Krystalle, deren Hauptachsen mit der Längsausdehnung zusammenfielen. Bei fester Lage der Krystalle im Magnetfeld, derart, daß die Haupt- u. eine Nebenachse auf der Kraftlinienrichtung senkrecht standen, wurde der Widerstand als Funktion der Feldstärke bei verschiedenen Temp. aufgenommen. Der Strom floß dabei, wie in allen Unters., in der Richtung der Längsausdehnung. Bei tiefen Temp. stieg der Widerstand rapid mit der Feldstärke nach komplizierten Kurven, bei höheren Temp. ergaben sich einfachere, flacher ansteigende Kurven.

In einer zweiten Unters. wurde der Krystall um die Hauptachse gedreht. Bei konstanter Feldstärke u. Temp. änderte sich der Widerstand in Abständen von 60° periodisch. Krystalle, bei denen die Längsausdehnung mit einer Nebenachse oder mit der Winkelhalbierenden der beiden Nebenachsen zusammenfiel, wurden auf dieselbe Weise untersucht u. es ergaben sich ähnliche Kurven. — Die Reinheit der Krystalle war von großem Einfluß auf die Ergebnisse. (Nature 126. 500. 4/10. 1930. Leyden, Univ.) ERBE.

Walther Gerlach und Kurt Schneiderhan, *Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften.* I. Widerstand, magnetische Widerstandsänderung und wahre Magnetisierung beim Curiepunkt. Den Vff. gelang, eine magnet. Deutung der Temperaturabhängigkeit des elektr. Widerstands eines ferromagnet. Metalls aufzufinden. In der Nähe des CURIE-Punktes wurden Messungen über die Temp.- u. Feldstärkeabhängigkeit der magnet. Widerstandsverminderung angestellt. Ein äußeres longitudinales Magnetfeld vergrößert in dem Temperaturgebiet, in dem wahre Magnetisierung erzeugt werden kann, die Anomalie, d. h. die Abnahme des Widerstands. Diese wird mit Annäherung an den CURIE-Punkt größer. Oberhalb des CURIE-Punktes bleibt sie bestehen, wird aber mit steigender Temp. zuerst sehr schnell, dann langsam kleiner. Die Ergebnisse ohne Einw. eines äußeren Magnetfeldes führen die Vff. zu der Annahme, daß oberhalb des CURIE-Punktes bei ferromagnet. Metallen die Leitfähigkeit proportional mit der steigenden Temp. zurückgeht, daß jedoch mit dem Auftreten spontaner Magnetisierung die Leitfähigkeit plötzlich ansteigt u. zwar proportional zur magnet. Energie. — Zu den Messungen wurde gealtertes vakuumgeschmolzenes Ni mit 0,6% Mn benutzt. (Ann. Physik [5] 6. 772—84. 25/9. 1930. München, Physik. Inst. d. Univ.) SCHNURM.

E. Hubendick, *Die drei Hauptsätze der Thermodynamik.* Philosoph. u. physikal.-theoret. Überlegungen über den Zusammenhang zwischen den drei Hauptsätzen u. ihre beste Formulierung nach NERNST, HELMHOLTZ, BOLZMANN u. modernen Naturphilosophen. (Teknisk Tidskr. 60. 562—67. 4/10. 1930.) W. A. ROTH.

Samuel Clement Bradford, *Beitrag zur kinetischen Theorie der Verdampfung.* III. Der Dampfdruck von Lösungen. (II. vgl. C. 1926. I. 2177.) Die MAXWELLSche Theorie der mol. Geschwindigkeitsverteilung wurde für die Berechnung der mol. Anziehung erweitert. Diese Theorie wurde dazu benutzt, um Beziehungen aufzustellen für den Dampfdruck einer reinen Fl. u. einer Lsg. u. der mol. Anziehung, der Bewegung u. dem Volumen. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten u. beobachteten Werten ist so gut, daß der Dampfdruck von Fl. nur von diesen Faktoren abhängig erscheint. Für die Ableitung der Formeln muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [7] 10. 160—85. Juli 1930. London, The Science Museum.) SCHUST.

G. H. Cady und J. H. Hildebrand, *Der Dampfdruck und die kritische Temperatur von Fluor.* Das Glasmanometer ist an den kupfernen Entw.- u. Reinigungsapp. angeschmolzen. Der Angriff des Hg durch F₂ bringt eine Unsicherheit von knapp 1 mm in die Ablesungen. Die Temp.-Angaben sind auf 0,05° genau. Gemessen wird zwischen 72,53 u. 86° absol. (Drucke 145,4—855,0 mm), Kp.₇₆₀ 84,93° absol. (± 0,1°), log p_{cm} = 7,3317 — 0,007785 · T — 406,8/T. In Glas läßt sich nicht sicher messen, daher ist die in Glasröhren gefundene krit. Temp. von etwa 144° absol. nicht ganz sicher; der krit. Druck ist etwa 55 at. Aus der Neigung der Dampfdruckkurve ergibt sich für die Verdampfungswärme beim Kp.₇₆₀ zu 1,600 kcal pro Mol, nach Korrektur an Hand

der BERTHELOTSchen Zustandsgleichung 1,54 kcal. TROUTONSche Konstante 18,1. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3839—43. Okt. 1930. Berkeley, Calif., Univ.) ROTH.

G. H. Cady und J. H. Hildebrand, *Gefrierpunkte des Systems Wasser-Fluorwasserstoff*. Man hat (HF)₂, (HF)₃ u. (HF)₄-Molekeln angenommen. Bei der starken Polarität von HF u. W. ist es von besonderem Interesse, die in dem System auftretenden Bodenkörper zu kennen. Es sind bis 202,9° absol. Eis (Molenbruch 0,276 HF), von da ab H₂O·HF, das gegen 237,7° absol. schm.; bei dem Molenbruch von 0,685 HF tritt bei 197,9° absol. als neue Phase H₂O·2 HF auf, bei dem Molenbruch 0,776 HF u. 171,7° absol. ist das Eutektikum H₂O·2 HF + H₂O·4 HF, vom Molenbruch 0,883 HF u. 162,2° absol. an ist der Bodenkörper HF, das bei 190,1° absol. schmilzt. H₂O·2 HF schm. nicht kongruent. HF scheint höher polymere Komplexe zu bilden als W. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3843—46. Okt. 1930. Berkeley, Calif., Univ.) W. A. ROTH.

W. B. Hincke, *Der Dampfdruck von Antimon-3-oxyd*. Die kub. Form von Sb₂O₃ ist bis 570 ± 10° beständig, die orthorhomb. bis zum F. 656°. Bei niedrigen Drucken tritt therm. Dissoziation auf, bei hohen Temp. greift das Oxyd Glas u. Metall an (Schlackenbildg. u. Oxydation). Bis etwa 800° kann man mit Quarzglas arbeiten, wenn die Berührungszeit kurz ist. Bei tiefen Temp. kann man die Mitführungsmethode benutzen (N₂; mit sehr wenig sublimiertem Sb₂O₃, das bei den Berechnungen mit Sb₄O₆ eingesetzt wird). Für höhere Temp. wird eine neue Wägemethode ausgearbeitet.

Ein * U-förmiges evakuiertes Quarzglasrohr enthält im innersten Schenkel etwas Sb₂O₃ u. ist mit fl. Bi als Manometerfl. gefüllt, es befindet sich in einem elektr. Ofen mit konstanter Temp. u. ist an einer Waage befestigt. Es dreht sich infolge seiner Aufhängung um einen Punkt bei *, wenn der Dampfdruck sich ändert u. das fl. Bi sich verlagert. Man bestimmt die Gewichte, die die Waage wieder einspielen lassen, u. eicht mit bekannten Hg-Mengen im k. Manometer. Nähere Beschreibung im Original. Die Resultate der neuen Methode werden durch direkte Messungen mit einem Bi-Manometer gesichert. Von ca. 650 bis etwas über 800° konnten Messungen angestellt werden. Für kub. Sb₂O₃ ergibt sich die Formel: $\log_{10} p_{mm} = 12,195 - 10357/T$, für orthorhomb. $\log_{10} p_{mm} = 11,318 - 9625/T$, für fl. $\log_{10} p_{mm} = 5,137 - 3900/T$. *Mol. Verdampfungswärme*: für kub. Sb₄O₆ 47,32 kcal, für orthorhomb. 47,32 kcal, für fl. Sb₂O₃ 17,83 kcal. *Umwandlungswärme* bei 570° 3,24 kcal, *mol. Schmelzwärmen* 26,25 kcal für die orthorhomb. u. 29,49 kcal für die kub. Form. Die Dampfdrucke werden von 450—800° C (u. extrapoliert bis 900° C) in Abständen von 25° tabelliert. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3869—77. Okt. 1930. Berkeley, Calif., Bureau of Mines.) W. A. ROTH.

Louis J. Gillespie, Raymond H. Lambert und John A. Gibson, jr., *Neutralisationswärmen nach dem Calorimeter mit ständigem Durchfluß*. Vf. ändern das von KEYES, GILLESPIE u. MITSUKURI (vgl. C. 1922. III. 475) angegebene Calorimeter etwas ab. Die KOH- u. NaOH-Lsgg. werden meist aus Amalgam hergestellt. Zur Berechnung müssen die spezif. Wärmen der resultierenden NaCl- u. KCl-Lsgg. bekannt sein. Die vorliegenden Daten werden diskutiert, z. B. umgerechnet u. tabelliert.

Salz	t° C	Mole Wasser pro Mol Salz	Spez. Wärme der Lsg.	Neutralis.-Wärme
KCl	20	547,8	0,9896	13,864 kcal
NaCl	20	1080,7	0,9961	13,784 "
NaCl	20	566,5	0,9924	13,803 "
NaCl	24,99	1011,4	0,9957	13,582 "
NaCl	32,27	568,8	0,9922	13,211 "
NaCl	32,27	566,0	0,9922	13,274 "
NaCl	32,3	520,5	0,9916	13,284 "
NaCl	50,04	528,7	0,9359	13,237 "
NaCl	50,04	99,91	0,9642	12,676 "

Die Übereinstimmung mit den Werten von TH. W. RICHARDS u. Mitarbeitern bei 20° ist gut, maximale Abweichung 0,02 kcal. Die mit Hilfe des KIRCHHOFFSchen Gesetzes berechneten Werte stimmen mit den beobachteten weniger gut, namentlich bei kleinen Konz., so daß man für höhere Temp. nicht genau auf die Konz. Null extrapolieren kann. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3806—13. Okt. 1930. Cambridge, Mass., Res. Lab. Mass. Inst. of Technol.) W. A. ROTH.

D. I. Kompanski, *Über die integralen und theoretischen Lösungswärmen*. Vf. unter-

sucht Lösungs- u. Verdünnungswärmen von Na_2SO_4 , NaNO_3 u. CuCl_2 . Er vergleicht seine Ergebnisse mit einer Reihe vorliegender experimenteller u. theoret. Daten u. erhält auf diese Weise: Die Kurve der Verdünnungswärmen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei 18° , die integralen Sättigungswärmen für $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaNO_3 bei 18° , u. für Na_2SO_4 bei 60° , die Verdampfungswärme von W. aus gesätt. Lsg. von Natriumsulfat, die theoret. Lösungswärmen für Natriumsulfat, NaNO_3 u. CuCl_2 . Vgl. gibt Formeln an für die Berechnung der theoret. Lösungswärmen sowie eine einfache Formel zur Berechnung der Verdünnungswärme einer CuCl_2 -Lsg. vom Prozentgeh. X_1 bis zum Prozentgeh. X_2 an wasserfreiem Salz: $L_{X_1}^{X_2} = 0,1132 (X_1 - X_2)$. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 555—79. 1930.) ERBE.

C. H. M. Jenkins und Marie L. V. Gayler, *Die optische Bestimmung hoher metallurgischer Temperaturen. Der Schmelzpunkt des Eisens.* Die Temp. beim Schmelzen, Erstarren u. bei den Umwandlungspunkten werden mittels eines opt. Pyrometers an schwarzen Körpern, die in das Metall eingetaucht sind, bestimmt. Als geeignetes Tiegelmateriale erwies sich reines Al-Oxyd. Verschiedene Bedingungen müssen beachtet werden, um einen genügend schwarzen Körper zu erhalten. Geeicht wurde das opt. Pyrometer mit den FF. von Au u. Pd [1063 und $1555 \pm 2^\circ$]. Auf Pd bezogen, wird der F. von Fe zu $1527 \pm 3^\circ$ gefunden. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 129. 91—114. 3/9. 1930. National Phys. Lab., Metallurg. Dep.) BRILL.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Wo. Ostwald und W. Rödiger, *Studien zur Bodenkörperregel. II. Dissolution und Peptisation von Oxyden und Hydroxyden.* (I. vgl. C. 1930. II. 211.) Unters. der Peptisation von Zinnsäure (dargestellt durch Hydrolyse von Stannisulfat mit viel W. bei 5 — 10° bzw. bei 100°) durch HCl ergibt fächerförmige Peptisationskurven, die sich mit steigender HCl -Konz. der vollständigen, vorwiegend molekulardispersen Auflösung nähern. Maximum bei der 100° -Zinnsäure bedeutend schärfer. Zunahme von Trübung u. Opalescenz mit steigender Bodenkörpermenge. Die bei hohen Bodenkörperkonz., besonders bei der 10° -Säure, entstehenden Gallerten sind thixotrop, aber nicht sehr beständig (starke Synäresis). Peptisation in KOH liefert sehr ausgesprochene u. regelmäßige Maximalkurven, indem der molekularchem. Vorgang (Stannatbdg.) eine größere Rolle spielt, als bei der Peptisation mit HCl ; Lsgg. bedeutend klarer u. absol. peptisierte Menge größer als bei HCl . — Die Peptisationskurven von $\text{Al}(\text{OH})_3$ (A, nach WILLSTÄTTER) in HCl gleichen den Zinnsäure- bzw. Humussäure-Alkali-Kurven; nur geringer TYNDALL-Effekt der Lsgg. — Verss. mit $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in NaOH ergeben bei kleineren NaOH -Konz. u. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Mengen ein Maximum, das mit steigender NaOH -Konz. erst zunimmt, dann abnimmt u. verschwindet; Lsgg. bei kleinen NaOH -Konz. etwas trüb, bei höheren klar. Die durch HCl bzw. *Essigsäure* gel. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Menge ist vom Bodenkörper unabhängig. — Die durch *Rohrzucker-* oder *Milchzuckerlsgg.* gel. Mengo $\text{Bi}(\text{OH})_3$ hängt von der Bodenkörpermenge u. in geringem Grade auch von der Zuckerkonz. ab. Die stetige Krümmung u. das strahlenförmige Auseinandergehen der einzelnen Peptisationskurven, die Unterschiede der Stabilität, der Trübungserscheinungen u. a. zeigen Überlagerung einer Solbdg. über die molekularchem. Rk. — Die bisher angetroffenen Typen von Peptisationsbodenkörperkurven werden charakterisiert u. diskutiert. (Kolloid-Ztschr. 49. 412—23. 1929.) KRÜGER.

Nevel V. Sidgwick und Noel S. Bayliss, *Der Parachor des koordinativ gebundenen Wasserstoffs in den o-substituierten Phenolen.* Es werden die Parachorwerte von o-Nitroanisol, m-Nitrophenol, p-Nitroanisol, Salicylaldehyd, o-Methoxybenzaldehyd, m-Oxybenzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, o-Vanillin, Salicylsäuremethylester, p-Oxybenzoesäuremethylester u. Phenol gemessen. Für die o-substituierten Phenole, für die Innerkomplexbldg. in Frage kommt, wurden tatsächlich niedrigere Werte gefunden als sich für die offene Formel berechnen würden, wogegen für die Methyläther dieser Verbb. sowie für die m- u. p-Verbb. die berechneten Werte gefunden wurden. Bringt man für die o-substituierten Phenole einen zweiten Sechsring in Rechnung, so entspricht die Abweichung der gefundenen von den berechneten Werten ziemlich gut der Erhöhung der Kovalenz des Wasserstoffs von eins auf zwei, ganz analog dem bekannten Fall Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid. Die Annahme einelektron. Bindungen wird abgelehnt. Auch bei assoziierten Verbb. wie den Alkoholen u. Carbonsäuren genügt zur Erklärung der Defizite der gemessenen Werte die Annahme einer von dem Hydroxylwasserstoffatom des einen Moleküls betätigten

zweiten Kovalenz. Daß bei den m- u. p-substituierten Phenolen die gefundenen Werte mit den normalerweise berechneten gut übereinstimmen, ist sehr auffällig, da diese Verbb. ihrem ganzen Verh. nach als assoziiert zu betrachten sind. Zum Beweis wird das Molgewicht von p-Nitrophenol in p-Xylol gemessen u. der Assoziationsgrad bestimmt. (Journ. chem. Soc., London 1930. 2027—34. Aug. Oxford, Dyson Perrins Lab.) SIPPEL.

D. V. Sickman und **Alan W. Menzies**, *Die Parachorwerte zweier isomerer Chlor-dinitrobenzole*. Vff. finden, daß der von MÜLLER (Ztschr. physikal. Chem. 86 [1914]. 224) angegebene Wert für die Oberflächenspannung von 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol falsch ist. Neue Messungen der Oberflächenspannung u. D. dieser Substanz ergeben, daß kein großer Unterschied der Daten gegenüber denen des isomeren 1-Chlor-2,4-dinitrobenzols besteht; die zugehörigen Parachorwerte sind sehr wenig voneinander verschieden; sie weichen jedoch beide von dem nach SUGDEN berechneten Wert um 3,2% ab. Auch bei Benutzung der von MUMFORD u. PHILLIPS vorgeschlagenen Konstanten zur Berechnung wird die Übereinstimmung nicht besser. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3327—29. Aug. 1930. Princeton, New Jersey, Univ.) SIPPEL.

G. S. Adair und **E. H. Callow**, *Der osmotische Druck von konzentrierten Gelatine-lösungen im Gleichgewicht mit Magnesiumchloridlösungen*. Vff. untersuchen den osmot. Druck u. das Membranpotential von Cl-Ionen von Gelatineslsgg., die mit MgCl₂-Lsgg. 4—9-n. im Gleichgewicht sind. Der osmot. Druck nimmt unter Berücksichtigung des Hydratationsvol. stärker zu, als die Konz. Bei Drucken über 12 mm u. unter 120 mm wird dieser durch die Formel $p = (K_m C)/(1 - 0,1 K_b C) = (K_m c)/(1 - 0,1 K'_b c)$ ($C = g$ Protein in 100 cem Lsg., $c = g$ Protein in 100 cem Lösungsm.) gegeben, in der bei 22° $K_m = 6,54$, $K_b = 10,0$, $K'_b = 8,8$ ist. Die Konstante K_b ist vergleichbar mit „b“ der VAN DER WAALSschen Gleichung $p(V - b) = RT$. Für Gelatine beträgt $K_b = 8,33$ bei einem Druck von 278 mm u. 7,92 bei 306,1 mm. Das stärkere Ansteigen des osmot. Druckes wird durch den hohen „b“-Wert erklärt. Es werden Berechnungen mit einer thermodynam. Formel unter Berücksichtigung der Abweichungen von idealen Lsgg. durchgeführt u. gezeigt, daß der hohe „b“-Wert nicht auf eine ungleichmäßige Verteilung der diffusiblen Ionen zurückzuführen ist. Die Theorie, daß die Größe von „b“ auf die aus der Viscositätsformel sich ergebenden hohen Werte der Hydratation zurückzuführen ist, wird untersucht u. gefunden, daß „b“ bei Gelatine u. Hämoglobin beträchtlich größer ist als das Vol. des hydratisierten Proteins. (Journ. gen. Physiol. 13. 819—30. 20/7. 1930. Cambridge, Low Temp. Res. Stat.) GOEBEL.

W. Kopaczewski, *Traité de biocolloidologie. T. I. Pratique des colloides. 2° ed. remaniée et mise a jour. Fascicule 2. Mesure des concentrations moléculaires et ioniques. Fascicule 3. Mesures capillaires et électriques. Paris: Gauthier-Villars et Cie. 1930. Fasc. 2. (S. 167—362, VI); fasc. 3. (S. 363—527, VIII). 8°.*

B. Anorganische Chemie.

S. B. Bamberger, *Zur Herstellung von Wasserstoffsperoxyd aus Bariumsuperoxyd*. Vf. stellte bei der Nachprüfung der Darst. von H₂O₂ aus BaO₂ u. HCl fest, daß starke Eiskühlung, welche fast alle Arbeitsvorschriften angeben, nicht notwendig ist. Man erhält ohne Eiskühlung eine 1,7%ig. H₂O₂-Lsg. (= 73% der Theorie), mit der alle Rkk. des H₂O₂ hinreichend deutlich gezeigt werden können. Unvollständig u. daher ungeeignet für die Darst. von H₂O₂ ist die Umsetzung von BaO₂ mit H₂SO₄. (Ztschr. physikal. chem. Unterr. 43. 220. Sept./Okt. 1930.) BARZ.

J. Gróh und **E. Takács**, *Kinetische Untersuchungen über die Solvation des Jods und über die sechsatomigen Jodmoleküle*. (Vgl. C. 1930. II. 2106.) Vff. untersuchen die Frage, ob ein Unterschied in der Rk.-Fähigkeit der solvatisierten u. nichtsolvatisierten Jodmoll. besteht. Es wird die von ihnen früher schon beschriebene Additionsrk. des Jods an Erucasäure (C. 1927. II. 679) näher untersucht u. zwar bei Anwesenheit von Äther. In reinem Äther findet keine Addition zwischen Jod u. Erucasäure statt, da das Jod vollständig solvatisiert ist. Die Konz. der freien J₂- u. J₀-Moll. ist in dieser Lsg. prakt. gleich Null. Es wird ferner die gleiche Rk. untersucht in mit Äther verdünnten CCl₄- bzw. CS₂-Lsgg. Die Äthermengen wurden variiert u. die Rk.-Geschwindigkeit verringerte sich mit wachsender Ätherkonz. Aus der Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit u. aus der Verschiebung des Gleichgewichts wurde die Gleichgewichtskonstante der Jodsolvation berechnet. Weitere Unters. über die Zers. der Dijoderucasäure

stützen die früher gemachte Annahme über die Existenz sechsatomiger Jodmoll. Die Untersuchungsmethode blieb gegen früher unverändert, doch wurden jetzt die Rk.-Gemische mit einem Überschuß von Thiosulfat versetzt u. mit Jod zurücktitriert. Die so erhaltene Rk.-Geschwindigkeitskonstanten waren ca. 10% kleiner, als die früher gefundenen. Diese Abweichung erklären Vf. dadurch, daß wohl früher die Rk. während der Titration (mit Thiosulfat) unter der Lichteinw. weiterlief. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 149. 195—210. Budapest, Tierärztl. Hochsch.)

BRISKE.

Fr. Fichter und Ernst Brunner, *Oxydationen mit Fluor*. XIII. *Einwirkung von Fluor auf alkalische Acetatlösungen*. (XII. vgl. C. 1929. II. 2871.) In Fortsetzung der Verss. über die Einw. von F auf Alkaliacetate (vgl. C. 1926. II. 1123) wurde versucht, die Bldg. von CH_3OH aus einer carbonathaltigen Acetatlg. mit F zu verwirklichen, nach dem bei der elektrochem. Alkoholldg. vor sich gehenden Rk.-Schema: $2 RCO_2H + O (F_2) \rightarrow RCOO \cdot OOC \cdot R (+ HOH) \rightarrow RCOOH + R \cdot COOOH \rightarrow R \cdot OH + CO_2$. Nach Einw. von F auf eine $K_2CO_3 + K$ -Acetatlg. unter starker Kühlung konnte im Destillat CH_3OH neben CH_2O nachgewiesen werden, sowie etwas HCO_2H . Der CH_3OH wurde als p-Nitrobenzoesäureester identifiziert. Die über 50%ig. KOH aufgefangenen Gase bestanden aus CO_2 , C_2H_4 , O_2 , CO , der Gasrest aus CF_4 , C_2H_6 . — Mit dem Nachweis von CH_3OH ist der Parallelismus der Oxydationswrkg. der Pt-Erkte u. des F bewiesen. Verss. mit *Propionat* u. K_2CO_3 ergaben A., C_2H_4 u. CH_3CHO . Beim Fluorieren von *K-Capronat* u. K_2CO_3 gelang der Nachweis von *Amylalkohol* u. *Penten* nicht überzeugend. (Helv. chim. Acta 12. 573—76. 1929. Basel, Univ.) SCHÖNFELD.

A. Hantzsch, *Über die Lösungen der Nitrate und der Salpetersäure*. Vf. erklärt die Ursache der starken Veränderlichkeit der Lichtabsorption der Salpetersäure, sowie ihrer Ester u. Salze auf rein chem. Art (Solvation) (C. 1928. II. 2093). v. HALBAN u. EISENBRAND dagegen deuten diese Phänomene (C. 1928. I. 2344) mit Hilfe der Deformationstheorie von FAJANS (C. 1924. II. 156) u. der Ionenassoziationshypothese von BJERRUM (C. 1926. II. 1378). Die Hydratisierungstheorie des Vfs. wird gestützt durch die Tatsache, daß sich die von v. HALBAN ermittelten Verschiebungen des Nitratbandes für die Alkali-, Ammonium- u. Hydroxoniumionen in dieselbe Reihenfolge ordnen lassen, wie die Hydratationszahlen dieser Ionen. Die opt. Wirksamkeit des Dissoziationsvorganges wird ebenso wie das Auftreten neuer Molekülkategorien bestritten. Die von v. HALBAN angewandten Salpetersäurelsgg. enthielten erhebliche Wassermengen u. absorbierten deshalb selektiv. Die aus diesen Messungen gefolgerten Einwände gegen die Theorie des Vfs. sind daher nicht stichhaltig. Vf. kommt zu folgendem Endergebnis:

Von den Deriv. der Salpetersäure (mit Ausschluß der Nitraamine u. Nitrokörper) bestehen drei chem. u. opt. scharf verschiedene Gruppen: I. Nichtelektrolyte von der allgemeinen Formel $O_2N \cdot O (H, R)$; z. B. $O_2N \cdot OC_nH_{2n+1}$, $O_2N \cdot OH \dots O(C_2H_5)_2$, also die Ester u. die Solvate der Salpetersäure in organ. sauerstoffhaltigen Lösungsm., deren Spektrum im wesentlichen das der mit Sauerstoff verbundenen chromophoren Nitrogruppe ist u. durch die verschiedenen Substituenten nur unwesentlich verändert wird. II. Nitrate von der allgemeinen Formel $[NO_3]R'$, also echte Salze mit dem Spektrum des stark selektiv absorbierenden Anions $[NO_3]'$, das sich durch Solvation etwas, aber nicht wesentlich verändern kann. III. Nitracidiumsalze $[ON(OH)_2]X'$ u. $[N(OH)_3]X_2''$; echte Salze; isoliert als Perchlorate u. Pyrosulfate; als vollkommene Elektrolyte in Nitromethanlg. erwiesen, u. zwar das Monoperchlorat $[ON(OH)_2]ClO_4$ als binärer, das Diperchlorat als ternärer Elektrolyt u. das Nitracidiumkation durch kation. Wanderung der Salpetersäure bei der Elektrolyse. Das Spektrum des gesätt. Kations $[N(OH)_3]^+$ als Sulfat in schwefelsaurer Lsg. ist schwach u. kontinuierlich, das des weniger gesätt. Kations $[ON(OH)_2]^+$ zeigt stärkere, aber nicht annähernd genau zu bestimmende Adsorption. Außerdem sind folgende Gleichgewichte nachgewiesen worden: In wss. Lsg.: $O_2NOH \cdot OH_2 \rightleftharpoons [NO_3][H(OH_2)_n]$. In schwefelsaurer Lsg.: $[HON(OH)_2][SO_4H] \rightleftharpoons [N(OH)_3][SO_4H]_2$. In der homogenen Säure: $(O_2N \cdot OH)_2 \rightleftharpoons [ON(OH)_2][NO_3]$. Aus einer angefügten Bemerkung der Redaktion der Ztschr. physikal. Chem. geht hervor, daß — trotz der Einwände von HANTZSCH — v. HALBAN in allen Punkten an seinen früher veröffentlichten Anschauungen festhält. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 149. 161—79.)

BRISKE.

A. Sieverts und Heinz Müller, *Das reziproke Salzpaar $MgCl_2 \cdot Na_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$* . (Caliche 12. 91—114. Juni 1930. Jena, Univ., Chem. Inst. — C. 1930. II. 894.) R. K. MÜ.
Shoichiro Nagai und Ryuichi Naito, *Untersuchungen über grundlegende Symthesen von Calciumaluminaten und ihre Hydratation*. VII. (VI. vgl. C. 1930. II. 894.)

Durch Erhitzen der Oxydmischung $8 \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$ wurde aller Kalk gebunden. Das Sinterprod. hatte bei 28 Tagen kombinierter Lagerung 49 kg/qcm Druckfestigkeit. Vff. stellten so auch künstliche Gehlenite u. eutekt. Mischungen von Ca-Silicaten u. -Aluminaten dar. Letztere ergaben unter den oben angegebenen Bedingungen 85 kg/qcm. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 315 b—18 b. Aug. 1930. Tokyo, Univ., Inst. for Silicate Industry.) SALMANG.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. Noll, *Die Sorption des Kaliums in tonigen Sedimenten und ihre Bedeutung für die Bildung des Kaliglimmers bei der Metamorphose*. Das Sorptionsvermögen des Kaolins für K⁺ ist unabhängig von der Art der Anionen sehr gering. Der Zetttitzer Kaolinit mit ca. 10% Allophan hat durch Sorption von K_2CO_3 das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O} = 3 : 0,033$. Das Sorptionsvermögen der Tone wird prakt. durch den Allophan geh. bestimmt. Allophan tone adsorbieren aus K_2CO_3 -Lsgg. so viel K⁺, daß im Allophananteil das Verhältnis $\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 \cong 1 : 3$, d. h. das zur Glimmerbdg. nötige Verhältnis erreicht wird. In Lsgg. von Chloriden u. Sulfaten werden so hohe Sorptionen nicht erreicht. Unters. der Systeme Kaolinit/ K_2CO_3 u. Weißerde/ K_2CO_3 ergaben eine Einstellung des Gleichgewichts der Adsorption bei ersterem nach 5 Min. vollkommen, bei letzterem nahezu vollkommen. Die Gleichgewichte sind reversibel. (Chemie d. Erde 6. 1—50. 1930. Jena.) ENSZLIN.

R. Weil, *Neue Beobachtungen über den Quarz*. (Vgl. C. 1930. II. 2361.) Fortsetzung der kristallog. Beziehungen verschiedener Ausbildungs- u. Zwillingarten des Quarzes. Besprechung der Ätzfiguren. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 380—82. 25/8. 1930.) ENSZLIN.

G. Linck, *Der Strahlenkalk von Steinheim eine Cladophore*. Vf. beweist, daß der Strahlenkalk von Steinheim das Abbild einer Algenart (Cladophora) ist. (Chemie d. Erde 6. 72—76. 1930. Jena, Mineralog. Inst.) ENSZLIN.

Edgar T. Wherry, Clarence S. Ross und Paul F. Kerr, *Fortschritte im Studium der Tonminerale*. Vff. unterscheiden drei Typen der Tonminerale, die durch die Kristallstrukturbest. mit Hilfe der Röntgenstrahlen festgestellt wurden u. zwar 1. Die Kaolintone: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ bis $3 : 1$; 2. die Montmorillonit-Tone: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 4 : 1$, aber auch $5 : 1$, $3 : 1$ u. $2 : 1$, sie werden als Bentoniten gefunden u. 3. die kalihaltigen Tone: $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$, des weiteren mehrere Prozente K_2O . Letztere Tone besitzen die größte Adsorptionskraft unter den 3 aufgezählten Tonarten. (Colloid Symposium Monograph 7. 191—93. 1930. Columbia, Univ. Bureau of Chem. and soils, Geological survey.) L. WOLF.

George I. Adams, *Ursprung der weißen Tone vom Tuscaloosa Alter (oberes Cretacéen) in Alabama, Georgia und Südcarolina*. Die weißen Tone sind keine Meeressedimente, sondern wahrscheinlich Süßwassersedimente, welche nachträglich ausgebleicht wurden. (Economic Geology 25. 621—26. Sept./Okt. 1930.) ENSZLIN.

E. Blanck und W. Dörfeldt, *Über spanische Roterden*. Angabe einiger Analysen span. Roterden. (Chemie d. Erde 6. 60—65. 1930. Göttingen.) ENSZLIN.

Grete Maurmann, *Über roterdeähnliche Böden auf Kalkgesteinen Mitteldeutschlands*. Die Verwitterungsrückstände in Spalten von Kalkgesteinen zeigen nach ihrer Fe- u. Al-Anreicherung den Beginn einer Roterdebdg. an. (Chemie d. Erde 6. 77—116. 1930. Göttingen, Agrikulturchem. u. bodenkundl. Inst.) ENSZLIN.

Roland Blanchard und P. F. Boswell, *Limonittypen, welche aus Bornit und Tetradrit entstehen*. Weder Bornit noch Tetradrit enthalten den zu ihrer vollständigen Verwitterung notwendigen Schwefel. Derselbe wird meistens von Pyrit geliefert, welcher dabei ebenfalls verwittert, wobei Limonit entsteht. Bei einem großen Überschuß von Pyrit können sich Pseudomorphosen von Limonit nach Bornit bilden. Fünf verschiedene Limonittypen, welche von der Oxydation von Bornit u. 2 Typen, welche von der Oxydation von Tetradrit herrühren, werden eingehend beschrieben. (Economic Geology 25. 557—80. Sept./Okt. 1930.) ENSZLIN.

Emil A. Ehmman, *Chemische Untersuchungen über die Entstehung württembergischer Bohnerze*. An Hand von Teilanalysen der Bohnerze u. Bohnerztone u. der HCl- bzw. H_2SO_4 - bzw. NaOH-Auszüge dieser Materialien wird die Entstehung der Bohnerze diskutiert. Die älteren Theorien, welche vulkan. Vorgänge heranziehen, sind danach nicht mehr haltbar. Die Bldg. wird auf eine Art terra rossa oder laterit. Verwitterung der Kalke zurückgeführt. Für diese Theorie spricht auch die Tatsache, daß der Jodgeh.

der Bohnerze mit dem Jodgeh. der benachbarten Kalke durchaus parallel geht. Die Jodgeh. der Bohnerze der Schwab. Alb schwanken zwischen 0,32 u. 0,48 mg/kg, der Kalkstein enthält 0,85—1,55 mg/kg. Der Hauptmuschelkalk enthält 0,03 bis 0,26 mg/kg Jod, die Bohnerze desselben enthalten Spuren bis 0,11 mg/kg Jod. (Chemie d. Erde 6. 117—42. 1930.)

ENSZLIN.

W. H. Newhouse und **G. F. Flaherty**, *Die Textur und der Ursprung einiger gebänderter oder schiefriger sulfidischer Erze*. Durch starken, langdauernden Druck bei erhöhter Temp. u. Vorhandensein von W. entstehen gebänderte oder schiefrige Lagen aus Bleiglanz, Zinkblende u. Kupferkies, deren Textur auch bei nachträglicher Rekristallisation noch leicht festzustellen ist. Der Quarz wird dabei meist orientiert u. langgestreckt. Die Erze von Blue Hill haben eine postregionale Metamorphose durchgemacht, während die Erze von Milan, N. H., nur schwache Deformation erfahren haben. Die Erze des Rammelsberg zeigen sehr starke Deformation mit nachträglicher Rekristallisation. Die Deformation hat die Krystalle parallel zur Bänderung verlängert. (Economic Geology 25. 600—20. Sept./Okt. 1930. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.)

ENSZLIN.

Gertrud Schreckenthal, *Mangan- und Eisenanreicherungen in den diluvialen Schottern des Marchfeldes*. Mangananreicherungen an zwei Punkten wurden untersucht. Das Mn wurde aus den Schottern vor Grundwasser aufgenommen u. nach der Kalkvermittlung wieder gefällt, u. zwar erfolgte die Ausflockung des Mn entweder zusammen mit Fe oder auch ohne Fe in den Schottern, in denen die Fraktion < 0,2 mm wenig SiO₂ u. viel Kalk enthält; Sando mit hohem SiO₂-Geh. u. wenig CaO in dieser Fraktion sowie Schotter mit sehr starker Verwitterung sind von den Mn-Fällungen ausgeschlossen. Reine Fe-Anreicherungen zeigen in der Fraktion < 0,2 mm viel SiO₂ u. wenig CaO. (Chemie d. Erde 6. 51—59. 1930. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.)

ENSZLIN.

Ellis Thomson, *Eine quantitative und qualitative Bestimmung der Erze von Cobalt, Ontario*. II. Teil. (I. vgl. C. 1930. II. 2016.) Besprechung der Paragenese der Mineralien. Gediegen silberführend sind Arsenkies, Kobaltglanz, Loellingit, Rammelsbergit u. Skutterudit, während Nickelglanz, Tetraedrit u. Safflorit in größeren Vorkk. gediegen Ag ausschließen. (Economic Geology 25. 627—52. Sept./Okt. 1930. Toronto, Canad. Univ.)

ENSZLIN.

A. F. v. Stahl, *Die Ablagerungen von Salzwasserfaulschlamm in Rußland und Persien*. Beschreibung der Faulschlammablagerungen der großen Salzseen. (Petroleum 26. 998—1003. 1/10. 1930. Uusikirkko, Finnland.)

ENSZLIN.

Karl Friedl, *Zur Geologie des ersten Erdölfundes in Niederösterreich*. Geolog. Beschreibung des Wiener Beckens unter besonderer Berücksichtigung der erdölführenden Horizonte. (Petroleum 26. 987—92. 1/10. 1930.)

ENSZLIN.

[russ.] **Andrej Alexejewitsch Iwanow**, *Geologische Untersuchungen im Ssolikamsk- und Tscherdynsk-Bezirk des Urals*, ausgeführt im Sommer 1928. Moskau-Leningrad; Geolog. Verlag des Obersten Geolog. Forschungsamts 1930. (50 S.) Rbl. 0.90.

[russ.] **Innokentij Alexandrowitsch Moltchanow**, *Geologische Struktur des Birjussiner goldtragenden Bezirks „Malaja Birjussa“*. Tomsk: Sibirisches Geologisches Komitee 1930. (33 S.) Rbl. 1.25.

D. Organische Chemie.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über das Gesetz der Periodizität*. V. (Vorl. Mitt.) (IV. vgl. C. 1929. I. 1916.) Mitt. über die Aktivität der Verbb. mit gleichartigen u. verschiedenartigen Substituenten. Der Eintritt verschiedener Atome in ein Molekül ruft meistens eine geringere Aktivitätsänderung hervor als der Eintritt einer entsprechenden Anzahl gleichartiger Atome. Daher findet sich bei Verbb. mit ungleichartigen Substituenten eine erhöhte Aktivität im Minimum der Aktivitätskurven u. eine geringere Aktivität im Maximum. — Vf. versucht diese u. a. Regeln auch auf anorgan. Verbb. auszudehnen. — Bzgl. der Aktivität gesätt. cycl. Verbb. ist Vf. der Meinung, daß diese zwischen dem siebengliedrigen Prod. u. der Äthylenreihe period. Charakter besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 1900—02. 9/7. 1930.)

GURIAN.

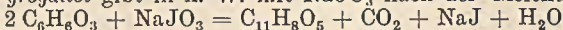
Shiro Akabori und **Kojiro Saito**, *Katalytische Übertragung von Wasserstoff zwischen organischen Verbindungen*. II. (I. vgl. C. 1929. II. 2033.) Tetrahydrocarbazol wurde durch Pd-Schwarz in Ggw. von Safrol in Bzl.-Lsg. leicht zu Carbazol dehydriert. Hydrocumarin (Melilotsäureanhydrid) gab beim Kochen der Anethollsg. mit Pd geringe Mengen Cumarin. Ferner wurde Hydrohydrastinin (6,7-Methylendioxy-N-methyltetrahydroisochinolin), in welchem also ein H-Atom im hydrierten Ring durch Methyl er-

setzt war, mit Safrol in Bzl. gelöst u. mit Pd 5 Stdn. gekocht, jedoch unverändert zurückgehalten. Nach Behandlung mit 2 Moll. Maleinsäure in W. mit Pd wurde *Dehydrohydrastininumsalz* erhalten. Das H-Atom der Säure vereinigte sich mit drei anderen H-Atomen u. vier H-Atome wurden abgegeben. Auf demselben Wege erfolgte auch die Dehydrierung von *Tetrahydroharman* bzw. *Tetrahydroharmin* zu *Harman* bzw. *Harmin*. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6. 236. Juni 1930. Sendai, Kaiserl. Univ., Chem. Inst.)

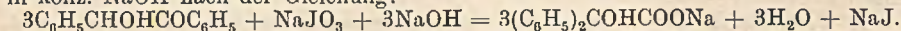
SCHUSTERIUS.

Theodore W. Evans und **William M. Dehn**, *Organische Oxydationen durch Jodsäure*. Jodsäure kann in neutraler Lsg. (z. B. Wrkg. auf *Amidol*), in sauren Lsgg., mit den meisten *Aminen* u. *Phenolen*, in alkal. Lsgg., mit *Mercaptanen*, *Thioharnstoffen* u. *Benzoin* angewendet werden. Da sie keine Wrkg. hat auf *Alkohole*, die meisten *Alkaloide*, *Glucoside*, *Kohlehydrate* usw., ist zu schließen, daß sie in ihrer Wrkg. sehr selektiv ist. — *Symmetr. Diarylthioharnstoffe* geben die entsprechenden *Harnstoffe*, *unsymm. Diarylthioharnstoffe*, alle *tri- u. tetrasubstituierte Thioharnstoffe* sind ohne Wrkg., desgleichen *Senföle*, *Disulfide*, *Sulfoxyde* etc. — Mit Hilfe der Jodsäure konnten verbesserte Methoden zur Darst. von *Disulfiden*, *Arylcyanamiden*, *symm. Diarylthioharnstoffen*, *Purpurogallin* u. *Benzilsäure* entwickelt werden.

Versuche. Die Oxydationswrkg. der Jodsäure auf eine große Anzahl *Amine* u. *Phenole*, *Alkaloide* u. *Glucoside* wurde durch Färbeverss. in essigsaurer Lsg. auf Seide u. Baumwolle geprüft (vgl. Original). — *p-Thiokresol* gibt mit NaJO_3 u. NaOH in W. auf dem Wasserbade *Di-p-tolyldisulfid*, aus A., F. 46°. — Ebenso wird *Dibenzyl-disulfid*, F. 71°, hergestellt. — *Diphenylthioharnstoff* entsteht aus *Thiocarbanilid*, NaJO_3 u. NaOH in sd. W. Ebenso gibt 3,3'-Dinitrothiocarbanilid 3,3'-Dinitrodiphenylthioharnstoff, F. 233° u. Phenyl-p-tolythioharnstoff *Phenyl-p-tolythioharnstoff*, F. 212°. — Phenylthioharnstoff, NaJO_3 u. NaOH geben in sd. W. nach Neutralisation mit Essigsäure *Phenylcyanamid*, gibt mit Anilin *Diphenylcyanidin*, F. 147°. — Ebenso entstehen *o-* u. *p-Tolylcyanamid*. Nebenher entstehen kleine Mengen der entsprechenden *Diarylthioharnstoffe*. — *Pyrogallol* gibt in k. W. mit NaJO_3 nach der Gleichung:



Purpurogallin in 92% Ausbeute. — *Benzilsäure* entsteht aus *Benzoin* durch NaJO_3 in konz. NaOH nach der Gleichung:



(Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3647—49. Sept. 1930. Seattle, Washington, Univ.) BUSCH.

H. van Risseghem, *Darstellungsversuch der Äthylenisomeren des Hexens-(2) vom Crotylbromid aus*. (Vgl. C. 1927. I. 53.) Da die Dehydratisierung des Hexanols-(2) nur eine einzige der beiden stereoisomeren Formen des *Hexens-(2)* geliefert hatte (l. c.), hat Vf. jetzt nach dem Verf. von BROOKS u. HUMPHREY (Journ. Amer. chem. Soc. 40 [1918]. 832) folgende Kondensation durchgeführt: $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} = \text{MgBr}_2 + \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Da *Crotylbromid* nach LÉPINGLE (C. 1926. II. 1399) ein Stereoisomergemisch ist, so war, wenn keine Isomerisierung eintrat, ein Gemisch von *cis-* u. *trans-Hexen-(2)* zu erwarten. — *Methylvinylcarbinol*. Äth. Lsg. von 1 Mol. Acrolein in 1 Mol. stark gekühltes CH_3MgJ getropft, nach 15 bis 18 Stdn. auf Eis gegossen, abdekantiert, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Essigsäure gel., ausgeäthert, sämtliche äth. Lsgg. über K_2CO_3 getrocknet, über CaO mit Kolonne fraktioniert. Kp.₇₆₀ 95—97°. — *Crotylbromid*. Wurde durch Sättigen der wss. Lsg. des vorigen mit HBr dargestellt. Besser ist jedoch das PBr_3 -Verf. von KIRRMANN (C. 1926. II. 181), welches ein von $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ freies Prod. liefert (vgl. PRÉVOST, C. 1929. I. 864). — Die Kondensation wurde im Dunkelzimmer ausgeführt. Bei jedem Ansatz 0,8 g-Mol. Bromid, mit gleichem Vol. Ä. gemischt, in 1 g-Mol. stark gekühltes $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ getropft, nach 2—3 Tagen obere Schicht abdekantiert, untere Schicht + Krystalle mit Ä. erschöpft, äth. Lsgg. über K_2CO_3 + Spur Hydrochinon getrocknet, mit Kolonne fraktioniert. 10 Ansätze lieferten nur ca. 120 g Destillat (Fraktionen von 41—88°) u. über 200 g Rückstand. Da alle Fraktionen Br enthielten, wurden sie 5 Tage über Na_2SO_4 u. etwas Na stehen gelassen, dann mehrmals fraktioniert. Die stärkste Fraktion (38,5 g) war reines *Hexen-(2)*, Kp.₇₆₀ 68,0—68,2°, D_4^{15} 0,6855, $n_D^{15} = 1,3946$, $n_D^{15} = 1,3974$, $n_D^{15} = 1,4031$. — Dieses Hexen wurde verschiedenen Isomerisierungsverss. unterworfen: 1. Mit HCl mit u. ohne Zusatz von Hydrochinon im diffusen Licht u. im Sonnenlicht geschüttelt. 2. Zusatz eines Tropfens Br, längere Zeit belichtet. 3. Zusatz einiger Tropfen des früher (l. c.) aus Hexanol-(2) u. Al_2O_3 erhaltenen *Hexens-(2)*, dann mit u. ohne Zusatz von Hydrochinon belichtet. In keinem Falle trat eine Änderung des D.-Wertes ein. Ebensovienig wurde das frühere *Hexen-(2)* durch Zusatz des

obigen Hexens-(2) u. Belichten verändert. — Wegen der geringen Ausbeute an Hexen hat Vf. den zurückgewonnenen Ä. nochmals langsam mit Dephlegmator dest. u. 132 g Rückstand erhalten, welcher fraktioniert wurde. Sämtliche Fraktionen enthielten Br u. wurden daher mit Na behandelt, dann mehrfach fraktioniert. Folgende Fraktionen wurden untersucht: 1. 8,5 g von Kp.₇₆₀ 51—55°, D.¹⁵₄ 0,6826, n¹⁵_D = 1,3823, n¹⁵_{He} = 1,3848, n¹⁵_B = 1,3903. Nach der Bromtitrierung ein Hexen. Lieferte mit Br in Chlf. ein Dibromid von Kp. 191—195° u. dieses mit sd. alkoh. KOH ein echtes Acetylen. Hydrierung in Eg. mit Pt ergab unter Aufnahme von 1 H₂ ein Hexan von Kp.₇₆₀ 63,1 bis 63,3°, D.¹⁵₄ 0,6677, übereinstimmend mit 3-Methylpentan (vgl. C. 1921. III. 401). Fraktion 51—55° war somit 3-Methylpenten-(1), CH₃·CH₂·CH(CH₃)·CH:CH₂, gebildet aus dem im Crotylbromid enthaltenen Bromid CH₃·CHBr·CH:CH₂ u. C₂H₅MgBr. — 2. 44,5 g von Kp.₇₆₀ 67,8—67,9°, D.¹⁵₄ 0,6849, D.⁰₄ 0,6988, n_D¹⁵ = 1,3946, n_{He}¹⁵ = 1,3973, n_B¹⁵ = 1,4032. Hier lag wieder dasselbe Hexen-(2) vor, welches sich ebenfalls nicht isomerisieren ließ. Weshalb die verschiedenen Präparate des Hexens-(2) in der D. etwas differieren, läßt sich vorläufig noch nicht sagen.

Sodann wurde der ursprüngliche Dest.-Rückstand (über 200 g) unter Zusatz von Hydrochinon mit Dephlegmator öfters fraktioniert unter Zurücklassen der über 135° sd. Anteile. Alle Fraktionen waren leichter als W. u. ungesätt. Untersucht wurden: 1. 63,5 g von Kp.₇₆₀ 111,5—113,5°, D.¹⁵₄ 0,7359, n_D¹⁵ = 1,4227, n_D¹⁵ = 1,4267, n_B¹⁵ = 1,4330. Nach Mol.-Gew. (110—113) u. Bromtitrierung ein Octadien. Hydrierung in Eg. mit Pt ergab unter Aufnahme von 2 H₂ u. nach Reinigung mit H₂SO₄ — HNO₃, konz. H₂SO₄ u. NaOH ein Octan von Kp.₇₆₀ 119,1—119,3°, D.¹⁵₄ 0,7117, n_D¹⁵ = 1,3994, n_D¹⁵ = 1,4015, n_B¹⁵ = 1,4063, also kein n-Octan. Obiges Octadien war demnach nicht Octadien-(2,6) (aus 2 Moll. Crotylbromid), welches auch andere Konstanten besitzt (vgl. v. BRAUN u. SCHIRMACHER, C. 1923. I. 954). Es mußte also entweder aus je 1 Mol. Crotylbromid u. Bromid CH₃·CHBr·CH:CH₂ oder aus 2 Moll. des letzteren entstanden sein. Die erstere Hypothese hat sich als richtig erwiesen. Vf. hat 3-Methylheptan synthetisiert (vgl. nachst. Ref.), u. mit diesem war obiges Octan ident. Außerdem lieferte das Octadien, mit KMnO₄ in neutraler Lsg. oxydiert, Ameisen-, Essig- u. Methylbernsteinsäure. Es lag also zweifellos 3-Methylheptadien-(1,5), CH₃·CH:CH·CH₂·CH(CH₃)·CH:CH₂, vor. — 2. 17 g von Kp.₇₆₀ 124—126°, D.¹⁵₄ 0,7500, n_D¹⁵ = 1,4313, n_D¹⁵ = 1,4343, n_B¹⁵ = 1,4418. Nach dem Mol.-Gew. (110—111) ein KW-stoff mit C₈. Derselbe addierte jedoch nur ca. 80% für ein Octadien berechneten Br-Menge. Hydrierung wie oben ergab unter Aufnahme von 2 H₂ ein Octan von Kp.₇₆₀ 125—125,8°, D.¹⁵₄ 0,7084, n_D¹⁵ = 1,3983, n_D¹⁵ = 1,4004, n_B¹⁵ = 1,4053, also ein nicht ganz reines n-Octan. Fraktion 124—126° war demnach Octadien-(2,6), vielleicht verunreinigt durch obiges Isomere. (Bull. Soc. chim. Belg. 39. 349—68. Aug./Sept. 1930.)

LINDENBAUM.

H. van Risseghem, 3-Methylheptan oder Methyläthylbutylmethan, CH₃·CH₂·CH(CH₃)·CH₂·CH₂·CH₂·CH₃. Dieser im vorst. Ref. erwähnte, bereits bekannte KW-stoff wurde wie folgt synthetisiert: 3-Methylheptanol(-3) oder Methyläthylbutylcarbinol. Methyläthylketon, mit gleichem Vol. Ä. verd., in C₄H₉MgBr tropfen, (stark kühlen u. rühren), nach 2 Tagen auf Eis gießen, äth. Schicht abdekantieren, Mg(OH)₂ in verd. Essigsäure lösen, ausäthern, vereinigte äth. Lsgg. über K₂CO₃ trocknen, Ä. mit Kolonne abdest., über CaO fraktionieren. Kp.₇₆₀ 163,5°, D.⁰₄ 0,8446, D.¹⁵₄ 0,8325, n_D²⁰ = 1,4265, n_{He}²⁰ = 1,4287, n_B²⁰ = 1,4338. — Gemisch von Octenen. Aus vorigem mit p-Toluolsulfonsäure nach WUYTS. Kp. 121—123,5°. — 3-Methylheptan. Durch Hydrierung des vorigen in Eg. mit Pt unter Eiskühlung, dann mit NaOH neutralisieren, ausäthern, nach Zusatz von Hydrochinon trocknen. Kp.₇₆₀ 119°, D.⁰₄ 0,7219, D.¹⁵₄ 0,7095, n_D¹⁵ = 1,3990, n_D¹⁵ = 1,4011, n_B¹⁵ = 1,4059. (Bull. Soc. chim. Belg. 39. 369—73. Aug./Sept. 1930.)

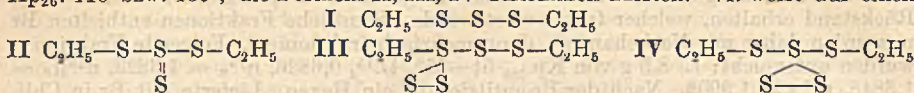
LINDENBAUM.

S. W. Lebedew, und G. G. Kobljanski, Untersuchungen über Polymerisation. XIII. Die Depolymerisation polymerer Isobutylene. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1051—62. 1930. — C. 1930. II. 714.)

TAUBE.

A. Baroni, Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid und von Oxydationsmitteln auf Diäthylpolysulfide. (Vgl. C. 1929. II. 1393. 1646.) In der vorliegenden Arbeit wird die Einw. von Oxydationsmitteln auf verschiedene Polysulfide untersucht. Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Diäthylpolysulfide führt zur vollständigen Zerstörung des Moleküls unter Bldg. von Monosulfid u. Mercaptan; es ist also nicht möglich, die Bestätigung einer für ein Polysulfid angenommenen Strukturformel daraus zu entnehmen. Die Unters. lassen es aber als wahrscheinlich annehmen, daß

dem *Trisulfid* die Formel I u. davon abgeleitet dem *Tetra-* u. den beiden *Pentasulfiden*, Kp₂₆. 119 bzw. 130°, die Formeln II, III, IV zukommen dürften. Vf. weist auf einen

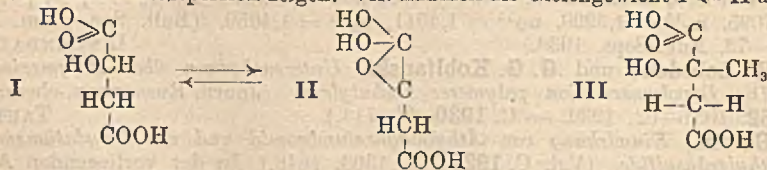


Druckfehler in betreff der beiden isomeren Diäthylpentasulfide in der oben erwähnten Arbeit hin (vgl. C. 1929. II. 1393). — *Diäthyltrisulfoxyd*, C₂H₅·SO·SO·SO·C₂H₅, aus Diäthyltrisulfid mit HNO₃ (D. 1,2) bei gewöhnlicher Temp. Beim Dest. unter vermindertem Druck (20 mm) geht bei 154—155° eine schwere Fl. von unangenehmem Geruch über, die sich während der Dest. stark zersch., D.²⁰₄ 1,2844. — *Diäthyldisulfon*, C₂H₅·SO₂·SO₂·C₂H₅, aus Diäthylsulfid mit rauchender HNO₃, oder mit einer wss. Lsg. von K-Permanganat oder auch mit H₂O₂. Aus Ä. F. 50°, D.²⁰₄ 1,3035. — *Diäthyltrisulfon*, C₂H₅·SO₂·SO₂·SO₂·C₂H₅, analog dem Disulfon hergestellt, Krystalle, F. 32°, D.²⁰₄ 1,5048. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6]. 11. 905—99. 18/5. 1930. Mailand, Univ.) FIEDLER.

J. Kapfhammer und C. Bischoff, *Acetylcholin und Cholin aus tierischen Organen*. I. Mitt. *Darstellung aus Rinderblut*. Im Rinderblut findet sich neben Cholin Acetylcholin, das in Form des charakterist. Reineckates isoliert u. in das Au-Salz vom F. 168° übergeführt wurde. Aus 25 l Rinderblut konnten 2,05 g Acetylcholinreineckat (= 720 mg Acetylcholin) gewonnen werden. Zur Isolierung wurde das körperwarme mit Oxalsäure versetzte Blut in 3 Teile A. gegossen, die Fl. vom Coagulum abgetrennt, im Vakuum auf ca. 1/100 des ursprünglichen Vol. konz., mit dem gleichen Vol. 20%ig. Trichloressigsäure versetzt, mit Ä. ausgeschüttelt u. die wss. Lsg. nach Vertreiben des Ä. mit 4%ig. wss. Reineckesäure ausgefällt. Das ausgeschiedene Reineckat wird abentrifugiert, gewaschen, mit A. u. Ä. getrocknet, mit Aceton gel., von wenig Unl. abfiltriert u. die Acetonlsg. zur Trockne verdampft. Das *Acetylcholinreineckat* C₁₁H₂₂·O₂N₂S₂Cr bildet mkr. langgestreckte Rhomben. In W. von 21° zu 0,0183% l., in Ä. zu 0,0335%, in Propylalkohol zu 0,0104%. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 179—82. 22/9. 1930. Freiburg i. B., Univ.) GUGGENHEIM.

William L. Nelson und Leonard H. Cretcher, *Die Darstellung gewisser γ-Lactone*. *γ-Butyrolacton*, Bldg. aus Vinyloxyäthylmalonester + KOH in w. W., wobei bei 30° Verseifung erfolgt; Verdampfen mit HCl (1:1) u. Zers. der zweibas. Säure bei 180°; Kp. 201 bis 205°. — *Brucinsalz von γ-Butyrolacton*, C₂₇H₃₄O₇N₂, aus dem Lacton + Brucin in h. W.; aus 95%ig. A. + Ä., wird bei 80° weich, F. 147—148°; sehr hygroskop; [α]_D²⁵ = -26,97° (0,2579 g in 10,08 cem wss. Lsg.). — *Natrium-γ-oxybutyrat*, C₄H₇O₃Na, aus dem Lacton + NaOH; bei einem Überschuß von Alkali wird eine in A. u. W. unl. Substanz gebildet. — *α-Äthyl-γ-butyrolacton*, Bldg. aus [Äthyl-vinyloxyäthyl]-malonester; Kp. 214—218°. — *α-Propyl-γ-butyrolacton*, C₇H₁₂O₂, Bldg. aus [Propyl-vinyloxyäthyl]-malonester; Kp. 230—235°; D.²⁵₄ 1,008. — Die Beobachtung von FITTIG u. CHANLAROW (LIEBIGS Ann. 226 [1884]. 327) über das Verh. von α-Äthyl-γ-butyrolacton beim Erhitzen wird bestätigt. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3702—04. Sept. 1930. Pittsburgh, Univ., Pennsylvania, Mellon-Inst. of Ind. Res.) BUSCH.

Wilder D. Bancroft und Herbert L. Davis, *Die optische Drehung von Äpfelsäure*. (Vgl. C. 1930. II. 716.) Die Tatsache, daß (—)-Äpfelsäure beim Konzentrieren ihrer wss. Lsgg. oder in Ggw. von Salzen, Basen oder Säuren stark rechtsdrehend wird, während Erhitzung die Linksdrehung verstärkt, ist schon wiederholt auf das Vorliegen eines Tautomerengleichgewichts zurückgeführt worden, dessen Komponenten verschiedene Rotationsdispersion zeigen. Vf. nahmen als Gleichgewicht I ⇌ II an, wobei



I links-, II rechtsdrehend sein soll, weil auch die Bldg. von Lactid aus Milchsäure u. die des Zwischenlactons bei der Hydrolyse von (—)-Chlorbernsteinsäure zu (—)-Äpfelsäure von Drehungsumkehr begleitet ist. Daß die Wasserstoffwanderung zum benachbarten, nicht zum entfernten Carboxyl hin sich vollzieht, ergibt sich daraus, daß nur α-Oxysäuren sich opt. der Äpfelsäure ähnlich verhalten, nicht aber Verbb. wie β-Oxy-

buttersäure. Für die Auffassung spricht, daß Verätherung der Äpfelsäure u. Ersatz des Hydroxyls durch Halogen oder durch (O-Metall) die Konzentrationsabhängigkeit der Drehung zum Verschwinden bringt. Auch die Tatsache wird verständlich, daß Citramalsäure (III) den Äpfelsäureeffekt zeigt, aber weniger ausgeprägt; die Reaktivität der tertiären Carbinolgruppe ist geringer als die der sekundären. — Analoge Überlegungen lassen sich bei einer ganzen Reihe organ. Verbb. anstellen; insbesondere gilt ähnliches von der Weinsäure. (Journ. physical Chem. 34. 897—928. Mai 1930. Cornell Univ.)

BERGMANN.

Max Frankel und Sonja Kuk, *Bemerkungen zur Darstellung von Prolylalanin sowie von Prolylpeptiden überhaupt*. Vff. beschreiben die Darst. von Prolylalanin auf dem bereits bekannten Wege: *Glycerin, Allylalkohol, Allylbromid, Trimethylen dibromid, δ-Brompropylmalonester, α,δ-Dibrompropylmalonester, α,δ-Dibromvaleriansäure, α,δ-Dibromvalerylchlorid, α,δ-Dibromvalerylalanin, Prolylalanin*. Die einzelnen Rkk. werden eingehend beschrieben u. die günstigsten Rk.-Bedingungen angegeben. Bzgl. der Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 226. 221—32. 22/9. 1930. Jerusalem, Univ.)

ORLE.

Rudolf Enger und Hellmut Steib, *α- und ε-Monomethyllysin. dl-α-Methyllysin* $H_2N \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(NHCH_2)CO_2H$ wurde durch Umsetzung von ε-Benzoylamino-α-brom-n-capronsäure (v. BRAUN, C. 1909. I. 1089) mit alkoh. CH_3NH_2 bei 80° u. nachfolgender Abspaltung der $C_6H_5 \cdot CO$ -Gruppe mit HCl gewonnen, *dl-ε-Methyllysin* $CH_3 \cdot NH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ aus ε-Methylamino-n-capronsäure (C. 1919. I. 969) über das Benzoylderiv. nach von BRAUN (l. c.). — *ε-Benzoyl-α-methyllysin*, $C_{14}H_{20}N_2O_3$, aus ε-Benzoylamino-α-brom-n-capronsäure u. Methylamin, aus W. Täfelchen, Ausbeute 90,3% d. Th., F. 234° (u. Zers.). — *dl-α-Methyllysin*. Das sirupöse HCl-Salz bildet kein wl. Chloroplatinat. *Pikrolonat* $C_{17}H_{24}O_7N_6$, aus der mit CH_3CO_2 -Ag von HCl befreiten Lsg. des Hydrochlorids nach Zugabe von alkoh. Pikrolonsäure. Aus W. doppelbrechende, zu Drüsen angeordnete Spieße, F. 243,5° (Zers.). Phosphorwolframsäure fällt aus 0,1%ig. essigsaurer Lsg., KRAUTSCHES Reagens aus 1%ig. Lsg., NESSLERS Reagens, $HgCl_2$, $KHgJ_3$, u. Pikrinsäure fallen erst in konz. Lsgg. — *Benzoyl-ε-methylaminocapronsäure* $C_{14}H_{19}O_3N$. Bldg. durch Benzoylierung von ε-Methylaminocapronsäure nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 79—80°, aus W. ölig. *α-Brom-ε-benzoylamino-capronsäure* entsteht daraus als öliges Prod. bei Einw. von Br bei Ggw. von P. — *ε-Benzoyl-ε-methyllysin*, $C_{14}H_{20}O_3N_2$. Bldg. bei 8-wöchentlicher Einw. von konz. wss. NH_3 ; 4-kantige Prismen aus W., F. 225—227°. Ausbeute 35,8% der Theorie. Wl. in A., ll. in W. — *dl-ε-Methyllysin*. Das sirupöse Hydrochlorid fällt nur teilweise mit alkoh. $PtCl_4$, starker Nd. mit $KBIJ_3$. *Pikrat* $C_7H_{16}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus wss. Lsg., sintert bei 190°, völlige Zers. bei 227°. Wl. in A., zl. in W. *Pikrolonat* $C_7H_{16}O_2N_2 \cdot C_{10}H_9O_5N_4 + 1 H_2O$. Krystalle aus W., wl. in A. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 97 bis 102. 22/9. 1930. Leipzig, Univ.)

GUGGENHEIM.

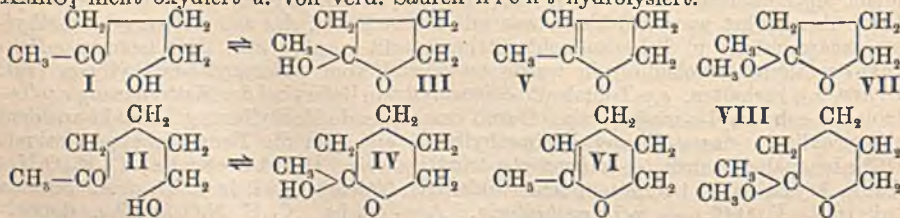
Rudolf Enger und Friedrich Halle, *Monobetaine vom Lysin*. Das *α-Monobetain des Lysins*, $H_2N \cdot (CH_2)_4 \cdot CH \cdot [N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CO_2H$, wurde erhalten bei Einw. von $(CH_3)_3N$ auf ε-Benzoylamino-α-bromcapronsäure (vgl. vorst. Ref.) oder durch erschöpfende Methylierung von ε-Benzoylamino-α-aminocapronsäure u. nachherige Spaltung der Benzoylderiv. mit 20%ig. HCl. Die Darst. des *α-Monobetain des Lysins*, $HO(CH_3)_3 \cdot N(CH_2)_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, erfolgte ausgehend von α-Benzoyllysin, das von der Lysursäure (Dibenzoyllysin) aus durch vorsichtige Spaltung mit der ca. 50fachen Menge 0,2 n. $Ba(OH)_2$ erhalten werden konnte, wobei bis 85% α-Benzoyllysin vom F. 230° u. nur ca. 5% ε-Benzoyllysin vom F. 254° erhalten werden können. Das Toluolsulfoderiv. des α-Benzoyllysin war nicht ident. mit der von STEIB (C. 1926. II. 879) aus ε-Benzoyllysin dargestellten α,p-Toluolsulfoverb. vom F. 197°. Dagegen lieferte das bei der Lysursäurespaltung in geringer Menge entstehende ε-Benzoyllysin vom F. 254° eine damit ident. α,p-Toluolsulfoverb., welche mit $(CH_3)_2SO_4$ in α-Methyl-α,p-toluolsulfo-ε-benzoyllysin übergeführt wurde u. ident. war mit einem Prod., das aus ε-Benzoyl-α-methylaminocapronsäure u. Toluolsulfochlorid hergestellt worden war. Das isomere ε-Benzoyl-ε-methyl-α-toluolsulfolysin wurde ausgehend vom ε-Benzoyl-ε-methyllysin (vgl. STEIB, l. c.) erhalten. ε,p-Toluolsulfo-α-benzoyllysin liefert bei der Methylierung ε,p-Toluolsulfo-α-benzoyl-α-methyllysin. Durch erschöpfende Methylierung entsteht aus dem α-Benzoyllysin das α-Benzoyl-ε-trimethyllysin, aus dem die Benzoylgruppe erst mit HCl abgespalten wurde. — *ε-Benzoyl-α-trimethyllysin*. Das *Au-Salz*, $C_{18}H_{25}O_3N_2 \cdot AuCl_4$, krystallisiert in breiten, schiefwinkligen Täfelchen, wl. in k. W. u. A. Sintern bei 160°, F. 181°. — *α-Trimethyllysin*. *Au-Salz*, $C_{18}H_{43}N_4O \cdot Au_3Cl_{12}$, doppel-

brechende Prismen, wl. in k. W. u. A., F. 207—208°. — α -Benzoyllysin, $C_{13}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2O$. F. 230°, W.-frei F. 235°. In k. W. zu 0,13% l. ϵ -Benzoyllysin. F. 254°, leichter l. als die α -Verb. ϵ ,*p*-Toluolsulfo- α -benzoyllysin, $C_{20}H_{24}O_5N_2S$, Krystalle aus 50%ig. A., F. 140°. — ϵ -Benzoyl- α ,*p*-toluolsulfolysin, F. 199°. — ϵ -Benzoyl- α -methyllysin, $C_{14}H_{20}N_2O_3$, schmale, schiefwinklige, doppelbrechende Täfelchen, F. 234°. — ϵ -Benzoyl- α ,*p*-toluolsulfo- α -methyllysin, $C_{21}H_{26}O_5N_2S$, F. 180°. — ϵ -Benzoyl- ϵ -methyl- α ,*p*-toluolsulfolysin, F. 168°. — ϵ ,*p*-Toluolsulfo- α -benzoyl- α -methyllysin, Krystalle aus 50%ig. A., F. 148°. — ϵ -Monobetaïn des Lysins. Dihydrochlorid, hygroskop. Prismen aus A. u. -Salz, $C_0H_{23}O_2N_2Au_2Cl_8$. F. 187—189°. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 103—11. 22/9. 1930. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.

Joseph Kapfhammer, *Isolierung von ϵ -Monobetaïn des Lysins aus methyliertem Casein*. 200 g methyliertes Casein (vgl. EDLBACHER, C. 1921. I. 908) wurden mit H_2SO_4 hydrolysiert, die H_2SO_4 mit Baryt entfernt u. das konz. Filtrat an einen Hund verfüttert. Der konz. Harn wurde mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Nd. mit Aceton-Baryt-W. zerlegt, die Basen in die Carbonate u. Chloride überführt, letztere mit absol. A. aufgenommen, mit Sublimat ausgefällt u. schließlich in die Au-Salze verwandelt. Das reine Au-Salz — Ausbeute ca. 1 g — sintert bei 125—130° u. schm. bei 187—189°. Es erwies sich ident. mit dem von ENGER u. HALLE (vgl. vorst. Ref.) synthetisierten ϵ -Lysinbetaïn. Im Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung fanden sich weder Aminosäuren, noch Methylaminosäuren. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 112—16. 22/9. 1930. Leipzig, Univ.) GUGGENHEIM.

Rudolf Enger, ϵ -Glycyl-*d,l*-lysin. ϵ -Glycyl-*d,l*-lysin wird von den proteolyt. Fermenten des Magendarmkanals — Trypsin (KAHLBAUM), aktiviertes Trypsin (WALDSCHMIDT-LEITZ u. HARTENECK, C. 1926. I. 1663) u. durch Darmrepsin (C. 1926. I. 2480) — nicht gespalten, weshalb ein natürliches Vork. dieses Dipeptids nicht wahrscheinlich erscheint. Zur Darst. des Glycyllysin wurde aus ϵ -Benzoyl- α -toluolsulfolysin die Benzoylgruppe mit n. NaOH abgespalten u. das entstandene α -Toluolsulfolysin in schwach alkal. Lsg. mit dem Chlorid des Toluolsulfolglykokolls gekuppelt u. die Toluolsulfolgruppen durch Red. mit HJ + PH_3J bei 55° als $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SH$ abgespalten. — ϵ -Toluolsulfolglycyl- α -toluolsulfolysin, $C_{22}H_{29}N_3S_2O_2$. Bldg. aus den Komponenten in sodaalkal. Lsg. Das Kuppelungsprod. fällt beim Ansäuern der alkal. Lsg. zunächst als Öl, das sehr langsam krystallisiert. Aus 60%ig. A. mkr. doppelbrechende Spieße. Sintern bei 128°, F. 132°. Erfolgt die Kuppelung in natronalkal. Lsg., so entsteht das Diketopiperazin des Toluolsulfolglykokolls, $C_{18}H_{18}O_6S_2N_2$. Krystalle aus 60%ig. A., F. 275°. ϵ -Glycyllysin. Das von HJ im Hochvakuum befreite Dipeptid wird aus wss. Lsg. mit Phosphorwolframsäure ausgefällt u. daraus mit Baryt u. $AgSO_4$ in das Sulfat übergeführt. Aus W. + A. spießige Krystalle, die stets noch etwas H_3PO_4 enthalten. Mit H_2PtCl_6 u. $HAuCl_4$ entstehen in wss. u. alkoh. Lsg. nur geringe Ndd., ebenso mit alkoh. Pikrinsäure. Pikrolonat, $C_8H_{11}O_6N_3 \cdot C_{10}H_5O_5N_4$ entsteht als gelber Nd. aus der wss. Lsg. des Carbonats mit einer alkoh. wss. Lsg. von Pikrolonsäure. Kurze, breite, ineinander verzigte Nadelchen aus 60%ig. A. Zers. bei 238 u. 240°. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 117—22. 22/9. 1930. Leipzig, Univ.) GUGGENH.

Wilfred Herbert Linnell und Barradale Whidden Melhuish, *Oxyketone und Kohlenhydratstruktur*. Nach den Angaben von LIPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 22 [1889]. 1196; LIEBIGS Ann. 289 [1895]. 181) stellen Vff. nochmals Acetopropylalkohol I u. III u. Acetobutylalkohol II u. IV her u. studieren eingehender ihr chem. Verh., um die Analogie dieser Verb. mit den Ketofuranosen u. den Ketopyranosen nachzuweisen. Trotz ihres Ketoncharakters reduzieren beide Verb. h. FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. Beim Erhitzen verlieren beide, III schwerer als IV, ein Mol H_2O unter Bldg. des α -Methylidihydrofurans (V), bzw. des 2-Methylidihydropyrans (VI). Mit methylalkoh. HCl liefern die cycl. Methylactolide VII u. VIII. Beide Verb. werden von $KMnO_4$ nicht oxidiert u. von verd. Säuren nicht hydrolysiert.



Acetopropylalkohol (2-Methyl-2-oxytetrahydrofuran), Kp.₆₀₋₈₀ 136—140°, l. in A., Ä., W. Läßt sich aus wss. Lsg. mit K₂CO₃ aussalzen. Die alkoh. OH-Gruppe läßt sich acetylieren, benzoylieren und zur COOH-Gruppe oxydieren. Die CO-Gruppe wird leicht reduziert. Die Verb. gibt eine Bisulfitverb. u. ein Phenylhydrazon. — 2-Methyl-2-methoxytetrahydrofuran, C₆H₁₂O₂, aus vorst. Verb. mit 1%ig. methylalkoh. HCl bei Zimmertemp. 48 Stdn., leicht bewegliche Fl. vom Kp. 115—117°, swl. in W. Besitzt keine reduzierenden Eigg. mehr. — *Acetobutylalkohol* (2-Methyl-2-oxytetrahydropyran), leicht bewegliche Fl. vom Kp.₂₂ 110—15°, verhält sich ebenso wie das niedere Homologe. — 2-Methyl-2-methoxytetrahydropyran, C₇H₁₄O₂, Kp. 116—117°. Emulsin u. Maltase greifen die beiden Methylactolide nicht an. (Quarterly Journ. Pharm. Pharmacol. 3. 40—51. Jan.-März 1930.) OHLE.

Sydney Raymond Carter, Walter Norman Haworth und Robert Anthony Robinson, *Leitfähigkeitsmessungen der Hydrolyseschwindigkeit von Lactonen aus einfachen Zuckern*. Um weitere Unterscheidungsmerkmale zur Erkennung von γ - u. δ -Lactonen zu besitzen, verfolgen Vff. die Hydrolyse dieser Lactone mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen. Zur Berechnung der gebildeten Säure in Prozenten (p) dient die Gleichung $p = 100 m/m_0 = 100 [\lambda^2/\lambda_0^2 + \lambda/\lambda_0 \cdot (\lambda_0 - \lambda)/\Lambda_\infty]$ oder angenähert $p = 100 \lambda^2/\lambda_0^2$ (m_0 = maximale Säurekonz., berechnet aus der angewandten Menge Lacton, m = Säurekonz. zur Zeit t , λ_0 = scheinbare Äquivalentleitfähigkeit bei maximaler Säurekonz., λ = scheinbare äquivalente Leitfähigkeit zur Zeit t , Λ_∞ = wahre äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung). Die Werte für Λ_∞ wurden dem Werk von H. LUNDÉN: „Affinitätsmessungen an schwachen Säuren u. Basen“ entnommen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die untersuchten Lactone, ihr procentuales Vork. im Gleichgewicht Lacton \rightleftharpoons Säure (C) u. die Halbwertszeiten der Gleichgewichtseinstellung (t'):

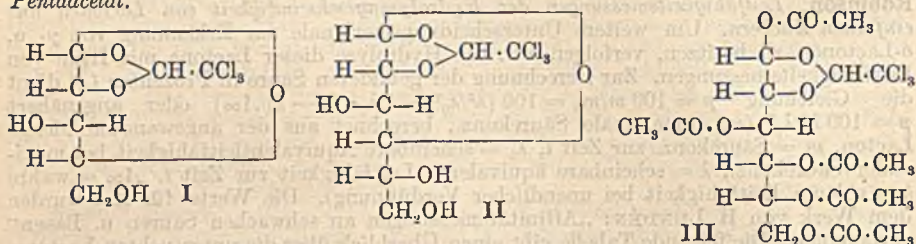
Lacton von	γ -Lacton		δ -Lacton	
	C	t'	C	t'
Tetramethylmannonsäure	89,1	624	31,9	34
Tetramethylgluconsäure	24,3	216	21,6	2,5
Tetramethylgalaktonsäure	72,3	120	10,9	2
Trimethylramnonsäure	—	—	62,6	21
Trimethylarabonsäure	49,0	144	2,6	3
Trimethylxyloonsäure	38,5	288	46,7	52
Mannonsäure	81,5	264	61,1	12
Gluconsäure	19,6	—	10,7	2
Galaktonsäure	75,4	292	—	—

(Journ. chem. Soc., London 1930. 2125—33. Sept. Edgebaston, Univ.) OHLE.

G. M. Kline und S. F. Acree, *Der Verbrauch an Salpetersäure bei der Oxydation von Xylose*. Vff. studieren den Verlust an HNO₃ bei der Oxydation von Zuckern speziell Xylose zu den entsprechenden Mono- u. Dicarbonsäuren der Zuckerguppe, seine Abhängigkeit von der Zucker- u. HNO₃-Menge, der HNO₃-Konz. u. der Oxydationsdauer. Der HNO₃-Verlust pro Mol. Zucker wird größer mit steigenden Mengen Zucker u. HNO₃ sowie mit zunehmender Oxydationsdauer. Andererseits steigt die Ausbeute an organ. Säuren für eine gegebene HNO₃-Konz. mit zunehmender Zuckermenge, wird aber nicht erheblich beeinflusst durch Erhöhung der HNO₃-Menge oder Verlängerung der Oxydationsdauer. Änderungen der HNO₃-Konz. zwischen 22,5 u. 45% haben keinen merklichen Einfluß auf den HNO₃-Verlust oder die Ausbeuten an organ. Säuren. Wenn das Mol-Verhältnis: Zucker/HNO₃ etwa 1/2 beträgt, verliert man nach 1 Stde. ca. 15%, nach 2 Stdn. 20% HNO₃. Derjenige Anteil der HNO₃, welcher nach dem Abklingen der ersten stürm. Rk. aus dem Oxydationsgefäß entweicht, ist nicht wiederzugewinnen, weil offenbar eine weitere Red. der HNO₃ über die Stufe des NO hinaus stattfindet. Die günstigsten Arbeitsbedingungen liegen bei dem oben erwähnten Verhältnis Zucker/HNO₃ u. 1/2-std. Oxydationsdauer. Die gebildeten organ. Säuren wurden als 1- u. 2-bas. Säuren angenähert unterschieden durch Titration einerseits mit Bromphenolblau, andererseits mit Phenolphthalein als Indicator. (Ind. engin. Chem. 22. 975—80. Sept. 1930. Washington, Bureau of Standards.) OHLE.

L. D. Goodhue, Anne White und R. M. Hixon, *Die Struktur der Chloralosen. β -Xylochloralose*. (Vgl. COLES, GOODHUE, HIXON, C. 1929. I. 1803.) Vff. stellen

die *Dichloralxylose*, welche eine der *Diacetonxylose* ähnliche Konst. besitzt, sowie einige Derivv. der β -*Xylochloralose* (I) dar. Die Entfernung der Cl-Atome aus dem Dimethyläther der β -*Xylochloralose* mit Na-Amalgam in verd. A. bei 60° gelingt nicht vollständig. Das teilweise entchlorte Prod. gab bei der Hydrolyse ein reduzierendes Zuckerderiv., welches auch mit Hilfe von Phenylhydrazin nicht identifiziert werden konnte. — β -*Glucochloralose* (II) läßt sich mit sd. alkoh. KOH teilweise entchlorten u. liefert dann bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren große Mengen Glucose, isoliert als Osazon. Dieses Ergebnis spricht sehr dafür, daß die Chloralgruppe in II ebenso gebunden ist wie die Isopropylidengruppe in der Monoacetonglucose. Bei der Acetylierung von II mit Acetylchlorid u. ZnCl₂ entsteht neben dem n. *Triacetat* das *Pentaacetat* III, welches durch Öffnung der Sauerstoffbrücke hervorgegangen ist. Das *Tetraacetat* von HANRIOT (Bull. Soc. chim. France [4] 5 [1909]. 819) erwies sich als ein Gemisch von *Tri-* u. *Pentaacetat*.



Versuche. β -*Xylochloralose*, dargestellt nach HANRIOT, ist in Chlf. opt. inakt. — *Dichloralxylose*, C₉H₈O₂Cl₂, aus Xylose mit 2 Teilen Chloralhydrat u. 4 Teilen H₂SO₄ 6 Stdn. bei Zimmertemp. Aus Eg. u. A. Krystalle vom F. 202°, [α]_D²⁵ = +25,2° (Aceton; c = 6,7). Unl. in W., sonst ll. Ist nicht acetylierbar. Wird von rauchender HNO₃ bei Zimmertemp. in 24 Stdn. nicht angegriffen. Die Mutterlaugen enthalten wahrscheinlich eine isomere *Dichloralxylose*. — β -*Xylochloralosedimethyläther*, C₉H₁₃O₂Cl₂, Kp.₂ 135°, F. 53°, [α]_D²⁵ = -41,08° (Chlf.; c = 8,7). — *Diacetyl- β -xylochloralose*, C₁₁H₁₃O₄Cl₂, dargestellt in Pyridin mit Acetanhydrid, aus A. Blättchen vom F. 142°, [α]_D²⁷ = -7,61° (Chlf.; c = 3,3). — *Triacetyl- β -glucochloralose*, C₁₄H₁₇O₆Cl₂, dargestellt in Pyridin mit Acetanhydrid, aus verd. A. Krystalle vom F. 108°, [α]_D²⁷ = +22,72°. — *Pentaacetyl- β -glucochloralose*, C₁₈H₂₃O₁₂Cl₂, aus A. Krystalle vom F. 151°, [α]_D²⁷ = +46,12° (Chlf.; c = 12). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3191—95. Aug. 1930. Ames, Iowa State College.)

E. Votoček, F. Valentin und F. Rác, *Untersuchungen in der Reihe der Rhamnose (Mannomethyllose)*. (Vgl. C. 1930. I. 2544.) Um die Frage zu entscheiden, ob das eine Mol. W., mit dem sich die d- u. l-Rhamnose abscheidet, nur als Krystallwasser fungiert oder chem. gebunden ist in Form eines Aldehydhydrats, stellen Vff. durch Umkrystallisieren eines Gemisches gleicher Teile d- u. l-Rhamnose die *d,l-Rhamnose* dar. Handelt es sich um Konst.-W., so müßte die racem. Rhamnose 2 H₂O enthalten. Sie krystallisiert aber ohne W. Der W.-Geh. der d- u. l-Rhamnose ist also nur als Krystallwasser zu betrachten. Ferner stellen Vff. den *d-Rhamn*it u. sein *Dibenzalderiv.* dar, deren physikal. Konstanten etwas abweichen von den in der Literatur für den *l-Rhamn*it u. sein *Dibenzalderiv.* angegebenen Werten. Daher werden auch diese Verb. neu dargestellt. Ihre Konstanten entsprechen denen der d-Reihe. — *l-Rhamn*it u. β -*Rhamnohexit* werden vom *Sorbose Bakterium* nicht oxydiert, trotzdem sie an dem C-Atom 2 u. 3 gleiche Konfiguration, entsprechend der Regel von BERTRAND, besitzen. Die Angriffbarkeit mehrwertiger Alkohole durch dieses Bakterium hängt also nicht allein von ihrer Konfiguration, sondern auch von ihrer Konst. ab.

Versuche. *d,l-Rhamnose*, aus A. lange dünne Nadeln vom F. 151,5—153°. Krystallograph. Messungen der d-, l- u. d,l-Rhamnose im Original. — *d-Rhamn*it, C₆H₁₄O₅, rechteckige Tafeln vom F. 123°, [α]_D = -12,4° (W.; c = 5,095). — *Dibenzalderiv.*, aus A. Nadelchen vom F. 207°, [α]_D = +60,7° (Chlf.; c = 1,1856). — β -*Rhamnohexose*, Sirup, [α]_D = +16° (W.; c = 2,15). — β -*Rhamnohexit*, aus vorst. Verb. mit Na-Amalgam. Sirup. *Monobenzalderiv.*, aus Chlf. mit Pae. mkr. Nadelchen vom F. 233—234°, [α]_D = +50,8° (Chlf.; c = 0,305). (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2. 402—13. Mai/Juni. 1930. Prag, Techn. Hochsch.)

Philippus E. Papadakis, *Notiz zur Darstellung des Diäthylmercaptoglucosemonomethyläthers*. Vff. stellt diese Verb. durch Umsetzung der Na-Verb. der Diäthylmercapto-

glucose mit CH_3J dar. Aus A. Krystalle vom F. 155°. Sie ist ident. mit dem *Mono-methyläther der Diäthylmercaptoglucose*, welchen Vf. früher als Nebenprod. bei der Darst. des Pentamethyläthers erhalten hat (vgl. C. 1930. II. 1523). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3465. Aug. 1930. New York, Univ.) OHLE.

P. A. Levene und Albert L. Raymond, *Die Wirkung von Benzopersäure auf substituierte Glucal*. Während Glucal mit Benzopersäure in Mannose u. Cellobial sowie Lactal in Derivv. der Mannose übergehen, entstehen bei der Einw. dieser Säure auf den 3-Methyläther des Glucals u. auf Triacetylglucal keine Mannose-, sondern Glucosederivv. — *Tetracetylglucose-3-methyläther*, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, aus Glucose-3-methyläther mit Acetanhydrid in Pyridin, Sirup. Daraus mit HBr -Eg. das entsprechende Glucosyl-1-bromid, Sirup. — Daraus *Diacetylglucal-3-methyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$, Sirup vom $K_{p.0.3}$ 125°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -33^\circ$ (Chlf.; $c = 2$). — *Glucal-3-methyläther*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus vorst. Verb. mit Barytwasser bei 0°; aus Ä. lange Nadeln vom F. 62—63°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14,0^\circ$ (Chlf.; $c = 1,068$). Liefert bei der Einw. von Benzopersäure in Chlf. den *Glucose-3-methyläther* zurück. — Triacetylglucal u. Benzopersäure in Chlf. bei 8—10° wurde eine *Triacetylbenzoylglucose*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, gewonnen, aus Isobutylalkohol feine Nadeln vom F. 140—140,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +6,2$ (Chlf.; $c = 4$). Zeigt keine Mutarotation. (Journ. biol. Chemistry 88. 513—18. Sept. 1930. New York, ROCKEFELLER-Inst. for Medical Research.) OHLE.

Noboru Taketomi, *Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Rohrzucker-inversion*. III. *Die Inversion mit Kojinvertase*. (II. vgl. C. 1930. I. 3666.) Vf. bestimmt die Inversionsgeschwindigkeit des *Rohrzuckers* mittels *Kojinvertase* bei verschiedenen Temp. u. optimalem pH ($= 4,5$ — $4,7$) u. berechnet die Geschwindigkeitskonstanten unter Annahme einer monomolekularen Rk. Bei niedriger Temp. (bis 30°) sind sie nahezu konstant, bei höheren Temp. nehmen sie dagegen mit fortschreitender Hydrolyse ab. Die Spaltung verläuft am schnellsten bei 48—50°. Alkalisalze beeinflussen die Geschwindigkeit der Hydrolyse nicht merklich. In ganz geringer Konz. wirken sie sogar etwas beschleunigend. Dagegen wirken Hg-, Pb- u. Cu-Salze stark giftig. HgCl verhindert die Hydrolyse bereits bei einer Konz. von 0,01% A., Formaldehyd, Aceton, Morphinhydrochlorid u. Coffein wirken nicht so schädlich wie die Schwermetallsalze. Durch Ultraviolettbestrahlung wird das Enzym kaum geschädigt. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 33. 272 B—74 B. Juli 1930. Tokyo, Univ.) OHLE.

Andrew J. Watters und C. S. Hudson, *Die Oxydation des Lactals*. Die von M. BERGMANN (C. 1924. I. 641) durch Oxydation von Lactal mit Perbenzoesäure gewonnene *4-Galaktosidomannose* ist nicht einheitlich. Sie ließ sich durch fraktionierte Krystallisation in 2 Fraktionen trennen, von denen die eine eine Gleichgewichtsdrehung von +26,9°, die andere +34,6° zeigt (das ursprüngliche Gemisch zeigte in Übereinstimmung mit BERGMANN eine Gleichgewichtsdrehung von +30,0°). Die Einheitlichkeit dieser beiden Fraktionen ist noch nicht gesichert. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3472—73. Aug. 1930. Washington, National Inst. of Health.) OHLE.

Burckhardt Helferich, Arno Stärker und Otto Peters, *Die Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Stärke*. Ebenso wie bei der Einw. von HF auf Cellulose (C. 1930. I. 364) entsteht bei der Einw. auf Stärke ein Amylan von gleicher Zus., wie das dort beschriebene Cellan, u. recht ähnlichen Eigg. Es kann durch Eintropfen in gut gekühlten Methanol oder A. weiter gereinigt werden. $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +145^\circ$ in W. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht ebenfalls ein Acetylamylan, das eine erheblich höhere Drehung hat als das Acetylcellan, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +142,5^\circ$ in Chlf. Das Kondensationsprod. von Maltose u. HF entspricht in seinen Eigg. dem Amylan u. unterscheidet sich wie dieses vom Cellan. Amylan, über die Acetylverb. gereinigt, zeigte in HF $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +110^\circ$. Mercerisierte Baumwolle in HF $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +0,4$ bzw. $+1,2^\circ$. (LIEBIGS Ann. 482. 183—88. 13/10. 1930. Greifswald, Leipzig, Chem. Inst. d. Univ.) CH. SCHMIDT.

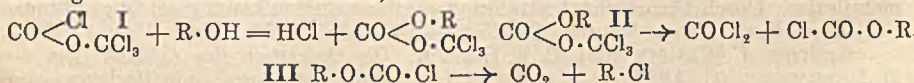
Karl Freudenberg, *Bemerkungen zur Geschichte der Cellulosechemie*. Es wird über die Entw. der Cellulosechemie in den letzten zehn Jahren kurz berichtet u. auf das Verdienst hingewiesen, das O. L. SPONSLER u. W. H. DORE um die Erforschung des Problems über die Zusammenhänge von Molekülgröße u. krystallograph. Elementarkörper der Cellulose haben. (Cellulosechemie 11. 185. Beilage zu Papierfabrikant 28. 14. Sept. 1930. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) WILL.

O. L. Sponsler und W. H. Dore, *Die Struktur der Ramiecellulose, abgeleitet aus den Untersuchungen mit Röntgenstrahlen*. Die Struktur der Ramiecellulose wird durch Röntgenunters. der Vff. folgendermaßen festgelegt: Die die Struktur bildenden Einheiten sind Glucoseeinheiten mit Amylenoxydring, die in unendlicher Länge in Ketten

parallel der Faserlänge angeordnet sind. Die Verb. zwischen den Einheiten ist abwechselnd eine 1—1- u. 4—4-Brücke. Die einzelnen Ketten liegen in Rechtecken von der Größenordnung $6,10 \times 5,40 \text{ \AA}$. Die Einzelglieder in jeder Kette wiederholen sich alle $10,25 \text{ \AA}$. Die größte Breite der Glucoseeinheit liegt längs der Diagonalen des Rechtecks $6,10 \times 5,40$. Mindestens 8 Glucoseeinheiten, in beschriebener Weise vereinigt, können die Cellulosestruktur repräsentieren. In der Längsrichtung sind die Ketten durch primäre Valenzen stabilisiert, eine Struktur, die der Dehnbarkeit der Faser in der Längsrichtung Rechnung trägt; in der Querrichtung der Faser sind sekundäre Valenzkräfte tätig, eine Struktur, welche dem in der Länge u. Breite der Cellulosefaser verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten u. der Quellung Rechnung trägt. Das 2., 3. u. 6. Kohlenstoffatom trägt freie Hydroxyle. Bei Esterbildg. bleibt die Faserstruktur erhalten, wenn die eingeführten Gruppen klein sind. Werden große Gruppen eingeführt, so können die sekundären Valenzen so geschwächt werden, daß die Faserstruktur verloren geht. Vff. stellen fest, daß die Ramiefaser mit der Natur der Cellulosefaser im allgemeinen übereinstimmt, so daß man zu der Annahme berechtigt ist, anderen Cellulosen dieselbe Struktur zuzuschreiben. (Cellulosechemie 11. 186—97. Beilage zu Papierfabrikant 28. 14/9. 1930. Los Angeles, Californien, Botan. Inst. d. Univ. u. Abt. f. Pflanzenernähr. d. Univ., u. Berkeley, Californien, Versuchsstation f. Agrilkulturchemie d. Univ.)

WILL.

Wssewolod Nekrassow und N. Melnikow, Über die Ester der halogenierten Alkohole. III. Mitt. *Über die Umsetzung des Trichlormethylchlorcarbonats mit Alkoholen von verschiedenen Typen.* (II. Mitt. vgl. C. 1930. II. 547.) In Fortsetzung früherer Verss. wird Chlorameisensäuretrichlormethylster, das sogenannte „Diphosgen“, mit verschiedenen Alkoholen in Rk. gebracht, wobei sich zeigt, daß der Charakter des Alkohols Einfluß auf das Rk.-Prod. hat. Die Art der Endprodd. wird bestimmt durch die relative Beständigkeit der nach den Rkk. I u. II gebildeten Alkyltrichlormethylcarbonate u. Alkylchlorcarbonate. Mit den meisten primären Alkoholen bekommt man nur die Rk. I, mit einigen primären Alkoholen, die schwerere Radikale besitzen, u. mit dem sekundären Isopropylalkohol verlaufen die Rkk. I u. II, u. mit tertiären Alkoholen gehen stufenweise die Rkk. I, II u. III vor sich.



Versuche. *Propyltrichlormethylcarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CCl}_3$, aus „Diphosgen“ u. Propylalkohol. Unter Chlorwasserstoffw. erfolgt spontane Erwärmung, worauf noch 30 Minuten auf dem W. Bade erwärmt wird. Kp.₁₂ 93°: $D_{20}^{20} = 1,359$; $n_{20}^{20} = 1,4451$. — *Isobutyltrichlormethylcarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3$, aus Diphosgen mit Isobutylalkohol. Kp.₁₄ 103°, $D_{20}^{20} = 1,302$, $n_{20}^{20} = 1,4446$. — *β -Chloräthyltrichlormethylcarbonat*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$, aus Diphosgen u. Chlorhydrin. Kp.₁₂ 110°, Kp.₁₆ 115°, $D_{20}^{20} = 1,5664$, $n_{20}^{20} = 1,4748$ (vgl. C. 1929. II. 2553). — *Allyltrichlormethylcarbonat*, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$, aus Diphosgen u. Allylalkohol. Kp.₁₁ 89—90°, $D_{20}^{20} = 1,4015$, $n_{20}^{20} = 1,4590$. Addiert leicht Brom unter Bldg. von β, γ -Dibrompropyltrichlormethylcarbonat, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Br}_2$, Kp.₁₁ 163°, $D_{20}^{20} = 1,9532$, $n_{20}^{20} = 1,5321$. — Bei der Einw. von Benzylalkohol auf Diphosgen wurde Entw. von *Chlorwasserstoff* u. *Phosgen* beobachtet. Nach 2-std. Erhitzen auf dem W.-Bade wurde ein Gemisch von *Benzylchlorid* u. *Benzyltrichlormethylcarbonat* erhalten, aus dem wiederum *Phosgen* abgespalten wurde. Schließlich wurde reines *Benzylchlorid* gewonnen. Bei der Einw. von Isopropylalkohol auf Diphosgen entsteht *Chlorameisensäureisopropylester*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, Kp. 103 bis 104°. HAMILTON u. SLY (C. 1925. I. 1704) geben Kp. 105° an. Außerdem wurde *Isopropyltrichlormethylcarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$, F. 29°, erhalten. $D_{20}^{20} = 1,3318$, $n_{20}^{20} = 1,4340$. — Die Rk. zwischen Trimethylcarbinol u. Diphosgen verlief unter Erwärmung u. Gasentw. Das Gas enthielt *Kohlendioxyd*, *Phosgen* u. wenig *HCl*. Ferner entstand *tertiäres Butylchlorid*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, Kp. 53—55°, $D_{20}^{20} = 0,8511$, $n_{20}^{20} = 1,3903$. BOEDTKER (Bull. Soc. chim. France [3]. 31 [1904]. 966) gibt Kp. 51—52°, $D_{15}^{15} = 0,8471$, $n_{17,8}^{17,8} = 1,3869$ an. — Bei der Einw. von Dimethyläthylcarbinol auf Diphosgen beobachtet man Selbststerwärmung u. Entw. von CO_2 , COCl_2 u. *HCl*. Außerdem wird *tert. Amylchlorid*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, erhalten. Kp. 87—88°, $D_{20}^{20} = 0,8914$, $n_{20}^{20} = 1,408$. Andere Autoren (vgl. BROCHET, Ann. Chim. [7]. 10 [1897]. 386; ASCHAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 51 [1918]. 1305) geben Kp. 85—88°, $D_{20}^{20} = 0,8709$ u. $n_{18}^{18} = 1,407$ an. — Bei der Einw. von Methyläthylcarbinol (Kp. 122°) auf Diphosgen durch Erhitzen auf dem Ölbad

auf 120° wird Phosgen aufgefangen u. das *tert. Hexylchlorid* (*Methyläthylchlormethan*) erhalten. Kp.₂₅ 35°, Kp.₇₅₀ 117—118°, D₄²⁰ = 0,8900, n_D²⁰ = 1,4280. Nach SCHREINER (Journ. prakt. Chem. [2]. 82 [1910]. 295) hat die Verb. Kp. 116°, D₄¹⁴ = 0,8893 u. n_D^{16,5} = 1,4232. (Journ. prakt. Chem. [2]. 127. 210—18. Aug. 1930. Moskau, Organ.-chem. Lab. d. II. Univ.) FIEDLER.

L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser und H. A. Boekenooen, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XV. Über die Herstellung und einige physikalische Daten verschiedener Kohlenstoffringe bis zum 32-Ring.* (XIV. vgl. C. 1929. I. 505.) Nachdem durch die bisherigen Arbeiten alle C-Ringe bis einschließlich zum 22-gliedrigen, ferner der 29- u. 30-gliedrige bekannt geworden sind, haben Vff. einerseits die Lücke zwischen dem 22- u. 29-Ring durch Darst. der 24-, 26- u. 28-Ringe teilweise ausgefüllt u. auch noch den 32-Ring dargestellt. Andererseits wurden schon bekannte Verbb. in etwas größeren Mengen bereitet u. von allen Verbb. die physikal. Konstanten bestimmt, um den Einfluß des Ringes auf diese Daten u. somit wohl auch etwas über den Bau des Ringes zu erfahren. Hervorgehoben wird, daß alle Ringe bis zum 21-Ring u. der 29-Ring durch Cyclisierung der um ein C reicheren dicarbonsauren Salze, dagegen die höhergliedrigen geradzahligen Ringe nur über die Diketone gewonnen worden sind, weil hier der direkte Weg aus materiellen Gründen unmöglich war. — A. Schmelzpunkte. Aus der graph. Darst. der FF. der cycl. KW-stoffe, Ketone u. Diketone läßt sich erkennen: 1. Oszillation der FF. bis einschließlich zum 14-Ring; die höheren Werte bei den Verbb. mit gerader C-Zahl; Oszillationen selbst unregelmäßig. 2. Maximum der FF. beim 18- oder 19-Ring erreicht. 3. Danach steiler Abfall bis zum 20- bzw. 22-Ring. 4. Danach allmähliche Steigung. Von Interesse ist der Vergleich mit den F.-Kurven der aliph. Verbb. Diese zeigen bei den KW-stoffen u. Ketonen mit wachsender C-Zahl einen steigenden Verlauf. Oszillation tritt nur auf, wenn sich an den Enden polare Gruppen befinden, ist aber wesentlich geringer als bei den cycl. Verbb. Daraus folgt, daß die einzelnen Ringverbb. ein mehr individuelles Verh. aufweisen als die aliph. Verbb. Dies ist verständlich, weil der Hinzutritt eines neuen Gliedes bei den cycl. Verbb. eine viel größere Veränderung des Baues hervorruft, als bei den aliph. Verbb., besonders wenn die C-Zahl noch nicht allzu groß ist. Letzteres erkennt man am Aufhören der F.-Oszillation beim 14-Ring. Der steile Abfall nach dem Maximum ist noch nicht erklärlich. Vom 20- bis 22-Ring ab zeigen die cycl. Verbb. eine gewisse Analogie mit den aliph. — B. Spezif. Gewicht. Die schon früher (VI. Mitt., C. 1926. II. 186) mitgeteilten Beobachtungen wurden bestätigt. Die D.D. der cycl. Ketone u. KW-stoffe nehmen mit steigender C-Zahl bis zu einem Maximum allmählich zu. Letzteres wird in der Ketonreihe schon beim 10-Ring, in der KW-stoffreihe erst beim 14-Ring erreicht, vorausgesetzt, daß sich auch die noch unbekannteren 9-, 10- u. 11-gliedrigen KW-stoffe gleichmäßig in die Kurve einordnen. Nach dem Maximum nehmen die D.D. der Ketone kontinuierlich ab, die der KW-stoffe ebenfalls bis zum 28-gliedrigen, wonach wieder ein Anstieg beginnt. — C. Lichtbrechung u. Mol.-Refraktion. Es wurden die Indices für die He-Linien f , r u. i bestimmt u. daraus die Indices für die H-Linien α , β u. γ berechnet. EM_D ergibt sich für die cycl. KW-stoffe, Ketone, Alkohole u. Lactone als negativ, aber mit gewissen Ausnahmen, besonders bei den höheren Gliedern, wo die Exaltation positiv ist. Die einzelnen Werte zeigen große Schwankungen, welche sich beträchtlich verkleinern, wenn man durch Berechnung der E Σ _D-Werte das Mol.-Gew. ausschaltet. Die Ursache dieser Unregelmäßigkeiten liegt wohl zum Teil darin, daß die Indices möglichst bei denselben Temp. wie die D.D. bestimmt wurden u. die At.-Refrr. von der Temp. nicht unabhängig sind. Wenn man unter Berücksichtigung des von VAN VOORST (Diss. Utrecht, 1928) ermittelten Temp.-Koeffizienten für die cycl. KW-stoffe die M_D⁸⁰-Werte berechnet, so ergeben sich auch für die höheren Glieder durchwegs negative EM_D-Werte, u. zwar zwischen dem 14- u. 30-Ring durchschnittlich ca. -0,7. Für eine CH₂-Gruppe ist M_D⁸⁰ = 4,615. Die Werte für die Mol.-Dispersion M _{β} —M _{α} weichen durchschnittlich nur um 1—3% von den berechneten Werten ab, können also als n. bezeichnet werden. — D. Molekularvolumen. Es wird auf die früher (VI. Mitt., l. c.) mitgeteilten Beobachtungen verwiesen. Die Mol.-Voll. (pro C-Atom bei 20°) der cycl. KW-stoffe u. Ketone differieren in den niederen Gliedern etwas, doch wird die Differenz immer kleiner u. dürfte beim 10-Ring verschwinden. Der Einfluß des CO, welches ein kleineres Vol. beansprucht als CH₂, verschwindet also bei den höheren Gliedern. Das Mol.-Vol. der CH₂-Gruppe ist etwa vom 11-Ring ab ca. 16,3, also wie bei den aliph. Verbb. — E. Räumlicher Bau. Für die

kleinen Ringe (bis 6) muß man eine kreisförmige Verteilung der Ringglieder annehmen. Dagegen dürften die C-Atome der höheren Ringe eine ähnliche Verteilung aufweisen wie bei den aliph. Verbb., d. h. wahrscheinlich auf 2 annähernd parallele Ketten, die an den Enden miteinander verbunden sind. Der räumliche Bau dieser Verbindungsstellen dürfte den immer noch deutlichen Unterschied der höheren cycl. u. aliph. Verbb. mitbedingen.

Versuche. Im folgenden werden nur die D_{20} -Werte angegeben, welche aus den bei höheren Temp. bestimmten D.-Werten berechnet wurden. — *Cyclooctanon*. Vgl. III. Mitt. (C. 1926. I. 3031) u. VI. Mitt. (l. c.). $F. 40-41^{\circ}$, $D_{20} 0,9592$, n_{D}^{72} (f, r, i) = 1,4473; 1,4444; 1,4563. — *Cyclooctan*, $D_{20} 0,830$, n_{D}^{16} (f, r, i) = 1,4573; 1,4545; 1,4662. — *Cyclododecanon*. Wie früher (II. Mitt., C. 1926. I. 3030), aber aus Y-Salz. $D_{20} 0,938$. — *Cyclododecan*, $C_{12}H_{24}$. Aus vorigem nach CLEMMENSEN. Kp.₁₈ 118^o. Nadeln aus Essigester, $F. 60-61^{\circ}$, $D_{20} 0,860$. — *Cyclotridecanon*. Wie früher (II. Mitt.) aus dem Y-Salz, aliph. Ketone mit Bisulfit abgetrennt (vgl. XI. Mitt., C. 1928. II. 749). Kp.₁₀ 149^o, Nadeln aus CH_3OH , $F. 30-32^{\circ}$, $D_{20} 0,936$. *Semicarbazon*, $F. 210$ bis 211° . — *Cyclotridecan*, $C_{13}H_{26}$, Kp.₉ 112—113^o, $D_{20} 0,8608$, $F. 17-18^{\circ}$. — *Cyclotetradecanon*, $C_{14}H_{28}O$. Wie früher (II. Mitt.) aus dem Y-Salz. Kp.₁₂ 158—160^o, aus A., $F. 52-53^{\circ}$, $D_{20} 0,931$, n_{D}^{75} (f, r, i) = 1,4604; 1,4576; 1,4697. *Semicarbazon*, $F. 201-202^{\circ}$. — *Cyclotetradecan*, $C_{14}H_{28}$, Kp.₁₆ 143^o, aus Essigester, $F. 52-53^{\circ}$, $D_{20} 0,862$, n_{D}^{75} (f, r, i) = 1,4533; 1,4506; 1,4623. — *Cyclopentadecanon*. Vgl. II. Mitt. $D_{20} 0,924$, n_{D}^{102} (f, r, i) = 1,4510; 1,4483; 1,4601. — *Cyclopentadecan*. Vgl. VI. Mitt. $D_{20} 0,860$, n_{D}^{71} (f, r, i) = 1,4554; 1,4528; 1,4644. — *Cyclohexadecanol*, $C_{15}H_{30}O$. Aus Exalton mit Na in absol. A., letzteren mit W.-Dampf abgetrieben, Rückstand ausgeäthert, Prod. dest., über das saure Phthalat gereinigt. Kp._{0,3} ca. 145^o, aus CH_3OH , $F. 80-81^{\circ}$, $D_{20} 0,930$, n_D^{98} = 1,4555. Geruch wenig charakterist., kaum noch an den des Ketons erinnernd. — *Methylcyclopentadecan*. Vgl. XII. Mitt. (C. 1928. II. 751). $D_{20} 0,858$, n_{D}^{18} (f, r, i) = 1,4744; 1,4716; 1,4837. — *Muscon*. Vgl. VII. Mitt. (C. 1926. II. 2967). $D_{20} 0,920$, n_{D}^{18} (f, r, i) = 1,4797; 1,4771; 1,4897. — *Cyclohexadecanon*, $C_{16}H_{32}O$. Wie früher (II. Mitt.) aus dem Y-Salz. Kp.₁₂ 188—190^o, Säulchen aus A., $F. 63-64^{\circ}$, $D_{20} 0,917$, n_{D}^{75} (f, r, i) = 1,4592; 1,4565; 1,4685. — *Cyclohexadecan*, $C_{16}H_{32}$, Kp.₂₀ 170—171^o, Blättchen aus Essigester, $F. 56-57^{\circ}$, $D_{20} 0,854$, n_D^{72} = 1,4557. — *Cyclohexadecandion*-(1,9). Vgl. X. Mitt. (C. 1928. I. 2804). $D_{20} 0,985$, n_{D}^{104} (f, r, i) = 1,4589; 1,4562; 1,4682. — *Cycloheptadecan*. Vgl. VI. Mitt. $D_{20} 0,853$, n_{D}^{101} (f, r, i) = 1,4436; 1,4409; 1,4524. — *Cycloheptadecanon*. Vgl. I. Mitt. (C. 1926. I. 3029). $D_{20} 0,910$, n_{D}^{72} (f, r, i) = 1,4596; 1,4568; 1,4688. — *Cycloheptadecanol*. Vgl. IX. Mitt. (C. 1927. II. 2452). $D_{20} 0,910$, n_D^{103} (f) = 1,4531. — *Cyclooctadecan*. Vgl. X. Mitt. $D_{20} 0,853$, n_{D}^{72} (f, r, i) = 1,4533; 1,4506; 1,4624. — *Cycloekosandion*-(1,11). Vgl. XI. Mitt. Über die von S. Nannenga ausgeführte kristallograph. Unters. wird berichtet. — *Cyclodokosan*, $C_{22}H_{44}$. Cyclodokosandion-(1,12) (vgl. XI. Mitt.) nach CLEMMENSEN partiell reduziert, ausgeäthert, Öl mittels Semicarbazids von Ketonen befreit. Kp.₁₆ 212^o, Blättchen aus Essigester, $F. 45-46^{\circ}$, $D_{20} 0,850$. — *Cyclodokosanon*, $C_{22}H_{42}O$. Bei vorst. Darst. erhaltene Semicarbazone mit w. A. ausgezogen, l. Teil 6-mal aus A. umkristallisiert, *Semicarbazon* ($F. 161-163^{\circ}$) mit HCl gespalten, Prod. dest. Erstarrendes Öl, $F. 30-32^{\circ}$. — *Cyclotetrakosandion*-(1,13), $C_{24}H_{48}O_2$. Bei der Darst. des Cyclododecanons abfallende Dest.-Rückstände im Hochvakuum fraktioniert, Fraktionen wie üblich mit Semicarbazid behandelt, Prod. mit A. ausgekocht (dann $F. 218-225^{\circ}$), mit HCl gespalten. Kp._{0,8} 240—241^o, Kristalle aus A., Essigester, Bzl., $F. 64-65^{\circ}$, $D_{20} 0,927$, n_{D}^{76} (f) = 1,4579. — *Cyclotetrakosan*, $C_{24}H_{48}$. Aus vorigem wie oben. Kp._{0,8} 222—228^o, Blättchen aus Essigester, $F. 46-47^{\circ}$. — *Cyclotetrakosanon*, $C_{24}H_{46}O$. Neben vorigem aus dem *Semicarbazon* (aus A., $F. 161-162^{\circ}$). Kp._{0,4} 233 bis 238^o, Blättchen aus Essigester, $F. 35-36^{\circ}$. — *Cyclohexakosandion*-(1,14), $C_{26}H_{52}O_2$. Aus den höheren Fraktionen u. dem Dest.-Rückstand von der Darst. des Cyclotridecanons wie oben, aus dem über 200^o schm. *Semicarbazon*. Kp._{0,7} 235^o, Blättchen aus Essigester, $F. 68-69^{\circ}$, $D_{20} 0,912$, n_{D}^{74} (f) = 1,4552. — *Cyclohexakosan*, $C_{26}H_{52}$, Kp._{0,5} 218—219^o, aus Essigester, $F. 41-42^{\circ}$, $D_{20} 0,846$, n_{D}^{78} (f, r, i) = 1,4491; 1,4463; 1,4580. — *Cyclohexakosanon*, $C_{26}H_{50}O$. Aus dem *Semicarbazon* (aus A., $F. 160$ bis 166°). Kp._{0,1} 208—212^o, Blättchen aus Essigester, $F. 41-42^{\circ}$. — *Cyclooctakosandion*-(1,15), $C_{28}H_{56}O_2$. Aus den höheren Fraktionen von der Darst. des Cyclotetradecanons. Kp._{0,2} 238—241^o, Blättchen aus CH_3OH , $F. 72-73^{\circ}$, $D_{20} 0,919$, n_{D}^{116} (f, r, i) = 1,4483; 1,4456; 1,4574. — *Cyclooctakosan*, $C_{28}H_{56}$, Kp._{0,25} 213—214^o, Blättchen aus Essigester, $F. 47-48^{\circ}$, $D_{20} 0,846$, n_{D}^{76} (f) = 1,4503. — *Cyclooctakosanon*, $C_{28}H_{54}O$.

Aus dem Semicarbazon (aus A. u. CH_3OH , F. 154—163°). Kp._{0,25} 210°, Blättchen aus CH_3OH u. Ä., F. 44—45°. — Cyclononakosan, $\text{C}_{29}\text{H}_{58}$. Aus Cyclononakosanon (vgl. XIV. Mitt.). Kp._{1,1} 215°, Blättchen aus Essigester, F. 46—47°, D.²⁰₄ 0,851. — Cyclotriakontan. Vgl. X. Mitt. D.²⁰₄ 0,854, $n_{\text{H}_0}^{73}(f, r, i) = 1,4548; 1,4520; 1,4640$. — Cyclotriakontanon, $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}$. Aus dem l. c. beschriebenen Semicarbazon. Nach Hochvakuumdest. aus CH_3OH , F. 53—54°, D.²⁰₄ 0,883, $n_{\text{H}_0}^{71}(f, r, i) = 1,4575; 1,4548; 1,4668$. — Cyclotriakontandion-(1,16). Vgl. X. Mitt. F. 75—76°, D.²⁰₄ 0,917, $n_{\text{H}_0}^{91}(f) = 1,4541$. — Cyclotriakontandion-(1,17), $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_2$. Aus den höheren Fraktionen von der Darst. des Cyclohexadecanons. Kp._{0,16} 258—262°, Blättchen aus Essigester, F. 77 bis 78°, D.²⁰₄ 0,903, $n_{\text{H}_0}^{102}(f, r, i) = 1,4474; 1,4446; 1,4564$. — Zum Schluß werden die berechneten Indices für die H-Linien angegeben. (Helv. chim. Acta 13. 1152—85. 1/10. 1930. Genf, Lab. von M. NAEF & Co.; Utrecht, Univ.; Zürich, Techn. Hochschule.)

LINDENBAUM.

M. Stoll und G. Stoll-Comte, Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. XVI. Über den Zusammenhang zwischen Dichte und Molekelanordnung innerhalb einer Reihe homologer normaler aliphatischer und cyclischer Kohlenwasserstoffe. (XV. vgl. vorst. Ref.) Die charakterist. D.-Kurve der n. cycl. KW-stoffe u. Ketone bei 20° (vgl. vorst. Ref. u. VI. Mitt., C. 1926. II. 186) wird einer eingehenden mathemat. Unters. unterzogen, deren Wiedergabe hier nicht möglich ist. (Helv. chim. Acta 13. 1185—1200. 1/10. 1930. Genf, Lab. von M. NAEF & Co.)

LINDENBAUM.

Theodore W. Evans und William M. Dehn, Einige neue Derivate von Diphenylcarbaminchlorid. Das Na-Salz von Acetanilid gibt mit Diphenylcarbaminchlorid in Toluol zuerst ein Additionsprod.: bei schwachem Erhitzen entsteht eine klare Lsg.; NaCl fällt erst beim Kochen aus unter Bldg. von Acetyltriphenylharnstoff; die Bldg. eines Zwischenprod. wurde ebenso erwiesen bei Einw. des Na-Salzes von Acetyl-p-phenetidid auf Diphenylcarbaminchlorid in Toluol. Danach besitzt das Na-Salz von Acetanilid Enolstruktur. — Kondensationsprod. von Diphenylcarbaminchlorid (in den Formeln bezeichnet X = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot$) wurden mit einer Reihe von Verb. hergestellt nach (A) durch Zusammenschmelzen der Komponenten, nach (B) durch Kochen in Toluol, nach (C) durch Erhitzen des Na-Salzes der Verb. mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ in Toluol. — X·N(COCH₃)(C₆H₄OC₂H₅), nach (C) aus Na-Acetylphenetidid; entsteht auch durch direkte Acetylierung von Diphenyl-p-phenetylharnstoff; Prismen, aus A., F. 131°. — Na-Acetanilid gibt nach (C) Acetyltriphenylharnstoff, X·N(COCH₃)(C₆H₅), Prismen, aus A., F. 144°. — Na-p-Bromacetanilid gibt nach (C) Verb. X·N(COCH₃)(C₆H₄Br), Prismen, aus A., F. 137°. — K-Pyrol gibt nach (C) Verb. X·NC₄H₄, Nadeln, aus A., F. 117°. — Piperidin gibt nach (B) Verb. X·NC₄H₉, Prismen, aus Ä., F. 110°. — Mit Na gibt Diphenylcarbaminchlorid nach (B) Verb. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CO}]_2$, Prismen, aus Toluol, F. 187°. — o-Chloranilin gibt nach (B) Verb. X·NH·C₆H₄Cl, Prismen, aus Toluol, F. 115°. — m-Chloranilin gibt nach (B) Verb. X·NH·C₆H₄Cl, Nadeln, aus Toluol, F. 129°. — p-Chloranilin gibt nach (B) Verb. X·NH·C₆H₄Cl, Platten, aus Toluol, F. 169°. — Na-Äthylmercaptan gibt nach (C) Verb. X·S·C₂H₅, Blättchen, aus Toluol, F. 108°. — Na-Benzylmercaptan gibt nach (C) Verb. X·S·CH₂·C₆H₅, Nadeln, aus Toluol-Ä., F. 125°. — Na-p-Thiokresol gibt nach (C) Verb. X·S·C₆H₄CH₃, Platten, aus Toluol, F. 180—182°. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3645—47. Sept. 1930. Seattle, Washington, Univ.)

BUSCH.

A. Thiel, Über den möglichen Gelbgehalt in den sauren, roten Lösungen von Methylgelb. Der Gelbgeh. wss., stark saurer Methylgelblsgg. beträgt nach Vf. in Gegensatz zu HANTZSCH u. BURAWOY (C. 1930. II. 1363) nur wenige Prozent. Dies geht aus dem Isobathmenbilde (Gelbgeh. höchstens 10%) sowie auch aus der Analogie zwischen Methylgelb u. Methylorange hervor. Extinktionsmessungen von Methylgelb in 0,2-n. HCl u. 55% Alkohol ergaben bei 390 m μ einen Gelbgeh. von 6%. Diskussion über die Existenz der „chinoiden u. azoiden“ Banden von HANTZSCH u. BURAWOY. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2453—55. 15/10. 1930. Marburg, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

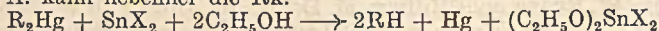
STRASSER.

Erich Krause und Paul Dittmar, Valenzchemische Untersuchungen an Metallalkylen der 3. Gruppe des periodischen Systems: Die Nebenvalenzäußerungen der Aluminiumaryle. Die bei den Borarylen früher beobachtete Neigung zur Betätigung von Nebenvalenzen finden Vf. auch bei den Aluminiumtriarylen wieder, von denen außer dem schon bekannten Triphenylaluminium auch Tri-p-tolylaluminium untersucht wurde. Ätherfreies Tritolylaluminium zeigte bei Mol.-Gew.-Bestst. Assoziation, während

die Ätherate der Aluminiumtriaryle wohl infolge Absättigung ihrer Nebenvalenzen durch den Ä. n. Molgröße zeigten. Wie die Ätherate sind auch die Ammoniakate sehr luftempfindlich. — Die Verss. wurden in der Apparatur von KRAUSE u. POLACK (C. 1926. I. 3140) ausgeführt. *Tri-p-tolylaluminiumätherat*, $C_{21}H_{21}Al + (C_2H_5)_2O$. Aus Di-p-tolylquecksilber (Darst. nach NESMEJANOW, C. 1929. I. 2528) u. Aluminium. Farblose Krystalle, F. 125°. — *Tri-p-tolylaluminium*, $C_{21}H_{21}Al$. Darst. wie beim vorigen, aber in Bzl. statt in Ä. Aus Bzl. sechsseitige, monokline Tafeln. — *Tri-p-tolylaluminiumammoniakat*, $C_2H_5Al + NH_3$. Aus der äth. Lsg. des Ätherats mit Ammoniakgas. Seidige Nadelchen. Verändert sich bei 120° u. verfärbt sich allmählich, ohne zu schmelzen. — *Triphenylaluminiumammoniakat*, $C_{18}H_{15}Al + NH_3$. Darst. analog. Aus Ä. Nadelrosetten, F. 112° (unter Gasentw.), wird wieder fest u. zers. sich schließlich. Das Ätherat schm. bei 196—200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2401 bis 2407. 15/10. 1930. Berlin, Techn. Hochsch.)

BERGMANN.

A. N. Nesmejanow und **K. A. Kozeschkow**, *Die Reaktion von quecksilberorganischen Verbindungen mit Salzen des zweiwertigen Zinns als Methode zur Darstellung von zinnorganischen Verbindungen*. Während bisher für die Darst. zinnorgan. Verbb. fast ausschließlich GRIGNARDSche Verbb. als Ausgangsmaterialien verwendet wurden, setzt sich, wie Vff. fanden, auch Quecksilberdiphenyl mit Zinnchlorür in A. zu Diphenylstannichlorid u. metall. Quecksilber um. Diese Rk. konnte in aceton. Lsg. auch mit Dibenzylquecksilber, Di-p-tolyl-, Di- α - u. Di- β -naphthylquecksilber durchgeführt werden. In A. kann nebenher die Rk.



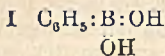
eintreten, Di- α -naphthylquecksilber gibt mit $SnBr_2$ sogar in Aceton Naphthalin, ferner statt Quecksilber Mercurbromid, eine Rk., die auch das nur langsam sich umsetzende Diäthylquecksilber zeigt, welches außerdem nebenher mit schon gebildetem Diäthylstannichlorid Triäthylstannichlorid u. Äthylquecksilberchlorid gibt. Dibenzylquecksilber verhält sich aus noch unbekanntem Gründen frisch dargestellt wie Diphenyl-, nach längerem Aufbewahren wie Diäthylquecksilber. — Arylquecksilberchloride reagieren mit Zinnchlorür in Aceton zu Zinntetrachlorid, Quecksilber u. Diarylstannichlorid; in A. geben die Radikale R, die nach der oben formulierten Gleichung reagieren, analog $(C_2H_5O)SnCl_2$. Die Verwendung von Zinnbromür bewirkt, daß nur Quecksilberbromür neben R_2SnBr_2 gebildet wird; etwas entstehendes Hg ist durch die Formulierung $RHgBr + SnBr_2 = RSnBr_3 + Hg$ erklärt. Methyl- u. Äthylquecksilberchlorid reagierten nur sehr langsam bzw. gar nicht. — Unl. Zinnsalze sind zu den beschriebenen Rkk. nicht befähigt. Die Quecksilberaryle, auch das noch unbekannte Di- β -naphthyl- u. Di-o-tolylquecksilber, wurden nach der Methode von NESMEJANOW (C. 1929. I. 2528) dargestellt.

V e r s u c h e. *Diphenyldichlorstannan*, $C_{12}H_{10}Cl_2Sn$. Aus Diphenylquecksilber oder C_6H_5HgCl u. Zinnchlorür in A. oder Aceton. Aus PAe. F. 42° (vgl. ARONHEIM, LIEBIGS Ann. 194 [1878]. 145). — *Diphenylstannan*, $C_{12}H_{10}OSn$. Aus Diphenylquecksilber oder C_6H_5HgBr u. $SnBr_2$ in Aceton; Hydrolyse mit Kalilauge. Weißes Pulver. Letzterenfalls entsteht nebenher *Phenylstannonsäure*, $C_6H_5O_2Sn$. — *Dibenzyldichlorstannan*, $C_{14}H_{14}Cl_2Sn$. Aus Dibenzylquecksilber oder $C_6H_5CH_2HgCl$ u. Zinnchlorür in A. F. 160° (SMITH u. KIPPING, Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 2553). Lange aufbewahrtes Dibenzylquecksilber gab außerdem Benzylquecksilberchlorid. — *Dibenzyl-dibromstannan*, $C_{14}H_{14}Br_2Sn$. Aus Dibenzylquecksilber u. Zinnbromür. Aus PAe. F. 128—129°. Nicht frisches Dibenzylquecksilber ergab *Benzylquecksilberbromid*, F. 117—119°. — *Di-p-tolylstannan*, $C_{14}H_{14}OSn$. Aus Di-p-tolylquecksilber oder Tolylquecksilberchlorid u. Zinnchlorür in Aceton; Hydrolyse mit Kalilauge. In A. entsteht nur Toluol. — *Di-p-tolyldibromstannan*, $C_{14}H_{14}Br_2Sn$. Darst. wie beim vorigen. Aus PAe. F. 74°. — *Di-o-tolylstannan*, $C_{14}H_{14}OSn$. Aus Di-o-tolylquecksilber u. $SnCl_2$ in A.; Hydrolyse mit Alkali. Nebenher entsteht Toluol. — *Di- α -naphthyldichlorstannan*, $C_{20}H_{14}Cl_2Sn$. Aus Di- α -naphthylquecksilber u. Zinnchlorür in Aceton. Aus PAe. Blättchen, F. 137—137,5°. In A. entsteht nebenher Naphthalin. — *Di- β -naphthyldichlorstannan*, $C_{20}H_{14}Cl_2Sn$. Darst. analog. Aus PAe. F. 110—111°. — *Di- β -naphthyldibromstannan*, $C_{20}H_{14}Br_2Sn$. Darst. analog. Aus PAe. F. 114—114,5°. — *Diäthyl-dichlorstannan*, $C_4H_{10}Cl_2Sn$. Aus Quecksilberdiäthyl u. $SnCl_2$ in A. neben Äthylquecksilberchlorid u. dem intensiv riechenden Triäthylchlorstannan. Aus PAe. F. 82—84°. — *Diäthyl-dibromstannan*, $C_4H_{10}Br_2Sn$. Darst. analog. F. 60—62° (vgl. WERNER, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 17 [1898]. 90). — *p-Tolylstannonsäure*, $C_7H_8O_2Sn$. Neben Di-p-tolylstannan aus p-Tolylquecksilberbromid durch Umsetzung mit $SnBr_2$ u. anschließende

Hydrolyse. Weißes, unschmelzbares Pulver. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2496—2504. 15/10. 1930. Moskau, Univ.)

BERGMANN.

Arthur Donald Ainley und Frederick Challenger, *Studien über die Bor-Kohlenstoffbindung. I. Die Oxydation und Nitrierung von Phenylborsäure. Phenylborsäure (I)* enthält ein unvollständiges Oktett mit 6 Elektronen, eine Diskussion ihrer Struktur u.



ihres chem. Verh. ist deshalb von besonderem Interesse. Die formal analoge phenylphosphinige Säure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{PO}_2\text{H}_2$, ist einbas. u. hat eine andere Elektronenformel. I gibt mit wss. HgCl_2 Phenylquecksilberchlorid

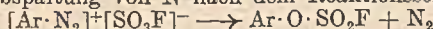
(MICHAELIS u. BECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 15 [1882]. 182). Mit Chlorwasser, Bromwasser u. J in KJ-Lsg. liefert I *Halogenbenzole*, mit H_2O_2 *Phenol*. Die Halogene reagieren anscheinend als HOX. Beim Erhitzen von I mit 50%ig. NaOH, mit sd. konz. HCl oder mit W. unter Druck entsteht *Bzl.* Die Rkk. mit HgBr_2 (Bldg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$), CuCl_2 (Bldg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ u. CuCl) u. CuBr_2 (Bldg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ u. CuBr) werden durch Erhitzen beschleunigt. Beim Erwärmen mit CuSO_4 -Lsg. entstehen *Bzl.*, *Diphenyl* u. etwas *Phenol*. *Bzl.* entsteht auch beim Erhitzen mit wss. CdBr_2 u. ZnCl_2 , wahrscheinlich unter intermediärer Bldg. von Organometallverbb. Die Beständigkeit von I gegen verd. HCl zeigt, daß die Bldg. von *Bzl.* nicht auf die durch Hydrolyse des CdBr_2 oder ZnCl_2 entstandene Säure zurückzuführen ist. Die Bldg. von *Bzl.* durch CuSO_4 kann ähnlich interpretiert werden, doch ist noch nicht zu erklären, warum CuCl_2 u. CuBr_2 kein *Bzl.* liefern. — Merkwürdigerweise reagieren wss. Lsgg. von BeCl_2 , MgCl_2 , MgBr_2 , CaCl_2 u. CaBr_2 nicht mit I, obwohl z. B. Bldg. von *Bzl.* über $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ zu erwarten wäre. Anscheinend beruht dies darauf, daß für die Rkk. des Mg mit organ. Verbb. elektronenabgebende Stoffe, wie Ä., Dimethylanilin usw., nötig sind, die hier fehlen; Hg u. Zn enthalten viel mehr Elektronen als Mg, u. können auch bei Abwesenheit solcher Stoffe reagieren. — Aus wss. Lsgg. von KHF_2 läßt sich I erst nach Ausfällung des Fluorids durch CaCl_2 mit Ä. extrahieren; wahrscheinlich bildet sich ein Komplexion, das durch CaCl_2 gespalten wird. Die Bldg. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ aus I u. HgCl_2 wird durch KHF_2 nicht verhindert, das Komplexion wird auch durch HgCl_2 gespalten. Andererseits wird die Rk. zwischen I u. HgCl_2 durch CaCl_2 u. NaCl verhindert, weil der Cl^- -Überschuß die Ionisation des HgCl_2 zurückdrängt.

Die Nitrierung von I verläuft bei -10° unter starker Verkohlung u. Bldg. von Nitrobenzol; bei -20° verläuft sie quantitativ, man erhält 70% m-Nitrophenylborsäure. Die NO_2 -Stellung ergibt sich aus dem Abbau zu m-Nitrophenol, $\text{m-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgCl}$ u. m-Chlor- u. Bromnitrobenzol. Die aus dem rohen Nitrierungsprod. erhaltenen Bromnitrobenzole bestehen zu 70% aus m-Verb. (Best. nach FRANCIS u. HILL, C. 1925. I. 414); das Vorliegen von o- oder p-Verb. wurde durch Bldg. von etwas 2,4-Dinitrobenzol bei weiterer Nitrierung der rohen Bromnitrobenzole nachgewiesen. Die weitgehende m-Nitrierung von I zeigt, daß das Boratom stark elektronenentziehend auf die o- u. p-Stellungen des Phenylkerns wirkt. Die m-Nitrierung ist nicht auf Salzbdg. zurückzuführen; I reagiert in PAe. oder Bzl. nicht mit $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ (ROBINSON, C. 1925. II. 419) u. besitzt also so gut wie keine bas. Eigg.

Versuche (s. auch oben). *Phenylquecksilberbromid*. Aus I u. h. gesätt. HgBr_2 -Lsg. F. 276° (aus Aceton). — *p-Tolylquecksilberchlorid*, F. 233°, aus p-Tolylborsäure u. wss. HgCl_2 . — I gibt in W. mit CuCl_2 *Chlorbenzol*, mit CuBr_2 *Brombenzol*; analog gibt p-Tolylborsäure mit CuBr_2 *p-Bromtoluol*; *p-Carboxyphenylborsäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{B}(\text{OH})_2$, liefert mit CuCl_2 *p-Chlorbenzoesäure*. — I gibt mit CuSO_4 u. KCN in W. bei 100° 70% *Benzonitril* (Verseifung zu Benzoesäure); der Rest geht wohl als *Bzl.* verloren. — *m-Nitrophenylborsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NB}$. Als Hauptprod. aus I u. HNO_3 (D. 1,42) in H_2SO_4 bei -16° bis -20° . Krystalle aus W. F. 273° (Zers.). Gibt mit CuCl_2 *m-Chlornitrobenzol* (F. 43°), mit HgCl_2 *m-Nitrophenylquecksilberchlorid* (F. 237°), mit Bromwasser *m-Bromnitrobenzol* (F. 54°), mit H_2O_2 *m-Nitrophenol* (F. 95—96°). — Best. des Isomeren im rohen Nitrierungsprod. s. Original. (Journ. chem. Soc., London 1930. 2171—80. Sept. Manchester, Univ.)

OSTERTAG.

Willy Lange und Emil Müller, *Über Arylfluorsulfonate, Ar·O·SO₂F*. (Vgl. C. 1930. II. 219.) Beim Zerfall von Diazoniumverbb., die sich von der nicht komplexen, auch in wasserfreiem Zustande beständigen Fluorsulfonsäure ableiten (vgl. C. 1927. I. 2504), bildeten sich unter Abspaltung von N nach dem Reaktionsschema:



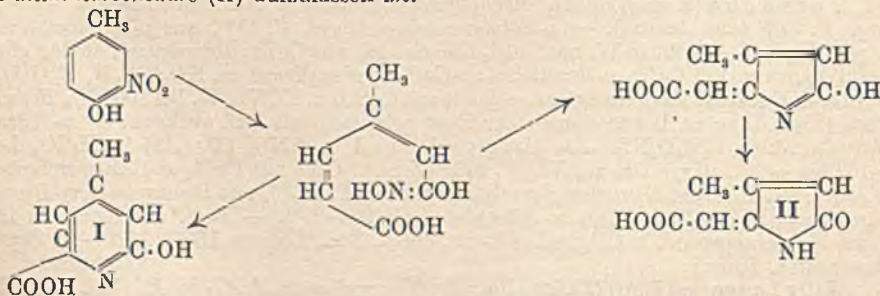
Arylfluorsulfonate, die auch als Fluoride der Arylschwefelsäuren, $\text{Ar}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$, aufgefaßt werden können. Bei der unter sehr lebhafter Zers. erfolgenden Rk. spielten sich

außerdem Nebenrkk. ab, die die Ausbeute stark herabsetzten u. zum Teil vielleicht auf eine oxydierende Wrkg. der SO_3F -Gruppe zurückzuführen waren. Auf Grund der Analogie der Verb. der Fluorsulfonsäure u. der Perchlorsäure (vgl. l. c.) ist die Annahme berechtigt, die außerordentliche Explosivität der Diazoniumperchlorate auf eine intermediäre Bldg. von Arylperchloraten zurückzuführen. Die untersuchten Arylfluorsulfonate waren mit Ausnahme des bei Raumtemp. festen *Diphenylen-4,4'-difluorsulfonats* sehr beständige, aromatisch riechende Fl. von ausgeprägter insekticider Wrkg., die durch Alkalien unter Bldg. von arylschwefelsaurem Alkali aufgespalten wurden.

Versuche. *Phenylfluorsulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{F}$. Durch Zers. des Phenyl-diazoniumfluorsulfonats ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{F}$, Zers. bei $90-94,6^\circ$) bei 110° , Abtreiben der entstandenen Fl. mit W. u. Aufnehmen in Ä. Anisollähnlich riechende Fl. vom Kp.₇₅₆ $179,6^\circ$, $n_D^{21,6} = 1,4640$, wie die folgenden Verb. unl. in W., mischbar mit Ä., Essigester, Aceton, Lg., CCl_4 , Bzl., Xylol, Pyridin. Mit wss. Alkalien langsame Hydrolyse zu Phenylschwefelsäure. — *o-Tolylfluorsulfonat*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{FS}$. Aus der Diazoniumverb. bei 125° Fl., Kp.₇₅₄ $191,6-192,6^\circ$, $n_D^{21} = 1,4673$. Mit alkoh. KOH o-tolylschwefelsaures K, das beim Kochen mit HCl u. folgender Oxydation in Salicylsäure übergeht. — *Diphenylen-4,4'-difluorsulfonat*, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{SO}_3\text{F})_2$. Aus Diphenylen-4,4'-bisdiazoniumfluorsulfonat (gelbes Pulver, Zers. bei $132,2-134,2^\circ$) bei 145° . Aromatisch riechende Nadeln, F. $94,8^\circ$. — *p-Chlorphenylfluorsulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{ClFS}$. Aus p-Chlorphenyldiazoniumfluorsulfonat (derbe Prismen, Zers. bei $120,6^\circ$) bei 145° . Orangenartig riechende Fl., Kp.₇₅₃ $208-211^\circ$, $n_D^{21,3} = 1,4888$. — *o-Nitrophenylfluorsulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{F}$. Aus o-Nitrophenyldiazoniumfluorsulfonat (Nadeln, F. ab $146,2^\circ$) durch Zers. im Verbrennungsrohr. Gelbe Fl. von aromatisch. Geruch, Kp.₂₆ 152° . — *m-Nitrophenylfluorsulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{F}$. Aus dem Diazoniumsalz (Nadeln, Zers. bei $142-144,3^\circ$) wie die o-Verb. Schwach gelbe Fl. von würzig nitrobenzolähnlichem Geruch. Kp.₂₂ 154° . — *p-Nitrophenylfluorsulfonat*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{F}$. Aus p-Nitrophenyldiazoniumfluorsulfonat (Nadeln, Zers. bei $145,1-145,7^\circ$). Kp.₁₉ 156° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2653—57. 15/10. 1930. Berlin, Univ.)

POETSCH.

I. J. Rinkes, *Das Nebenprodukt bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf 3-Nitro-4-oxytoluol*. Bei der Darst. des Semilactons der β -Methylmuconsäure durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf 3-Nitro-4-oxytoluol hatten PAULY u. WILL (LIEBIGS Ann. **416** [1918]. 1) ein N-haltiges Nebenprod. erhalten, das von ihnen als γ -Methyl- α -pyridon- α' -carbonsäure angesehen wurde. Da jedoch nach dem Rk.-Schema das Spaltprod. des 3-Nitro-4-oxytoluols ebenfalls zu einem Pyrrolinring führen konnte, wurde das Verh. des Amids der entstehenden Säure gegen Na-Hypochlorit untersucht. Bei der Richtigkeit der Pyridinformel I würde das Amid ein Aminopyridinderiv., bei Annahme des Pyrrolinskeletts II ein α, β -ungesätt. Amid liefern, das sich über das Urethan in einen Aldehyd überführen ließe: $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3 \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Diese Rk. schien stattzufinden. Ebenso lieferte die Oxidation Citraconimid, dessen Bldg. nach der Formulierung von PAULY (LIEBIGS Ann. **403** [1914]. 165) nicht erklärt werden kann, so daß die Säure als 2-Keto-4-methyl- Δ^3 -pyrrolin-5-methincarbonensäure (II) aufzufassen ist.



Versuche. 2-Keto-4-methyl- Δ^3 -pyrrolin-5-methincarbonensäureamid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Aus der nach PAULY erhaltenen Säure vom F. 207° durch Überführen in den Methyl-ester u. Behandeln des letzteren mit NH_3 bei ca. 5° . Aus W. Nadeln, F. 214° . — 2-Keto-4-methyl- Δ^3 -pyrrolin-5-methincarbaminsäuremethylester. Durch Suspendieren des Amids in CH_3OH u. Behandeln mit Na-Hypochloritlg. bei -5° . Aus Bzl. F. $187-188^\circ$. Bei der Hydrolyse mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter CO_2 -Abspaltung u. nach dem Eindampfen im Vakuum

nach Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin oder Semicarbazidhydrochlorid Bldg. eines kristallinen Nd. — *Citraconimid*, $C_6H_5O_2N$. Durch Oxydation der Säure vom F. 207° mit $Na_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4 bei 40° neben geringen Mengen Oxalsäure. Aus sd. Bzl. lange Rhomben, F. 107—108°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49. 1002—05. 15/10. 1930. Amsterdam, Chem. Lab., Amstelveenscheweg 1090.)

POETSCH.

Stig Veibel und Margrethe Hejde Simesen, *Über die Darstellung von Methyläthern der Chinonoxime*. Vff. haben mit Erfolg versucht, die Ausbeuten bei der Darst. von Methyläthern der Chinonoxime aus Salzen der Chinonoxime (Nitrosophenole) u. CH_3J oder Diazomethan durch Verwendung geeigneter Methylierungsmittel zu steigern. Tatsächlich liefern Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäuremethylester unter geeigneten Versuchsbedingungen mit einer Reihe von Nitrosophenolen gute Ausbeuten an Oximäthern, dagegen keine Nitrosoanisole, was dadurch bewiesen werden konnte, daß sich die entstandenen Prodd. zu Aminophenolen u. nicht zu p-Anisidinen reduzieren ließen.

Versuche. *Benzochinon-1,4-monoximmethyläther*, $O:C_6H_4:N\cdot OCH_3$. 1. Aus Benzochinon u. O-Methylhydroxylamin in A. bei gewöhnlicher Temp. Ausbeute 59% (zum Vergleich ausgeführt). 2. Aus p-Nitrosophenol u. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. Ausbeute 28%. 3. Aus p-Nitrosophenol u. p-Toluolsulfonsäuremethylester in alkoh. Lauge. Ausbeute 27%. Krystalle aus $CH_3\cdot OH$. F. 83,5°. — *Toluchinonoxim-4-methyläther*, $O:C_6H_3(CH_3):N\cdot OCH_3$. Aus Nitroso-o-kresol u. $(CH_3)_2SO_4$ in alkal. Lsg. Ausbeute 20%. Oder ebenso mit p-Toluolsulfonsäuremethylester. Ausbeute 26%. F. 74°. — *Toluchinonoxim-1-methyläther*. Aus Nitroso-m-kresol entsprechend vorigem. Die Methylierung mit Dimethylsulfat verläuft leichter als bei der o-Verb. Ausbeuten bei Verwendung von $(CH_3)_2SO_4$ 39%, von p-Toluolsulfonsäuremethylester 42%. Krystalle aus CH_3OH . F. 73°. — *p-Xylochinonoximmethyläther*, $(^4)O:C_6H_2(CH_3)_2(^{2,5}):N\cdot OCH_3(^{11})$. Aus Nitroso-p-xylol u. $(CH_3)_2SO_4$. Ausbeute 70%. Gelbe Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 70,5—71°. — *Thymochinonoxim-4-methyläther*, $O:C_6H_2(CH_3)[CH\cdot(CH_3)_2]:N\cdot OCH_3$. Aus Nitrosocarvacrol (Na-Salz) u. $(CH_3)_2SO_4$, gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 38—38,5°. Ausbeute 74%. — *Thymochinonoxim-1-methyläther*. Aus Nitrosothymol (Na-Salz) u. $(CH_3)_2SO_4$. Gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 35°. Kp.₁₈ 144—145°. Gegen HNO_3 (2-n.) beim Kochen sehr beständig. Bei Verwendung von Thymochinon u. O-Methylhydroxylamin entstanden beide Oximäther nebeneinander (Ausbeute 45%). Trennung schwierig. — *p-Nitrothymolmethyläther*. Aus Nitrothymol, $(^{10})HO\cdot C_6H_2\cdot(CH_3)_2[CH(CH_3)_2](^{10})NO_2(^4)$ (dargestellt nach KLINGSTEDT u. SUNDSTRÖM, C. 1927. II. 1984), u. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. Methylierung verläuft sehr träge. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH . F. 31,5°. Kp.₁₀ 173°. Ausbeute 53%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2476—84. 15/10. 1930. Kopenhagen, Univ.)

PANGRITZ.

I. Rabcewicz-Zubkowski, *Über ω,ω -Dihalogen derivative aliphatisch-aromatischer Ketone der Formel $ArCO\cdot CHHal_2$, insbesondere über ω,ω -Chlorbromderivate der Zusammensetzung $ArCO\cdot CHClBr$* . (Vgl. C. 1929. II. 2775.) $C_6H_5OClBr = p\cdot CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHClBr$, erhalten durch schwaches Erwärmen von 12 g $p\cdot CH_3\cdot C_6H_4\cdot COCH_2Cl$ in Chlf. mit 4 cem Br; F. 87° aus A. Oxydation mit $KMnO_4$ ergibt *Terephthalsäure*. — $C_{10}H_{10}OClBr = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHClBr$ (1,3,4), Bldg. analog aus 13,5 g $(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot COCH_2Cl$ vom F. 60—61° in Chlf. u. 4 cem Br bei Zimmertemp.; F. 25,5—26°. — $C_9H_8O_2ClBr = p\cdot CH_3O\cdot C_6H_4\cdot COCHClBr$, analog aus 13,5 g $p\cdot CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (F. 100—101°) in Chlf. mit 4 cem Br; F. 88—89° (aromat. riechende Krystalle). Oxydation mit $KMnO_4$ führt zur *p-Methoxybenzoesäure*. — $C_8H_5OClBr_2 = p\cdot BrC_6H_4\cdot COCHClBr$, analog aus $p\cdot BrC_6H_4\cdot COCH_2Cl$; F. 82°. Gibt bei der $KMnO_4$ -Oxydation *p-Brombenzoesäure*. — $C_8H_5OClBrJ = p\cdot J\cdot C_6H_4\cdot COCHClBr$, F. 78,5—79°. — $C_6H_5OCl_2 = p\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COCHCl_2$, erhalten 1. durch Chlorieren von $p\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COCH_2Cl$ bei 60 bis 70°; 2. durch Erhitzen von 105 g $CHCl_2\cdot CO_2H$ mit 159 g $C_6H_5\cdot CCl_3 + 0,5$ g $ZnCl_2$ u. Behandeln des gebildeten $CHCl_2\cdot COCl$ (Kp. 107—108°) (44 g) + 27,5 g Toluol in CS_2 mit 40 g $AlCl_3$; F. 55,5—56,5°. — $C_{10}H_{10}OCl_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot COCHCl_2$ (1,3,4), erhalten 1. durch Chlorieren von $(CH_3)_2C_6H_3\cdot COCH_2Cl$ (1,3,4) (Fl., Kp.₈ 107—108°; dargestellt nach FRIEDEL-CRAFFTS aus CH_3COCl u. m-Xylol) oder von $(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot COCH_2Cl$ (1,3,4) (F. 60—61°; dargestellt aus m-Xylol u. $CH_2ClCOCl + AlCl_3$); eigentümlich riechende Fl.; Kp.₁₁ 145,5—146,5°. Die Verb. wurde 2. durch Einw. von $AlCl_3$ auf m-Xylol + $CHCl_2\cdot COCl$ in CS_2 dargestellt; Kp._{10,5} 145—146°. $D_{15}^{1,2560}$ (1,2533); $n_D^{17,2} = 1,55856$; $n_D^{16,6} = 1,55902$; $n_D^{17,2} = 1,56488$; $n_D^{16,6} = 1,56497$; $n_D^{17,2} = 1,58002$; $n_D^{16,6} = 1,58077$. — Beim Erhitzen von $p\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHCl_2$ mit verd. HNO_3 fand Übergang des Cl aus der Seitenkette in den Ring statt unter Bldg.

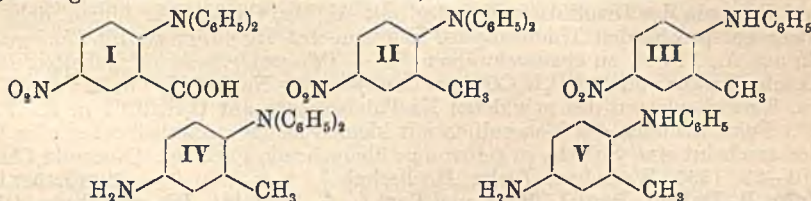
einer Verb. $C_8H_7O_2Cl$, Krystalle aus W., F. 193—194° (korr.). Oxydation dieser Verb. mit $KMnO_4$ ergab *Chlorterephthalsäure*, $C_8H_5Cl(CO_2H)_2$. Die Verb. $C_8H_7O_2Cl$ scheint demnach mit *2-Chlor-1-methylbenzol-4-carbonsäure* identisch zu sein. — Die Oxydation von $p-CH_3C_6H_4COCHBr_2$ mit HNO_3 führte zur *2-Brom-1-methylbenzol-4-carbonsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$; F. 209—210° (korr.); Oxydation mit $KMnO_4$ führt zur *Bromterephthalsäure*, F. 304—305° (korr.). — Die Oxydation von $p-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCHBr$ mit HNO_3 ergab ein Prod. vom F. 204—205° (korr.), die Verb. war aber nicht einheitlich. (Roczniki Chemji 10. 541—54. 1930. Warschau. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

I. **Rabczewicz-Zubkowski** und **H. Kafińska**, *Über die Ketocyamide und Ketorhodanide: ArCOCH₂CN und Ar·CO·CH₂·SCN*. Durch Modifikation der Methode von GABRIEL u. ESCHENBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 1127 [1897]) wurden die Ketocyamide $p-Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2CN$, $p-JC_6H_4 \cdot COCH_2CN$, $m-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2CN$, $p-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCH_2CN$, $2,4-(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot COCH_2CN$, $\beta-C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2CN$ u. $p-ClC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2CN$ dargestellt. Die Ketocyamide sind geruch- u. farblose krystallin. Verbb., fast unl. in W. Die Bromierung von ω -Cyanacetophenon mit Dibrompyridinhydrobromid nach ROSENMUND u. KUHNEN (C. 1923. III. 1262) bzw. mit Br_2 in Chlf.-Lsg. bei Zimmertemp. führt zum *Amid der Benzoyldibromessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CONH_2$, das demnach durch Einw. von Br_2 u. H_2O auf das Cyanacetophenon entstanden sein muß. — Die Ketorhodanide wurden durch $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen der Hlg.-Verbb.: $ArCOCH_2Cl$ bzw. $ArCOCH_2Br$ mit überschüssigem $KSCN$ in A. oder CH_3OH hergestellt. Sie sind unl. in W. u. in schwachen Laugen, zersetzen sich beim Erhitzen mit Alkalilaugen. Die Bromierung der Rhodanide, z. B. von Rhodanacetophenon mit Br in Chlf. ergibt das Additionsprod.: $C_6H_5COCH_2SCNBr_2$, das beim Erhitzen unter Br -Abspaltung in eine Verb. $(C_6H_5ONS)_x$ übergeht.

Versuche. *m-Nitro- ω -cyanacetophenon*, $C_9H_6O_3N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4CO \cdot CH_2CN$, erhalten durch Eintragen von 24,3 g *m-Nitro- ω -bromacetophenon* in 15 g KCN in 45 ccm W. + 45 ccm A. bei 30°. Gelbe Krystalle aus A.; F. 152,0—153,0° (korr.); swl. in W., sl. in verd. Laugen. — *p-Chlor- ω -cyanacetophenon*, $ClC_6H_4COCH_2CN$, analog aus $p-ClC_6H_4COCH_2Cl$; F. 129,5—130,0° (korr.). — *p-Brom- ω -cyanacetophenon*, C_9H_6ONBr , aus $BrC_6H_4COCH_2Cl$ in A. mit wss. KCN -Lsg.; F. 162,4—163,4°. Wird durch Lauge leichter zersetzt als die übrigen Ketocyamide. — *p-Jod- ω -cyanacetophenon*, C_9H_6ONJ ; F. 187,4—188,4° (korr.). — *p-Methyl- ω -cyanacetophenon*, $C_{10}H_9ON$, aus KCN u. $p-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ in wss.-alkoh. Lsg.; F. 104,6—105,2° (korr.). — *2,4-Dimethyl- ω -cyanacetophenon*, $C_{11}H_{11}ON$; F. 80,0—81,0°. — *ω -Cyanacetophenon* (β), $C_{10}H_7CO \cdot CH_2CN$, analog aus $\beta-C_{10}H_7COCH_2Br$ u. KCN in wss. A.; Kp. 127,6—128,2° (korr.). — *Benzoyldibromessigsäureamid*, $C_6H_5COCBr_2CONH_2$, erhalten durch Versetzen von 8 g $C_6H_5COCH_2CN$ in Chlf. mit 16 g Dibrompyridinhydrobromid, $C_5H_3NBr_2 \cdot HBr$, bei Zimmertemp. oder durch Bromieren des Cyanacetophenons mit Br in Chlf.; F. 181,6—182,4°. Oxydation mit $KMnO_4$ ergibt Benzoesäure. Die Verb. ist ll. in $NaOH$ unter Entw. von NH_3 u. vermutlich unter Bldg. von $CHBr_2COONa$. — *ω -Rhodanacetophenon*, $C_9H_5ONS = C_6H_5COCH_2SCN$, durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 16 g $C_6H_5 \cdot COCH_2Cl$ u. 40 g $KSCN$ in CH_3OH ; F. 74,1—76,6° (korr.). — *p-Chlor- ω -rhodanacetophenon*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2SCN$; F. 138,6—139,2° (korr.). — *p-Brom- ω -rhodanacetophenon*, C_9H_5OBrNS ; F. 148,8—149,2° (korr.). — *p-Jod- ω -rhodanacetophenon*, C_9H_5ONJS , F. 154,0—155,0° (korr.). — *m-Nitro- ω -rhodanacetophenon*, $C_9H_6O_3N_2S$; gelbe Krystalle, F. 123,6—124,2° (korr.). — *p-Methyl- ω -rhodanacetophenon*, $C_{10}H_9ONS$; F. 106,2—106,8° (korr.). — *2,4-Dimethyl- ω -rhodanacetophenon*, $C_{11}H_{11}ONS$; F. 80,8 bis 81,8° (korr.). — *p-Methoxy- ω -rhodanacetophenon*, $C_{10}H_9O_2NS$; F. 124,2—124,8° (korr.). — *ω -Rhodanacetophenon* (β), $C_{13}H_9ONS$; F. 109,4—110,0° (korr.). — Bei kurzem Erhitzen äquimolarer Mengen ω -Rhodanacetophenon u. Br_2 in Chlf. bildete sich das *Dibromid*, $C_9H_5ONBr_2$; gelb, F. 132—134° (Zers.). Bei der Krystallisation aus A. verwandelt sich die Verb. in ein *Prod.* $(C_6H_5ONS)_x$, farblose Krystalle, F. 208—208,5° (korr.); wl. in A. u. Chlf., sonst fast unl. (Roczniki Chemji 10. 555—69. 1930. Warschau. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Rudolf Joszt und **Wacław Leśniński**, *Di- und Triarylaminderivate*. Vers., *4-Nitrotriphenylamino-2-carbonsäure* (I) durch Kondensation von *2-Anilino-5-nitrobenzoesäure* mit C_6H_5J (vgl. GOLDBERG, NIMEROWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40. [1907]. 2448) darzustellen, waren erfolglos. Phenylierung der Nitranilsäure ($COOH$: NH_2 : NO_2 = 1:2:5) mit C_6H_5J führte nur zu Phenylnitroanthranilsäure oder zu Nitrotriphenylamin. *2-Jod-5-nitrobenzoesäure* wurde aus Nitroanthranilsäure durch Diazotieren u. Behandeln mit KJ erhalten. — *2-Methyl-4-nitrotriphenylamin* (II)

wurde durch erschöpfende Phenylierung von Nitrotoluidin ($\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NO}_2 = 1:2:5$) mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ erhalten. Oxydation der Verb. mit CrO_3 führte zu kleinen Mengen der Verb. I (?). Durch Kondensation äquimolarer Mengen Nitrotoluidin (1:2:5) u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ wurde 2-Methyl-4-nitrodiphenylamin (III) erhalten. Aus beiden Nitrotoluidinen (II u. III) entstehen bei der Red. mit $\text{Sn} + \text{HCl}$ in A. die *Aminoderiv.* V u. IV. Diese geben bei der Diazotierung u. Kupplung mit β -Naphthol bzw. mit Chromotropsäure rote, in organ. Mitteln l. bzw. violettblaue, in W. ll. Azofarbstoffe.



Versuche. 2-Methyl-4-nitrotriphenylamin, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{(II)}$, erhalten durch 48std. Erhitzen des Nitrotoluidins (1:2:5) mit überschüssigem $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ unter Zusatz von K_2CO_3 , Nitrobenzol u. Cu-Bronze. F. 130,5—131,5° (orangegelbe Krystalle). Die reine Verb. wird durch konz. H_2SO_4 grünblau gefärbt. Die reine Diphenylaminverb. III wird durch H_2SO_4 erst nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen rotviolett gefärbt. Durch III verunreinigtes Nitrotoluidin wird deshalb durch H_2SO_4 erst grünblau u. beim Erhitzen violett. Die Farbbrk. der Di- u. Triphenylaminderiv. sind von der Art der Rk.-Ausführung in hohem Grade abhängig. So gibt z. B. die im theoret. Teil erwähnte Phenylnitroanthranilsäure mit konz. H_2SO_4 eine Blau- oder Rotfärbung, je nachdem das Erhitzen auf freier Flamme oder auf dem W.-Bade (Verdünnung durch W.-Dampf) vorgenommen wird. Methylnitrotriphenylamin ist l. in Bzl., A., Eg.; unl. in W. u. verd. Säuren. — *p*-Nitrotriphenylamin-*o*-carbonsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{(I)}$, Bldg. in kleiner Menge bei der Oxydation des Methylnitrotriphenylamins mit CrO_3 in sd. Eg. Gelbe Krystalle aus A. (+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); F. ca. 100° unter Aufschäumen aber ohne Zers. Die A.-freie Verb. schmilzt sehr hoch, die Verb. zersetzt sich nicht bei 300°. Wird durch konz. H_2SO_4 grünblau gefärbt. — 2-Methyl-4-nitrodiphenylamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{(III)}$, erhalten durch 12std. Erhitzen von 44 g Nitrotoluidin (1:2:5), 54 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, 20 g K_2CO_3 u. etwas Cu-Pulver u. 100 g Nitrobenzol. Gelbe Krystalle aus Bzl., A. etc. Löslichkeit von der des Methylnitrotriphenylamins wenig verschieden. F. 140—141°. — 2-Methyl-4-aminotriphenylamin, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2 = \text{(IV)}$, aus der Nitroverb. in A. mit Sn u. HCl . Krystalle aus A.; F. ca. 94—99°; Kp. ca. 227°; l. in organ. Mitteln; etwas l. in sd. W. *Hydrochlorid*; swl. in konz. HCl , ll. in A.; wird durch W. nicht gespalten; F. ca. 217°. Die Base wird durch H_2SO_4 in der Wärme grünblau gefärbt. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, aus der Base mit Acetanhydrid in der Kälte; F. 144—145,5° (aus A.); ll.; unl. in W. Dio in n. HCl -Lsg. diazotierte Base gibt mit alkal. *Chromotropsäure*slg. einen sl. tiefblauen Farbstoff. Die wss. Lsg. wird beim Ansäuern blauviolett. Wolle wird in saurem Bade violettblau, aber wenig lichtecht gefärbt. Mit β -Naphthol liefert die Diazolsg. einen unl. roten Farbstoff, $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ON}_2$; Krystalle aus Toluol, F. 186—188°; rot l. in organ. Mitteln. Färbt in alkoh. Lsg. Wolle u. Seide rosa. — 2-Methyl-4-aminodiphenylamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2 = \text{(V)}$, Bldg. analog aus Methylnitrodiphenylamin; Kp. 196 bis 199°; sl. in A., Bzl. etc. Krystalle aus PAe.; F. 49—50°. *Hydrochlorid*, F. ca. 185 bis 187°; wird durch W. leicht gespalten, die saure Lsg. wird mit FeCl_3 rot, später grün. Das Sulfat ist schwerer l. als das Hydrochlorid. *Acetylverb.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$; Krystalle aus W., F. 139—140,5°. Die Lsg. des Diazoniumsulfats ist beständig in der Wärme, zersetzt sich aber sehr leicht am Lichte. Kupplung mit alkal. β -Naphtholsg. ergibt einen roten Azofarbstoff (Krystalle aus Toluol), unl. in W. Kupplung mit *Chromotropsäure* führt zu einem in W. sl. violettblauen Farbstoff. Beide Farbstoffe entsprechen den aus Methylaminotriphenylamin erhaltenen. — 2-Jod-5-nitrobenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NJ}$, erhalten durch Diazotieren von Nitroanthranilsäure ($\text{NH}_2:\text{CO}_2\text{H}:\text{NO}_2 = 1:2:4$) in H_2SO_4 u. Behandeln der Diazolsg. mit KJ ; F. 197—198° (korr.) aus verd. A. (Roczniki Chemji 10. 523—40. 1930. Lemberg, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Ludwik Sziperl, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Säurechloride. I. Schwefelwasserstoff und Benzoylchlorid.* Es wurde die Einw. von H_2S auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in Substanz, in Dekalin- u. Xylollsg. untersucht. Bei Einw. von trockenem H_2S auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ bei 180—185° bildete sich HCl , S, *Benzoessäure*, *Dibenzoyldisulfid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{CO}$

C_6H_5 . *Dithiobenzobenzyliden*, $C_6H_5CH(SCOC_6H_5)_2$ u. kleine Mengen einer Verb. vom F. 28—30°. In Dekalinlg. (180—185°) entstand neben HCl Dibenzoyldisulfid, weniger S u. Benzoesäure u. Dithiobenzobenzyliden. Bei Durchführung der Rk. in Xylollsg. bei 145° bildete sich *Dibenzoylmono-* u. *-disulfid*, eine gewisse Menge Benzoesäure u. HCl. — Reines *Dibenzoyldisulfid* (F. 135—136°) färbt sich beim Erhitzen nicht rot, die Rotfärbung tritt dagegen in Ggw. von Spuren von Na-Silicat, von Alkalicarbonaten etc. auf. Erhitzen mit Cd u. Ag-Carbonat führte zur Bldg. der Metallsulfide. Erhitzen des Disulfids in Xylollsg. mit Al, Mg, Cu oder Ag führte nicht zur Bldg. der entsprechenden Thiobenzoate, Erhitzen mit Hg führt zu *Hg-Thiobenzoat*; Nadeln aus A., F. 94° zu einer schwarzen Fl. — *Dibenzoylmonosulfid*, erhalten durch allmähliche Zugabe von 28 g C_6H_5COCl zur Lsg. von 50 g $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in A. unter Kühlung u. Einwirkenlassen des gebildeten Na-Thiobenzoats auf C_6H_5COCl in Ä. F. 47 bis 48°. Beim Erhitzen des Monosulfids mit kleinen Mengen Alkalisilicaten oder Carbonaten erscheint eine violette, in gelborange übergehende Färbung. (Roczniki Chemji 10. 510—22. 1930. Warschan, Tsch. Hochschule.) SCHÖNFELD.

John B. Dalton, Paul L. Kirk und Carl L. A. Schmidt, *Die scheinbaren Dissoziationskonstanten des Dijodtyrosins, seine Lösungswärme und seine scheinbare Ionisierungswärme*. Vff. bestimmen die Löslichkeit von Dijodtyrosin in Ggw. von NaOH u. HCl bei 0, 25 u. 40°. Für die Messungen der H-Aktivitäten wurden bei 0 u. 40° H-Elektroden, bei 25° Chinhydronelektroden benutzt. Es müssen stets frisch plattinierte Elektroden verwendet werden u. die Ablesungen müssen nach Einstellung des Gleichgewichtes konstant bleiben. Vergleicht man die so ermittelten Löslichkeitskurven von Dijodtyrosin u. Tyrosin bei 25°, so zeigt sich, daß die Löslichkeit der Jodverb. in der Nähe des isoelekt. Punktes geringer ist u. daß ferner die Zone der minimalen Löslichkeit schmaler ist als die des Tyrosins. Der letzte Effekt wird bedingt durch die Vergrößerung der sauren Dissoziationskonstanten. Für die scheinbaren Dissoziationskonstanten u. Ionisierungswärmen finden Vff. die in der Tabelle zusammengestellten Werte. — Die Temp.-Abhängigkeit der Löslichkeit des Dijod-

Substanz	Temp.	K'_{a_1}	K'_{a_2}	K'_b	p J
Tyrosin (HITCHCOCK)	25°	$7,8 \cdot 10^{-10}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$	$1,57 \cdot 10^{-12}$	5,6
Dijodtyrosin	0°	$2,92 \cdot 10^{-7}$	$4,94 \cdot 10^{-9}$	$1,86 \cdot 10^{-13}$	4,37
Dijodtyrosin	25°	$3,32 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-12}$	4,29
Dijodtyrosin	40°	$3,51 \cdot 10^{-7}$	$3,56 \cdot 10^{-8}$	$3,72 \cdot 10^{-12}$	4,19

Ionisierungswärme | 810 Cal. | 8790 Cal. | 12770 Cal. |
 tyrosins beim isoelekt. Punkt gehort der Gleichung $\log(N_2 \cdot 10^3) = 0,01923 T - 7,329$ oder $N_2 = 0,4688 \cdot 10^{(-10,0 + 0,01923 T)}$ (N_2 ausgedrückt in Molbrüchen, definiert durch die Gleichung $N_2 = n_2/(n_1 + n_2 + n_3)$, worin $n_1 =$ Mole Lösungsm., $n_2 =$ Mole gel. Substanz, $n_3 =$ Mole anderer Bestandteile; $T =$ absol. Temp.). Mit Hilfe dieser Gleichung berechnen Vff. auf Grund bekannter thermodynam. Beziehungen die Lösungswärme des Dijodtyrosins bei 25° zu 7830 cal. — Als allgemeinen Ausdruck für die Löslichkeit des Dijodtyrosins bei verschiedener Temp. u. verschiedenem pH berechnen Vff. aus der von HITCHCOCK aufgestellten Gleichung:

$$N_2 = N_{20} \left[1 + \frac{K'_b \cdot H^+}{K_w} + \frac{K'_{a_1}}{H^+} + \frac{K'_{a_1} \cdot K'_{a_2}}{(H^+)^2} \right]$$

durch Einsetzen der entsprechenden, für Dijodtyrosin ermittelten Zahlenwerte:

$$N_2 = 0,4688 \cdot 10^{(-10 + 0,01923 T)} \left[1 + \frac{(H^+)}{K_w \cdot 10^{\left(\frac{2789}{T} + 2,52\right)}} + \frac{1}{(H^+) \cdot 10^{\left(\frac{176}{T} + 5,89\right)}} + \frac{1}{(H^+)^2 \cdot 10^{\left(\frac{2095}{T} + 7,22\right)}} \right],$$

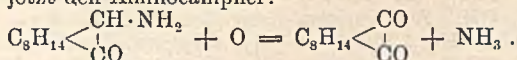
wobei K_w zu berechnen ist aus: $-R T \ln K_w = 29 210 + 53 T \ln T - 335,86 T$. (Journ. biol. Chemistry 88. 589—600. Sept. 1930. Berkeley, Univ.) OHLE.

H. Rupe, Fr. Buxtorf und W. Flatt, *Zur Kenntnis der Reaktion von Plöchl. Aminocampher und Formaldehyd*. Zur bequemeren Darst. von Dimethylaminocampher wollten sich Vff. des PLÖCHLSchen Methylierungsverf. bedienen. Sie erhitzten 6 g Aminocampherhydrochlorid mit 8 cem Formalin im Rohr 2 Stdn. auf 140—150°.

Beim Öffnen entwich CO_2 . Rohrinhalt bestand aus dunkelbrauner Fl. u. Krystallen, welche letztere sich als *Campherchinon* erwiesen, gelbe Prismen aus A., F. 198° . Ausbeute $4,5 \text{ g} = 86,5\%$. Alkal. Filtrat lieferte durch Dampfdest., Auffangen des Destillats in verd. HCl usw. ca. 1 g eines sehr hygroskop. Salzes, welches kein NH_4Cl enthielt, sondern mit Pikrinsäure swl. *Tetramethyläthylendiaminpikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{N}_8$, F. 252° , lieferte. Aus der Pikratmutterlauge wurde durch Dampfdest. aus alkal. Lsg. u. Zusatz von HClO_4 , ca. $0,1 \text{ g}$ *Dimethylaminocampherperchlorat* isoliert. Ferner wurde *Ameisensäure* nachgewiesen. — Da die Bldg. des Campherchinsons auf einer Oxydation des Aminocamphers u. die des Tetramethyläthylendiamins auf einer Red. des CH_2O beruht, so dürften beide Rkkn. gekoppelt sein. Vff. nehmen an, daß sich aus abgespaltenem NH_2 zuerst $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ bildet, welches mit CH_2O reagiert:

$$2(\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$$

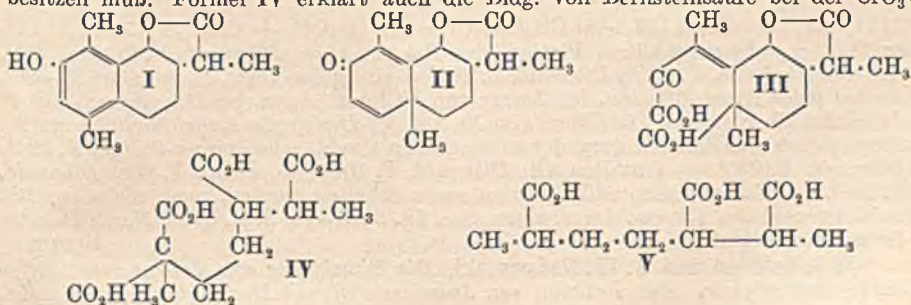
Dieser O oxydiert jetzt den Aminocampher:



Wie das NH_2 abgespalten wird, ist allerdings noch unklar. Die Annahme, daß zuerst Dimethylaminocampher entstehe u. dann $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ abgespalten werde, ist zu verwerfen, denn Dimethylaminocampherhydrochlorid lieferte, mit W. im Rohr 3 Stdn. auf 160° erhitzt, noch nicht 15% Campherchinon. Beträchtlich mehr entstand beim Erhitzen mit Formalin, daneben jedoch keine Spur Tetramethyläthylendiamin, sondern wahrscheinlich $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Aminocampherhydrochlorid liefert, mit W. allein erhitzt, kein Campherchinon. (Helv. chim. Acta **13**. 1026—30. 1/10. 1930. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

L. Ruzicka und E. Eichenberger, *Höhere Terpenverbindungen*. XLI. Die Konstitution des *Santonins*. (XL. vgl. C. 1930. I. 210.) Vff. erörtern die in der Literatur für *Santonin* vorgeschlagenen Formeln (neuere Arbeiten vgl. ANGELI, C. 1924. II. 2848; BANCHI, C. 1928. I. 2504; WEDPKIND, GOOST u. JÄCKH, C. 1930. I. 2255; BERGS, C. 1930. II. 732; CLEMO, HAWORTH u. WALTON, C. 1930. II. 1996). Letztgenannte Autoren haben durch Synthese des *Desmotroposantonins* (I) die Lage der Lactongruppe einwandfrei bewiesen u. danach für *Santonin* Formel II aufgestellt. Was die Formulierung des ungesätt. Ringes betrifft, so differieren die verschiedenen Vorschläge: 1. bzgl. Zahl u. Lage der Doppelbindungen, 2. bzgl. Stellung des einen CH_3 , u. die bisherigen experimentellen Beiträge geben darüber keine Auskunft. Es ist Vff. gelungen, den 2. Punkt aufzuklären. Durch energ. Hydrierung wurde *Hexahydrosantonin* dargestellt u. dieses mit Se dehydriert. Dabei entstand glatt das von HARVEY, HEILBRON u. WILKINSON (C. 1930. I. 3305) synthetisierte *1-Methyl-7-äthyl-naphthalin*, wodurch Formel II eine weitere wichtige Stütze erhält. Denn nach den anderen Formeln hätte sich *1,4-Dimethyl-6-äthyl-naphthalin* bilden müssen. Zur Sicherheit haben Vff. auch diesen KW-stoff synthetisiert. — Auch die Ergebnisse des von ANGELI (l. c.) durchgeführten oxydativen Abbaus des *Santonins* mittels KMnO_4 lassen sich nur mit Formel II zwanglos erklären. Die *Ketondicarbonsäure* (nach ANGELI $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$) entsteht durch Aufspaltung der zwischen den beiden tertiären C-Atomen liegenden reaktionsfähigeren Doppelbindung u. besitzt Formel III, also $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Daß sie eine α -Ketonsäure ist, folgt aus der Abspaltung von CO_2 bei der Einw. von PbO_2 . Die durch stärkere Oxydation gebildete *Tetracarbonsäure* $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_8$ erhält Formel IV. Sie liefert beim Erhitzen unter Abgabe von CO_2 u. H_2O das saure Anhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ u. dieses durch Lösen in Lauge die *Tricarbonsäure* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$, welche Formel V besitzen muß. Formel IV erklärt auch die Bldg. von Bernsteinsäure bei der CrO_3 -



Oxydation. — Formel II stimmt im C-Gerüst mit der Eudesmolgruppe der Sesquiterpene überein.

Versuche. *Hexahydrosantonin*, $C_{15}H_{24}O_3$. 10 g Santonin in Eg. mit 0,15 g PtO_2 hydriert, Filtrat nach Zusatz von W. mit Soda neutralisiert, ausgeäthert. Krystalle aus CH_3OH , F. 210—211°. Reagiert nicht mehr mit Semicarbazid. — *1-Methyl-7-äthyl-naphthalin*. Voriges mit gleichem Gewicht Se 30 Stdn. auf 240—320° erhitzt u. dest., dann nochmals über Na. Hauptfraktion von 110—150° (12 mm) lieferte das *Pikrat*, $C_{19}H_{17}O_2N_3$, aus A., F. 94°. *Styphnat*, $C_{19}H_{17}O_2N_3$, aus A., F. 126°. — (Mit H. Ramondt u. A. Wick.) Die folgende Synthese ist der des Eudalins nachgebildet (vgl. VII. Mitt., C. 1923. I. 591). — *p*-Äthyl- β -methylzimtsäureester, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Aus *p*-Äthylacetophenon (Darst. nach Verf. von NOLLER u. ADAMS, C. 1924. II. 1693), Bromessigester u. Zn in Bzl. Rohprod. mit PBr_3 , dann Dimethylanilin behandelt. Kp.₁₂ ca. 160°. — γ -[*p*-Äthylphenyl]-butylalkohol, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus vorigem nach BOUVEAULT. Kp.₁₂ ca. 140°. — Entsprechendes Bromid, Kp.₁₂ 128°. — γ -[*p*-Äthylphenyl]-valeriansäure, $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus vorigem über das nicht isolierte Nitril. Kp.₁₂ 175 bis 180°. — *Chlorid*, Kp._{0,5} 110—115°. — *1-Methyl-6-äthyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*. Aus vorigem mit $AlCl_3$. Kp._{0,7} 130—135°. — *1,4-Dimethyl-6-äthyl-1,2-dihydronaphthalin*. Durch Umsetzen des vorigen mit CH_3MgJ u. Dest. — *1,4-Dimethyl-6-äthyl-naphthalin*. Aus vorigem mit gleichem Gewicht Se bei 280—300° (24 Stdn.). Nach Dest. über Na Kp._{0,5} ca. 115°. *Pikrat*, $C_{20}H_{19}O_2N_3$, aus CH_3OH , F. 85°. *Styphnat* gelb, sehr unbeständig, Sintern 74°, bei 120° farblos, F. ca. 175° (also Styphninsäure) (Helv. chim. Acta 13. 1117—24. 1/10. 1930. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Fr. Balaš und Zd. Pejšová, *Über die neutralen Bestandteile des Sandaracs*. Die neutralen Bestandteile des Sandaracs wurden durch Auflösen des gepulverten Materials in 10%ig. NaOH u. Ausschütteln mit Ä. gewonnen. Ihre Menge beträgt 80%. Sie sind ausschließlich rechtsdrehend u. bestehen zu 50% aus festen, zur andern Hälfte aus fl. Stoffen. Ihre Trennung erfolgte durch Fraktionieren im Vakuum, zuletzt im Hochvakuum, weil bei Atm.-Druck oberhalb 190° Zers. eintritt. Außer den bekannten Verb.: *d*- α -Pinen, β -Pinen u. *d*-Limonen konnten Vff. 2 neue Verb. isolieren: Einen dicyclischen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, mit einer Doppelbindung, wahrscheinlich ein tertiäres Carbinol, welches zur Reihe des Cadinens gehört, Kp.₁₂ 145—155°, $[\alpha]_D = +43,10^\circ$, D.₂₀ 0,9809, $n_D^{22} = 1,5085$. Beim 2-std. Kochen mit 85%ig. Ameisensäure entsteht daraus unter Abspaltung von W. das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Kp.₁₂ 125—135°, $[\alpha]_D = +25,29^\circ$, D.₂₀ 0,9115, $n_D^{20} = 1,5030$. Bei der Dehydrierung mit S bei 180 bis 250° in 6 Stdn. entsteht *Cadalen*, isoliert als *Pikrat* vom F. 115°. Die zweite Substanz ist ein tricyclisches Diterpen $C_{20}H_{32}$ mit 2 Doppelbindungen, viscoses, hellgelbes Öl vom Kp.₁₂ 179—182°, $[\alpha]_D = +11,02^\circ$, D.₂₀ 0,9497, $n_D^{20} = 1,5200$. Bei der Dehydrierung mit S wurde kein kristallisiertes Prod. erhalten. Es gehört wahrscheinlich zur Camphorengruppe u. ist sehr ähnlich dem Tricyclocamphoren. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 2. 424—32. Mai/Juni 1930. Prag, Charles-Univ.) OHLE.

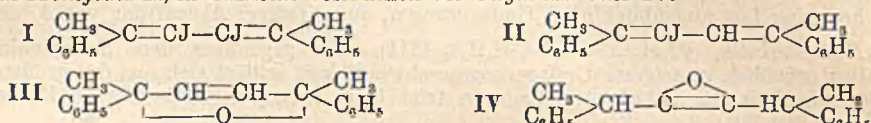
Elwin E. Harris, *Einwirkung von metallischem Natrium auf Diphenyl- und Ditolyltrichloräthane*. (Mit Irma Magnusson.) (Vgl. C. 1927. I. 1159.) Bei der Einw. von Na auf β, β -Ditolyl- α, α, α -trichloräthan in trockenem, sd. Toluol entsteht nach dem Rk.-Schema:



$2CH_3C_6H_4CH=CC_6H_4CH_3 \rightarrow CH_3C_6H_4CH=CHC_6H_4CH_3 + CH_3C_6H_4C \equiv CC_6H_4CH_3$
zu 50% *p, p'*-Dimethylstilben, Platten, aus Bzl., F. 177°; *Dibromid*, F. 214° u. 45% *p, p'*-Dimethyltolan, F. 135°; *Dibromid*, F. 204° u. eine gelbe Verb., F. unscharf 85—90°, die bei jeder Krystallisation, bei Zusatz von HCl zum A., u. bei längerem Stehen in das Tolan übergeht. — Die Einw. von Na auf β, β -Diphenyl- α, α, α -trichloräthan verlief ebenso, doch war die Isolierung der entstandenen Prodd. schwierig: *n*-Stilben, F. 124°; *Dibromid*, F. 236°. — *Isostilben*, Öl; *Dibromid*, F. 109°. — *Tolan*, F. 60°; *Dibromid*, F. 208°. — Na-Zwischenprodd. konnten nicht erhalten werden, auch nicht bei Rk. in N-Atmosphäre. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3633—36. Sept. 1930. North Dakota, Grand Forks, Univ.) BUSCH.

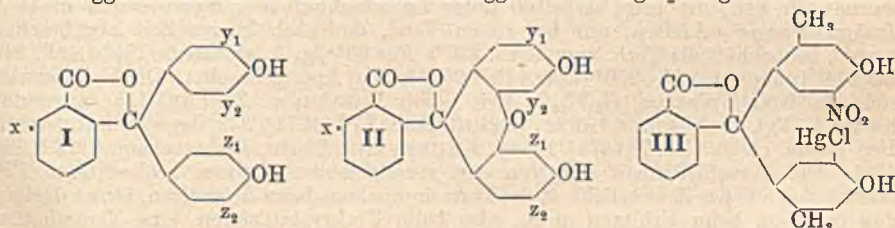
J. S. Salkind und S. W. Nedswetzki, *Die Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Acetylen glykole*. Die Reaktion von Jodwasserstoff mit Dimethyldiphenylbutindiol.

(Vgl. C. 1927. I. 2059. 1929. I. 63 u. 1930. I. 3543.) Die Einw. von HJ auf das Stereoisomere des Dimethyldiphenylbutindiols vom F. 163° liefert *2,5-Dimethyl-2,5-diphenyl-3-jod-2,5-dihydrofuran* (*Jodoxyd*) u. *2,5-Diphenyl-3,4-dijod-2,4-hexadien* (I) (*Dijodid*). Bei der Einw. auf das Stereoisomere vom F. 126° entsteht ebenfalls dasselbe Dijodid, indem das Glykol sich vor der Rk. unter dem Einfluß der HJ in das Isomere vom F. 163° umlagert. Bei der Red. des Dijodids mit Zinkstaub in A. entsteht das *Monojodid* II, in Chinolin vermutlich die *Oxyde* III oder IV.



Versuche. Aus 2 g des Glykols mit 10 ccm HJ gesätt. Eg. 4 Stdn. bei Zimmertemp. *2,5-Dimethyl-2,5-diphenyl-3-jod-2,5-dihydrofuran*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{JO}$, hellgelbes Öl, analog bei der Einw. von 10% HJ-Eg. 2—2½ Stdn. bei Zimmertemp. *2,5-Diphenyl-3,4-dijodhexadien-2,4*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{J}_2$ (I) aus PAc. F. 145—146°. Aus 8,5 g von I in 100 g A. mit 6 g Zinkstaub 6—9 Stdn. am Rückfluß das *Monojodid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{J}$ (II), F. 84°. Die Red. von 3 g Dijodid in 15 ccm Chinolin mit 1,5 g Zinkstaub im Wasserstoffstrom bei Siedetemp. liefert das *Oxyd* $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (III oder IV) aus PAc. u. A. F. 103—104°. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1011—19. 1930.) TAUBE.

Frederick R. Greenbaum, *Die Mercurierung von Phthaleinen mit Quecksilberdichlorid in neutraler Lösung*. Nach D. R. P. 308 355 u. A. P. 1 455 495 wurden durch Mercurierung mit HgCl_2 verschiedene Mono- u. Dimercurivorb. von Phthaleinen synthetisiert, die den allgemeinen Formeln I u. II entsprachen. Die Mercurierung fand sogar statt, wenn alle vier o-Stellungen der Phenolringe besetzt waren; in diesem Falle trat das Hg in der Phthalsäurering ein. Es mußten dabei allerdings genau neutralisierte Lsgg. der Phthaleine mit hochkonz. Lsgg. von sd. HgCl_2 umgesetzt werden.



Versuche. *Monochlormercuritetrajodphenolphthalein* (I; $x = \text{HgCl}$; $y_1, y_2, z_1, z_2 = \text{J}$). Durch Zugabe einer Lsg. von Tetrajodphenolphthalein in W. u. Na_2CO_3 zu einer sd. Lsg. von HgCl_2 in W. u. ½-std. Kochen des Gemisches. Gelblichbraunes Pulver, unl. in W. u. den gewöhnlichen Lösungsmm., in verd. Alkalien mit blauer Farbe l. — *Dinitrophenolphthalein* (I; $x, y_2, z_2 = \text{H}$; $y_1, z_1 = \text{NO}_2$). Aus Phenolphthalein in Eg. mit HNO_3 (1,48). Gelbe Krystalle, F. 196°. — *Monochlormercuridinitrophenolphthalein*, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_2\text{HgCl}$ ($x, z_1 = \text{H}$; $y_2, z_2 = \text{NO}_2$; $y_1 = \text{HgCl}$). Gelbes amorphes Pulver, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmm., in NaOH mit orangeroter Farbe l. — *Monochlormercuritetrajodfluorescein* (H; $y_1, y_2, z_1, z_2 = \text{J}$; $x = \text{HgCl}$). Aus Erythrosin. Rotes amorphes Pulver, unl. in h. u. k. W. u. den gewöhnlichen Lösungsmm., l. in Alkalien. — *Monochlormercuritetrabromfluorescein*, $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}_2\text{HgCl}$ (II; $x = \text{HgCl}$; $y_1, y_2, z_1, z_2 = \text{Br}$). Aus Eosin. Rotes Pulver, unl. in W., A. u. den gewöhnlichen Lösungsmm., l. in h. Eg. u. Alkalien. — Dinitrofluorescein lieferte mit HgCl_2 ein Gemisch von *Monochlormercuri-* u. *Dichlordimercuridinitrofluorescein* (II; $x, y_1 = \text{H}$; $y_2, z_2 = \text{NO}_2, z_1 = \text{HgCl}$ bzw. $x = \text{H}$; $y_2, z_2 = \text{NO}_2$; $y_1, z_1 = \text{HgCl}$), als amorphes rotes Pulver, unl. in W., l. in A., in NaOH mit braunblauer Farbe l. — *m-Kresolphthalein*. Aus Phthalsäureanhydrid u. m-Kresol mit SnCl_4 bei 125—130°. Gelbes amorphes Pulver, in NaOH mit purpurner Farbe l. — *Mononitro-m-kresolphthalein*. Braunes amorphes Pulver. — *Monochlormercurimononitro-m-kresolphthalein* (III). Dunkelbraunes Pulver. In NaOH mit brauner Farbe l. — *Dichlordimercurigallein* (II; $x = \text{H}$; $y_1, z_1 = \text{OH}$; $y_2, z_2 = \text{HgCl}$). Aus Gallein. Dunkelbraunes, beinahe schwarzes Pulver. In Eg. u. NaOH mit dunkelbrauner Farbe l. (Amer. Journ. Pharmac. 102. 535—44. Sept. 1930. Chicago, Ill.) POETSCH.

Ludwig Schuster, *Über Halbäther des Benzpinakons*. Aus Benzoyldiphenylmethylbromid wird durch Zusammenschmelzen mit Phenol der *Monophenyläther des 3-Phenylbenzoin*s, $(C_6H_5)_2 \cdot C(OR) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (I, R = C_6H_5), gewonnen. Aus dem Bromid u. α - bzw. β -Naphthol werden nur amorphe u. ölige Prodd. erhalten. Umsetzung der Monoalkyl- (vgl. WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 1286) bzw. Monoaryläther mit C_6H_5MgBr liefert in sehr guter Ausbeute die Halbäther des Benzpinakons, $(C_6H_5)_2 \cdot C(OR) \cdot C(OH) \cdot (C_6H_5)_2$ (II), kurzes Erwärmen der Monoalkyläther mit HBr-Eg. führt unter fast augenblicklicher Umlagerung u. quantitativer Abspaltung von A. zum β -Benzpinakolin, $(C_6H_5)_2C \leftarrow \overset{O}{\curvearrowright} C(C_6H_5)_2$ (III). Die gegenüber dem Benzpinakon selbst erheblich gesteigerte Umlagerungsgeschwindigkeit erklärt sich aus der größeren Beweglichkeit des Alkylrestes, dagegen tritt beim Monophenyläther keine Phenolabspaltung ein.

Versuche. *Phenylbenzoinmonophenyläther*, $C_{26}H_{20}O_2$ (I, R = C_6H_5), aus Benzoyldiphenylmethylbromid u. Phenol auf dem Wasserbad. Aus CH_3OH büschelige Nadeln, F. 134,5°. — *Benzpinakonmonomethyläther*, $C_{27}H_{22}O_2$ (II, R = CH_3), aus I (R = CH_3) u. C_6H_5MgBr . Aus CH_3OH Nadeln; F. 182,5°. — *Benzpinakonmonoäthyläther*, $C_{28}H_{26}O_2$ (II, R = C_2H_5), aus I (R = C_2H_5) u. C_6H_5MgBr . Krystalle. — *Benzpinakonmonophenyläther*, $C_{32}H_{26}O_2$ (II, R = C_6H_5), aus I (R = C_6H_5) u. C_6H_5MgBr . Aus Toluol-Xylol-PAc. Krystalle, F. 219°. — β -Benzpinakolin (III). Aus Benzpinakonmonoalkyläther (II, R = CH_3 bzw. C_2H_5) durch Erwärmen mit HBr-Eg. Ausbeute quantitativ. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2397—99. 15/10. 1930. Berlin, Techn. Hochsch.) HELLER.

Arnold Weißberger und Herbert Bach, *Über die Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol*. Nach den Erfahrungen über die Autoxydation von Benzoin in alkal. Lsg. (vgl. C. 1929. II. 2328) führen Vff. die Red. von Benzoin mit Natriumamalgam in A. unter Luftabschluß aus. BREUER u. ZINCKE hatten früher (LIEBIGS Ann. 198 [1879]. 151) ohne diese Vorsichtsmaßregel außer *Hydrobenzoin* u. *Isohydrobenzoin* viel *Benzoessäure* u. eine *Verb. vom F. 233°* erhalten. Letztere Verb. wurde von Vff., die beim Arbeiten unter Luftabschluß 70% *Hydrobenzoin* u. 16% *Isohydrobenzoin* erhielten, nur bei einem Vers., der nach kurzer Zeit abgebrochen wurde, beobachtet als Verb. vom F. ca. 230°. Aus 90%ig. A. glänzende Nadeln, F. 243 bis 244° (unkorr.), 249—250° (korr.) (bei 230° in den App. gebracht). Die Verb. erwies sich als *Benzoinpinakon*, $C_{28}H_{26}O_4$ (wie schon BREUER u. ZINCKE, l. c., vermutet hatten). (Vgl. auch GOLDENBERG, LIEBIGS Ann. 174 [1874]. 332, dagegen SAGUMENI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 7 [1874]. 1651 u. KAUFFMANN, Ztschr. Elektrochem. 4 [1897/98] 462). Die Verschiedenheit der von den verschiedenen Autoren beobachteten FF. erklärt sich aus der Zersetzlichkeit des Benzoinpinakons beim Schmelzen, ferner daraus, daß es schon beim Erhitzen in A., also beim Umkrystallisieren, eine Veränderung erleidet. Deshalb verschwindet auch die Verb. bei länger dauernder Red. (s. oben). Entscheidend für die Formel der Verb. war die Mol.-Gew.-Best. in *Dioxan* (vgl. ANSCHÜTZ, BROEKER, C. 1927. I. 559; HERZ, LORENTZ, C. 1929. I. 2057). Das verwendete *Dioxan* zeigte nach dem Trocknen u. Dest. Kp.₇₆₀ 100,6—100,9° (Ölbad 116°). (Journ. prakt. Chem. [2] 127. 260—62. Aug. 1930. Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) FIEDL.

S. Avery und G. C. Jorgensen, *Isomere α, β -Diphenyl- δ -ketonsäuren*. I. Es werden die Analogien zwischen den entsprechenden δ -Keton- u. δ -Carboxylsäuren diskutiert. — α, β -Diphenyl- γ -trimethylacetylbuttersäure wird dargestellt, ihre möglichen isomeren Formen diskutiert. — Widersprüche in früheren Unterr. (vgl. BORSCHKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 4497; MEERWEIN, C. 1919. I. 165; KOHLER u. ALLEN, C. 1924. II. 1098) über α, β -Diphenyl- γ -benzoylbuttersäure werden geklärt. Es werden zwei isomere Säuren vom F. 260—261° u. 186—187° erhalten. Es wurden, frei von isomerer Beimischung, erhalten der *Äthylester*, F. 156° (korr.) von BORSCHKE durch direkte Synthese, durch Veresterung der Säure vom F. 260—261° von MEERWEIN u. durch Behandlung des *Nitrils*, F. 118°, von KOHLER u. ALLEN mit A. u. HCl; der *Methylester*, F. 177—178°, von MEERWEIN durch direkte Synthese, durch Behandlung des *Nitrils* vom F. 118° mit CH_3OH u. HCl u. durch Veresterung der Säure vom F. 260—261°. Die Säure 260—261° von MEERWEIN wurde durch Hydrolyse des *Äthylesters* vom F. 156°, des *Methylesters* vom F. 177—178°, des *Nitrils* vom F. 118° u. eines *Lactons* (s. u.) erhalten. Die Säure vom F. 186—187° von MEERWEIN wurde erhalten durch fraktionierte Krystallisation aus einem Säuregemisch, erhalten durch Hydrolyse des Estergemisches oder der gemischten Nitrile, durch Hydrolyse der reinen Ester (*Äthylester*, F. 100—101°; *Methylester*, F. 155°) u. durch Hydrolyse eines *Lactons* (s. u.). — Die leichte Bldg.

verschiedener Lactone aus beiden Säuren u. die Hydrolyse dieser Lactone in die Ausgangssäuren spricht gegen die Annahme einer trans-Form für die Säure, F. 260—261° u. der cis-Form für die vom F. 186—187°.

Versuche. *Nitril von α,β -Diphenyl- γ -trimethylacetylbuttersäure*, $C_{21}H_{23}NO$, Bldg. aus Benzalpinakolon + Benzylcyanid; Krystalle, aus Leichtgasolin, F. 86° (korr.). Gibt bei der Hydrolyse in saurer Lsg. eine Säure, F. 236°; ein weniger reines Nitril gibt außerdem eine Säure vom F. 189—190°. — *Methylester der α,β -Diphenyl- γ -trimethylacetylbuttersäure*, $C_{22}H_{25}O_3$, Bldg. aus Benzalpinakolon + Phenylelessigsäuremethylester u. Na-Methylat; Nadeln, aus CH_3OH , F. 175°. Gibt bei Verseifung die Säure vom F. 236° (ident. mit der aus dem Nitril erhaltenen), die mit CH_3OH u. HCl den Ester vom F. 175° zurückgibt. Neben dem Ester vom F. 175° wird ein Ester, Stäbchen, aus CH_3OH , F. 110—115°, erhalten, der bei Verseifung die Säure vom F. 189—190° gibt. — *α,β -Diphenyl- γ -trimethylacetylbuttersäure*, $C_{21}H_{23}O_3$, Nadeln oder Platten, aus 95%ig. A., F. 236°. — Säure u. Ester der niedriger schm. Reihe (F. 189—190° bzw. 110—115°) enthalten anscheinend Beimischungen der höheren Isomeren u. Spuren einer anderen Verb. — Der reine Ester vom F. 175° gibt beim Verseifen in alkal. Lsg. Salze der reinen Säure (236°) u. einer Säure oder Säuremischung (F. 189—190°). — Phenylacetaldehyd gibt mit Benzalpinakolon in Ggw. von Na-Methylat Verb. $C_{21}H_{24}O_2$, F. 158°, sehr beständig. — *Nitril von α,β -Diphenyl- γ -benzoylbuttersäure*, Bldg. aus Benzalacetophenon + Benzylcyanid + Na-Methylat in CH_3OH ; F. 118°. Gibt bei der Hydrolyse in sd. Essigsäure mit H_2SO_4 u. W. die Säure vom F. 260—261°. Das niedriger schm. Nitril (109°; vgl. KOHLER u. ALLEN, l. c.) gibt die Säure vom F. 186—187°. — Benzalacetophenon u. Phenylelessigsäuremethylester geben in absol. CH_3OH mit Na in absol. CH_3OH ein Estergemisch, das bei der Hydrolyse in saurer Lsg. ein Gemisch der beiden *α,β -Diphenyl- γ -benzoylbuttersäuren* vom F. 260—261° u. 186—187° gibt; das Gemisch wird mittels h. Eg. u. fraktionierte Krystallisation aus h. Bzl. getrennt. — Die Säure vom F. 186—187° gibt mit A. u. HCl den *Äthylester* vom F. 100,5°. — *Lactone der α,β -Diphenyl- γ -benzoylbuttersäuren*, $C_{23}H_{18}O_2$; die Säure vom F. 186—187° gibt in Acetylchlorid auf dem Dampfbad das Lacton vom F. 136°; Nadeln oder Prismen, aus tert. Amylalkohol; gibt in sd. Essigsäure + 50% H_2SO_4 die Säure vom F. 186—187° zurück. Die Säure vom F. 260—261° gibt (weniger l. in Acetylchlorid) ebenso Nadeln, aus tert. Amylalkohol u. Chlf., F. 220—222°. Das Lacton gibt bei der Hydrolyse die Säure vom F. 260—261° zurück. — Verseifung mit alkal. KOH oder NaOH der Ester beider Reihen führt zu den entsprechenden, aber mit den isomeren Säuren vermischten Säuren. Dadurch ist es erklärlich, daß in früheren Unterss. eine Säure vom F. 239—240° erhalten wurde. (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3628—33. Sept. 1930. Nebraska, Lincoln, Univ.)

BUSCH.

P. Ferrero und J. Corbaz, *Untersuchungen über α -Chlornaphthalin*. V. Chlorierung des Naphthalins in gelöster Phase. (IV. vgl. C. 1929. II. 992.) Vff. haben das in der IV. Mitt. beschriebene Chlorierungsverf. des Naphthalins mit einer Anzahl der verschiedenartigsten Lösungsmm. ausgeführt, um zu sehen, ob letztere sich klassifizieren lassen in solche, welche von der zu chlorierenden Substanz geschützt werden, u. solche, welche die zu chlorierende Substanz schützen, u. ob hier ein Gesetz zu erkennen ist. Alle Chlorierungen wurden mit 2 g-Moll. $C_{10}H_8$, 500 g Lösungsm. u. Zufuhr von 35 g Cl pro Stde. ausgeführt. Bei den Verss. mit Katalysator wurde 0,5% J, bei einzelnen Verss. 0,5% $FeCl_3$ benutzt. Die Resultate sind in Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben. — Verss. in Benzol, Chlorbenzol u. *p*-Dichlorbenzol vgl. IV. Mitt. — In *o*-Dichlorbenzol. Trennung der Rk.-Prodd. durch Dest. schwierig, besonders bei Verwendung von techn. *o*-Dichlorbzl. Kein Angriff des Lösungsm., selbst in Ggw. von J. Ziemlich starke Polychlorierung, auch in Ggw. von J, etwas weniger bei höherer Temp., aber ab 170° Oxydation unter Schwärzung. — In Nitrobenzol. Kein Angriff desselben. Ausbeute gering, Rk. langsam. Daher Nitrobzl. hier ausnahmsweise ungünstig (vgl. NORRIS u. PRENTISS, C. 1929. I. 375). J erhöht die Ausbeute an α -Chlornaphthalin. — In Toluol. $C_{10}H_8$ fast nicht chloriert, wenig Toluol zurückgewonnen, Bldg. von Benzylchlorid. Vgl. IV. Mitt. — In Äthylalkohol. Sehr geringer Angriff desselben, Bldg. von etwas Chloral. Langsame Rk., ziemlich starke Polychlorierung, besonders bei tiefer Temp. — In Eisessig. Kein Angriff desselben. Schnelle Rk., gute Resultate, besonders bei höherer Temp. (115°), fast wie mit Chlorbzl. (IV. Mitt.). J begünstigt die Monohalogenierung. — In Essigester. Kein Angriff desselben. Rk. langsam, ziemlich starke Polychlorierung, weniger in Ggw. von J. — In Äthyläther. Kein Angriff desselben. Rk. langsam, starke Polychlorierung wegen der tiefen Temp.

— In *Tetrachloräthan*. Kein Angriff desselben. Rk. schwach, Polychlorierung trotz möglicher hoher Temp. — In *Pentachloräthan*. Bldg. von sehr wenig Hexachloräthan. Sonst wie vorst. — Bzgl. CCl_4 vgl. IV. Mitt. — Zusammenfassung: Hohe Temp. begünstigt bis zu einer gewissen Grenze (Oxydation) die Monochlorierung, desgleichen Ggw. von J. $FeCl_3$ begünstigt die Polychlorierung (vgl. auch C. 1929. II. 1669). Beste Verdünnung ist ca. 500 g Lösungsm. für 2 g-Moll. $C_{10}H_8$; bei weniger Lösungsm. mehr Polychlorierung, bei mehr Lösungsm. ebenfalls u. Chlorierung des Lösungsm. Die Gewichtszunahme muß genau der berechneten Cl-Menge entsprechen. Die Schnelligkeit des Cl-Stroms ist ohne Einfluß. Die chem. Natur des Lösungsm., nicht dessen physikal. Eigg., ist von großer Bedeutung. Nicht chlorierbare Lösungsmm. (z. B. CCl_4) geben schlechte Resultate. Die chlorierbaren Lösungsmm. unterscheiden sich in solche, welche vom $C_{10}H_8$ selbst in Ggw. von J fast ganz vor der Chlorierung geschützt werden, u. solche, welche chloriert werden u. das $C_{10}H_8$ schützen (Toluol, Dekalin), u. die der ersteren Art wieder in solche, welche die Monochlorierung aktivieren (positive Katalysatoren, wie Bzl., Chlorbzl., Eg.), u. solche, welche die Monochlorierung verlangsamen u. die Polychlorierung begünstigen (negative Katalysatoren). (Helv. chim. Acta 13. 1009—25. 1/10. 1930. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

J. S. Salkind und S. B. Faerman, *Die bei der direkten Bromierung des Naphthalins entstehenden Dibromnaphthaline*. Bei der Bromierung des Naphthalins unter den verschiedensten Bedingungen wurden stets nur zwei Dibromide, FF. 82 u. 67—68°, erhalten (23 tabellar. zusammengestellte Verss. mit genauen Angaben der Ausbeuten). Je milder die Rk.-Bedingungen, um so größer sind die Ausbeuten an *1,4-Dibromnaphthalin*, F. 82°, bei der Bromierung in alkal. Lsg. entsteht fast ausschließlich das Isomere vom F. 67—68°. Dieses konnte als eutekt. Gemisch der 1,4- u. *1,5-Dibromnaphthaline* aufgeklärt werden, das Verhältnis ist annähernd 3:1 (vgl. ARMSTRONG u. ROSSITER, Chem. News 65. 59 u. GUARESCHI, LIEBIGS Ann. 222 [1884]. 266). Durch langwierige Fraktionierung aus Pae. kann das eutekt. Gemisch getrennt werden, anderseits kann es leicht aus den Komponenten wieder hergestellt werden. Die Bromierung des Naphthalins führt somit zu den 1,4- u. 1,5-Dibromiden, von denen ersteres zu 90 bis 75%, letzteres zu 10—25% entsteht. Anderseits liefert die Bromierung des α -Bromnaphthalins bei 170—180° direkt gegen 19% an reinem 1,5-Dibromnaphthalin, die 5-Stellung wird demnach bei erhöhter Temp. erheblich reaktionsfähiger. (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 62. 1021—32. 1930.)

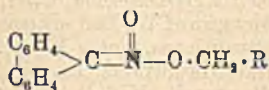
TAUBE.

Edward Hertel und Georg H. Römer, *Über die Konkurrenz zwischen Haupt- und Nebervalenzfeldern*. Von HERTEL u. VAN CLEEF (C. 1928. II. 887) ist eine Konkurrenz zwischen Hauptvalenzfeldern (Feldern von Atomen, an denen chem. Umsetzungen eintreten können) u. Nebervalenzfeldern (Feldern von Zentren, an denen koordinative Bindungen eintreten können) im Fall der Molekülpaare 2,4,6-Trinitroanisol (I) — Dimethylanilin bzw. Dimethyl- β -naphthylamin beobachtet worden: bei tiefer Temp. entstehen tiefgefärbte Molekülverb., bei höherer Temp. die Pikrate quaternärer Ammoniumbasen unter Wanderung der Methylgruppe. Vff. untersuchen nun den Einfluß, den die Variation der Rk.-Komponenten auf die vorliegenden Verhältnisse ausübt. Ersetzt man das Methyl des Trinitroanisols durch die nicht wanderungsfähige Gruppe $CH_3-CH-COOR$, so entsteht nur die dunkelrote Molekülverb. (F. 142—143°), ein Pikrat bildet sich nicht. Umgekehrt gibt Anilin nur 2,4,6-Trinitrodiphenylamin. Die Neigung des Naphthalinkerns zur Betätigung von koordinativen Bindungen macht es verständlich, daß I mit 1- oder 2-Amino- oder 4-Brom-1-aminonaphthalin Molekülverb. gibt, wie durch Aufnahme des Auftau-Schmelzpunktdiagramms nachgewiesen wurde. Beim System mit β -Naphthylamin wurde beobachtet, daß die Schmelze der dunkelroten Krystalle vom F. 51° bei höherer Temp. wieder erstarrt u. erst später wieder schm.: es entsteht N-(2,4,6-Trinitrophenyl)- β -naphthylamin. Der α -(2,4,6-Trinitrophenoxy)-propionsäureester (II) hingegen gibt keine Molekülverb., sondern setzt sich um. Die Umsetzungsfähigkeit der Ätherbindung hängt auch von der Stärke der Aminogruppe ab, Nitranilin (Dissoz.-Konst. $K_{25} = 1 \times 10^{-12}$) reagiert nicht mit I oder II — im Gegensatz zum Anilin ($K_{25} = 4,6 \times 10^{-10}$). Dementsprechend bildet Diphenylamin mit I u. II nur Molekülverb. (Verhältnis 1:1, bzw. 2:1). Daß das schwache 4-Brom-1-naphthylamin mit II auch eine Molekülverb. liefert, wird darauf zurückgeführt, daß durch den zweiten Kern die Additionsfähigkeit des Gerüsts vergrößert u. durch den p-Substituenten die Reaktivität der Aminogruppe verringert worden ist.

Versuche. α -(2,4,6-Trinitrophenoxy)-propionsäureäthylester, $C_{11}H_{11}O_9N_3$ (II). Aus Silberpikrat u. α -Jodpropionsäureäthylester bei 100°. Aus Chlf., dann A. Nadelchen,

F. 92°. NH_3 gibt Pikramid, konz. HNO_3 löst zunächst unverändert, bei längerer Einw. entsteht α -[2,4,6-Trinitrophenoxy]-propionsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$, F. 164° (Zers.). — 2,4,6-Trinitrodiphenylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_4$. Aus I oder II mit Anilin in Chlf. oder A. oder ohne Lösungsm. Scharlachrote Prismen, F. 179° (vgl. CLEMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. 3 [1870]. 126). — 2,4,6-Trinitrophenyl- α -naphthylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$. Aus II u. α -Naphthylamin in A. oder Chlf. Braunrote Prismen, F. 197° (J. SUDBOROUGH, C. 1906. II. 31). — 2,4,6-Trinitrophenyl- β -naphthylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$. Aus II u. β -Naphthylamin. Bläurote Krystalle, F. 234°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2446—52. 15/10. 1930. Berlin u. Bonn, Univ.) BERGMANN.

Costin D. Nenitzescu und Dimitrie A. Isăcescu, Über die Einwirkung von Jod und von Halogenderivaten auf aci-Nitroalkaliverbindungen. Vff. haben kürzlich (C. 1929. II. 3005) festgestellt, daß die aci-Alkaliverbb. des 9-Nitrofluorens u. des Phenylnitromethans mit Jod unter Bldg. der NO_2 -Additionsprodd. des Dibiphenyläthens bzw. Stilbens reagieren. Es konnte gezeigt werden, daß dabei die Jodnitroverbb. Zwischenstufen darstellen, da sie mit den entsprechenden aci-Alkaliverbb. unter Abspaltung von NaJ weiterreagieren. Es wurde Phenyljodnitromethan, sein p-Methyl-, Chlor-, Brom- u. Nitroderiv., ferner α - u. β -Naphthyljodnitromethan, Diphenyljodnitromethan, Biphenyljodnitromethan u. Jodnitromethan dargestellt. Sie zerfallen beim Stehen oder in der Hitze unter Abgabe von Jod u. Dimerisation. Die „Dimerisationsrk.“ ist auf die beiden eingangs genannten Verbb. beschränkt. Daß sie nicht über eine Doppelverb. aus dem Ion des aci-Salzes u. aus dem Jodnitrokörper verläuft, sondern daß ein Austausch der Ladung unter intermediärer Bldg. freier Radikale stattfindet, geht nach Ansicht der Vff. daraus hervor, daß Jodnitrofluoren mit Phenylnitromethannatrium oder Nitrofluorenkalium mit Phenyljodnitromethan nur die symmetr. Dimerisationsprodd. gab. — 9-Nitrofluorenkalium gibt mit Methyljodid, Benzylchlorid, Bromäthyl u. Chloressigester Fluorennoxim u. die entsprechende Aldehydverb.,



offenbar über die nebenstehende Zwischenstufe. Isopropylchlorid bzw. -jodid geben analog Aceton, auch Brommalonester lieferte Fluorennoxim, Bromcyclohexan reagierte nicht. Tert. Butylbromid führte — wohl über einen ähnlichen Nitronsäureester — zu Isobutylen u. aci-Nitrofluoren, das unter den Bedingungen des Vers. sich disproportionierte zu Dinitrodibiphenyläthan (I) u. Fluorennoxim; hier dürfte das echte 9-Nitrofluoren die Zwischenstufe sein, das aber bisher nicht darstellbar war. Das angebliche 9-Nitrofluoren von WISLICENUS u. WALDMÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 [1908]. 3334) ist gleichfalls I. Dem tert. Butylchlorid analog reagierte Benzyldimethylbrommethan u. Triphenylchlormethan, Pikrylchlorid u. α -Bromisobuttersäureester führten zu keiner Umsetzung. aci-Phenylnitromethannatrium u. sein p-Bromderiv. geben mit Jodmethyl — wenig glatt — Stilben bzw. Dibromstilben; tert. Butylbromid gab nur die aci-Verb.

Versuche. 9-Jod-9-nitrofluoren, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{NJ}$. Aus der aci-Kaliumverb. mit Jod in wss. A. Aus A. gelbe Krystalle, F. 86°; zers. sich kurz oberhalb des F. Gibt, mit Methylalkohol 2 Stdn. gekocht, fast quantitativ I, das auch aus der 9-Bromverb. mit NaJ in Methylalkohol oder mit der aci-K-Verb. in A. entsteht. — Phenyljodnitromethan, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NJ}$. Aus aci-Phenylnitromethan u. Jod-Jodkali in W. Öl. Geht mit aci-Phenylnitromethannatrium in *symm.* Dinitrodiphenyläthan über, F. 150—151°, während beim Kochen mit Natronlaugen oder beim Erhitzen von aci-Phenylnitromethannatrium mit Jod u. NaOH Stilben, neben Benzaldehyd u. Benzoesäure erhalten wurde. — p-Tolyljodnitromethan, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NJ}$. Darst. analog. Gelbes Öl. Gibt analog dem vorigen 4,4'-Dimethylstilben vom F. 179—180°. — p-Chlorphenyljodnitromethan, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NClJ}$. Darst. analog. Citronengelbe Krystalle, F. 30°, Zers. bei 173°. Gibt wie oben (neben p-Chlorbenzoesäure u. p-Chlorbenzaldehyd) 4,4'-Dichlorstilben vom F. 174° (vielleicht ident. mit dem x,x'-Dichlorstilben von KADE, Journ. prakt. Chem. [2] 19 [1897]. 466). — p-Bromphenyljodnitromethan, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrJ}$. Gelbe Krystalle, F. 35°; färbt sich bei 135°, Zers. bei 165°. Gibt wie oben neben p-Brombenzoesäure p,p'-Dibromstilben, F. 208°. — p-Nitrophenyljodnitromethan, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$. Farblose Krystalle aus A., F. 90°, Zers.-Punkt 150°. — α -Naphthyljodnitromethan, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NJ}$. Darst. wie üblich. Aus A. Krystalle, F. 74°, Zers. 110—135°. Liefert wie oben 1,2-Di- α -naphthyläthylen, F. 160°. — β -Naphthyljodnitromethan, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NJ}$. F. 60°, Zers.-Punkt 105°. Gibt mit aci- β -Naphthylnitromethannatrium einen nicht rein zu isolierenden N-haltigen Körper, dessen F. beim Umkrystallisieren von 195 bis 236° stieg. — Jodnitromethan,

$\text{CH}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$. Darst. analog. Gelbes, nicht destillierbares, sehr aggressives Öl. — *Diphenyljodnitromethan*, gelbe Krystalle vom F. 62° , war zu labil, um näher untersucht werden zu können. — *9-aci-Nitrofluoren*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Aus der K-Verb. mit tert. Butylchlorid bei Zimmertemp. Grünlich gelbe Krystalle, F. 139° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2484—96. 15/10. 1930. Bukarest, Univ.)

BERGMANN.

Ch. Courtot, *Untersuchungen in der Fluorenenreihe*. Kurze Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences u. Bull. Soc. chim. France vgl. C. 1924. II. 1094. 1925. II. 719. 1927. I. 1835. 2417. II. 253. Experimentell ist nachzutragen: *Fluoren-2-sulfonsäure*. 1. In die Chlf. Lsg. des Fluorens unter Rühren u. Eiskühlung $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (5% Überschuß) eintropfen (Temp. ca. 12°), schließlich auskristallisierte Sulfonsäure absaugen oder zur Isolierung als K-Salz in W. gießen, nach Entfernung der Chlf.-Schicht mit K_2CO_3 neutralisieren. 2. Ebenso mit 1 Mol. SO_3 (Temp. ca. 20°). Die freie Säure bildet tiefgrüne Blättchen, welche an feuchter Luft hellgelb werden u. 1 H_2O aufnehmen, ll. in W. mit schwach gelber Fluorescenz, l. in h. Chlf. u. Eg., wl. in Ä. Das Monohydrat bildet Nadeln aus Eg., F. 155° . Salze: $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, schneeige Krystalle aus W. $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{S})_2\text{Cd} + 6\text{H}_2\text{O}$, perlmutterglänzende Blättchen aus W. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{SNa}$, Blättchen aus W. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{SK}$, Nadeln aus W., in Lsg. fluorescierend; H_2SO_4 -Lsg. grün; Löslichkeit in W. von 15 bzw. 78° ca. 0,6 bzw. 4% . — *Fluoren-2-sulfonsäure* löst sich in konz. H_2SO_4 kirschrot. Sie liefert, mit PCl_5 im Rohr 2 Stdn. auf 170° erhitzt, *2-Chlorfluoren*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OCl}$, nach Reinigung aus A. u. durch Sublimation orangegelbe Nadeln, F. 121° , ident. mit einem aus 2-Aminofluoren auf dem Diazowege dargestellten Präparat (F. 123°); H_2SO_4 -Lsg. rotviolett; *Phenylhydrazon*, F. 145° . — Disulfonierung des Fluorens: 1. mit $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ in Chlf. wie oben, Überführung in die K-Salze, diese wiederholt umkristallisieren. Zuerst fallen ca. 15% wl. Monosulfonat, dann ca. 60% *K-Fluoren-2,7-disulfonat* aus. Ein Isomeres bildet sich hier nicht. *2,7-Disulfochlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$, nach Ausziehen mit etwas w. Chlf. Krystalle aus Toluol, F. 225° (bloc). Daraus mit konz. NH_4OH bei 160° : *2,7-Disulfamid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, aus A., F. 315° (bloc). — 2. Fluoren in die 4-fache Menge auf W.-Bad erhitzte konz. H_2SO_4 eintragen, mit Eiswasser zers., mit BaCO_3 neutralisieren, unter Kochen mit K_2CO_3 alkalisieren, Filtrat einengen. Das zuerst ausfallende Hauptprod. (ca. 85%) ist *2,7-Disulfonat*. Die zuletzt ausfallende Portion enthielt ein sl. K-Salz, dessen Krystallisation nicht gelang. Sie lieferte mit PCl_5 wenig (ca. 4%) eines isomeren *Disulfochlorids*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$, aus Chlf., F. 219° . — *Fluoren-2,7-disulfochlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{Cl}_2\text{S}_2$, bildet citronengelbe Nadeln aus Bzl., F. 221° (bloc) (nicht 321°). — *Fluorentrisulfonsäure*. 21 g Fluoren bei 80° in 50 g Monohydrat eintragen, dicke M. (Disulfonsäure) auf 15° abkühlen, vorsichtig 100 g Oleum von 92,8% Gesamt- SO_3 zugeben, 2 Stdn. bei 90° rühren, nach Stehen über Nacht auf Eis gießen, mit BaCO_3 neutralisieren, Filtrat im Vakuum einengen. 95% Ausbeute an *Ba-Salz*, $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_3)_2\text{Ba}_3$. Daraus mit K_2CO_3 das *K-Salz*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{S}_3\text{K}_3$; alkal. Lsg. tiefgrün, saure Lsg. rot. *Trisulfochlorid*, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_6\text{Cl}_3\text{S}_3$, aus Bzl.-Pae., F. 214° (bloc). — *Fluorentrisulfonsäure*. Aus vorigem K-Salz mit KMnO_4 als *K-Salz*, $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_{10}\text{S}_3\text{K}_3$, orangegelbe Blättchen aus W.

2-Nitrofluoren kann auch durch Einw. eines Gemisches von 20% HNO_3 , 60% H_2SO_4 u. 20% W. auf Fluoren, suspendiert im 3-fachen Gewicht 55%ig. H_2SO_4 , dargestellt werden. — *2-Jodfluoren*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{J}$. 2-Aminofluoren mit 60%ig. HJ anteigen, mit NaNO_2 -Lsg. diazotieren, in Lsg. von CuJ in HJ gießen, auf W.-Bad erhitzen, Nd. mit NH_4OH waschen, in Ä. lösen, mit NaOH , dann HCl reinigen usw. Aus A., dann Eg., F. 128° , in Blättchen sublimierend. Vgl. KORCZYNSKI u. Mitarbeiter (C. 1927. I. 1836). — *2-Jodfluoren*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{OJ}$. Aus vorigem mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, in sd. Eg. Aus Eg., F. 152° , also höher wie l. c. — Da die Mononitrierung des Fluorens nur zum 2-Nitroderiv. führt, sind andere Mononitroderiv. nur auf indirektem Wege zugänglich. Z. B. ist 4-Nitrofluoren wie folgt erhalten worden: Phenanthrenchinon \rightarrow 4-Nitrophenanthrenchinon \rightarrow 4-Nitrodiphenylglykolsäure \rightarrow 4-Nitrofluoren. Dieses umständliche Verf. hat Vf. etwas verbessert. — *Phenanthrenchinon*. Aus techn. Phenanthren mit CrO_3 in Eg., Rohprod. mit NaHSO_3 auf $50\text{--}60^\circ$ erwärmen, Filtrat mit konz. HCl fällen. — *4-Nitroderiv.* 30 g des vorigen mit 900 ccm HNO_3 (D. 1,4) bis zur Lsg. erwärmen, 20 Min. kochen, in Eiswasser gießen, Nd. mit 600 ccm A. kochen, wobei fast reines 2-Nitroderiv. (F. $256\text{--}258^\circ$) ungel. bleibt, Filtrat einengen. Aus Eg., F. $174\text{--}176^\circ$. Ausbeute: 22 g 2- u. 7 g 4-Nitroderiv. Ersteres ist tiefer gefärbt als letzteres. — *4-Nitrodiphenylglykolsäure*. 6 g des vorigen mit 600 ccm 10%ig. KOH 20 Min. auf $60\text{--}65^\circ$ erwärmen, tiefbraunes Filtrat unter Kühlung mit verd. H_2SO_4

fällen, nochmals aus NaOH + H₂SO₄ umfällen. Graugelbe Kryställchen, F. 155—156°. — *4-Nitrofluoren*. 5 g der vorigen mit 500 ccm W. unter Durchleiten von Luft auf die Hälfte einkochen, Nd. h. absaugen, in 600 ccm sd. Eg. lösen. Beim Erkalten fällt ein Nebenprod. aus (gelbliche Krystalle, F. 298—300°). Filtrat auf 50 ccm einengen. Aus Eg., F. 171—172°. — *4-Aminofluoren*, C₁₃H₉ON. Voriges in A. lösen, 22%_{ig}. NH₄OH zugeben, unter Kochen H₂S einleiten, Filtrat einengen, Rohprod. über das Hydrochlorid reinigen. Tiefrote Krystalle aus 75%_{ig}. A., F. 135—136°. — *4-Aminofluorenol*, C₁₃H₁₁ON. 4-Nitrofluoren in A mit 22%_{ig}. NH₄OH u. Zn-Staub $\frac{1}{2}$ Stde. kochen, Filtrat einengen, in W. gießen. Gelbliche Krystalle aus 60%_{ig}. A., F. 183—184° (korr.). — Einführung von NH₂ in das Fluorenonmol. vertieft die Färbung beträchtlich, aber diese ist eine Funktion der Stellung des NH₂. 2-Aminofluoren ist violettrot, 4-Aminofluoren rein rot. Aminofluorene u. -fluorenole sind in reinem Zustand farblos.

Vf. hat die Dinitrierung des Fluorens nach MORGAN u. THOMASON (C. 1927. I. 91) wiederholt u. die Angaben bzgl. des *2,5-Dinitrofluorens* (F. 207°) bestätigt. Dagegen zeigte das *2,7-Dinitrofluoren* nach Umkrystallisieren aus Nitroblz. den scharfen F. 334°. Die Nitrierung des 2-Nitrofluorens ergab dasselbe Resultat. Das aus diesem 2,7-Dinitrofluoren dargestellte 2,7-Dinitrofluoren u. 2,7-Diaminofluoren besaßen die l. c. angegebenen Eigg. Wahrscheinlich war das Präparat der engl. Autoren noch nicht völlig frei vom 2,5-Isomeren. Vf. hat 23%_{ig}. 2,5- u. 60%_{ig}. 2,7-Verb. erhalten. — *2,7-Diaminofluoren*, C₁₃H₁₀ON₂. Alkoh. Suspension von 2,7-Dinitrofluoren mit 22%_{ig}. NH₄OH versetzen, unter Kochen H₂S einleiten usw. Tiefviolette, fast schwarze Nadeln aus A., F. 288—289°. Bemerkenswert ist die starke Farbvertiefung infolge Einführung eines weiteren NH₂ in das 2-Aminofluoren. — *2,7-Diaminofluorenol*, C₁₃H₁₂ON₂. Aus 2,7-Dinitrofluoren mit alkoh. NH₄OH u. Zn-Staub wie oben. Farblose Nadeln aus 50%_{ig}. A., F. 216° (korr.). — *2,5-Diaminofluoren*, C₁₃H₁₀ON₂. Aus 2,5-Dinitrofluoren (dieses vgl. MORGAN u. THOMASON, l. c.) wie die 2,7-Verb. Braunrote Nadeln aus A., F. 260—261° (korr.), viel leichter l. als das Isomere. Bemerkenswert ist auch die viel hellere Färbung. Mit h. konz. HCl: *Hydrochlorid*, C₁₃H₁₂ON₂Cl₂, gelb-braunes Pulver, durch W. hydrolysiert. — *2,5-Diaminofluorenol*, C₁₃H₁₂ON₂. Aus vorigem wie oben. Nadelchen aus 75%_{ig}. A., F. 201° (korr.). — SCHMIDT u. Mitarbeiter (LIEBIGS Ann. 390 [1912]. 228) wollen aus 2,7-Diaminofluoren durch Diazotieren u. Verkochen 2,7-Dioxyfluoren erhalten haben u. beschreiben dasselbe als rotes, amorphes, nicht schm., in NaOH rot l. Pulver. Da aber 2,7-Dioxyfluoren ganz andere Eigg. besitzt (vgl. C. 1925. II. 719), hat Vf. den Vers. wiederholt u. festgestellt, daß das fragliche Prod. ein *2,7-Dioxynitrosofluoren*, C₁₃H₈O₄N, ist, tiefrote Nadeln aus Nitroblz., F. 304—305° (bloc), meist unl., alkal. Lsg. tiefrot. Dasselbe entsteht auch aus 2,7-Dioxyfluoren durch Kochen mit NaNO₂ in verd. HCl. — *2,7-Dibromfluoren*. Aus Fluoren u. Br in CCl₄ bei 0—3°, nach 12 Stdn. verdampfen, ll. Anteil mit A. entfernen. Blätter aus CS₂, F. 162—163°. — *2,7-Dibromfluorenol*. Aus vorigem mit Na₂Cr₂O₇ in sd. Eg. Seidige Nadeln aus Eg., F. 197—198°. — *2,7-Dibromfluorenol*, C₁₃H₈OBr₂. Aus vorigem mit NH₄OH u. Zn-Staub in sd. A. Nadeln aus A., F. 168°. — *2,7-Dibrom-9-chlorfluoren*, C₁₃H₇ClBr₂. Aus vorigem mit sd. konz. HCl, aber unvollständig. Krystalle aus A., F. 154—155°. — *2-Chlor-7-aminofluorenhydrochlorid*, C₁₃H₁₁NCl₂. Aus dem Amin in Ä. mit 10%_{ig}. HCl. Weiß, krystallin. — *2-Chlor-7-aminofluorenonhydrochlorid*, C₁₃H₉ONCl₂, gelb. — *2-Chlor-7-aminofluorenolhydrochlorid*, C₁₃H₁₁ONCl₂, weiß, krystallin. — *2-Brom-7-aminofluorenhydrochlorid*, C₁₃H₁₁NClBr, weiß, krystallin. — *2-Brom-7-aminofluorenonhydrochlorid*, C₁₃H₉ONClBr, gelb. — *2-Brom-7-aminofluorenolhydrochlorid*, C₁₃H₁₁ONClBr, schwach gelblich, krystallin. Dieses Fluorenol wird durch konz. HCl noch schwerer verestert als 2,7-Dibromfluorenol.

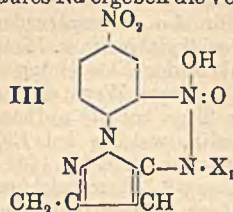
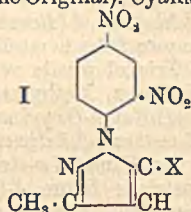
2-Nitrofluoren-7-sulfonsäure, C₁₃H₉O₅NS. 1. 10 g 2-Nitrofluoren in 50 g Monohydrat bei 20° eintragen, nach 15 Min. erstarrte M. mit Eis zers. 2. 26 g Fluoren-2-sulfonsäure in 60 g 55%_{ig}. H₂SO₄ suspendieren, 34 g eines Gemisches von 20%_{ig}. HNO₃, 60%_{ig}. H₂SO₄ u. 20%_{ig}. W. unter Eiskühlung einrühren, dann 1 Stde. bei 50—60°, nach Stehen über Nacht auf Eis gießen. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 250° (bloc). Salze: (C₁₃H₈O₅NS)₂Ca, aus W. gelbbraun, körnig. C₁₃H₈O₅NSNa, citronengelbe Blättchen aus W. C₁₃H₈O₅NSK, seidige hellgelbe Nadeln aus W. — *Chlorid*, C₁₃H₉O₄NClS, aus Eg. hellbraun, F. 239°. — *2-Aminofluoren-7-sulfonsäure*, C₁₃H₁₁O₃NS. 1. Aus der Nitrosäure mit SnCl₂ in konz. HCl bei 60°, aus Soda umfällen. 2. Durch Sulfonierung von 2-Aminofluoren wie oben. Weiß, bei 330° nicht schm., unl. in W., kongoneutral,

wahrscheinlich ein inneres Salz. Salz: $C_{13}H_{10}O_3NSK$, schwach graue Krystalle. $C_{13}H_{10}O_3NSNa$, Blättchen aus W. Diazotierung: 1. Durch Lösen in konz. H_2SO_4 , Gießen auf Eis (Nd. des Sulfats) u. Einrühren von $NaNO_2$; das *Diazoniumsulfat* bildet schmutzigbraune Nadeln, bei 160° verpuffend, recht beständig, vl. in W., ll. in $H-CO_2H$, wl. in Eg. 2. Besser durch Lösen des Na-Salzes in wenig W., Zusetzen von $NaNO_2$ u. Eintropfen von HCl; das *Diazoniumchlorid* fällt in Nadeln aus. — *2-Nitrofluoren-7-sulfonsäure*. 2-Nitrofluoren-7-sulfonsäure in h. W. mit K_2CO_3 neutralisieren, auf 30° abkühlen, $KMnO_4$ -Lsg. zugeben, am folgenden Tage Nd. mit sd. W. ausziehen. *K-Salz*, $C_{13}H_9O_6NSK$. — *Chlorid*, $C_{13}H_9O_5NCIS$, Krystallbüschel aus Eg., F. 240° (bloc). — Mit PCl_5 im Rohr bei 180° entsteht *2,7,9,9-Tetrachlorfluoren*, Nadeln aus A., F. 216° (korr.). — *2-Aminofluoren-7-sulfonsäure*, $C_{13}H_9O_4NS$. In die h. wss.-ammoniakal. Lsg. der Nitrosäure H_2S einleiten, mit HCl fällen, mehrmals aus NH_4OH umfällen. Fast unl. in W. u. organ. Solvenzien, inneres Salz. — *?-Nitrofluoren-2,7-disulfonsäure*. Fluoren mit 4-facher Menge 92% ig. H_2SO_4 bei 80° disulfonieren, nach Zusatz von mehr H_2SO_4 bei 30° Gemisch von 38% HNO_3 , 12% W. u. 50% H_2SO_4 (10% Überschub) eintropfen, bei 50° rühren, am folgenden Tag auf Eis, mit $BaCO_3$ neutralisieren, Nd. mit h. W. ausziehen, einengen, in A. gießen. *Ba-Salz*, $C_{13}H_9O_6NS_2Ba$, orangefarbiges Pulver. *K-Salz*, $C_{13}H_9O_6NS_2K_2$, aus W. + A., orangefarbig. — *?-Aminofluoren-2,7-disulfonsäure*. 1. Obiges Ba-Salz in konz. HCl mit Sn auf 50° erwärmen, mit A. fällen, aus W. + A. umfällen. 2. In wss. Lsg. mit Fe u. Spur Eg. bei 70° , mit HCl stark ansäuern. In beiden Fällen als *Ba-Salz*, ($C_{13}H_{10}O_6NS_2$)₂Ba. — *2,7-Dibrom-?-nitrofluoren*, $C_{13}H_7O_2NBr_2$. 10 g Dibromfluoren in Gemisch von je 100 ccm Eg. u. HNO_3 (D. 1,5) einrühren, nach 12 Stdn. Nd. absaugen u. waschen. Rest aus Filtrat mit W. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 196° (korr.). — *2,7-Dibrom-?-aminofluoren*, $C_{13}H_7NBr_2$. Mit NH_4OH u. Zn-Staub in sd. A., Filtrat in W. gießen. Gelbliche Krystalle aus 75% ig. A., F. 190° (korr.). — *2,7-Dibrom-?-nitrofluoren*, $C_{13}H_5O_3NBr_2$. Aus vorvorigem mit CrO_3 in sd. Eg. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 192° (korr.). — *2,7-Dibrom-?-aminofluoren*, $C_{13}H_7ONBr_2$. Aus vorigem in sd. A. + NH_4OH durch Einleiten von H_2S . Orangerote Blättchen aus A., F. 255° (korr.). Hier ist die hypochrome Wrkg. der Br-Atome besonders deutlich. *Hydrochlorid*, $C_{13}H_5ONClBr_2$, gelb, krystallin. — *2,7-Dibrom-?-aminofluorenol*, $C_{13}H_7ONBr_2$. Aus vorvorigem mit NH_4OH u. Zn-Staub in sd. A. Gelbliche Kryställchen aus 75% ig. A., F. 199° (korr.). — Die Stellung des NO_2 bzw. NH_2 in obigen Verb. konnte bisher nicht ermittelt werden.

Schließlich hat Vf. noch Verss. ausgeführt, um den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Leichtigkeit der Öffnung des Fluorenringes (Bldg. von Diphenyl-2-carbonsäuren) kennen zu lernen. Er hat 2-Brom-, 2-Nitro-, 2,7-Dibrom- u. 2-Brom-7-nitrofluoren der Alkalischemelze, der Einw. von NH_2Na in verschiedenen KW-stoffen u. der NH_2Na -Schmelze unterworfen. 2-Bromfluoren lieferte mit NaOH bei $135-145^\circ$ höchstens $20-25\%$ *4-Bromdiphenyl-2-carbonsäure*, $C_{13}H_9O_2Br$, gelbliche Kryställchen aus A., F. 165° (korr.). 2,7-Dibromfluoren lieferte mit KOH bei $145-155^\circ$ höchstens $20-25\%$ *4,4'-Dibromdiphenyl-2-carbonsäure*, $C_{13}H_8O_2Br_2$, Kryställchen aus A., F. $212-213^\circ$. Br-Atome erschweren demnach die Öffnung des Fluorenringes. Die NO_2 -haltigen Verb. zersetzen sich in der Alkalischemelze völlig. Beim Erhitzen mit NH_2Na in KW-stoffen (bis 240°) blieben alle Verb. unverändert. Bei der direkten NH_2Na -Schmelze trat gegen 150° Entflammung ein. (Ann. Chim. [10] 14. 5—146. Juli/Aug. 1930. Nancy, Univ.) LINDENBAUM.

C. A. Rojahn und Heinz Fegeler, Über die *aci-Form* des *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxypyrazols* und seiner *Amino- und Thioanaloga*. Vf. haben gefunden, daß die Lockerung des im 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol sehr fest verankerten Halogens (vgl. MICHAELIS u. ROJAHN, C. 1917. II. 17) außer durch benachbarte Gruppen im Pyrazolring auch durch Einführung von Nitrogruppen in den Benzolkern ermöglicht werden kann, wodurch die Halogenabspaltung in der Kälte möglich ist. Die in o-Stellung zum Anheftungspunkt des Benzolkerns am Pyrazol stehende Nitrogruppe setzt das von Vf. benutzte *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (II) in den Stand, bei der oben geschilderten Rk. in der *aci-Form* in Funktion zu treten. Untersucht wurden die Rk.-Prodd. aus dem *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (II) mit methyl-, äthyl-, butylalkoh. Kali, Na-Alkoholaten, Ammoniak, Anilin, p-Toluidin, Phenylhydrazin, Formamid, Pyridin, alkoh. Kaliumsulfhydrat, Cyankalium u. toluolsulfinsaurem Na. Durch Einw. der ersten drei Agentien gelangt man zu drei chlorfreien Körpern: 1. Eine weiße Verb. (Ia) stellt den Alkyläther des entsprechenden 5-Oxypyrazols vor (durch Alkoxybest. nach ZEISEL u. a. ist erwiesen, daß es sich nicht um

das isomere Antipyrinderiv. mit CH_3 am N der 2-Stellung handelt), 2. eine rote Verb. ist ein unstabiles K-Salz, die sich leicht in die 3., ein gelbes, stabiles K-Salz umwandelt. Aus beiden erhält man durch verd. Säuren dieselbe Pseudosäure vom F. 126°. Das rote K-Salz war nicht rein zu erhalten. Für die letzteren Verbb. geben Vff. die wahrscheinlichen Konstitutionen im Original an. Die Annahme der aci-Form wird dadurch gestützt, daß durch Säuren aus den K-Salzen Verbb. entstehen, die noch die 2 ursprünglich vorhandenen NO_2 -Gruppen im Benzolkern enthalten, daß weiter die Pseudosäure mit HNO_2 keine grüne Nitrosoverb. liefert; u. daß durch POCl_3 kein entsprechendes 5-Chlorpyrazol entsteht. Die bei Einw. von NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ u. $\text{H}\cdot\text{CONH}_2$ auf das Ausgangsprod. entstehenden Verbb. (IIIa—c) bilden erst beim Erhitzen mit stärkerem Kali die gefärbten K-Salze. Alkoh. KSH bildet neben der fast farblosen Verb. Ib ebenfalls ein unstabiles rotes u. ein stabiles gelbes K-Salz (Konstitution siehe Original). Cyankalium u. p-toluolsulfinsaures Na ergeben die Verbb. Ic u. d.



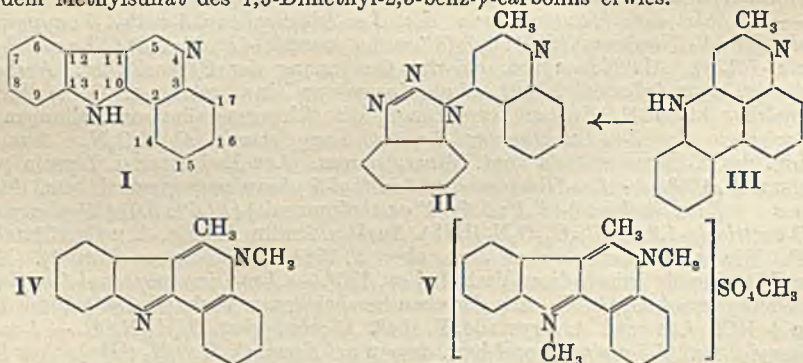
X = a: [OR], b: [$\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$], c: [CN], d: [$\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{p}$],
 X_1 = a: [H], b: [C_6H_5], c: [$p\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$],
 d: [$\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$], e: [CHO]

Versuche. *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ (Ia). Aus II u. methylalkoh. KOH (oder NaOCH_3). Aus Bzl. + A. verfilzte Nadeln, F. 182°. Gelbes K-Salz entsteht nebenbei, verpufft beim Verbrennen. — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$; analog mittels äthylalkoh. KOH (oder NaOC_2H_5). Aus A. u. Bzl. verfilzte Nadeln, F. 112°. — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-butyloxy-pyrazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$. Analog mittels butylalkoh. KOH. Aus Bzl. Nadeln, F. 99°. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus h. A. trat Umätherung zur Äthylverb. (F. 112°) ein. — *K-Salz der Mono-aci-Form des 1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxypyrazols* [*K-Salz des (4'-Nitrobenzo)-(2',1':3,4)-(3''-methylpyrazolo)-(1'',5'':5,6)-(N²-oxy-N²-oxo-oxadiazins-1,2,5)*]. Als Nebenprod. bei der Gewinnung der Pyrazoläther. Ausbeute quantitativ, wenn jedesmal 2 Moll. alkoh. Lauge zur Einw. gelangen. Gelbe Nadeln, unschmelzbar bis 350°. Später Verpuffung. Mit Schwermetallsalzen Fällungen. — *Mono-aci-Form des 1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxypyrazols*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$. Aus der wes. Lsg. des K-Salzes mittels verd. Mineralsäuren. Aus Essigester u. Ligroin gelbe Blättchen, F. 126°. — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-phenylaminopyrazol* bzw. dessen *aci-Form* [(4'-Nitrobenzo)-(2',1':3,4)-(3''-methylpyrazolo)-(1'',5'':5,6)-(N¹-phenyl-N²-oxy-N²-oxotriazin-1,2,5)], $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_5$ (IIIb). Aus II u. Anilin. Aus Eg.-A. gelbe Blättchen, F. 190°. Einmal Körper gleicher Zus., aber F. 156° (stereoisomere Form?). Nach einiger Zeit schmolz jedoch diese Verb. bei ca. 190°. — *1-m-Diaminophenyl-3-methyl-5-phenylaminopyrazol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5$. Aus der oben beschriebenen Verb. (F. 190°) durch Red. mit Zn + HCl. Aus verd. A. Krystalle, F. 184°. *Dichlorhydrat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Cl}_2$. — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-aminopyrazol* bzw. dessen *aci-Form*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_5$ (IIIa). Aus II u. konz. alkoh. NH_3 im Einschmelzrohr (8 Stdn., 140°). Aus A. gelbe Blättchen, F. 204°. Bildet kein Pikrat, läßt sich nicht acetylieren, noch benzoylieren (*aci-Form!*). — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-p-toluidinopyrazol* bzw. dessen *aci-Form*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_5$ (IIIc). Aus II u. p-Toluidin in Xylol. Aus verd. Eg. gelbe Blättchen, F. 166°. — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-formamidopyrazol* bzw. dessen *aci-Form*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_5$ (IIIe). Aus II u. Formamid in Xylol. Aus h. W. rechteckige, gelbe Krystalle, F. 286°. — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-phenylhydrazinopyrazol* bzw. dessen *aci-Form*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_6$ (IIId). Aus II u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$. Aus h. W. gelbes Krystallpulver, F. 216° (Zers.). Entsteht auch bei gewöhnlicher Temp. bei Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ auf das entsprechende 5-Oxypyrazol (F. 126°). — *Pyridinverb. des 1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-oxypyrazols* bzw. dessen *aci-Form*. Aus den Komponenten. Verfilzte gelbe Nadeln aus Eg. F. 226° (Zers.). — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-cyanpyrazol*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_5$ (Ic). Aus II u. KCN. Aus h. A. Nadeln, F. 169°. — *p-Tolyl-[1-m-dinitrophenyl-3-methylpyrazolyl-5]-sulfon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$ (Id). Aus II u. p-toluolsulfinsaurem Na. Aus Xylol Nadeln, F. 219°. — *1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-äthylmercaptopyrazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$ (Ib). Aus II u. alkoh.

KSH. Gelbe Blättchen aus Essigester u. Ligroin. F. 259°. Als Nebenprod. entsteht das *K-Salz der Mono-aci-Form des 1-m-Dinitrophenyl-3-methyl-5-sulphydrylpyrazols* [*K-Salz des (4'-Nitrobenzo)-(2',1':3,4)-(3''-methylpyrazolo)-(1'',5'':5,6)-(N²-oxy-N²-oxothiodiazin-1,2,5)*]. Tiefrote Nadelbüschel. Die wss. Lsg. scheidet durch verd. Säuren die *Mono-aci-Form*, $C_{10}H_8O_2N_4S$, ab. Aus Essigester gelbe Krystalle, F. 179°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2510—19. 15/10. 1930. Freiburg, Univ., u. Halle-Wittenberg, Univ.)

PANGRITZ.

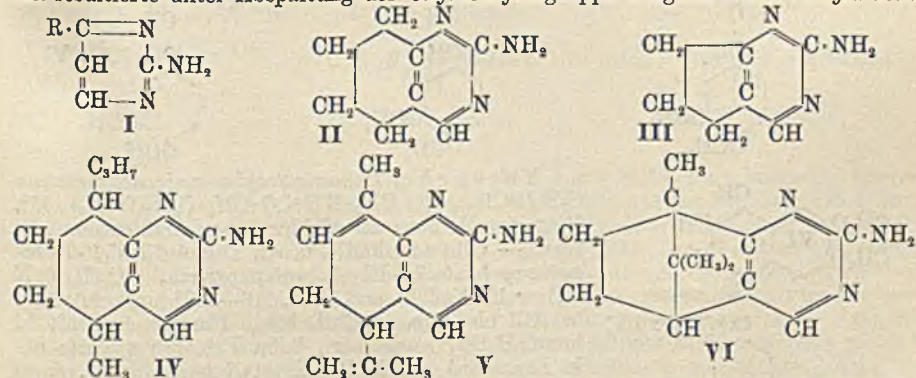
William Ogilvy Kermack und James Fergus Smith, *Synthesen in der Indolreihe*. IV. *Derivate des 2,3-Benz- γ -carbolins*. (III. vgl. C. 1928. I. 3074.) 4-Chlor-2-methylchinolin u. o-Phenylendiamin geben auf 140° bei 20—30 mm Druck erhitzt 4-o-Aminophenylamino-2-methylchinolin u. dieses läßt sich leicht in 4-(Benztriazolyl-3')-2-methylchinolin (II) überführen. Mit sirupöser Phosphorsäure erhitzt liefert II 5-Methyl-2,3-benz- γ -carbolin (vgl. hierzu I), F. 298°. Analog lassen sich aus 4-Chlor-6-methoxy-2-methylchinolin 4-o-Aminophenylamino-6-methoxy-2-methylchinolin, 4-(Benztriazolyl-3')-6-methoxy-2-methylchinolin u. 15-Methoxy-5-methyl-2,3-benz- γ -carbolin herstellen. Wegen der Möglichkeit der Entstehung einer Base III aus dem Triazol wurde versucht, die Konst. auf anderem Wege eindeutig festzulegen. p-Anisidin u. Methylacetessigester geben einige Tage bei 37° aufbewahrt u. dann auf 250° erhitzt 4-Oxy-6-methoxy-2,3-dimethylchinolin, welches bei 130° mit $POCl_3$ 4-Chlor-6-methoxy-2,3-dimethylchinolin liefert. Hieraus entsteht bei 140° im Vakuum mit o-Phenylendiamin 4-o-Aminophenylamino-6-methoxy-2,3-dimethylchinolin u. weiter mit salpitriger Säure 4-(Benztriazolyl-3')-6-methoxy-2,3-dimethylchinolin. Alle Verss., hieraus mit Phosphorsäure eine krystall. Base zu gewinnen, schlugen fehl. Auch das aus 4-Chlor-2-methylchinolin u. Phenylmethylhydrazin hergestellte 4-(β -Phenyl- β -methylhydrazino)-2-methylchinolin konnte nicht in das Carbolin übergeführt werden. Schließlich konnte die Synthese wie folgt ausgeführt werden: o-Acetamidoacetophenon wurde in das Phenylmethylhydrazon übergeführt, welches in sd. Toluol mit $POCl_3$ 1,5-Dimethyl-2,3-benz- γ -carbolin gab. Zur Konst.-Best. wurde das 5-Methyl-2,3-benz- γ -carbolin (s. o.) in das Methylsulfat übergeführt u. hieraus mit Alkali die Anhydroniumbase, wahrscheinlich 4,5-Dimethyl-2,3-benz- γ -pseudocarbolin (IV) hergestellt, deren Methylsulfat (V) sich als ident. mit dem Methylsulfat des 1,5-Dimethyl-2,3-benz- γ -carbolins erwies.



Versuche. Aus 4-Chlor-2-methylchinolin u. o-Phenylendiamin bei 140° u. 20—30 mm 4-o-Aminophenylamino-2-methylchinolin, $C_{16}H_{15}N_3$, aus Bz. F. 220°. Hydrochlorid, $C_{16}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$, F. 301°. Hieraus mit $NaNO_2$ in saurer Lsg. 4-(Benztriazolyl-3')-2-methylchinolin, $C_{16}H_{12}N_4$, aus verd. A. F. 149°. Hydrochlorid, F. 210°. Aus der Base durch Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure 5-Methyl-2,3-benz- γ -carbolin, $C_{16}H_{12}N_2$, aus Methylalkohol F. 298°, starke, blauviolette Fluorescenz. 4-Chlor-6-methoxy-2-methylchinolin u. o-Phenylendiamin geben bei 140° u. 12 mm 4-o-Aminophenylamino-6-methoxy-2-methylchinolin, $C_{17}H_{17}ON_3$, aus verd. A. F. 188°, Monohydrochlorid, F. 294° u. hieraus mit $HCl \cdot NaNO_2$ 4-(Benztriazolyl-3')-6-methoxy-2-methylchinolin, $C_{17}H_{14}ON_3$, aus verd. A. F. 144°, Hydrochlorid F. 221°. Beim Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure entsteht 15-Methoxy-5-methyl-2,3-benz- γ -carbolin, $C_{17}H_{14}ON_2$, aus Methylalkohol mit 1 CH_3OH F. 236°. Die Verb. zeigt starke blauviolette Fluorescenz. — Aus p-Anisidin u. Methylacetessigester 3—4 Tage bei 37° u. hierauf kurzes Erhitzen auf 250° 4-Oxy-6-methoxy-2,3-dimethylchinolin, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus W. krystallisiert ein Monohydrat, F. 294°, u. weiter 4-Chlor-6-methoxy-2,3-dimethylchinolin,

$C_{12}H_{12}ONCl$, aus A. F. 111° u. mit *o*-Phenylendiamin *4-o*-Aminophenylamino-6-methoxy-2,3-dimethylchinolin, $C_{18}H_{19}ON_3$, aus verd. A. F. 193°. *Monohydrochlorid*, F. 125° (Zers.), u. *Dihydrochlorid*, F. 284° (Zers.). Die Base liefert mit $NaNO_2 \cdot HCl$ 4-(Benzotriazolyl-3')-6-methoxy-2,3-dimethylchinolin, $C_{18}H_{19}ON_4$, aus A. F. 201°. 4-Chlor-2-methylchinolin u. Phenylmethylhydrazin geben 2 Stdn. auf 160—180° erhitzt 4-(β -Phenyl- β -methylhydrazino)-2-methylchinolin, $C_{17}H_{17}N_3$, aus Bzl. F. 237°. *Hydrochlorid*, F. 172°. Aus *o*-Acetamidoacetophenon u. Phenylmethylhydrazin *o*-Acetamidoacetophenophenylmethylhydrazon, $C_{17}H_{19}ON_3$, aus PAe. F. 131—132°, u. hieraus mit Phosphoroxchlorid in sd. Toluol *1,5-Dimethyl-2,3-benz- γ -carbolin*, $C_{17}H_{14}N_2$, aus Lg. F. 173 bis 174°, in Mineralsäuren blauviolette, in Eg. grüne Fluorescenz. Aus dem 5-Methylcarbolin (s. o.) in sd. Bzl. mit Dimethylsulfat *5-Methyl-2,3-benz- γ -carbolinmethylsulfat*, $C_{16}H_{12}N_2 \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus A. F. 277° (Zers.), starke blaue Fluorescenz in Lsgg.; mit Ammoniak entsteht hieraus *4,5-Dimethyl-2,3-benz- γ -pseudocarbolin*, $C_{17}H_{14}N_2$, kristallisiert als *Monohydrat*, F. 262°. Die Base gibt in Toluol mit Dimethylsulfat das *Methylsulfat* $C_{17}H_{14}N_2 \cdot (CH_3)_2SO_4$, aus A. F. 292°, fluoresciert in wss. Lsg. stark blau. (Journ. chem. Soc., London 1930. 1999—2010. Aug. Edinburg, R. Coll. of Physicians.) TAUBE.

Erich Benary, *Über die Einwirkung von Guanidin und Harnstoff auf einige Oxymethylenketone*. (Vgl. C. 1930. II. 911.) Bei der Einw. von aliphat. oder fettaromat. Oxymethylenketonen auf Salze des Guanidins fand nicht nur Austausch des Hydroxyls der Oxymethylenverb. gegen den Guanidinrest statt, sondern es entstanden unter gleichzeitigem Ringschluß unter weiterer Wasserabspaltung Derivv. des Pyrimidins. So bildete sich aus Oxymethylenacetone *2-Amino-4-methylpyrimidin* (I, R = CH_3), aus dem Oxymethylenmethyläthylketone, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CHOH$, das *5-Methylderiv.* von I (R = CH_3) u. aus der Oxymethylenverb. $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CHOH$ aus Methylheptenon ein Aminopyridin der Formel I [R = $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$]. Einem analogen Reaktionsverlauf unterlagen die Oxymethylenverb. cycl. Ketone. Oxymethylenecyclohexan gab so mit Guanidin das *Bz-Tetrahydro-2-aminochinazolin* (II), aus den Oxymethylenverb. des Cyclopentanons, Menthons, Carvons u. Camphers entstanden die Basen III—VI. Das Ringsystem der Base VI wurde der Kürze halber als *Bornylenpyrimidin* bezeichnet. Die Rk. könnte allgemein zur Charakterisierung solcher cycl. Ketone benutzt werden, die Oxymethylenverb. zu bilden in stande sind. Oxymethylenecampher reagierte mit Thioharnstoff u. ebenso Oxymethylenecyclohexanon mit Harnstoff in Übereinstimmung mit den Unters. von RUPE u. Mitarbeitern (C. 1920. I. 641) nur unter Abspaltung von W. unter Bldg. von *Methylenecampherharnstoff* bzw. *Methylenecyclohexanonharnstoff*. Bei der Rk. von Oxymethylenacetessigester mit Guanidin resultierte unter Abspaltung der Oxymethylengruppe lediglich *Iminomethyluracil*.



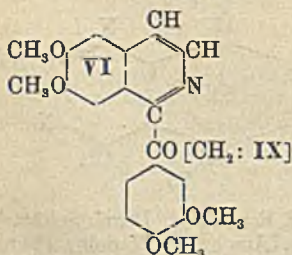
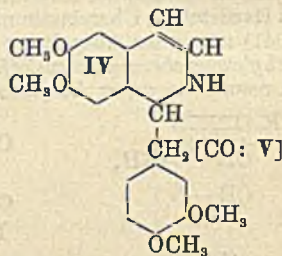
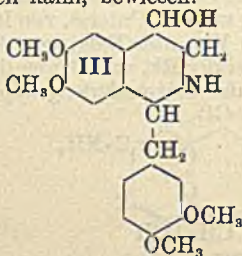
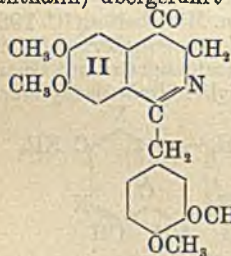
Versuche. *4-Methyl-2-aminopyrimidin*, $C_5H_7N_3$ (I, R = CH_3). Durch Schütteln von Oxymethylenacetonnatrium in A. mit Guanidinnitrat. Aus h. Bzl. Nadeln. *Pikrat*, Zers. gegen 235—236°. *Chloracetylderiv.*, $C_6H_9ON_3Cl$. Aus CH_3OH verfilzte Nadeln, gegen 165° Grünfärbung, gegen 235° völlige Zers. — *4-Methyl-2-amino-5-brompyrimidin*, $C_5H_6N_3Br$. Aus I (R = CH_3) mit Br in wss. Lsg. Aus A. harte vierseitige Prismen, F. 195°. — *4,5-Dimethyl-2-aminopyrimidin*, $C_6H_9N_3$. Aus Oxymethylenmethyläthylketone mit Guanidinnitrat. Aus Bzl. weiche Nadeln, F. 216—217°. *Chloracetylderiv.* Aus CH_3OH Nadeln, F. 145—148°. — *4-Propyl-2-aminopyrimidin*, $C_7H_{11}N_3$ (I, R = C_3H_7). Aus dem Na-Salz der Oxymethylenverb. des Methylpropylketons durch

Schütteln mit Guanidinnitrat in A. Aus W. Nadeln, F. 122—123°. — *4-Phenyl-2-aminopyrimidin*, $C_{10}H_9N_3$ (I, R = C_6H_5). Aus Oxymethylenacetophenonnatrium. Aus h. Bzl. Nadeln, F. 165°. — *4-p-Tolyl-2-aminopyrimidin*, $C_{11}H_{11}N_3$ (I, R = C_7H_7). Durch Kochen des Na-Salzes der Oxymethylenverb. des Methyl-p-tolylketons mit Guanidinnitrat in A. Aus A. Nadeln, F. 189—191°. — *4-p-Methoxyphenyl-2-aminopyrimidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$ (I, R = $CH_3O \cdot C_6H_4$). Aus ω -Oxymethylen-p-methoxyacetophenon. Aus A. Blättchen, F. 185—187°. — *4-[4'-Methylpenten-(4')] -2-aminopyrimidin*, $C_{10}H_{15}N_3$ [I, R = $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$]. Aus der rohen Oxymethylenverb. aus Methylheptanon mit Guanidincarbonat. Aus A. vierseitige Tafelchen, F. 155—159°. — *2-Amino-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin*, $C_8H_{11}N_3$ (II). Analog aus Oxymethylencyclohexanon. Aus A. Prismen, F. 206—210°. — *4,5-Trimethylen-2-aminopyrimidin*, $C_7H_9N_3$ (III). Aus Oxymethylencyclohexanon. Aus A. derbe Nadeln, F. 206—208°. — *5-Methyl-8-isopropyl-2-amino-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin*, $C_{12}H_{19}N_3$ (IV). Aus Oxymethylenmenthon. Aus h. A. Blätter, F. 139—141°. *Acetylderiv.*, F. 125—127°. — *2-Amino-5,6-dihydro-5-methoxyphenyl-8-methylchinazolin*, $C_{12}H_{15}N_3$ (V). Aus rohem Oxymethylenarvon. Aus CH_2OH Prismen, F. 165—167°. — *2-Aminobornylenpyrimidin*, $C_{12}H_{17}N_3$ (VI). Aus Oxymethylenampher in Amylalkohol. Aus A. Nadeln, F. 249—253°. *Acetylderiv.*, $C_{14}H_{15}ON_3$. Aus CH_3OH harte Körner, F. 154—155°. *Chloracetylderiv.* Aus A. Nadeln, F. 156—159°. — *Methylenampherthioharnstoff* (nebensteh. Formel). Aus Oxymethylenampher u. Thioharnstoff in Amylalkoh. Lsg. Aus A. derbe Spieße, F. 213—214°. — *Methylencyclohexanonharnstoff*,

$C_8H_{12}O_2N_2$. Aus Oxymethylencyclohexanon u. Harnstoff in A. Aus Amylalkohol hellgelbes Krystallpulver, F. gegen 229—230° unter Braunfärbung u. Aufschäumen. — *Methylenmethyläthylketonharnstoff*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 = C_8H_{16}O_2N_2$. Aus Oxymethylenmethyläthylketon u. Harnstoff. Aus A. Nadeln, F. 156°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2601—08. 15/10. 1930.)

POETSCH.

Johannes S. Buck, *1,2-Dihydropapaverin und abgeänderte Synthese von Papaverin und Papaveralin (Xanthalin)*, 1,2-Dihydropapaverin (IV) wird aus I über II u. III erhalten. Seine Struktur wird durch Überführung in VII, in Papaverin IX u. Oxydation zu V, das leicht in Papaveralin VI (ident. mit dem natürlich vorkommenden Alkaloid Xanthalin) übergeführt werden kann, bewiesen.

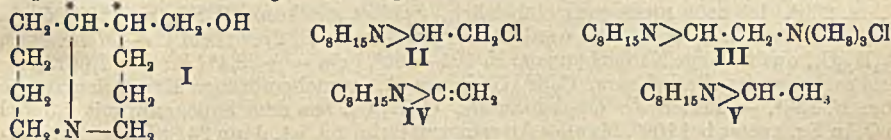


Versuche. *Homoveratroyl- ω -aminoacetoveratron* $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ (I). Bldg. aus Homoveratroylchlorid + ω -Aminoacetoveratron. — Gibt mit $POCl_3$ u. sd. Toluol 6,7,3',4'-*Tetramethoxy-4-keto-3,4-dihydroprotopapaverin*, $C_{20}H_{21}O_5N$ (II); weiße Nadeln, aus A., F. 116—117° (unkorr.); Lsg. in HCl blaßgelb, in Chlf. blaue Fluoreszenz; mit k. konz. H_2SO_4 blaue Lsg., beim Erhitzen violett; die k. Lsg. wird mit KNO_3 -Krystall bordeauxrot, dann carminfarbig; LUCHINS Reagens gibt orangebraune, schwarzgrün werdende Färbung, WENZELLS violett, dann golden, ERDMANN'S intensiv rot, MANDELINS goldbraun, beim Erhitzen grünlich, FRÖHDE'S violett, beim Erhitzen blau. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{24}O_5NJ$, Bldg. im Rohr bei 100°; schwach gelbliche Platten, F. 202° (unkorr., Zers.). — 6,7,3',4'-*Tetramethoxy-4-oxy-1,2,3,4-tetrahydroprotopapaverin*, $C_{20}H_{25}O_5N$ (III), Bldg. aus II mit 4 At. H in Essigsäure + HCl mit einem Katalysator aus Pt-Chlorid in HCl + Pt-Oxyd u. SKITA-Katalysator; weiße Krystalle, aus A., F. 123° (unkorr.); mit k. konz. H_2SO_4 farblose Lsg., beim Erwärmen blaß-amethyst-

farben; mit KNO_3 -Krystall orangebraun; LUCHINIS Reagens gibt blaßgoldene Färbung, WENZELLS violett, dann golden; ERDMANN'S licht golden; MANDELIN'S grünlich gold; FRÖHDES grün, dann tiefbraun. — 1,2-Dihydropapaverin, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$ (IV), Bldg. aus III in CH_2Cl_2 + PCl_5 (in einer Atmosphäre von inertem Gas); weiße Krystalle, aus CH_3OH , F. 97—98° (unkorr.); k. konz. H_2SO_4 gibt gelbbraune Lsg., beim Erhitzen blauviolett; KNO_3 -Krystall gibt intensiv goldbraune Färbung; sd. Essigsäureanhydrid gibt langsam smaragdgrüne Färbung (vgl. V); LUCHINIS Reagens gibt tiefrote Farbe; WENZELLS tiefviolett; ERDMANN'S orangerot; MANDELIN'S blutrot; beim Erhitzen golden; FRÖHDES grüngelb, dann tiefgrün, beim Erwärmen violett. Gibt bei katalyt. Red. in HCl Tetrahydropapaverin (VII), Dehydrogenisation mit Pd-Schwarz in inerter Atmosphäre bei 170—180° gibt Papaverin (IX). — Perchlorat von IV $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HClO}_4$, swl. weiße Krystalle, F. 238° (unkorr., Zers., nach Sintern). — Pikrat, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, citronengelbe Krystalle, F. 151° (unkorr.). — Verb. IV wird leicht oxydiert durch Luft oder H_2O_2 in Aceton zu 6,7,3',4'-Tetramethoxy-9-keto-1,2-dihydroprotopapaverin, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ (V), entsteht auch aus III + P_2O_5 oder POCl_3 ; Prismen, aus A., F. 187° (unkorr.); gibt mit k. konz. H_2SO_4 goldene Lsg. + KNO_3 -Krystall intensiv rot; l. in HCl goldfarbig, h. Essigsäureanhydrid intensiv grün; LUCHINIS Reagens gibt rote Färbung; WENZELLS violett; ERDMANN'S orangerot; MANDELIN'S blutrot; beim Erwärmen golden; FRÖHDES bräunlich, beim Erhitzen blutrot. — Verb. V gibt mit w. methylalkoh. KOH Papaveraldin (Xanthalin) (VI). (Journ. Amer. chem. Soc. 52. 3610—14. Sept. 1930. New York, Tuckahoe. Res. Labor. v. Burroughs Wellcome u. Comp.)

BUSCH.

P. Karrer und A. Vogt, Zur Kenntnis des Lupinins. Nach früheren Unters. (C. 1929. I. 538) ist I die zur Zeit wahrscheinlichste Formel des Lupinins. Dieselbe enthält 2 asymm. C-Atome. Nun haben frühere Bearbeiter (z. B. SCHÖPF, C. 1928. II. 1571) aus I mit H_2SO_4 oder P_2O_5 ein inakt. Anhydrolupinin (IV) u. aus diesem durch Hydrierung ein inakt. Lupinan (V) erhalten, obwohl diese Verbb. nach Formel I noch ein Asymmetriezentrum enthalten. Vff. zeigen nun, daß diese Verbb. auch in opt.-akt. Form zugänglich sind. Sie haben nach D. R. P. 386936 u. 481285 (C. 1924. I. 2636. 1929. II. 2505) Chlorlupinan (II) u. aus diesem das quartäre Salz III dargestellt. Die zugehörige Base lieferte durch Dest. IV u. dieses durch Hydrierung V. Sämtliche Verbb. waren linksdrehend. Beim Übergang von IV in V sank die Drehung stark, vielleicht infolge partieller Racemisierung. Jedenfalls scheint die Anlagerung von H_2 an das opt.-akt. IV nicht asymmetr. verlaufen zu sein, da durch direkte Red. von II ein viel stärker drehendes V erhalten wurde. Da diese Red. die Asymmetriezentren nicht berührt, könnte das so gewonnene V ster. noch völlig dem I entsprechen; jedoch ist partielle Racemisierung nicht ausgeschlossen.



Versuche. Chlorlupinan, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NCl}$ (II). I mit SOCl_2 kurz kochen, letzteres abdest., auf Eis gießen, mit NaOH alkalisieren, ausäthern, aus der äth. Lsg. das Pikrat (F. 146°) fällen, dieses mit NaOH u. Ä. verreiben. Kp. 124—125°, $[\alpha]_D^{20} = -32,9^\circ$ in A. — Lupinantrimethylammoniumchlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}$ (III). Aus II mit 33%ig. alkoh. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Lsg. (Rohr, 130—135°, 6—8 Stdn.). Krystalle aus A., hygroskop., $[\alpha]_D^{20} = -17,9^\circ$ in A. — Anhydrolupinin (IV). III in W. mit Ag_2O umgesetzt, Filtrat im Vakuum bei 40—50° verdampft, Rückstand dest., Destillat in Ä. aufgenommen usw. Kp. 15 86 bis 88°, $[\alpha]_D^{23,5} = -49,8^\circ$. — Lupinan (V). 1. IV in der zur Neutralisierung nötigen Menge verd. HCl gel., mit H u. PtO_2 geschüttelt, alkalisiert, ausgeäthert. Kp. 14 80 bis 81°, $[\alpha]_D^{23} = -0,65^\circ$. 2. II in sd. A. mit Na behandelt, schließlich auf Eis gegossen, ausgeäthert, mehrfach im Vakuum fraktioniert. Fraktion Kp. 15 84—86° zeigte $[\alpha]_D = -9,4^\circ$ in CH_3OH . Beide Präparate gaben dasselbe Pikrat, F. 185°. (Helv. chim. Acta 13. 1073—77. 1/10. 1930. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

R. Lillig, Berichtigung zu G. Hahn und W. Schuch „Über Yohimbealkaloide. VI. Mitt. Zwei weitere Nebenalkaloide des Yohimbins. Der Befund von HAHN u. SCHUCH (vgl. C. 1930. II. 1085), daß das vom Vf. aufgefundene α -Yohimbin bei 105° keinen Gewichtsverlust erleidet, erklärt sich aus der Verwendung von wss. CH_3OH anstatt A. zum Umkrystallisieren; aus 95%ig. A. krystallisiert α -Yohimbin mit 1 Mol. A. u.

1 Mol. W. entsprechend $C_{21}H_{20}O_3N_2 + C_2H_5 \cdot OH + H_2O$. — Der A. läßt sich durch Abdest. nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**. 2680. 15/10. 1930.) BUSCH.

H. E. W. Lutz, *Über den Safranbitterstoff Pikrocrocine*. Vf. setzt die Unters. von E. WINTERSTEIN u. J. TELECZKY (C. 1922. III. 1007) fort. In Bestätigung der Ergebnisse dieser Forscher findet Vf. für das Mol.-Gew. des *Pikrocrocins* im Mittel 324,2 (in Pyridin nach BARGER-RAST). Bei der Säurehydrolyse des *Pikrocrocins* tritt keine Abspaltung von CO_2 ein, dagegen konnte H_2CO als Hydrolysenprod. nachgewiesen werden. Der als zweites Spaltprod. auftretende *Safrancampher*, $C_{10}H_{14}O$, Öl vom $Kp_{0,15}$ 60—80° lieferte das gleiche *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, vom F. 172,6°, welches schon von jenen Autoren beschrieben worden ist. Der *Safrancampher* enthält eine C—C-Bindung, welche mit Pt als Katalysator hydriert wird. Das Hydrierungsprod. enthält 1 akt. H-Atom, bestimmt nach ZEREWITINOW. Vf. nimmt an, daß es einer alkoh. OH-Gruppe angehört. (Biochem. Ztschr. **226**. 97—128. 22/9. 1930. Zürich, Techn. Hochschule.) OHLE.

V. Prelog, *Über das Sapogenin der Zuckerrübe*. In Übereinstimmung mit VAN DER HAAR (C. 1928. I. 526) und abweichend von Rehorst (C. 1929. I. 2059) erteilt Vf. dem Sapogenin der Zuckerrübe die Formel $C_{31}H_{50}O_3$. Doppelbindungen lassen sich mit den üblichen Methoden nicht nachweisen, trotzdem scheint eine inakt. Doppelbindung nach dem positiven Ausfall der Rk. mit Tetranitromethan vorhanden zu sein. Die Carboxylgruppe des Sapogenins ist wahrscheinlich an einem tertiären C-Atom gebunden, denn sie liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 80—130° 70% der theoret. Menge CO . Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. liefert das Sapogenin zuerst eine *Ketonsäure* $C_{31}H_{48}O_3$, die ebenso wie ihr *Methylester* ein *Semicarbazon* gibt. Demnach enthält das Sapogenin eine sekundäre Carbinolgruppe. Der *Methylester* wird ebensowenig wie der des Sapogenins selbst von $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. KOH verseift. Bei weiterer Oxydation mit CrO_3 erhält man das *Lacton einer Oxyketonsäure* $C_{31}H_{46}O_4$, deren K-Salz beim Ansäuern das Lacton regeneriert. Es handelt sich also wahrscheinlich um ein γ -Lacton. Außerdem ist noch eine OH-Gruppe nach ZEREWITINOW nachweisbar. Das Sapogenin scheint demnach 2 leicht oxydable tertiäre C-Atome zu enthalten, von denen sich das eine in γ -Stellung zur Carboxylgruppe befindet. Die ursprünglich im Sapogenin enthaltene OH-Gruppe kann sich nicht in α -, β -, γ - u. δ -Stellung zur Carboxylgruppe befinden.

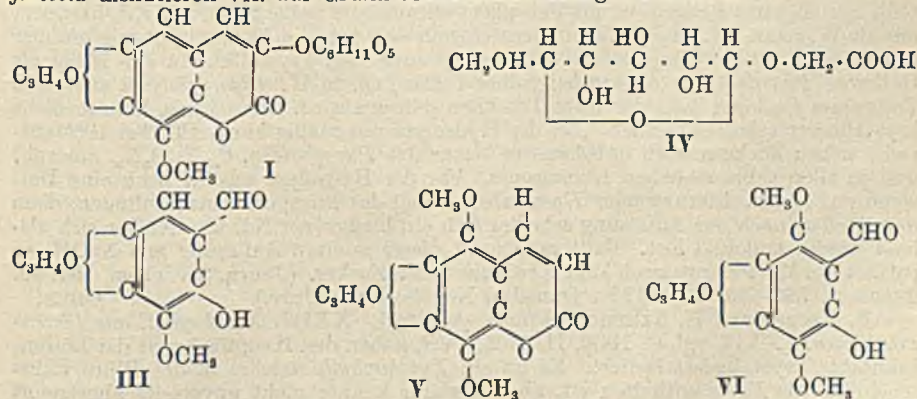
Versuche. *Sapogenin der Zuckerrübe*, $C_{31}H_{50}O_3$, aus A. Nadeln vom F. 303°. Löst sich in Tetranitromethan bei schwachem Erwärmen mit gelber Farbe. Wird von Na in n-Butylalkohol nicht reduziert. Die CO -Abspaltung mit konz. H_2SO_4 beginnt bei 80° u. ist bei 130° beendet. — *Ketonsäure* $C_{31}H_{48}O_3$, aus vorst. Verb. mit 1 Mol CrO_3 in Eg. bei 100° in 2 Stdn. aus CH_3OH , dann aus A. Nadeln von unscharfem F. ca. 200°. Ist noch nicht ganz einheitlich. Spaltet mit konz. H_2SO_4 bis 120° CO ab. *Semicarbazon*, $C_{32}H_{51}O_3N_3$, aus wenig A. Krystalle vom F. 270° (Zers.). — *Methylester*, $C_{32}H_{50}O_3$, aus A. lange Nadelchen vom F. 184—185°, $[\alpha]_D = +88,4^\circ$ (A.; c = 1,6072). — *Semicarbazon des Methylesters*, $C_{33}H_{53}O_3N_3$, aus A. sternchenförmige Krystallaggregate vom F. 136°. — *Lacton der Oxyketonsäure*, $C_{31}H_{46}O_4$, aus dem Sapogenin mit 2,5 Mol CrO_3 in Eg. zuerst bei 100°, bis alles Ausgangsmaterial gel. ist, dann 24 Stdn. bei Zimmertemp. aus A. oder Aceton Schüppchen vom F. 272—273°, $[\alpha]_D = +29,0^\circ$ (A.; c = 0,7234). *Semicarbazon*, F. ca. 290°. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **2**. 414—23. Mai/Juni 1930. Prag, Tschech. Techn. Hochschule.) OHLE.

Walter A. Jacobs, *Strophanthin*. XVIII. *Allocymarin und Allostrophanthin*. Eine enzymatische Isomerisierung von *Cymarin* und *Strophanthin*. (XVII. vgl. C. 1930. I. 390.) In den Samen von *Strophanthus* kommt neben der *Strophanthiase*, welche sich von den Samen abtrennen läßt u. die höheren Glucoside des *Strophanthidins* zum *Cymarin* aufspaltet, offenbar noch ein anderes Ferment vor, welches bei der Extraktion der *Strophanthiase* entweder zerstört wird oder in den Samen verbleibt. Dieses zweite Ferment bewirkt keine Spaltung des *Cymarins*, sondern eine Umlagerung zu einem neuen Isomeren, dem *Allocymarin*. Die Umlagerung findet im Aglykon statt, denn bei der Hydrolyse erhält man wohl *Cymarose*, aber kein *Strophanthin*, sondern *Allostrophanthin*, $C_{23}H_{32}O_6$. Die O-Atome des *Allostrophanthidins* haben dieselben Funktionen wie im *Strophanthin*. Es gibt noch ein *Oxim* u. bei der Behandlung mit alkoh. HCl das *Athythalbacetal des Oxidodianhydroallostrophanthidins*. Ferner gibt es die für die ungesätt. Lactongruppe charakterist. Nitroprussidrk. u. läßt sich daher zu einem *Dihydroallostrophanthin* hydrieren. Dagegen wurden bei der Umlagerung in die Isoreihe mit methylalkoh. KOH keine kristallisierten Verb. erhalten. Bei der

Einw. von konz. HCl auf das Äthylhalbacetal des Dianhydroallostrophanthidins entsteht kein dem Trianhydro-Strophanthidin analoges Prod., sondern eine Cl-haltige Verb. — Bei der Hydrierung des Allostrophanthidins mit Pt-Oxyd nach ADAMS u. SHRINER bleibt die H₂-Aufnahme nicht bei Erreichung der Dihydrostufe stehen. Es wird noch ein zweites Mol H₂, allerdings wesentlich langsamer aufgenommen unter Bldg. von *Dihydroallostrophanthidol*, indem die Aldehydgruppe zu einer primären Carbinolgruppe reduziert wird. Auch *Strophanthidin* läßt sich in dieser Weise zu dem analog gebauten *Dihydrostrophanthidol* reduzieren. — Das Allocymarin kommt in geringer Menge auch direkt in dem Samen von *Strophanthus komba* vor.

Versuche. *Allocymarin*, C₃₀H₄₄O₉, erhält man, wenn man das entfettete Samenpulver vor der Aufarbeitung längere Zeit mit W. unter Toluol bei 25° sich selbst überläßt. Nach 2 Wochen ist der größte Teil des Cymarins in *Allocymarin* umgewandelt, aus A. mit W. lange, schmale, dünne Blättchen vom F. 150° (Zers.), [α]_D²⁰ = +43° (CH₃OH; c = 1,007). Ll. in CH₃OH u. Aceton, weniger in A., prakt. unl. in W. Ist im Gegensatz zum Cymarin fast geschmacklos. Die *pharmakolog. Wirksamkeit* des neuen Glucosids ist außerordentlich gering. 4 mg reichten noch nicht aus, um einen 25 g Frosch zu töten. — *Allostrophanthidin*, C₂₃H₃₂O₆, aus *Allocymarin* mit wss. alkoh. HCl 24 Stdn. bei 20–25°. Aus A. Prismen oder Platten vom F. 248–250° (Aufschäumen). Nach längerem Aufbewahren steigt der F. auf 274°. [α]_D²⁰ = +37° (A.; c = 0,508). Ist durchweg wl. u. prakt. geschmacklos. Gibt mit H₂SO₄ dieselbe Braunfärbung wie *Strophanthidin*. *Cymarose*, C₇H₁₄O₄, aus Ä. mit Pae. feine Nadeln vom F. 93°, [α]_D²⁰ = +52° (W.; c = 2,01; Gleichgew.). — *Allostrophanthidinoxim*, C₂₃H₃₃O₆N, aus A., viereckige Tafeln u. Prismen vom F. 235°. — *Lihydroallostrophanthidin*, C₂₃H₃₄O₆, aus verd. A., lange schmale Plättchen, welche bei 150° unter Abgabe von Lösungsm. erweichen u. bei 230° unter Zers. schm., wl. in Chlf. — *Dihydroallostrophanthidol*, C₂₃H₃₆O₆, aus A. Blättchen vom F. 222°. — *Äthylhalbacetal des Oxidodianhydroallostrophanthidins*, C₂₅H₃₂O₄, aus A. Nadeln vom F. 191°, [α]_D²⁵ = –63° (Chlf.; c = 1,01. — *Dihydrostrophanthidol*, C₂₃H₃₆O₆, aus A. Nadeln u. Prismen vom F. 160 bis 163°. (Journ. biol. Chemistry 88. 519–29. Sept. 1930.) OHLE.

Paul Fantl und Salem Ibrahim Salem, *Chellol-Glucosid*. Aus den Samen der Umbellifere Ammi visnaga, arab. Chellah, erhielten Vff. eine von ihnen β-d-*Chellolglucosid* bezeichnete Substanz (I), welche bei der Hydrolyse mit Säuren in *Chellol* (II) u. Glucose, dagegen mit Alkalien in eine Verb. C₁₁H₁₀O₄ (III) u. β-d-Glucosidoglykolsäure (IV) zerfällt. Das *Chellolglucosid* I ist N-frei, hat aber deutlich bas. Eig. u. zeigt Halochromieerscheinungen. Auch das von I. MUSTAPHA (Compt. rend. Acad. Sciences 89 [1879]. 442) aus der gleichen Pflanze gewonnene *Kellin* zeigt das gleiche Verh. I ist indifferent gegen Carboxylreagenzien u. gibt mit FeCl₃ keine Farbrk. Mit Acetanhydrid erhält man ein Tetracetat, entsprechend dem Glucosegeh. von I. Das *Chellol* II liefert dagegen eine Monoacetylverb. u. gibt die gleiche Halochromieerscheinung wie das Ausgangsmaterial. I, II u. III enthalten eine Methoxygruppe, III ein phenol. Hydroxyl u. eine CO-Gruppe. Die Funktion des 4. O-Atoms bleibt ungewiß. Für das *Chellolglucosid* diskutieren Vff. auf Grund dieser Umwandlungen Formel I.



Versuche. β-d-*Chellolglucosid*, C₁₉H₂₀O₁₀ · 2 H₂O, aus dem Samen von Ammi visnaga durch mehrmalige Extraktion mit der doppelten Menge sd. gew. A. Aus W.

farblose Krystalle vom F. 175° , $[\alpha]_D^{20} = -31,88^{\circ}$ (Pyridin), wl. in A., fast unl. in Ä., Amylätber, Bzl., Chlf., ll. in Pyridin. Konz. organ. u. anorgan. Säuren lösen schon in der Kälte mit gelber Farbe. Verd. Mineralsäuren erst in der Wärme. Letztere scheiden beim Erkalten das unveränderte Ausgangsmaterial ab. In Alkalien ist I unl., erst in der Hitze wird es gel. unter gleichzeitiger Spaltung. Reduziert schwach h. FEHLINGSCHE Lsg., was aber nicht auf der Abspaltung von Glucose, sondern auf der Oxydation des Alkalispaltprod. beruht. *Tetracetat*, $C_{27}H_{28}O_{14}$, aus A. Nadelchen vom F. 153° . — *Chello*, $C_{13}H_{10}O_5$ (II), aus I mit sd. 2-n. HCl 1,5 Stdn.; aus W. weiße Nadelchen vom F. 179° . Löst in konz. Säuren gelb, in 50%ig. KOH kirschrot, ll. in Pyridin, sonst swl. Nachweis der Glucose durch Red.-Vermögen u. spezif. Drehung sowie durch Abscheidung als Glucosazon. — *Chelloacetat*, $C_{15}H_{12}O_6$, aus verd. A. Krystalle vom F. 105° . — *Verb.* $C_{11}H_{10}O_4$ (III), aus I mit der 300-fachen Menge sd. $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (NaOH oder Ba(OH)₂) in 5 Min. Aus A. lange, schwefelgelbe Nadeln vom F. 111° , l. in k. konz. Alkalien u. daraus schon durch CO₂ fällbar. Gibt in wss. alkoh. Lsg. mit FeCl₃ eine beständige Grünfärbung. III ist l. in h. Sodalsg., fällt aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Sublimiert bereits bei $100^{\circ}/12$ mm, entfärbt Br in Chlf., alk. KMnO₄-Lsg., wird von CrO₃ in h. Eg. oxydiert u. reagiert mit NaOJ. — Abscheidung der bei der Hydrolyse von I mit $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂ entstehenden β -*d*-Glucosidoglykolsäure als *Ba-Salz*, aus W. mit A. rötlich gefärbte Flocken. Daraus die *freie Säure*, $C_8H_{14}O_8$, aus CH₃OH mit Ä. Krystalle vom F. 163° . — *Methylätber* von III, $C_{12}H_{12}O_4$, aus A., F. 136 — 137° , gibt keine FeCl₃-Rk. mehr. — *Benzoat* von III, $C_{18}H_{14}O_5$, aus A. weiße glänzende Blättchen vom F. 115° . — *Oxim* von III, $C_{11}H_{11}O_3N$, aus CH₃OH mit W. farblose Krystalle vom F. 147° . Gibt eine dunkelgrüne FeCl₃-Rk. — Das „*Kellin*“ von MUSTAPHA ist nicht einheitlich. Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus W. läßt es sich in verschiedene Fraktionen zerlegen, welche zwischen 100 u. 148° schm. Besser erhält man das Prod., wenn man die Samen nur mit A. extrahiert u. den eingedampften Extrakt nach Abscheidung von I mit Ä. auszieht. Aus W. wurden 3 Fraktionen vom F. 138 , 145 u. 147 — 148° erhalten, welche der gleichen Zus. $C_{14}H_{12}O_5$ entsprechen. Das hochschm. Prod. gibt keine merkliche FeCl₃-Rk. mehr. Auch diese Substanz, für die der Name *Kellin* beibehalten wird, zerfällt beim Kochen mit $\frac{1}{10}$ -n. Borytlauge in 5 Min. in ein *Phenol* $C_{12}H_{12}O_5$, aus A. gelbe Kryställchen vom F. 100° . Sublimiert teilweise im Vakuum bei höherer Temp. Als zweites Spaltprod. wird Essigsäure angenommen. Für das *Kellin* diskutieren Vff. daher Formel V u. für sein Spaltprod. VI. (Biochem. Ztschr. 226. 166—79. 22/9. 1930. Wien, Univ.) OHLE.

Alfred A. Levi, *Ein Alkaloidglucosid aus Solanum aviculare*. Aus den grünen unreifen Beeren des neuseeländ. Strauches „*Purapura*“ (*Solanum aviculare*) extrahiert Vf. mit verd. Essigsäure das Glucosid *Purapurin*, $C_{48}H_{73}O_{18}N_2$, sehr hygroskop. amorphe M., als Thiocyanat in einer Ausbeute von ca. $0,30\%$. Die reifen Beeren enthalten kein *Purapurin*, ebensowenig die verholzten Stengel. Die Blätter enthalten nur Spuren. Das *Purapurin* ist l. in h. CH₃OH, A., Butyl- u. Amylalkohol, Glycerin, Terpeneol u. Anilin, scheidet sich aber daraus beim Erkalten als Gallerte ab. Die getrocknete Base ist in abs. A. unl., aber l. in 70% ig. A. Zers. sich bei 220 — 230° . $[\alpha]_D = -87^{\circ}$ (A.). Gibt mit MAYERS Reagens u. mit Phosphorwolframsäure weiße Ndd., mit KJ₃ braunen, mit Br-W. roten Nd. H₂SO₄ färbt bernsteingelb \rightarrow rot \rightarrow karmesinrot mit brauner Fluorescenz. Das *Thiocyanat* fällt aus essigsaurer Lsg. krystallin., in der Hitze als Gallerte. *Phosphat* aus Aceton hellgrünes Pulver, sl. in W. *Chloroplatinat* aus verd. Essigsäure flockiger Nd., der beim Trocknen schwarz wird. *Acetylderiv.* konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Bei der Hydrolyse mit mäßig konz. HCl bei 100° entsteht neben Zuckern noch unbekannter Natur das *Purapuridin*, $C_{37}H_{57}O_6N_2$, amorph, unl. in allen gebräuchlichen Lösungsm. Vor der Hydrolyse scheint noch eine Umwandlung (Isomerisierung oder Wasserabspaltung) des *Purapurins* stattzufinden, denn unmittelbar nach der Auflösung scheidet sich ein blaßgrüner Nd. ab, welcher sich alsbald wieder kolloidal löst. Fällt man nach dieser zweiten Auflösung mit NaOH, so enthält die Mutterlauge noch keinen reduzierenden Zucker. (Journ. Soc. chem. Ind. 49. Transact. 395—96. 3/10. 1930. Dunedin, Neu Seeland, Univ.) OHLE.

P. Karrer und **H. Salomon**, *Pflanzenfarbstoffe*. XXIII. *Xanthophyll aus Löwenzahnblüten*. (XXII. vgl. C. 1930. II. 1705.) Vff. haben den Hauptfarbstoff der Löwenzahnblüte krystallisiert isoliert. Er ist ein *Xanthophyll*, welches in der Blüte wahrscheinlich als Ester enthalten ist, aber letzterer konnte nicht unverseift abgetrennt werden. Dieses *Xanthophyll* stimmt mit Blattxanthophyll u. Lutein spektroskop. überein, schm. aber niedriger (176° ; Lutein 192° , Blattxanthophyll bis 188°). Im

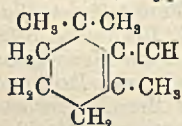
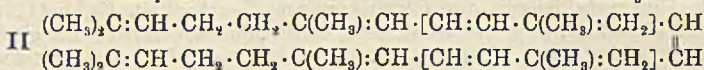
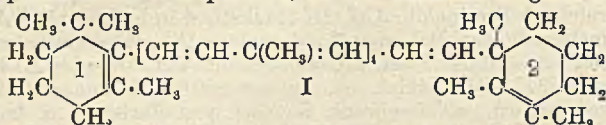
Drehungsvermögen schließt es sich dem Blattxanthophyll an, welches aber sicher ein Stereoisomerenmischung ist (vgl. XIV. u. XVII. Mitt.). — Zu der Mitt. von KUHN u. Mitarbeitern (C. 1930. II. 743) über den CH_3OH -Geh. von Xanthophyll, Lutein u. Zeaxanthin bemerken Vff., daß man CH_3OH -freie, „oekergelbe“ Präparate von Blattxanthophyll u. Lutein stets erhält, wenn man die Farbstoffe nicht aus absol., sondern aus 80—90%ig. CH_3OH umkrystallisiert.

Versuche. Gelbe Spitzen der Blütenblätter mit PAe. extrahiert. Wenn dieser farblos abläuft, sind die Blätter noch gelb, enthalten aber kein Carotinoid mehr. PAe.-Rückstand, dickes, rotbraunes Öl, mit sd. 1,5-n. methylalkoh. KOH im N-Strom verseift, in W. gegossen, ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit CH_3OH ausgekocht. Lsg. schied im Eisschrank reichlich Sterine ab. CH_3OH -Rückstand in h. Lg. gel., PAe. zugegeben, Ausscheidung mehrmals aus Bzl. umgel., dann aus A. umkrystallisiert. Es schied sich ein farbloses, krystallines Prod. ab, welches aus CH_3OH oder A. rhomb. Tafeln oder Nadeln von F. 247—248° bildet; ca. 4 g aus 100 000 Löwenzahnblüten. Mutterlauge dieses Prod. schied im Eisschrank Gemisch von Farbstoff u. farblosem Prod. ab. Durch Umkrystallisieren aus CH_3OH reines Xanthophyll, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$, prächtige Krystalle, F. 175—176°, $[\alpha]_D^{20} = +167,2^\circ$ in Chlf. Ausbeute nur ca. 0,2 g aus 10000 Blüten. (Helv. chim. Acta 13. 1063—67. 1/10. 1930.) LINDENBAUM.

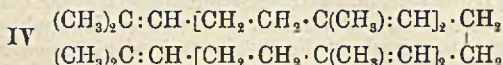
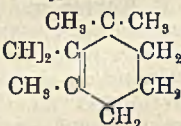
P. Karrer und B. Pieper, Pflanzenfarbstoffe. XXIV. Der Farbstoff der Waldbrombeere und großfrüchtigen Gartenbrombeere. (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Die beiden genannten Brombeeren enthalten den gleichen Farbstoff. Dieser ist ein Monoglykosid des Cyanidins, also ident. oder isomer mit Chrysanthem in = Asterin (vgl. ROBINSON u. WILLSTÄTTER, C. 1929. I. 398). Mit letzterem stimmte der Brombeerfarbstoff überein bis auf die Krystallform. Vff. erhielten nicht die für Chrysantheminchlorid charakterist. spitzwinklig-rhomb. Blättchen, sondern stets kompakte, polyedr. Kryställchen. — Getrocknete u. zeriiebene Preßrückstände der Beeren mit 2%ig. methylalkoh. HCl 12 Stdn. stehen gelassen, abgesaugt, das ganze wiederholt, mit Ä. gefällt, Nd. aus CH_3OH + Ä. umgefällt, in w. gesätt. wss. Pikrinsäurelsg. gel., Filtrat im Eisschrank stehen gelassen, Farbstoffpikrat 8—9-mal aus w. W. + Spur Pikrinsäure umkrystallisiert, wobei es immer schwerer l. wird. Braunrote Nadeln. Daraus durch Lösen in h. absol. A. u. Zusatz von 6%ig. alkoh. HCl das Farbstoffchlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{Cl}$, l. in W., swl. in A., leichter in CH_3OH . — Hydrolyse mit sd. 20%ig. HCl ergab Cyanidinchlorid, welches sich mit einem Präparat aus Rosen als ident. erwies (Vergleich der Nuancen in verschiedenen Pufferlsgg. nach ROBINSON). In dem HCl-Filtrat wurde Glykose in der obiger Formel entsprechenden Menge nachgewiesen. (Helv. chim. Acta 13. 1067—70. 1/10. 1930.) LINDENBAUM.

P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli und A. Wettstein, Pflanzenfarbstoffe. XXV. Über die Konstitution des Lycopins und Carotins. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Die in der XVI. Mitt. (C. 1930. I. 839) für Carotin aufgestellte Partialformel hat sich insofern als richtig erwiesen, als Ring 1 tatsächlich die dort angenommene Konst. besitzt, denn der Ozonabbau des Carotins ergab etwas Geronensäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Diese entstand auch, u. mit der gleichen schlechten Ausbeute, beim Ozonabbau des Jonons, u. in beiden Fällen wurde nebenbei α,α -Dimethylglutarsäure erhalten. — Was die Konst. des Ringes 2 im Carotinmol. betrifft, so würde sich aus der in der XI. Mitt. (C. 1929. I. 2192) für Lycopin vorgeschlagenen Formel für Carotin Formel I ableiten. Mit dieser stimmen jedoch folgende Tatsachen nicht überein: 1. Die KMnO_4 -Oxydation müßte aus Ring 2 Pentan-2,2,5-tricarbonensäure, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, oder Butan-2,2,4-tricarbonensäure, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, ergeben, was nicht der Fall ist. Als Modellvers. wurde α -Methyl- α -acetylglutarsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, oxydiert u. tatsächlich mit guter Ausbeute Butan-2,2,4-tricarbonensäure erhalten. — 2. Nach I müßte Carotin opt.-akt. sein, was nicht zutrifft. — 3. KMnO_4 baut die Gruppierung $=\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=$ glatt, dagegen die gesättigtere Gruppierung $-\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)-$ nicht oder unvollständig zu $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ab (vgl. KUHN u. Mitarbeiter, C. 1929. I. 1464, u. XVI. Mitt.). Danach sollte Lycopin 5,5—6 u. Carotin 5—5,5 Moll. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ liefern, während tatsächlich nur 4,2—4,6 (vgl. XVII. Mitt.; C. 1930. I. 1940) bzw. 4,4 Moll. erhalten wurden, was SMITH u. SPOEHR (C. 1930. II. 2264) bestätigt haben. — 4. Durch CrO_3 werden auch gesättigtere Systeme erfaßt (vgl. KUHN u. EHMANN, C. 1929. II. 2782). Folglich sollte Lycopin 8 u. Carotin 7 Moll. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ liefern, während in beiden Fällen nur 6 Moll. erhalten wurden. — Die frühere Lycopinformel u. Formel I müssen daher modifiziert werden, u. zwar so, daß beide Enden gleich gebaut sind. Dann muß an einer Stelle eine Umstellung der Isoprenreste eintreten. Hierfür kommt aus be-

stimmten Gründen zuerst die Mitte des Mol. in Frage. So ergeben sich für Lycopin u. Carotin Formel II u. III, welche alle experimentellen Befunde befriedigend erklären. Vff. geben ein Schema für die mögliche Bldg. von II aus Phytolaldehyd in der Pflanze. — Die neue Auffassung findet in der vergleichenden Betrachtung eines anderen, mit Lycopin im Aufbau verwandten Naturprod., nämlich des *Squalens*, eine Stütze. Erteilt man diesem an Stelle der von HEILBRON u. Mitarbeitern (C. 1929. II. 433) vorgeschlagenen unsymm. Formel die symm. Formel IV, so wird die Bldg. des Ketons $C_{19}H_{38}O$ verständlich, welches 2,6,10-Trimethylhexadecanon-(15) sein müßte. Vff. haben letzteres synthetisiert. Das Semicarbazon zeigte F. 73—74° u. gab mit dem Deriv. des Ketons aus Squalen keine F.-Depression, so daß Identität möglich ist.



III



Versuche. Die Oxydation des Carotins in benzol. Lsg. durch Schütteln mit wss. KMnO_4 -Lsg. (Ergebnis vgl. XVI. Mitt.) wird ausführlich beschrieben. — Die Oxydation von oxydiertem Carotin mit KMnO_4 ergab α, α -Dimethylglutarsäure, α, α -Dimethylbernsteinsäure u. Dimethylmalonsäure. — Die Ozonisierung des Carotins wurde in Eg. ausgeführt, die gebildete Geronensäure als Semicarbazon, F. 162°, isoliert. — Oxydation des Xanthophylls in benzol. Lsg. durch Schütteln mit wss. sodaalkal. KMnO_4 -Lsg., ferner Ozonisierung u. nachfolgende KMnO_4 -Oxydation des Zeaxanthins (Ergebnisse vgl. XIX. Mitt.) werden ausführlich beschrieben. — Quantitative KMnO_4 -Oxydation: ca. 0,2 g Substanz in 40 cem Bzl. gel., mit 200 cem KMnO_4 -Lsg. 2 Stdn. unter Eiskühlung, 16 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt, 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, Bzl. abdest., noch 2 Stdn. erhitzt, mit 20 cem H_3PO_4 angesäuert, mit H_2O_2 reduziert, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ überdest. u. titriert. α - u. β -Jonon ergaben 1,43 bzw. 1,25 Moll. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. — Quantitative CrO_3 -Oxydation: 0,2—0,4 g Substanz mit 12 g CrO_3 , 3 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 30 cem W. u. 20 cem 84%ig. H_3PO_4 auf W.-Bad unter Rückfluß erhitzt, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ im CO_2 -freien Luftstrom abdest., 4-mal je 30 cem W. nachgefüllt. Blindwert von 1,5 cem 0,1-n. NaOH abzuziehen. α - u. β -Jonon ergaben 2,00, 1,68 u. 1,71 Moll. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. — Oxydation von α -Methyl- α -acetylglutarsäureester mit alkal. KMnO_4 bei Raumtemp. ergab Butan-2,2,4-tricarbonensäure, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$, Krystalle aus Ä. + Bzl., F. 133—134° (vgl. WIELAND u. VOCKE, C. 1928. II. 1443). (Helv. chim. Acta 13. 1084—99. 1/10. 1930.) LB.

P. Karrer und Seiichi Ishikawa, Pflanzenfarbstoffe. XXVI. Über weitere Ester des Xanthophylls. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an eine frühere Unters. (XXII. Mitt.; C. 1930. II. 1705) haben Vff. weitere Ester des Xanthophylls dargestellt. Diese schließen sich in ihren allgemeinen Eigg. den früheren Estern an, besonders auch bzgl. der Scheidungsprobe zwischen CH_2OH u. PAe. Ihre FF. fallen mit steigender C-Zahl des Säurerestes; nur der Propionsäureester zeigt eine Anomalie (Diagramm im Original). — Xanthophyll in w. Pyridin gel., das betreffende Säurechlorid zugegeben, 1 Stde. stehen gelassen, $\frac{1}{4}$ Stde. auf W.-Bad erwärmt, mit CH_3OH gefällt. — Xanthophyllidipropionat, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$, mkr. gelbrote Blättchen aus Bzl.- CH_3OH , F. 138°, ll. in PAe., wl. in CH_3OH . — Di-n-butyrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$, mkr. rotgelbe Blättchen aus CH_3OH , F. 156°, ll. in Bzl., PAe., wl. in CH_3OH , A. — Di-n-valerat, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$, mkr. rotgelbe Blättchen aus Bzl.- CH_3OH , F. 128°. — Di-n-capronat, $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$, mkr. gelbrote Blättchen aus Bzl.- CH_3OH , F. 117°. — Diönanthat, wie vorst., F. 111°. — Dicaprylat, $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$, wie vorst., F. 108°. — Dipalmitat, $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_4$, mkr. rote Blättchen aus Bzl.-A., F. 89°. (Helv. chim. Acta 13. 1099—1102. 1/10. 1930.) LINDENBAUM.

P. Karrer und Br. Jirgensons, Pflanzenfarbstoffe. XXVII. Über die Methylierung des Xanthophylls. (XXVI. vgl. vorst. Ref.) Vers., Xanthophyll mit CH_3J u. Na_2CO_3 , Ag_2CO_3 oder Tl_2CO_3 zu methylieren, ergaben unerfreuliche Prodd. Bessere Resultate wurden mit dem K-Salz erhalten, welches am besten mittels einer nach Tschugajew (Ber. Dtsch. chem. Ges. 42 [1909]. 4631) hergestellten Toluollsg. von tert. K-Amylat bereitet wird. Es scheint ein Mono-K-salz vorzuliegen, da es einen Monomethyläther lieferte. Die Dimethylierung ist bisher nicht gelungen. — Xanthophyllmonomethyläther, $\text{C}_{41}\text{H}_{58}\text{O}_2$. 0,8 g Xanthophyll in 100 ccm sd. Toluol gel., h. Lsg. von 0,4 g K u. 1,5 g tert. Amylalkohol in Toluol zugeben. Sofort dicker gelber Nd. von Xanthophyllkalium u. K-Amylat. Nach Erkalten 15 g CH_3J zugesetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. auf W.-Bad erwärmt, Toluol im Vakuum bei ca. 50° verdampft, mit absol. Ä. ausgezogen. Ausbeute ca. 30%. Nadeln oder Säulen aus CH_3OH , F. 150° , l. in CH_3OH u. PAe. Wird bei der Verteilungsprobe zwischen CH_3OH u. PAe. von beiden Lösungsm., jedoch mehr vom PAe. aufgenommen. Die Lsg. in Toluol gibt mit gleicher Lsg. von tert. K-Amylat keinen Nd. (Helv. chim. Acta 13. 1102—03. 1/10. 1930.) LINDENBAUM.

P. Karrer und H. Wehrli, Pflanzenfarbstoffe. XXVIII. Über den Farbstoff der Sanddornbeere (Hippophaes rhamnoides). (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Genannte Beeren enthalten einen Zeaxanthinester, der allerdings selbst noch nicht isoliert werden konnte. Zerquetschte Beeren (6 kg) in 90%ig. A. eingelegt, nach 2 Stdn. abgepreßt, gleiches Verf. wiederholt, Fruchtmasse an der Luft getrocknet, mit Ä. extrahiert. Erhalten ca. 63 g eines leichtfl. Öls, welches die Gesamtmenge des gelben Pigments enthält. Bei der Entmischungsprobe mit CH_3OH u. PAe. wird das Carotinoid vollständig von letzterem aufgenommen. Öl mit 8,5%ig. alkoh. KOH 1 Stde. gekocht, nach Zusatz von W. ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit PAe. ausgekocht, aus CH_3OH umkrystallisiert. Der Farbstoff war mit Zeaxanthin aus Mais (vgl. XIV. Mitt., C. 1929. II. 1014) in jeder Hinsicht ident. — Die Beeren von Arum maculatum (Aronstab) u. Bryonia dioica scheinen hauptsächlich Lycopin zu enthalten. (Helv. chim. Acta 13. 1104—05. 1/10. 1930. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

A. F. Richter, Die Modifikationen des Protoporphyrins und Protohämins. Vf. unterscheidet Protoporphyrin nach H. FISCHER u. PÜTZER (C. 1926. II. 591) als α -Protoporphyrin vom Protoporphyrin nach HAMSİK (C. 1929. II. 1698), das als β -Protoporphyrin bezeichnet wird; bei der Eiseneinführung erhält man entsprechend α - u. β -Modifikationen des Hämins, die im Gegensatz zu den Porphyrinen opt. u. morpholog. Unterschiede aufweisen. Die verschiedenen Formen der Porphyrine geben Mischkrystallisationen, die α -Form ist schwerer l., die β -Form dürfte durch Alterierung bei der Enteisung entstanden sein. Die verschiedenen Hämine, natives Oxyhämin, α -Metahämin, α -Hämin, β -Metahämin, β -Hämin sind von verschiedener Widerstandsfähigkeit gegen Ameisensäure-Eisen. Als α -Metahämin wird das Acetonchlorhämin bezeichnet, unter β -Metahämin ist nach HAMSİK (C. 1930. I. 3056) durch Kochen mit Lauge entstandenes β -Hämin verstanden. Am stabilsten ist α -Hämin, α -Metahämin am hinfälligsten, neben Oxyhämin. Letzteres gibt bei der Enteisung Protoporphyrin, aus dem man β -Hämin erhält, wandelt man es jedoch zuerst in Hämin um, so erhält man ein Protoporphyrin, das bei der Eiseneinführung α -Hämin (SCHALFEJEFF) gibt. Beide Protoporphyrine bestehen aus stäbchen- oder tafelförmigen Krystallen u. sind opt. u. morpholog. nicht zu unterscheiden. Vf. kennzeichnet die verschiedenen Krystallausbildungen der Formen des Hämins u. Protoporphyrins an Hand von Skizzen u. Krystallbildern, Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. α -Protoporphyrin konnte aus Blutpulver nicht direkt erhalten werden, es wird aus dem Protoporphyrin nach H. FISCHER (l. c.), das ein Gemisch der α - u. β -Form ist, durch Eingießen der Lsg. in Pyridin-Chlf. in eisenchloridhaltige Essigsäure rein dargestellt. Als Kriterien dienen die Krystallformen der bei der Eiseneinführung entstehenden Hämine, außerdem nach KÜSTER (Ztschr. physiol. Chem. 40 [1903]. 391) die Rekrystallisation der Hämipräparate.

Versuche. Darst. des Oxyhämins erfolgte nach HAMSİK (C. 1928. II. 2472 u. C. 1926. I. 685); α -Hämin nach SCHALFEJEFF u. aus dem Oxyhämin durch Kochen mit NaCl-gesätt. Essigsäure; α -Metahämin nach HAMSİK geht bei der Umscheidung in α -Hämin über; β -Hämin nach HAMSİK (Ztschr. physiol. Chem. 80 [1912]. 37); die krystallograph. Charakterisierung vgl. Original. — Die Darst. des Protoporphyrins geschah mit Eisen-Ameisensäure nach H. FISCHER (l. c.), evtl. unter Abänderung nach HAMSİK (C. 1929. II. 1698) je nach Beschaffenheit, Alter, des Oxyhämins; Protoporphyrin gleicher krystallograph. Eigg. wurde aus Oxyhämin mit der Hydrazin-Eg-

Methode nach A. PAPENDIECK u. BONATH (C. 1926. I. 1815) in der Modifikation von HAMSIK (C. 1929. I. 2653) u. nach der Stannochlorid-Salzsäuremethode von HAMSIK (C. 1926. II. 1951) erhalten, parallele Auslöschung. — Bei der Enteisung von Hämin u. aus Oxyhämin gewonnenem Hämin zeigt sich, daß kurze Behandlung mit Eisen u. Ameisensäure zu α -Protoporphyrin, längere Behandlung zu β -Protoporphyrin führt. — Enteisung von α -Metahämin u. β -Hämin mit Fe-Ameisensäure lieferte parallel auslöschende Protoporphyrinpräparate. — Die Eiseneinführung führt Vf. in Variationen nach der Vorschrift von H. FISCHER u. PÜTZER (l. c.) durch Erhitzen des in Pyridin-Chlf. gel. Porphyrins mit FeCl_3 in Eg., Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat oder durch Lösen des Porphyrins in FeCl_3 u. HCl-haltigem Eg., Erhitzen u. Abstumpfen. Je nach Geh. an beiden Porphyrinformen werden die Formen des α - oder β -Hämins rein oder nebeneinander erhalten. Die Einzelheiten der zahlreichen Verss. müssen im Original eingesehen werden. Die β -Formen des Protoporphyrins wie auch des Hämins zeichnen sich vor den α -Formen durch größere Löslichkeit aus. — Als Erklärung der beiden Formen des Protoporphyrins wird angenommen, daß im α -Protoporphyrin beide Carboxylgruppen frei vorliegen, im β -Protoporphyrin eine davon mit einem Pyrrolstickstoff betainartig gebunden ist (vgl. KÜSTER, Ztschr. physiol. Chem. 109 [1920]. 117). (Ztschr. physiol. Chem. 190. 21—43. 25/7. 1930. Brünn, Masaryk-Univ.) TREIBS.

A. Hamsik, Über Additionsvermögen des Hämatins. Vf. hat ein Verf. zur Darst. von einheitlich kristallisiertem Acetonhämin (NENCKI u. ZALESKI, Ztschr. physiol. Chem. 30 [1900]. 384) ausgearbeitet, ausgehend von akt. Hämatin u. von α -Acetochlorhämin (Eisessighämin). Acetonchlorhämin ist eine Additionsverb. des Hämins mit Aceton, Hämin kann außerdem Alkohol, Pyridin, HCN, Anilin addieren, Vf. hat außerdem noch ein Formyl- u. ein Acetylhämin gewonnen, die wahrscheinlich auch Additionsverb. mit Aceton bzw. Methylalkohol sind. Die α -Hämine, die addierte Substanz enthalten, unterscheiden sich durch die Krystallform u. Auslöschungswinkel (42°) von den einfachen α -Häminen u. werden als α -Metahämine (vgl. RICHTER, vorst. Ref.) bezeichnet. Acetonchlorhämin bindet das Cl nicht so fest wie Acetochlorhämin u. ist bei der Enteisung empfindlicher wie dieses. Auch Hämatin bildet mit Aceton, Alkoholen, Ä. labile Additionsverb., die sich dem Met- u. Kathämoglobin, Pyridin- u. Cyanhämatin anreihen lassen. Akt. Hämatin (C. 1930. I. 2898) kann wohl nur als Additionsverb. mit einem indifferenten Stoff als Metahämatin existieren, bei Verlust der addierten Substanz findet Anhydrisierung statt, unter Änderung der Eigg., z. B. beim Trocknen oder durch Einw. von W. Paraglobin durch A. oder Aceton entstanden, kann durch Aceton oder A. aus dem Komplex verdrängt werden, was die spektrale Änderung beim Erwärmen erklärt. Mit Aceton oder A. gefälltes Hämoglobin gibt an oxalsäurehaltiges Aceton oder A. den Farbstoff als Aceton- oder A.-Oxalylhämin ab, während Globin je nach der Arbeitsweise kupplungsfähig oder unfähig zurückbleibt. Volles Additionsvermögen besitzt nur die unveränderte Modifikation des Chlorhämins, bzw. des Hämatins, die als α -Modifikation bezeichnet wurde, während die alterierten Modifikationen vermindertes oder kein Additionsvermögen aufweisen. Die Veränderungen des Hämatins oder der Hämine kann durch saure u. alkal. Agenzien bewirkt werden, sie wird verstärkt durch Waschen der ausgefällten Präparate mit W. Der Grad der Veränderung hängt von der Behandlung ab.

Versuche. Acetonchlorhämin (vgl. C. 1930. I. 3056). Die Auszüge des Farbstoffs mit oxalsäurehaltigem Aceton werden mit verd. HCl (oder NaCl) versetzt. Lange Blättchen, die mit PAc. oder Chlf. von Lipidstoffen befreit werden, 4 g aus einem Liter Ochsenblut, Auslöschungswinkel 42° , l. in A., weniger in Aceton, wl. in Ä., sl. in Chlf. Umscheidung aus Aceton-Pyridin-Eg.-verd. HCl. Umscheidung aus Chlf.-Pyridin u. kochendem NaCl-haltigem Eg. führt zu α -Acetochlorhämin. — α -Acetonchlorhämin ist auch aus Acetochlorhämin, bzw. aus SCHALFEJEFF-Chlorhämin analog zu erhalten. — Alkoholchlorhämin kann durch Umkrystallisieren in Acetonchlorhämin verwandelt werden. — β -Chlorhämin, Auslöschungswinkel 0° , durch Einw. von Alkalien, dann sd., NaCl-haltigem Eg., durch Säurewrkg. Stärkere Einw. von Lauge führt zum schlechter kristallisierenden ψ -Hämin. Einzelheiten vgl. Original. — Formylhämin, durch Behandlung von α -Hämatin mit starker Ameisensäure. — Acetylhämin. — Hämatin (Oxyhämin), durch Fällen des oxalsäurehaltigen Acetonauszuges mit verschiedenen Na-Salzen, aus dem Auszug mit oxalsäurehaltigem A., mit methylalkoh. KOH. Je nach Behandlung verschiedene Fähigkeit mit Ameisensäure Krystalle zu geben. Umgefällt aus der Lsg. in Methylalkohol mit KOH durch Eg.,

Oxalsäure oder W. Spektroskop. in alkal. u. saurer Lsg. in W., A. u. Aceton verschieden, Farbdifferenzen. — *Kathämoglobin* ändert in der Hitze Farbe u. Spektrum, nach dem Erkalten geht die Erscheinung zurück. Kupplungsvers. des Hämats mit Globin (l. c.), das durch Ausziehen des Farbstoffs aus mit Aceton gefälltem Hämoglobin mittels oxalsäurehaltigem Aceton gewonnen ist, zeigen, daß Acetonchlorhämoglobin besonders gut kuppelt, was an der Ähnlichkeit in Farbe u. Spektrum der erhaltenen Lsgg. mit denen der nativen Blutfarbstoffverb. erkannt wird. Veränderte Präparate, ebenso ältere Lsgg. kuppeln schlechter, Pyridin hindert die Kupplung, ähnlich auch KCN. (Ztschr. physiol. Chem. 190. 199—221. 30/8. 1930. Brünn, Univ.) TREIBS.

Erkki Leikola, *Über die Identität des Hämatorporphyrins aus verschiedenen Blutarten.* (Vgl. auch TETHY, C. 1928. II. 2697; ZILZER, C. 1928. II. 2697.) Vf. stellt Häm in aus dem Blut von je zwei Pferden, Schweinen u. Rindern dar, das auf bekannte Weise in Hämatorporphyrin übergeführt wird. Die Absorptionskurven werden in alkoh. u. $1/10$ -n. NaOH-Lsg. spektrophotometr. gemessen, Verschiedenheiten der Extinktionskoeffizienten verschiedener Präparate werden auf eine mögliche Uneinheitlichkeit zurückgeführt. (Biochem. Ztschr. 223. 436—42. 15/7. 1930. Budapest, Univ.) TREIBS.

Francis G. McDonald und **Charles E. Bills**, *Die Isomerisierung von Ergosterin mit Fullererde.* Ergosterin wird in sd. Bzl. in Ggw. von Fullererde (Floridin) zu verschiedenen Prodd. umgelagert. Neben einer in A. unl. Substanz u. harzigen Zers.-Prodd. entsteht eine in A. u. Aceton ll. rechtsdrehende Substanz u. *Isoergosterin*, Krystalle vom F. 142° , $[\alpha]_{D}^{25}$, $_{5461} = -37,3^{\circ}$ (Chlf.; c = 1); zeigt ein breites Absorptionsband mit einem Maximum bei 248μ . Molekularer Extinktionskoeffizient $\epsilon = 13,000$. Es ist offenbar ident. mit dem Isoergosterin, welches durch Umlagerung mit Mineralsäuren entsteht. *Acetat*, aus A., dann aus Aceton Blättchen vom F. 149° , $[\alpha]_{D}^{25}$, $_{5461} = -53,4^{\circ}$ (Chlf.; c = 1). Die Best. der Jodzahlen nach ROSEN-MUND-KUHNHEHN bei -5° zeigt das Vorhandensein von 3 Doppelbindungen an. Der Ausfall der Farbnrk. von ROSENHEIM spricht dafür, daß die eine Doppelbindung sich noch in 1,2- oder 1,13-Stellung befindet. (Journ. biol. Chemistry 88. 601—04. Sept. 1930. Evansville, MEAD JOHNSEN & Co.) OHLE.

Wl. Gulewitsch, *Zur Frage nach der Stereoisomerie des Carnosins.* Bezugnehmend auf die Arbeiten von W. u. FR. LINNEWEH (C. 1930. II. 1380) weist Vf. darauf hin, daß die opt. Aktivität des im Carnosin enthaltenen Histidins bereits durch DIETRICH (Diss. Moskau, 1915) festgestellt worden war, welcher bei der Erepinspaltung l-Histidin mit $[\alpha]_{D}^{20} = -38,4^{\circ}$ erhalten hatte. Mit Pepsin u. Trypsin konnte keine Spaltung des Carnosins erzielt werden. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 126. 22/9. 1930. Moskau.) GUGGENHEIM.

P. Bruno, *Jodierung bei Pepton.* Vf. hat durch 70 Min. langes Erhitzen von 360 g *Pepton* (therapeut. Pepton B der Soc. per l'Industria di Prodotti Biochimici di Favria) mit 100 g J u. 350 g W. unter 100° ein von freiem J u. Rückständen freies, in W. unter Bldg. klarer Lsgg. sll. Jodpepton erhalten. (Giorn. Farmac. Chim. 79. 308—09. Juli 1930.) KRÜGER.

M. Behrens, *Zur Kenntnis des Plasmalogens.* II. Mitt. *Eine bequeme Methode zur Darstellung des Plasmals; Spaltung des Plasmalthiosemicarbazons.* (I. Mitt. vgl. C. 1929. I. 1954.) Die Darst. des früher beschriebenen Plasmalthiosemicarbazons gelingt nach folgendem einfachen Verf.: Die Fettemulsion, erhalten durch Extraktion von Pferdefleisch mit A. u. Verdampfen des A., wird 4 Stdn. mit 0,1-n. H_2SO_4 im Brutschrank stehen gelassen, wobei das Plasmal aus dem Plasmalogen in Freiheit gesetzt wird. Man neutralisiert mit $CaCO_3$, kuppelt mit Thiosemicarbazid, verdampft das W. der Emulsion im Vakuum, l. den Rückstand in einem Gemisch von Ä. + A. u. fällt die Thiosemicarbazone mit einer alkoh. Lsg. von $HgNO_3$. Die Ag-Verb. werden aus Ä. + A. umgefällt, mit H_2S zerlegt u. die Thiosemicarbazone aus Xylol u. A. mehrfach umkrystallisiert. Aus 11 Stammemulsion, hergestellt aus 10 kg Pferdefleisch, wurde 1—1,5 g *Plasmalthiosemicarbazon* erhalten, das sich mit dem früher beschriebenen ident. erwies. Eine Spaltung des Plasmalthiosemicarbazons ließ sich erreichen, wenn eine sehr verd. alkoh. Lsg. in sd. 2-n. H_2SO_4 eingetragen u. gleichzeitig mit Wasserdampf dest. wurde. Das *Plasmal* schied sich im Kühler u. in der Vorlage ab. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 183—86. 22/9. 1930. Gießen, Univ.) GUGGENHEIM.

David I. Hitchcock, *Die Vereinigung von Edestin mit Salzsäure.* (Vgl. C. 1929. I. 2889.) EK.-Bestst. an Zellen ohne Flüssigkeitsverb. vom Typ Ag, $AgCl$, HCl + Protein, H_2 führen zu dem Schluß, daß 1 g *Edestin* (oder wahrscheinlicher *Edestan*) sich beim Auflösen in 0,1-mol. HCl maximal mit $13,4 \times 10^{-4}$ Äquivalenten H^+ u. mit

$3,9 \times 10^{-4}$ Äquivalenten Cl' verbindet. (Journ. gen. Physiol. 14. 99—103. 20/9. 1930. New Haven, Yale Univ.) OSTERTAG.

[russ.] A. E. Faworski, Lehrbuch der organischen Chemie. Leningrad: Verlag Kubutsch 1930. (603 S.) Rbl. 8.—.

Jahrbuch der organischen Chemie. Von Julius Schmidt. Jg. 15. Die Forschungsergebnisse u. Fortschritte im J. 1928. Wien: F. Deuticke 1930. (XVI, 245 S.) 4^o. M. 24.—; Lw. M. 27.—.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

J. Weichherz und F. F. Nord, *Kinetische und moleküldynamische Betrachtungen zum Gärungsproblem*. 6. Mitt. zum Mechanismus der Enzymwirkung. (5. vgl. C. 1929. II. 3154.) Bei Weiterführung der C. 1929. II. 896 u. 3154 referierten Betrachtung hat es sich herausgestellt, daß die Induktion bei der lebenden Zellgärung keine Bedeutung besitzt, woraus geschlossen wurde, daß ein direkter Vergleich der zellfreien u. Trockenhefegärung mit der lebenden Zellgärung unzulässig ist. In Anlehnung an die Theorie von den Aktivzentren der Katalysatoroberflächen wird weiter angenommen, daß die Kohlenstoffketten infolge der Adsorptionskräfte deformiert werden, wodurch eine vergärbare Zuckerform zustande kommt. Diese kann dann leicht in labile C₃-Bruchteile übergehen. — Dementsprechend sind die Zwischenprodd. lediglich als Umwandlungsphasen anzusehen. Hinsichtlich der Zellgärung wird des weiteren bestätigt, daß in Ermangelung einer Vergleichbarkeit der zellfreien — u. Trockenhefegärung die Rolle der Zymophosphate darin bestehen dürfte, daß sie berufen sind, diejenige p_H im Zellinnern aufrecht zu erhalten, welche für die Entfaltung der dortigen enzymat. Tätigkeit am günstigsten ist. (Protoplasma 10. 41—52. Mai 1930.) NORD.

S. Mahdihassan, *Die Wasserstoffionenkonzentration im Zellinnern von Fusarium lini B. und Hefe*. 7. Mitt. zum Mechanismus der Enzymwirkung. (6. vgl. vorst. Ref.) In Verbindung mit den vorst. Ausführungen bzw. mit der C. 1927. II. 2074 referierten Arbeit wurde die p_H im Zellinnern von Fusarium lini B. u. Hefe (Rasse XII) mittels Mikroinjektion bestimmt u. gefunden, daß sie beim ersten Organismus im Bereich zwischen 6—6,1 bzw. bei der Hefe zwischen 5,9 u. 6,0 liegt. (Biochem. Ztschr. 226. 203—08. Sept. 1930.) NORD.

J. Weichherz, C. Bodea und F. F. Nord, *Über die Beeinflussung lyophiler Kolloide durch Gase*. 8. Mitt. zum Mechanismus der Enzymwirkung. (7. vgl. vorst. Ref.) In dieser Arbeit wird über Ergänzungen berichtet, welche die in C. 1927. II. 2551 u. C. 1929. II. 1801 referierten Mitt. noch erforderten. Die Oberflächen-, Grenzflächenspannungen von begasten u. nicht begasten Eivweiß, Na-Oleat (letztere an der Grenzphase Wasser/Xylol) wurden nach bekannten Methoden bestimmt u. das Gasbindungsvermögen dieser Kolloide bzw. von Urease u. Gummi arabicum gemessen bzw. das Koagulationsvermögen von C₂H₂ bzw. C₂H₄ untersucht. Die ausgeführten Messungen haben gezeigt, daß eine positive Bindung zustande kommt u. somit die bereits 1927 postulierte Schutzwrkg. dieser Gase auf Enzyme experimentell auch in den vorliegenden Modellvers. bestätigt wurde. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 150. 1—19. Sept. 1930.) NORD.

A. Bach und B. Wilensky, *Zur Kenntnis der Thermolabilität der Fermente*. I. Mitt. *Über das Verhalten von durch Ultrafiltration gereinigten Peroxydaseextrakten gegen Siedehitze*. Von nichtkolloidalen Beimengungen durch Ultrafiltration möglichst befreite Peroxydaseextrakte sind gegenüber der Siedehitze viel widerstandsfähiger u. bei weitem schneller regenerierbar als die ursprünglichen Extrakte. Für den Umfang der Regeneration der Aktivität ist die Dauer des Erhitzens ausschlaggebend; ihr Maximum wird nach etwa 80 Min. erreicht. Die optimale H⁺-Konz. liegt für diese Erscheinung bei etwa p_H = 6,8. Ungünstige Pufferung n a c h dem Erhitzen u. Abkühlen der Extrakte haben auf die Regeneration keinen Einfluß. V o r dem Erhitzen verursacht sie eine Zunahme der nichtumkehrbaren Inaktivierung. Mit Ausnahme von NH₄Cl üben NaCl, KCl, CaCl₂ einen geringen Einfluß auf die Inaktivierung der Peroxydase aus. Der Zusatz von Ultrafiltrat zum entsprechenden Rückstand vor dem Erhitzen bewirkt eine deutliche Verminderung der Thermostabilität des Ferments. (Biochem. Ztschr. 226. 482—88. 10/10. 1930.) NORD.

A. Stepanow und A. Kusin, *Über die Synthese einer Kohlenstoffkette mittels Enzyme*. II. Mitt. *Zum Studium der Carboligase*. (I. vgl. C. 1930. I. 3683.) Zur Unters. der Carboligasewrkg. (NEUBERG u. HIRSCH, C. 1921. III. 44) wurde aus

Hefensaft (nach BUCHNER, bzw. nach LEBEDEW ca. 4 Stdn. mazeriert) durch Fällung mit gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., Adsorption des Nd. an Aluminiumhydroxyd (Ortho-hydroxyd, γ -Form nach WILLSTÄTTER u. KRAUT, C. 1923. III. 186; 1924. II. 811) u. rasches Trocknen im Vakuum ein Trockenpräparat dargestellt. Die Ausbeute ist gut u. die Aktivität, gemessen an der Synthese von Acetylmethylcarbinol aus Brenztraubensäure, stets größer als die der zur Darst. des Präparats benötigten Menge Saft. Die Aktivität ändert sich kaum bei 4-monatiger Aufbewahrung. Die Ausbeute an Methylacetylcarbinol ist der Konz. des Trockenpräparates proportional. Die carboligat. Synthese kann schon bei 0° nachgewiesen werden, ihr Optimum liegt bei 25—35°; als Höchsttemp. erscheint 60°. 5 Min. langes Erwärmen ergab ein scharfes Sinken der Aktivität bereits bei 40° um 58%, bei 50° um 90%, u. bei 55° wurden nur Spuren Acyloin gebildet. Im Gegensatz zur Carboligasewrkg. wird die Carboxylasewrkg. bis 50° nicht merklich behindert. Chlf. unterbindet die Carboligasewrkg. des Trockenpräparates fast vollständig, während die Carboxylasewrkg. kaum verändert wird. Die beiden letzten Beobachtungen zeigen also Unterschiede im Verh. der Carboligase- u. der Carboxylasewrkg. im Gegensatz zu der Anschauung von DIRSCHERL (C. 1930. II. 750), der sich Vf. nicht anschließt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63. 2473—76. 15/10. 1930. Moskau, I. Univ., Lab. f. organ. Chem. d. med. Fak. u. wissenschaftl. Forschungsinst. f. Chemie.)

KOBEL.

Fr. Kauffmann und E. Mislowitzer, *Über den fermentativen Abbau des Histidins*. Die NH_3 -Abspaltung aus Histidin durch Brei u. Glycerinextrakte der Lebern von Meerschweinchen, Kaninchen, Katzen u. Hunden wird untersucht. In 40 Verss. ist die NH_3 -Abspaltung ausschließlich durch die Wrkg. einer Desamidase zu erklären. In 3 Verss. lag der NH_3 -N-Wert deutlich höher als bei 33,3%, nämlich bei 37,2, 38,3 u. 38,7%. Die Überschreitung in absol. Zahlen ist aber so gering, daß diese Abweichung nicht als Folge der Wrkg. eines besonderen Ferments aufgefaßt werden kann. Vf. sind daher nicht in der Lage, aus ihren Verss. auf die Ggw. der *Histidase* von EDL-BACHER (C. 1926. II. 2453) zu schließen. (Biochem. Ztschr. 226. 325—37. 10/10. 1930. Berlin, Charité, II. Medizin. Klinik.)

SIMON.

Masahiko Kuroya, *Über willkürlich beeinflusste asymmetrische Spaltung der d,l-Borneolphosphorsäure durch Hefen- sowie Takaphosphatase*. Die Ablenkungsrichtung des durch Phosphatase aus d,l-Borneolphosphorsäure abspaltbaren sek. Alkohols kann durch Zusatz von Strychnin künstlich beeinflusst werden. Bei Takaphosphatase war das spezif. Drehungsvermögen des aus dem Ester entstandenen Borneols im Alkaloidvers. geringer. Es konnte nur die lävozyre Form abgeschieden werden. Bei der Hefe war in mittleren Spaltungsgraden die Drehung bei Zusatz von Alkaloid ebenfalls geringer, bei hohem Spaltungsumfang gelang der Nachweis, daß die Drehung im alkaloidfreien u. alkaloidhaltigen Ansatz umgekehrt war. Bei den beschriebenen Verss. handelt es sich nicht um einen Eingriff an den Asymmetriezentren des Borneolmoleküls, sondern es wird der Unterschied in der Spaltungsgeschwindigkeit von d- u. l-Form verschoben. Im Strychninvers. wird die Spaltung verzögert, u. in dieser Zeit wird das stereochem. Auswählungsvermögen des Ferments verändert. (Biochem. Ztschr. 225. 452—63. 6/9. 1930. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.)

WEID.

H. A. Oelkers, *Untersuchungen über Erepsin*. Da die Literatur in bezug auf den Einfluß anorgan. Salze sowie von Aminosäuren auf die Spaltung des Alanylglycins durch Darmerepsin noch widerspruchsvoll ist, wurde eine nochmalige Prüfung des Problems vorgenommen. Als Ferment diente Auszug aus Darmschleimhaut (WALDSCHMIDT-LEITZ u. SCHÄFFNER, C. 1926. I. 2480), die Befreiung von Trypsin erfolgte nach WALDSCHMIDT-LEITZ u. HARTENECK (C. 1926. I. 692). CaCl_2 u. MgCl_2 hemmen von einer Konz. von 0,003-mol. an, bei $\frac{1}{2}$ -mol. erfolgt Stillstand. NaF zeigte in Konz. von 0,001 bis 0,1-mol., NH_4CNS in Konz. von 0,0008- bis 0,021-mol. bei $\text{pH} = 7,8$ keinen Einfluß. Alanin (d-, l- u. dl-Form) sowie Glykokoll setzten die Spaltungsgeschwindigkeit deutlich herab. Die Kontrolle des Spaltungsverlaufs erfolgte durch Titration nach LINDERSTRÖM-LANG (C. 1928. I. 1796). (Biochem. Ztschr. 226. 185—94. 22/9. 1930. Berlin Univ. Patholog. Inst.)

WEIDENHAGEN.

J. B. S. Haldane, *Enzymes*. London: Longmans 1930. (235 S.) 8°. 14s.

E₂. Pflanzenchemie.

Pierre Dangeard, *Über den Nachweis einer labilen komplexen Jodverbindung in Laminarien*. Stengel u. Blätter von *Laminaria flexicaulis* geben an schwach angesäuertes

See- oder Süßwasser schon in kurzer Zeit freies Jod ab, welches in der Pflanze in labiler Verb. vorhanden ist. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 337—39. 18/8. 1930.) GRI.

Hideru Suzuki, *Über die Bestandteile der Wurzel von Lindera strychnifolia*, Vill. II. (I. vgl. KONDO u. SANADA, C. 1926. I. 2805; ferner vgl. KONDO u. SUZUKI, C. 1927. II. 1029.) Bei erneuter Unters. genannter Wurzel fand Vf., daß dieselbe in % enthält: 0,001 *Linderaan*, Spur *Linderen*, 0,004 *Linderol*, 0,001 *Linderasäure*, 0,162 Öl von Kp.₅ 158°, 0,02 unverseifbares Öl. Das Öl von Kp.₅ 158° hat Zus. $C_{15}H_{18}O_2$, ist wohlriechend, ll. in organ. Solvenzien, l. in konz. H_2SO_4 , gibt mit k. Vanillin-HCl oder Piperonal-HCl kirschrote Färbung u. blaue Fichtenspanrk. OH u. CO nicht nachweisbar. JZ. zeigt \overline{F} an. Weitere Konstanten: $[\alpha]_D^{14} = -83^{\circ} 1'$, $D_{14}^{14} = 1,0864$, $n_D^{23} = 1,526 68$, $M_D = 65,09$, stimmend auf $2 O < u. \overline{F}$. — Das Öl nimmt, in Aceton mit Pd-Tierkohle hydriert, 10 H auf unter Bldg. einer Verb. $C_{15}H_{26}O$, Kp.₅ 129—132°, $[\alpha]_D^{14} = -16^{\circ} 36'$, $D_{14}^{14} = 0,970 95$, $n_D^{23} = 1,488 05$, $M_D = 64,66$. Gibt mit Vanillin-HCl pfirsichrote Färbung u. rotviolette Fichtenspanrk. — Durch Hydrierung des *Linderans* (jetzt $[\alpha]_D^{15} = +164^{\circ} 34'$) in Aceton mit Pd-Tierkohle erhielt Vf. unter Aufnahme von $2 H_2$ in A. w. Krystalle u. sehr wenig ll. Öl. Erstere zeigten F. 211°, $[\alpha]_D^{20} = -38^{\circ} 1'$ u. scheinen ein doppelt so hohes Mol.-Gew. zu besitzen als *Linderaan*. Mit Vanillin-HCl keine Färbung, Fichtenspanrk. rotviolett. Die Verb. liefert ein *Acetylinderin*, F. 167°, u. nach der Acetylbest. scheinen bei der Hydrierung 2 OH entstanden zu sein. (Journ. pharmac. Soc. Japan 50. 104—06. Aug. 1930.) LINDENBAUM.

—, *Die Mirabolanen*. Mirabolanen sind die gerbstoffhaltigen Früchte verschiedener Terminaliaarten, Familie der Combretaceae, Heimat Indien. Die wichtigsten Vertreter werden botan. u. morpholog. beschrieben. Den Haupthandelsartikel bilden die Früchte von *Terminalia chebula* Retz. Sie ergeben nach der Filtermethode einen Trockenextrakt mit ca. 64% Gerbstoff, einen fl. Extrakt von 28° Bè. Enthält bei 55% W. rund 29% Gerbstoff. Letzterer besteht aus einer Mischung eines *Gallussäureglucosids* mit *Ellagsäure*. Außerdem sind 3,5% kristallisierte *Chebulsäure*, $C_{22}H_{34}O_{19} \cdot H_2O$, das *Eutannin* des Handels vorhanden. Des weiteren wurde aus Mirabolanen *Luteinsäure* isoliert. (Boll. R. Staz. Industria Pelli 7. 245—49. 1929.) GRIMME.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Georg Hafekost, *Der Zusammenhang von Saugkraft und Leistungsfähigkeit, dargestellt an zwanzig Zuckerrübenstämmen*. An Zuckerrübenstämmen mit hohen u. niedrigen Ertragsdaten wird die Saugkraft gemessen, u. gezeigt, daß die Auslese nach der Saugkraft für die Pflanzenzüchtung von Bedeutung ist. Es besteht so die Möglichkeit, einen Teil der züchter. Selektionsarbeit vom Felde in das Laboratorium zu verlegen. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 5. 680—82. 15/10. 1930. Wien, Lehrkanzel f. Obst- u. Gartenbau d. Hochsch. f. Bodenkultur.) SCHULTZE.

George J. Raleigh, *Chemische Bedingungen bei der Reifung, im Ruhestadium und bei der Keimung der Samen von Gymnocladus dioica*. Bei der Reifung findet eine Anreicherung von Pektinsubstanzen statt, Stärke findet sich in den Keimblättern reichlich im unreifen Samen u. bei der Keimung. Der höchste Fettgehalt wurde im reifen Samen gefunden, wo der Stärkegehalt auf ein Minimum herabgedrückt ist. Nichtreduzierender Zucker bildet einen Bestandteil der ruhenden Samen, reduzierender Zucker zeigt sich in geringen Mengen im unreifen u. im keimenden Samen. Er fehlt im reifen Samen. (Botanical Gazette 89. 273—94. 1930. Chicago [Ill.]) GRIMME.

Arnold Kornfeld, *Untersuchung der Keimfähigkeit mit Hilfe von Farblösungen*. Von den untersuchten Farbstoffen (Bismarckbraun, Gentianaviolett, Safranin, Carmin, Methylgrün, Methylenblau) erwies sich einzig das Bismarckbraun als Indikator brauchbar. Wss. Lsg. mit einer Konz. von 0,25—1,0%. Einwirkungsdauer 8 Stdn. stehend oder 1/2 Stde. im Schüttelapp. Körner ohne Keimfähigkeit nehmen unfehlbar dunkle Braunfärbung an, während gesunde Körner kaum Spuren des Farbstoffs annehmen. Von allen verwendeten Samen reagierten vor allem Sommer- u. Wintergerste deutlich auf diesen Farbstoff. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 5. 682—83. 15/10. 1930. Mediasch. Pflanzenphysiolog. Lab. d. Sieb.-Sächs. Landw. Lehranst.) SCHULTZE.

Karl Hogetop, *Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf Keimung und Lebensdauer der Kartoffelknolle*. Keimung findet noch bei +6° statt. Zwischen +19° u. +24° liegt das Optimum der Keimung. Das Maximum wird bei +31° erreicht. Bei +35° wird nach 6-tägiger Einw. die erste Minderung in der Keimung beobachtet. Bei -6° erfolgt eine Abnahme der Keimkraft nach 4 1/2-std. Einwirkungsdauer. Abbildungen, Tabellen u. graph. Darst. über Keimergebnisse bei verschiedenen Temp.

(Botan. Arch. 30. 351—413. 1930. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtschaft.) SCHULTZE.

E. F. Hopkins, *Eisenionenkonzentration in bezug auf das Wachstum und andere biologische Vorgänge*. Kulturverss. mit Chlorella in Kulturllsgg., welche Eisensalze neben Na- oder K-Citrat enthalten, zeigten die physiolog. Wirksamkeit der Eisenionen. Fe⁺⁺⁺ bildet mit Citraten komplexe Ionen, deren Wirksamkeit schon bei $1,47 \times 10^{-6}$ liegt. Kalkulation über die wichtige Rolle des Fe bei Wachstumsvorgängen. (Botanical Gazette 89. 209—40. 1930.) GRIMME.

Friedrich-August Preising, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel des immergrünen Laubblattes im Laufe eines Jahres*. Die Verss. werden an Ilex Aquifolium u. Hedera Helix, u. zum Vergleich auch an Pinus Cembra durchgeführt. Ilex u. Hedera assimilieren das ganze Jahr über, jedoch in sehr wechselnden Mengen. Die Monate, in denen die Temp. unter 0° sinkt, zeigen die geringste Tagesausbeute. Die Verluste können sogar größer werden als die assimilierte Menge. Stärke fehlt zu dieser Zeit ganz, ebenso normalerweise Saccharose. Glucose ist in sehr geringen Mengen vorhanden, auch Glucosid. Vom März an steigt die Menge der Kohlenhydrate, u. im April setzt auch Stärkebdg. ein. Als Zwischenprod. tritt im Mai u. Juni viel Saccharose auf. Nur die erstjährigen Blätter der immergrünen Pflanzen verhalten sich wie die Blätter laubwerfender Bäume. Ihr Hauptassimilationsprod., die Stärke, nimmt im Blatt tagsüber zu, nachts ab. Vorjährige Blätter zeigen ziemlich unregelmäßige Stärkeschwankungen. Zahlreiche graph. Darstst. u. Tabellen, welche das Verhältnis von Gesamtkohlenhydratgeh. zum Trockengewicht in den einzelnen Monaten wiedergeben. (Botan. Arch. 30. 241—306. 1930. Rostock.) SCHULTZE.

Harry F. Clements, *Stündliche Veränderungen im Kohlenhydratgehalt von Blättern und Stielen*. Bericht über Verss. mit Kartoffeln, Sojabohnen u. Sonnenblumen. Sucrose ist nicht der erste in den Blättern auftretende Zucker, sie ist auch kein Nebenprod. des Vakuolenprotoplasmas. Zuerst nachweisbar sind einfache Zuckerarten (Hexosen u. Pentosen). Die Bldg. von Hemicellulosen hängt sehr von den Wachstumsbedingungen ab, Mangel an W. u. Wärme drücken sie stark herab. (Botanical Gazette 89. 241—72. 1930. Pullman [Wash.].) GRIMME.

Greisenegger und Neudeckner, *Veränderungen an Kartoffelknollen beim Verweilen im Wasser*. Gesunde Kartoffelknollen erleiden keine auffälligen Veränderungen, wenn sie einige Zeit im W. liegen. Bei längerem Verweilen im W. treten Zersetzungs Vorgänge auf. Anstieg des CO₂-Geh. im W. auf die doppelte Menge. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 5. 673—78. 15/10. 1930. Wien, Bundesanst. f. Pflanzenbau u. Samenprüfung.) SCHULTZE.

Albert Berthelot, *Über eine künstliche Nährlösung speziell für die Kultur von B. tumefaciens*. Es wird die Zubereitung der halbsynthet. Nährllsg. beschrieben. (Bull. Soc. Chim. biol. 12. 109—11. 1930. Inst. Pasteur, Lab. d. Chim. du service de M. A. CALMETTE.) ENGEL.

R. R. Spencer, *Der sichtbare Einfluß von ricinusölsaurem Natrium auf verschiedene Organismen*. Vf. untersucht die Beeinflussung von Bakteriensuspensionen in physiol. NaCl-Lsg. durch ricinusölsaures Na in verschiedenen Konz. Die Wrkgg. sind sehr verschieden. Eine Anzahl Suspensionen wird wasserklar, eine andere Gruppe wird undurchsichtiger, wieder bei andern wechseln diese Erscheinungen mit der Konz. Eine Erklärung dieser Tatsachen steht noch aus. (Publ. Health Reports 45. 1354—60. 13/6. 1930. United States Publ. Health Service.) ENGEL.

D. H. Nelson, *Die Isolierung einiger Nitrifikationsorganismen*. Physiolog. u. morpholog. Beschreibung von 6 verschiedenen Nitrifikationsorganismen (4 zur Gattung Actinomyces gehörend, 2 Bakterienarten), ihre Isolierung u. Reinkultivierung. Alle nitrifizieren (NH₄)₂SO₄ in Lsg. u. im Boden. Näheres im Original. (Iowa State College Journ. Science 3. 113—61. 1929. Iowa.) GRIMME.

Richard Falck, *Der Lignin- und Celluloseabbau der Laub- und Nadelstreu durch Fadenpilze aus der Klasse der Basidiomyceten und seine Bedeutung für die Bildung der Humusstoffe des Waldbodens*. Vf. bezeichnet als Korrosion den Vorgang, bei dem Cellulose u. Lignin durch Fadenpilze gleichzeitig abgebaut werden, während bei der Destruktion nur die Cellulose verzehrt wird, das Lignin aber restlos bestehen bleibt. Korrosionsprozesse führen zum vollständigen Abbau der Holzsubstanz, Destruktionen zur Anhäufung von Lignin, die wir im Rohhumus, in den Torf-, Braun-, Steinkohlenlagern erkennen. Für die Verss. wurde als Korrosionserreger Agaricus nebularis, als Destruktionserreger Coniophora cerebella kultiviert. Ein Korrosionsabbau ist derjenige durch Ag. nebularis bei Laub u. bei Nadeln, wie man aus dem Quotienten Lignin durch

Celluloseprozent vor u. nach der Zers. aus den Verss. ersicht. Bei Zers. von Buchenblättern überwiegt der Ligninabbau. Der Agaricus nebularis ist ein Ligninzehrer des Buchenlaubfalles. Coniophora cerebella bewirkt beim Abbau eine Destruktion; Lignin bleibt quantitativ zurück; dieser Fadenpilz ist ein Cellulosezehrer. Er hinterläßt eine an Kohlenstoffgeh. reichere Restsubstanz mit größerer Alkalilöslichkeit u. entsprechend stärker saurem Charakter. Die zurückbleibende Substanz ist für einen weiteren Abbau schwer angreifbar, es ist im wesentlichen Rohhumus. — Vf. bezeichnet Ag. nebularis als Humuszehrer, Coniophora cerebella als Humusbildner unter den abbauenden Fadenpilzen, wobei präventive Humuszehrer, d. h. solche, die nicht erst im gebildeten Humus, auch nicht nach erfolgter Ligninabspaltung, sondern solche, die direkt auf die Nadel- oder Laubstreu wirken, von denen streng geschieden werden, die den gebildeten Humus nachträglich zerstören. Die Anhäufung von saurem Humus führt zu Bodenerkrankungen im Walde. Vf. weist darauf hin, daß man präventiv biolog. dies beeinflussen könnte. Der Destruktionsprozeß zeigt saure Endprodd. (organ. Säuren aus den aus Cellulose ursprünglich gebildeten Zuckern); der Korrosionsprozeß zeigt neutrale oder nur sehr schwach sauer reagierende Prodd. in jedem Stadium. (Cellulosechemie 11. 198—202. Beilage zu Papierfabrikant 28. 14/9. 1930. Hann.-Münden, Mykolog. Inst. d. Forstl. Hochschule.) WILL.

Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. 3. Aufl. Neu bearb. u. hrsg. von Wilhelm Kolle, Rudolf Kraus, Paul Uhlenhuth. Bd. 8. Tl. 2. Jena: G. Fischer; Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1930. 4°. S. 2. (VIII S., S. 821—1600) M. 78.—; Hldr. M. 85.50. Dass. Lfg. 45. Bd. 8. S. 1345—1600. 1930. 4°. M. 27.—.

E₄. Tierchemie.

O. Flössner, *Zur Biochemie der Ovariallipoide*. Die N-haltige Base in den Lipoiden der Schweineovarien ist *Cholin*, andere Basen kommen nicht oder nur in ganz geringfügigen Mengen vor. (Arch. Gynäkologie 135. 474—77. 1928. Marburg, Physiolog. Inst. Univ. Sep.) WADEHN.

H. Jensen und K. K. Chen, *Chemische Studien über Krötengifte*. II. *Ch' an su*, das getrocknete Gift der chinesischen Kröte. (I. vgl. C. 1929. II. 1935.) Außer Adrenalin wurden aus Ch' an su isoliert: *Cholesterin*, *Suberinsäure*, eine *depressor*. vom Adrenalin verschiedene *Substanz*, die wahrscheinlich mit der von HANDOVSKY aus Bufo vulgaris isolierten ident. ist, *Cinobufotoxin*, C₄₃H₆₁O₁₂W₄, F. 200° (Zers.), das dem Bufotoxin chem. sehr ähnlich ist u. das bei der Hydrolyse mit HCl außer einem Zersetzungsprod. von Cinobufagin Suberinsäure u. Arginin liefert u. *Cinobufagin*, C₂₉H₃₆O₇, F. 222 bis 223°. Cinobufagin ist mit Bufagin nicht ident., es ist II. in CHCl₃, A. u. Aceton, weniger in Ä., wl. in Pae. u. W., *Acetylcinobufagin*, F. 195—196°, weiße Nadeln, *Cinobufaginsäure*, C₂₇H₃₈O₇, Zers. bei 120°. Aus der Mutterlauge bei der Darst. des Cinobufagin wurde eine Cl-haltige Substanz isoliert, die vielleicht ein Bufotalinderiv. ist. (Journ. biol. Chemistry 87. 741—53. Juli 1930. Baltimore, Lab. of Pharmacol. JOHNS HOPKINS Univ., Indianapolis, Lilly Res. Lab., ELI LILLY a. Comp.) WADEHN.

H. Jensen und K. K. Chen, *Chemische Studien über Krötengifte*. III. *Das Sekret der tropischen Kröte, Bufo marinus*. (II. vgl. vorst. Ref.) *Marinobufotoxin* ist chem. mit Bufotoxin u. Cinobufotoxin nahe verwandt; feine Nadeln. F. 200° (Zers.), Zus. C₃₂H₆₂O₁₁N₄, die pharmakolog. Wrkg. ist dem Cinobufotoxin ähnlich. Ein Bufagin, C₂₈H₃₆O₆, das ebenfalls isoliert wurde, ist mit dem von ABEL u. MACHT isolierten Bufagin ident. *Acetylcinobufagin*, feine Nadeln aus verd. A., F. 203—204°. (Journ. biol. Chemistry 87. 755—59. Juli 1930. Baltimore, Lab. of Pharmacol., JOHNS HOPKINS Univ., Lilly Res. Lab., ELI LILLY a. Comp., Indianapolis.) WADEHN.

Wallace M. Yater, Arnold E. Osterberg und Hans W. Hefke, *Chemische Bestimmung des Glykogengehaltes des Hisschen Bündels und des Herzmuskels beim Menschen und Pferd*. Nach schneller Ausschneidung des Hisschen Bündels wird mikrochem. nach PFLÜGER der Glykogengeh. bestimmt. In menschlichen Herzen liegt der Glykogengeh. ca. 3—4 Stdn. nach dem Tode in Herzmuskel u. Bündel zwischen 0,2 u. 0,8% u. ist bald in dem einen, bald in dem anderen höher. Im Pferdeherzen ist der Geh. ca. 30 Min. bis 2 Stdn. nach dem Tode im Hisschen Bündel höher als im Muskel, Geh. im Muskel von 0,1—0,5%, im Bündel 0,4—1,8%, in einem Falle 5,5%. (Arch. internal Med. 45. 760—71. 1930. Rochester, Minnes., The Mayo Foundation.) MEIER.

E₅. Tierphysiologie.

Edward Charles Dodds, Alan Greenwood, Hamish Allan und Eric James Gallimore, *Über die Eigenschaften der aus Hoden und Harn dargestellten, das Wachstum des Hahnenkammes bewirkenden Substanz.* (Vgl. C. 1930. II. 2146.) Der wirksame Faktor wird durch Behandlung mit Pepsin, Trypsin u. H_2O_2 zerstört, er ist beständig beim Kochen mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. mit Alkalien. Wirksame Präparate wurden aus eingedampftem, angesäuertem Harn durch Ausziehen mit sd. Benzol gewonnen; zur Reinigung wurde die Benzollsg. mit n. Na_2CO_3 gewaschen, der Rückstand vom Benzol in absolutem A. gel., diese Lsg. mit W. 50% an A. gemacht u. mit PAe. ausgezogen. Das Hormon geht in den PAe. — Aus gereinigten Präparaten ist der akt. Stoff bei 0,1 mm u. 140—160° abzudest. — Die Atrophie der Samenblasen bei Maus u. Ratte nach der Kastration konnte durch Injektion des Extraktes verlangsamt oder aufgehoben werden. (Biochemical Journ. 24. 1031—38. 1930. London, COURTAULD Inst. of Biochem., Middlesex Hosp., Edinburgh, Departm. of Anim. Genet., Univ.) WADEHN.

Adolf Butenandt, *Über die Reindarstellung des Follikelhormons aus Schwangerenharn. Untersuchungen über das weibliche Sexualhormon.* 4. Mitt. (3. vgl. C. 1930. II. 1566.) Schwangerenharnröhrl (30 000 Mäuseeinheiten [M.E.] im g) wird in Methylalkohol gel. u. diese Lsg. unter Zusatz von W. mit PAe. ausgeschüttelt, es wird allmählich auf eine Konz. von 50% Methylalkohol verd. Das Hormon bleibt in der wss.-alkoh. Phase, aus der es nach starkem Verdünnen mit W. mit peroxydfreiem Ä. ausgezogen wird; nach Verdunsten des Ä. bleibt ein Öl (180 000 M.E. im g). Dies Hormonöl wird einem zweiten Entmischungsverf. mit wss. Ä.-Benzol unterworfen, die alkoh. Lsg. wird mit W. bis zu einer Konz. von 60—70% an Ä. versetzt u. ausbenzolt. Beim Verdunsten des Benzols, in das das Hormon vollständig hineingeht, bleibt ein Öl von 500 000 M.E./g. Die weitere Reinigung des Hormons beruht auf seinem „Lactoncharakter“. Durch 3-std. Erhitzen mit alkoh.-wss. HCl wird es in die „Neutralform“ übergeführt u. in Ä. gel. Die äth. Lsg. wird zur Entfernung saurer Ballaststoffe mit Na_2CO_3 -Lsg. solange ausgezogen, bis die Carbonatlsg. farblos bleibt, dann wird der äth. Lsg. das Hormon durch 2—3-malige Extraktion mit n. NaOH entzogen, das Gemisch NaOH-Lsg.-äth. Hormonlsg. wird jedesmal 12 Stdn. lang geschüttelt. Die alkal. Auszüge werden kongosauer gemacht u. mit Ä. aufgenommen. Rückstand von Ä. 1,75 Millionen M.E. pro g. Aus Ölen von mindestens 1 Million M.E. im g ist durch fraktionierte Dest. direkt das kristallisierte Hormon zu gewinnen. Die Dest. erfolgte in kleinen kugelförmigen Glasretorten von 4 cm Inhalt in Anteilen von 0,2—0,3 g Öl u. bei 0,02—0,03 mm Hg. Die Retorte wird im Luftbad zunächst auf 12 Stdn. bei 100—115° belassen, es geht ein Vorlauf (20—25% des Öles) über. Nach Entfernung des Vorlaufes wird der Rückstand einer langsamen Sublimation unterworfen, indem man die Temp. über 60 Stdn. allmählich von 120° auf 220° steigert. Das Hormon setzt sich in Form eisblumenartiger oder prismat. Krystalle ab; der größte Teil geht bei 150° über. Die Krystalle werden mit k. Ä. gewaschen u. aus Essigester unter Zusatz von hochsd. PAe. u. dann aus Essigester u. verd. A. umkristallisiert. Die Aktivität der so dargestellten Krystalle beträgt 8—10 Millionen Einheiten pro g. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 127 bis 139. 22/9. 1930. Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Lab.) WADEHN.

Adolf Butenandt, *Über physikalische und chemische Eigenschaften des kristallisierten Follikelhormons. Untersuchungen über das weibliche Sexualhormon.* 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Die durch mehrfaches Umkristallisieren aus Essigester u. A. völlig gereinigten Krystallite sind farblos u. schmelzen unter geringer Zers. bei 250—251° (korr.), das Hormon ist — entsprechend seinem Lipoidcharakter — in den meisten organ. Lösungsm. ll., schwerer in Ä. u. Essigester, wl. in PAe. 1ccm einer gesätt. wss. Hormonlsg. enthält etwa 150 M.E. gel. — In $CHCl_3$ gel. zeigt das Hormon starke Rechtsdrehung: $[\alpha]_D^{18} = +156^\circ$. — Die Messung der Ultraviolettabsorption mit Hilfe von Quecksilberquarzlicht nach der lichtelektr. Methode ergab ein charakterist. Absorptionsspektrum bei 283—285 μ . — Eine eigene Farbrk. gibt das Hormon nicht; insbesondere sind die Rkk. SALKOWSKY u. LIEBERMANN-BURCHARD negativ. — Das kristallin. Hormon ist empfindlich gegenüber O_2 , in verkorkten Gefäßen aufbewahrte Krystallite bleiben aber monatelang unverändert; die Haltbarkeit in alkoh. Lsg. ist gering. — Die physiolog. Eigg. des kristallin. Hormons entsprechen den bei unreineren Präparaten festgestellten, insbesondere ist auch die antimuskuläre Wrkg. festzustellen. — Aus den besten Analyseergebnissen u. den Mol.-Gew.-Bestst. ergibt sich als wahrscheinliche Zus. $C_{18}H_{22}O_2$. Das kristallin. Hormon ist sehr schwer verbrennbar, die Formel $C_{17}H_{20}O_2$ ist ebenfalls

zu diskutieren. Die wss. oder alkoh.-wss. Lsg. des Hormons reagiert neutral gegen Lackmus; auch bei der Säuretitation mit Alkali in Ggw. von Phenolphthalein erweist es sich neutral. In wss. KOH ist es aber insbesondere beim Erwärmen ll., aus der alkal. Lsg. wird es bereits durch CO₂ gefällt. Aus der alkal. Lsg. ist es durch kurzes Ausschütteln mit Ä. nicht zu gewinnen. Dieses Verh. hatte zur Annahme eines leicht spaltbaren Lactons geführt. Da neu aufgefundene Tatsachen an dem Vorhandensein einer freien OH-Gruppe u. einer Carbonylgruppe keinen Zweifel lassen, mußte diese Vorstellung fallen gelassen werden. Wahrscheinlich muß der Übergang des neutralen Stoffes in eine alkalilösliche Form von phenol. Charakter durch eine leichte Enolisierbarkeit der Carbonylgruppe gedeutet werden. — Die Hydroxylgruppe. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid in Pyridinlsg. in der Kälte während 2 Tagen erhält man ein *Acetylderiv.*, das aus verd. A. umzukristallisieren ist; bei 111—112° zerfließt der Krystall zu einer trüben Schmelze, die bei 126° klar wird; wiedererstarre Schmelzen haben scharfen F. 126° (unkorr.). Ein durch Benzoylchlorid erhaltenes *Benzoylderiv.* schmolz bei 211—212°, u. stellt wahrscheinlich das Monobenzoylderiv. dar. Die physiolog. Wrkkg. der aus Hormonrohöl durch Einw. von Benzoylchlorid u. durch Phenylcyanat gewonnenen Prodd. unterschieden sich quantitativ sehr merklich von dem unveränderten Hormon; der Wirkungsbeginn ist gegenüber der Normalrk. etwas verzögert, der Brunstgipfel wird 1—2 Tage später erreicht, die Reaktionsdauer ist aber wesentlich verlängert. Es ließ sich beim benzoilierten Rohöl nach einmaliger Injektion von 10 M.E. ein Brunstzustand über 11—16 Tage erzielen. Nach Verseifung der veresterten Öle wurde die physiolog. Wrkg. wieder die des unveränderten Hormons. — Der Nachweis einer *Ketogruppe* ließ sich durch Umsetzung mit Hydroxylaminacetat führen, das Oxim kristallisierte in derben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus; Zers. 230° (unkorr.). Die N-Best. zeigte gute Übereinstimmung mit der Theorie. — Durch Hydrierung wird das Hormon in ein *perhydriertes Hormon* übergeführt; wahrscheinliche Zus. C₁₈H₃₀O. Saure Eigg. besitzt das hydrierte Präparat nicht mehr, die Ketogruppe ist wahrscheinlich durch CH₂ ersetzt u. 3 *Doppelbindungen* abgesätt. Aus verd. A. umkristallisiert seidenweiche Nadeln, die bei 95° (wahrscheinlich unter Verlust von Krystallwasser) erweichen u. bei 104° (unkorr.) schmelzen. — Das von MARRIAN beschriebene Hormonpräparat mit der Formel C₁₈H₂₄O₃ dürfte wahrscheinlich das Hydrat des hier beschriebenen Hormons darstellen. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 140—56. 22/9. 1930. Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Lab.) WADEHN.

John T. King und Ellen Patterson, *Beobachtungen über die Menopause. II. Die Wirkung von verschiedenen Ovarpräparaten auf Symptome der Menopause und auf den Grundstoffwechsel.* Frische Ovarialsubstanz u. Follikelextrakt haben keinen Einfluß auf den Grundstoffwechsel in der Menopause, Verfütterung von Corpus luteum steigert den Grundstoffwechsel. Keine der drei Substanzen hatte einen günstigen Einfluß auf die Symptome. (Journ. Amer. med. Assoc. 91. 1423—26. 1928. Baltimore. Medic. Clin. JOHNS HOPKINS Hosp. Sep.) WADEHN.

B. Sager, *Zur Frage der Wirkung von Hypophysishinterlappensextrakt, Morphin und Coffein auf die Tätigkeit der Niere.* In Anbetracht der Verwickeltheit der Verhältnisse sind endgültige Resultate noch nicht anzugeben. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 153. 331—46. Sept. 1930. Utrecht, Pharmakol. Inst. „Nieuw Leeuwenberg“, Univ.) WAD.

F. A. E. Crew und B. P. Wiesner, *Über die Existenz eines vierten Hormons im Vorderlappen der Hypophyse von thyreotropischer Natur.* In der Hypophyse sind bisher wirksame Prinzipien nachgewiesen, die folgende Wrkg. haben: 1. Wachstum fördernd bis zum Gigantismus, 2. Oestrus befördernd, 3. Oestrus hemmend, 4. Grundumsatz steigernd, Metamorphose hervorruhend. Es wird gezeigt, daß Extrakte, die die wirksamen Prinzipien 1, 2 u. 3 enthalten, keine Metamorphose hervorruhen, während Extrakte, in denen diese Stoffe zerstört sind, Metamorphose bewirken können. Dieser Effekt tritt wahrscheinlich durch Beeinflussung der Schilddrüse ein. (Brit. med. Journ. 1930. I. 777—78. 1930. Edinburgh, Univ.) MEIER.

George B. Roth, *Die Wirkung des Ephedrins auf den Ureter.* Ephedrin in Dosen von 10 mg auf 100 cem RINGER-LOCKE wirkt stimulierend auf den Ureter des Hundes; bei Steigerung der Dosis tritt allmählich nach diesem beschleunigenden Effekt eine Hemmung ein, die bei einer Dosis von 90 mg häufig allein noch sichtbar wird. — Die stimulierende Wrkg. des Adrenalins ist 200-mal größer als die des Ephedrins. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 301—12. Juli 1930. GEORGE WASHINGTON Univ., Departm. of Pharmacol.) WADEHN.

Teh-Jun Yen, *Über die Umkehrung des Adrenalineffektes auf den Kaninchendarm und auf die Gefäße des Krötenschenkels*. Die Umkehrung der Adrenalinwrkg. beim Kaninchendarm beruht nicht auf dem Adrenalin selbst, sondern auf Oxydationsprodd. des Adrenalins. Diese Umkehrung der Wrkg. war an den Gefäßen der Krötengliedmaßen nicht zu beobachten. (Tohoku Journ. exp. Med. **14**. 415—65. 27/1. 1930. Sendai, Physiol. Labor. Sataké, Tohoku Imp. Univ.) WADEHN.

Bun-ichi Hasama, *Beiträge zur Erforschung der Bedeutung der chemischen Konfiguration für die pharmakologischen Wirkungen der adrenalinähnlichen Stoffe*. Eine Reihe von Abkömmlingen des β -Phenyläthylamins, das als Grundsubstanz der Adrenalingruppe zu betrachten ist, selbst aber nur geringe sympathomimet. Wrkg. besitzt, wird auf ihren Effekt auf den Blutdruck, die Blutgefäße u. den Bronchialkrampf geprüft. Die tödliche Dosis wurde ermittelt. Die Prüfung erstreckte sich auf β -Oxy- β -phenyläthylamin, Ephedrin, Mydriatin, Diphenyläthanolamin, Dioxyphenylalanin, Tyramin, Adrenalon, Phenoxyäthylamin u. α -Oxy- β -phenyläthylamin. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **153**. 161—86. Sept. 1930. Nagasaki, Pharmakol. Inst. Med. Fak. Univ.) WADEHN.

Hans Horsters, *Insulinverteilung im Organismus nach Insulininjektion*. I. Mitt. Der Insulingeh. der Organe von Kaninchen, die intravenös oder subcutan 50 oder 20 Einheiten Insulin erhalten hatten, wurde an der Maus bestimmt. Das intravenös zugeführte Insulin tritt zuerst hauptsächlich in die Leber über, im Muskel ist es erst nach 60 Min. in erheblicherer Menge nachweisbar; nach 210 Min. enthält die Muskulatur über 50% des injizierten Insulinmenge. Bei subcutaner Injektion sind bereits nach 60 Min. 60% des gespritzten Insulins aus den Organen extrahierbar, es erfolgt dann ein Abfall des eluierbaren Organinsulins, so daß nach 150 Min. kaum noch Spuren des eingeführten Insulins nachzuweisen sind. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **153**. 214—30. Sept. 1930. Halle, Med. Klin. Univ.) WADEHN.

Hans Horsters, *Insulinverteilung im Organismus nach Insulininjektion*. II. Mitt. *Abhängigkeit von Ernährungsweise und Blutzuckergehalt*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Insulingeh. der Organe von Kaninchen, die zur Zeit der Insulininjektion hyperglykäm. durch Glucosefütterung oder Adrenalin waren, war um etwa das Doppelte größer als bei Kontrollen. Die Insulininjektion hatte in diesem Falle auch eine starke Mobilisierung von endogenem Insulin zur Folge; nach 60 Min. war bei den hyperglykäm. Tieren allein aus der Muskulatur das Doppelte der eingespritzten Insulinmenge mit der Thyrodelsg. zu extrahieren. — Es wird angenommen, daß beim Diabetes die Menge des endogenen, stoffwechselwirksamen Gewebsinsulins herabgesetzt ist; ein wesentlicher Teil des Gesamtinsulins bleibt ungebunden, ist dadurch physiolog. unwirksam u. wird leichter aus dem Organismus entfernt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **153**. 231—43. Sept. 1930. Halle, Med. Klin. Univ.) WADEHN.

Maurice Walter Goldblatt, *Die Wirkung von Insulin auf die Glykogenverteilung bei normalen Tieren*. Der Glykogengeh. der Leber junger hungernder Katzen nahm nach Insulininjektion zu, ohne daß eine wesentliche Verminderung des Muskelglykogens zu bemerken war. Außer dem Absinken des Blutzuckers u. des anorgan. P waren Veränderungen in der Blutzus. nicht festzustellen. Die Zunahme des Leberglykogens findet in den Veränderungen des Glykogengeh. der anderen Organe oder des freien Zuckers keine Erklärung. (Biochemical Journ. **24**. 1199—1209. 1930. London, Medic. Univ., St. Thomas's Hosp.) WADEHN.

B. D. Krawtschinski, *Die Wirkung von Leibesübungen und des Arbeitstages auf die Alkalireserve im Blute*. Die Alkalireserve schwankte bei 54 Personen zwischen 47—75,0. Die Höhe der Alkalireserve ist um so größer, je besser die betr. Person trainiert ist. Athletik usw. vermindern die Alkalireserve, die Verminderung hängt von der Anstrengung, weniger von der Summe der Arbeitsleistung ab. Erschwertes Atmen durch Gasmasken hat bei ruhigem Sitzen eine Erhöhung der Alkalireserve zur Folge. (Russ. Physiol. Journ. **11**. 415—32. 1928. Sep.) SCHÖNFELD.

B. D. Krawtschinski, *Einfluß intravenöser Milchsäureinjektionen auf die Alkalireserve im Blute*. Die Alkalireserve ist bei Hunden ebenso konstant wie beim Menschen (vgl. vorst. Ref.) u. schwankt von 40—60. Um die gleiche Erniedrigung der Alkalireserve zu erzielen wie nach sportlichem Lauf, mußten 10—25 g Milchsäure injiziert werden, wobei der Grad der Erniedrigung nicht von der absol. Menge eingeführter Milchsäure, sondern hauptsächlich von der Injektionsgeschwindigkeit abhängig war. (Russ. Physiol. Journ. **11**. 433—44. 1928. Sep.) SCHÖNFELD.

Ernst Schmitz und Felix Koch, *Über Veränderungen der Blutphosphatide bei der Aderlaßblipämie*. (Biochem. Ztschr. **223**. 257—77. 15/7. 1930. Breslau, Physiolog. Inst.) H. WOLFF.

Luigi Salazar, *Wirkung des Natriumsalicylats auf die Viscosität des Blutes beim lebenden Tier*. Messungen mit dem OSTWALDschen Viscosimeter; Zusatz von Natriumsalicylat zu W. oder Blutserum führt zu einer leichten Viscositätsverminderung, u. ebenso wirkt die Behandlung von Hunden mit kleinen Dosen (0,03 g/kg) im Sinne einer Viscositätserniedrigung um ca. 10%. (Arch. Pharmacol. sperim. **50**. 67—71. 1929. Padua, Ist. di Farmacol.) SCHNITZER.

Max Hochrein und Rolf Meier, *Über den Mechanismus der Blutdrucksenkung durch Histamin*. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **153**. 309—24. Sept. 1930. Leipzig, Med. Univ.-Klin.) WADEHN.

J. H. Foulger und C. A. Mills, *Der Einfluß des Harnstoffs auf die Blutgerinnung. I. Thrombingerinnung*. Die Beeinflussung der Blutgerinnung durch Harnstoff hängt sehr wesentlich von der Menge des zugesetzten Harnstoffs ab: in schwacher Konz. tritt eine Gerinnungsbeschleunigung durch Freiwerden von Reservaten an Thrombinvorstufen ein (Kephalin u. Prothrombin); höhere Konz. verzögern die Gerinnung durch Hemmung der Vereinigung des Thrombins u. Fibrinogens; in noch höheren Konz. tritt eine starke Hemmung oder Verhinderung der Gerinnung durch pept. Einw. auf das Fibrin ein. (Amer. Journ. Physiol. **94**. 51—59. 1/7. 1930. Cincinnati, Univ. Departm. of Biochemistry and Intern. Med.) H. WOLFF.

Alexander Partos, *Gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Blutzuckergehalt und Blutgerinnungszeit*. IV. Mitt. *Mit anschließender Erwidern auf die Arbeit W. N. Boldyreffs: Die periodische Tätigkeit des Organismus und ihre physiologische Bedeutung*. (III. vgl. C. 1930. I. 3804; BOLDYREFF vgl. Erg. Physiol. **29** [1929]. 485.) Wie beim gesunden Tier, so besteht auch bei der durch Pankreasentfernung diabet. gemachten Katze ein gesetzmäßiger Zusammenhang, indem mit Ansteigen des Zuckergeh. die Gerinnungsfähigkeit des Blutes zunimmt u. umgekehrt. Mittel, die Steigen des Blutzuckers bewirken (*Morphin, Adrenalin*), erhöhen die Gerinnungsfähigkeit entsprechend dem Steigen des Blutzuckers. Verzögern wir die Gerinnung durch *Novirudin*, so ist der Blutzucker niedrig, solange die Gerinnung gehemmt ist. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **224**. 448—50. 23/3. 1930. Nitra, C. S. R.) F. MÜLLER.

Henry E. Never und Bernhard Massury, *Avitaminose und Verdauungsorgane*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1930. II. 756.) In ähnlicher Weise wie früher wurde an zwei Hunden untersucht, ob die Resorptionsstörung bei avitaminot. Ernährung ausschließlich durch Fettsäuren oder auch bei fettfreier Ernährung auftritt. Auch bei letzterer ist die Resorption beeinträchtigt, aber in geringem Maße, u. die patholog. Folgeerscheinungen im Darmkanal sind viel weniger erheblich. Jedoch treten andere Erscheinungen, wie Erschwerung des Fressens u. a., zu gleicher Zeit auf, welcher Umstand zeigt, daß der eigentliche Sitz der avitaminot. Erkrankung jenseits des Verdauungskanals liegt. (PFLÜGERS Arch. Physiol. **225**. 582—90. 20/9. 1930. Hamburg, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

H. C. Sherman und H. K. Stiebeling, *Die Beziehung zwischen Vitamin D und der Kalkablagerung im Knochen*. Verss. umfassen solche mit verschiedenen Mengen u. wechselndem Verhältnis an Ca, P u. Vitamin D bei der Fütterung von Ratten. Vitamin D wurde als synthet. Präparat u. in Form von D-haltiger Trockenmilch zugeführt. Es zeigte sich, auch in Bestätigung früherer Verss., daß unter geeigneten Bedingungen jeder der drei Stoffe der begrenzende Faktor für die Knochenentw. sein kann, daß Vitamin D auch noch in Mengen, die merklich über der Mindestdosis liegen, die Verkalkung beeinflussen kann, daß aber reichliche Mengen an Vitamin D nicht eine Vernachlässigung der Ca-Versorgung des wachsenden Organismus gestatten. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. **27**. 663—65. April 1930. New York, Columbia Univ., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD.

Hans Hoff, *Metallsalzvergiftung mit Vitamin-D-Ernährung*. D-frei u. n. ernährte Meerschweinchen wurden mit bas. Bleicarbonat bzw. bernsteinsäurem Quecksilber per os, subcutan bzw. durch Veratmung behandelt. Diese Metallsalzgifte verursachten schließlich den Tod aller Versuchstiere, jedoch waren die mit reichlich D-Vitamin ernährten Tiere wesentlich widerstandsfähiger, wie etwa im Verhältnis von 4:1 gegenüber den D-frei ernährten. Durch Theophyllin bzw. A. wird die Resistenz herabgesetzt. Aus diesen u. a. Beobachtungen wird als Ursache dieser Resistenz eine erhöhte Undurchlässigkeit der Zellmembran angesehen u. weiterhin der Abschluß der Zelle von den

Nährstoffen als eine Folge der schweren Formen der Vigantolvergiftungen. (Med. Klinik 26. 1560—62. 17/10. 1930. Wien, Psych.-Neurolog. Klinik.) SCHWAIBOLD.

Amy L. Daniels, Genevieve Stearns und Mary K. Hutton, Calcium- und Phosphorstoffwechsel bei künstlich ernährten Kindern. I. Einfluß von Lebertran und bestrahlter Milch. Bei einer künstlichen Nahrung aus gekochter oder pasteurisierter Kuhmilch u. Kohlehydrat ist die Ca- u. PO₄-Retention sehr klein, ähnlich wie bei Rachitis. Die Ausscheidung im Stuhl u. Urin ist etwa gleich groß. Bei Zugabe von bestrahlter Milch, bestrahltem Olivenöl u. Lebertran steigt die Retention von beiden erheblich an, Ca relativ mehr als PO₄. Die Ausscheidung im Urin bleibt dabei fast unverändert, während die Ausscheidung im Kot um 50—60% absinkt. (Amer. Journ. Diseases Childr. 37. 296—316. 1929. Iowa State Univ. Iowa Child. Welfare Res. Station. Sep.) MEIER.

A. F. Hess, M. Weinstock und H. Rivkin, Einige Unterschiede in der Wirkung von bestrahltem Ergosterin und von Lebertran. Im Anschluß an kürzlich veröffentlichte Verss. (C. 1930. I. 998), die gezeigt hatten, daß bei Tieren eine größere Menge bestrahlten Ergosterins als das entsprechende Lebertranäquivalent zur Verhütung bzw. Heilung der Rachitis erforderlich ist, wobei trotz Bestehens der Rachitis die Blutwerte für anorgan. P n. wurden, konnten Vff. jetzt einen entsprechenden Befund bei der Behandlung von kindlicher Rachitis erheben; in einem Fall z. B., in welchem 20 Tropfen bestrahlten Ergosterins täglich, 10 Teelöffeln Lebertran entsprechend, keine Heilung erzielten, wurde mit nur 6 Teelöffeln Lebertran täglich die Rachitis vollständig geheilt. Hiernach erscheint es richtiger, antirachit. Präparate nach „Ratteneinheiten“ als nach „Lebertraneinheiten“, wie bisher, zu bestimmen. (Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27. 665—66. 1930. New York, Department of Pathology, College of Physicians and Surgeons, Columbia Univ.) H. WOLFF.

K. Richter, Der Futterwert von gewaschenem und zerkleinertem Rübenblatt im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial bei der Fütterung an Milchkühe. Der Vers. zeigte eine geringe Überlegenheit des gewaschenen u. zerkleinerten Rübenkrautes in Milchleistung, Fettleistung u. Lebendgewichtszunahme. (Landwirtschl. Jahrbch. 72. Erg.-Bd. I. 273. 1930. Tschechnitz.) GRIMME.

K. Richter, Die Einwirkung der Verfütterung größerer Mengen roher und eingesäuertes gedämpfter Kartoffeln auf Milch-, Milchfettmenge und Lebendgewichtsveränderungen der Milchkühe im Vergleich zu Futterrüben, unter Gegenüberstellung von zwei Sorten Kartoffeln. Der Vers. bewies die gute Verwendungsmöglichkeit von Kartoffeln als Kuhfutter. Bis zu 12 kg gewaschene Kartoffeln können ohne Bedenken unter allmählichem Übergang täglich an Milchkühe verfüttert werden. (Landwirtschl. Jahrbch. 72. Erg.-Bd. I. 273—74. 1930. Tschechnitz.) GRIMME.

K. Richter, Blutmehl im Vergleich zu Erdnußkuchen im Beifutter der Milchkühe. Durch Blutmehlfütterung konnte weder eine Steigerung der Milchmenge noch des %ig. Fettgeh. der Milch gegenüber dem Vergleichsfutter ohne Blutmehl erzielt werden. (Landwirtschl. Jahrbch. 72. Erg.-Bd. I. 275. 1930. Tschechnitz.) GRIMME.

K. Richter, Milchviehfütterungsversuch zur Ermittlung etwaiger Sonderwirkungen von Hafer auf die Milch- und Milchfettleistung. Der Vers. ergab keine eindeutige Klärung. Hafer scheint nur unter besonderen physiol. Verhältnissen einen gewissen Einfluß auf Milch- u. Fettleistung auszuüben. (Landwirtschl. Jahrbch. 72. Erg.-Bd. I. 275. 1930. Tschechnitz.) GRIMME.

K. Richter, Die Einwirkung einer Verfütterung von Lebertranemulsion auf den prozentischen Fettgehalt der Milch verschiedener Kühe bei gleichartiger sonstiger Fütterung. Eine eindeutige Wrkg. der Beifütterung von Lebertranemulsion auf den Fettgeh. der Milch ergab der Vers. nicht. (Landwirtschl. Jahrbch. 72. Erg.-Bd. I. 275—76. 1930. Tschechnitz.) GRIMME.

K. Richter, Jod in der Schweinemast. Tägliche Beifütterung von 20 g jodhaltigem Mineralsalz war ohne merkliche Einw. auf die Gewichtszunahme u. die Futterverwertung. (Landwirtschl. Jahrbch. 72. Erg.-Bd. I. 277. 1930. Tschechnitz.) GRIMME.

K. Richter, Fütterungsversuche mit Roggen und Gerste bei Schweinen. Der Ausgang des Vers. erbrachte den Beweis der Möglichkeit weitgehender Verwendung von Roggenschrot bei der Getreidemast. Roggenschrot ergab gute Futtersnutzung u. gute Fleischqualität. (Landwirtschl. Jahrbch. 72. Erg.-Bd. I. 278. 1930. Tschechnitz.) GRIMME.

Emile F. Terroine und Thérèse Reichert, Die Wirkung der Salze auf den Eiweißstoffwechsel. Einfluß der Mineralstoffe auf die Größe des endogenen Eiweißumsatzes.

Durch Zusatz eines Cl, P, S, Na, K, Ca, Mg, Fe enthaltenden Salzgemisches zu einer von Mineralstoffen freien, nur aus Reisstärke u. gereinigtem Fett unter Hinzufügung der notwendigen Vitamine bestehenden Grundkost, bei welcher die Bedingungen des Eiweißminimums nach den bisherigen Anschauungen vorliegen, gelingt es, den N-Umsatz um mindestens 20% zu senken. Bei Prüfung der Wrkg. der einzelnen Salze hinsichtlich der eiweißsparenden Fähigkeit zeigte sich, daß NaCl, Calciumcitrat, Kaliummonophosphat eine annähernd so große eiweißsparende Wrkg. wie das Salzgemisch haben; KCl, Magnesiumcitrat sind ohne merklichen Einfluß, Fe bewirkt für sich eine steigernde Wrkg. auf den endogenen N-Umsatz. Diese Tatsache wird so gedeutet, daß der salzfrei ernährte Organismus seine Mineralbestände aus den Geweben angreift, wobei das Protoplasma selbst mit angegriffen wird. (Arch. Int. Physiol. 32. 337—73. 30/6. 1930. Straßburg, Univ., Physiol. Inst.)

H. WOLFF.

Emile F. Terroine und Thérèse Reichert, *Die Wirkung der Salze auf den Eiweißstoffwechsel. Der Einfluß der Mineralstoffe auf die Größe der Stickstoffretention während des Wachstums.* (Vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1930. I. 1325.) Wachsende Tiere, denen eine eiweißreiche, prakt. salzfreie Kost gegeben wird, zeigen bei Zusatz eines Salzgemisches nach TERROINE u. MAHLER-MENDLER eine gegenüber der salzlosen Periode um mindestens 20% vermehrte N-Retention. Bei der Prüfung der Wrkg. einzelner Salze ergaben NaCl, Kaliummonophosphat, Calciumcitrat keine Beeinflussung der N-Retention; der n. Gewebsaufbau bei wachsenden Tieren ist also nicht nur an die Zufuhr genügender Nährstoffe u. Vitamine, sondern auch an die Zufuhr quantitativ ausreichender u. richtig zusammengesetzter Salzmischung gebunden. (Arch. Int. Physiol. 32. 374—90. 30/6. 1930.)

H. WOLFF.

Emile F. Terroine und Thérèse Reichert, *Die Wirkung der Salze auf den Eiweißstoffwechsel. Einfluß des Kochsalzzusatzes zu einer normalen gemischten Nahrung auf die Stickstoffretention.* (Vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von der in der Viehzucht üblichen Kochsalzzulage zum Futter, untersuchten Vff. die Einw. dieser Maßnahme auf die N-Retention, nachdem zunächst festgestellt war, daß die Ausnutzung der Nahrung im Darm durch den Salzzusatz nicht beeinflußt wird. Es zeigte sich, daß ein günstiger Einfluß auf die N-Retention nur dann nachweisbar ist, wenn die Grundkost hinsichtlich ihres Mineralstoffgeh. nicht vollwertig ist, so daß die NaCl-Zulage eine Korrektur dieses Mangels bedeutet. Für eine optimale N-Retention sollen die Tiere mindestens 0,1 g Na auf das kg Körpergewicht täglich erhalten; das Verhältnis K:Na soll den Wert 3 nicht übersteigen. (Arch. Int. Physiol. 32. 391—415. Compt. rend. Acad. Sciences 190. 768—70. 30/6. 1930.)

H. WOLFF.

David Paton Guthbertson, *Die Störung des Stoffwechsels durch Knochenverletzung und Verletzung ohne Knochenbeschädigung; Notiz über gewisse abnorme Zusammenstellungen von Knochen.* (Biochemical Journ. 24. 1244—63. 1930. Glasgow, Biochem. Labor. Royal Infirmary a. Pathol. Departm. Univ.)

WADEHN.

Zoltán Szilárd, *Die Wirkung des Natriumhydrocarbonats auf den Magen.* Im Magensaft nimmt die Cl-Ausscheidung bei peroraler wie intravenöser NaHCO₃-Zufuhr zu. (Dtsch. Arch. klin. Med. 168. 368—73. Sept. 1930. Pécs, Elisabeth Univ. Med. Klin.)

OPPENHEIMER.

I. Abelin, *Ernährungsfragen. Über die Bedeutung des rohen Eigelbs für die Glykogenablagerung in der Leber.* Eigelb ist ein Nährstoff, der in sehr vielen Fällen die Anhäufung des Leberglykogens begünstigt. Verss. ergaben, daß eine bestimmte Menge Rohrzucker bei mit Eigelb vorgefütterten Tieren mehr Leberglykogen ergibt als die nämliche Zuckermenge bei einem sonst gleich, aber ohne Eigelb ernährten Tiere. (Klin. Wchschr. 9. 1759—61. 20/9. 1930. Bonn, Univ.)

FRANK.

Esther M. Greisheimer und Olga H. Johnson, *Glykogenbildung bei Ratten. I. Kostformen mit 60% des Gesamtcaloriengehalts in Gestalt von Stärke oder Rohrzucker oder Speck oder Casein.* Eine Kost, die 60% des Gesamtcaloriengeh. in Form von Stärke enthält, führt bei Ratten zu einem Leberglykogengeh., der sich von dem bei einer gemischten Kost erzielten nicht wesentlich unterscheidet. Werden 60% des Caloriengeh. durch Rohrzucker oder Schmalz gedeckt, ist der Leberglykogengeh. deutlich erhöht, während Vorherrschen des Caseins zu einer Verringerung des Glykogens führt. Die einseitige Kost führt nicht zu Veränderungen im Muskelglykogengeh. (Amer. Journ. Physiol. 94. 11—12. 1/7. 1930. Univ. of Minnesota, Dep. of Physiology.)

H. WOLFF.

S. Salaskin, *Untersuchungen über die Harnstoffbildung im Tierkörper.* Allgemeine Betrachtung über Theorien der Harnstoffbildg. sowie Plan über vorgesehene Eigenstudien zur Klärung mit dem Problem zusammenhängender Fragen. (Ztschr. physiol.

Chem. 192. 25—27. 9/10. 1930. Leningrad, Biochem. Abt. d. Staatsinst. f. exper. Med.)

OPPENHEIMER.

S. Salaskin und L. Solowjew, *Die Harnstoffbildung in überlebenden Organen und im Preßsaft derselben*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Leberbreiautolyse entstehender Harnstoff entstammt dem *Arginin* u. hat die Ggw. von *Arginase* zur Voraussetzung. Entsprechend der Harnstoffzunahme nimmt die Argininmenge ab. Die Zunahme des einen bzw. die Abnahme des anderen verläuft anfangs steil, später flacher u. flacher. Ursache der mit der Zeit einsetzenden Verzögerung der Harnstoffbildg. ist nicht erkennbar, Mangel an Arginase kann ebenso wenig der Grund sein wie Mangel an Arginin. Möglich ist erschwerte Argininabspaltung im Eiweißmolekül oder Abschwächung der Proteolyse. (Ztschr. physiol. Chem. 192. 28—44. 9/10. 1930.)

Saburo Miyasaki, *Zur Pharmakologie des Bleies*. V. Mitt. *Die Resorption des Metalls vom Magen-Darmkanal und die Möglichkeit ihrer Beeinflussung*. (IV. vgl. C. 1929. I. 1234.) Die Resorption des Pb vom Magen-Darmkanal ist ein einfacher Diffusionsprozeß. In der Zeiteinheit werden stets, unabhängig von der absol. peroral verabreichten Pb-Menge, ca. 15% Pb resorbiert. Die Resorption des Pb läßt sich in mäßigem Grade durch Ferrum oxydatum dialysatum u. in stärkerem Maße durch Milch verzögern. Dialysierverss. mit Pb-Lsgg. in Anwesenheit von Milch, Milchultrafiltrat u. Phosphatpuffer zeigten, daß die resorptionsverzögernde Wrkg. der Milch auf ihren Phosphatgeh. zurückzuführen ist. Pb-Phosphat diffundiert nicht durch Pergamentmembranen, wahrscheinlich bildet sich ein kolloidales Pb-Phosphat. Als Versuchstiere dienten Mäuse. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 150. 39—46. 1930. Tokio, Heidelberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.)

MAHN.

B. v. Issekutz und M. Leinzinger, *Beiträge zur Pharmakologie der Goldverbindungen*. I. Mitt. Einige Goldverb.: NaAuCl_4 , KAu(CN)_2 , *Sanocrysin*, *Krysolgan*, *Triphal* u. *Solganal* wurden auf folgende Eig. untersucht: Einfluß des pH auf die Spaltung der Au-Verb. Die Spaltung ist in schwach saurem Medium etwas stärker als in schwach alkal. Oberflächenspannung zwischen W. u. Luft in 0,1-mol. Lsgg. Alle Verb. sind schwach capillaraktiv. Oberflächenspannung zwischen W. u. Benzol mittels der Platinringmethode in 0,02-mol. Lsgg. Adsorption der Goldverb. an Tierkohle (MERCK) u. an Tusche (Pelikantusche Nr. 541). Die Adsorption der organ. Verb. ist gut. Verteilungskoeffizient der 0,1-mol. Lsgg. zwischen W. u. Chlf., W. u. Öl. Das Chlf. nimmt kein Au auf, der Verteilungskoeffizient zwischen W. u. Öl ist sehr niedrig. Resistenz der roten Blutkörperchen. Von den Verb. wirken nur *Krysolgan* u. NaAuCl_4 hämolyt. Aufnahme der Verb. von den roten Blutkörperchen. Bei Anwesenheit von Blutsrum werden die Verb. kaum aufgenommen, wohl aber in beträchtlicherem Grade aus Salzlsgg. Bindung der Goldverb. an die Proteine des Blutsrum. Die Verb. werden an das Eiweiß des Blutsrum — u. zwar von den Albuminen stärker als von den Globulinen — zu etwa 85% gebunden. Einfluß auf die Blutgerinnung. Die Gerinnung wird entweder völlig verhindert, oder wenigstens stark gehemmt. Diffusion in Gelatine u. Einfluß auf die Gelatinequellung. Die Diffusion ist unmerklich, die Quellung wird nur schwach gehemmt. Aufnahme der Goldverb. von der mit den entsprechenden Lsgg. durchströmten, isolierten Rattenleber. Die Leber kann große Mengen dieser Verb. aufnehmen. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 152. 288 bis 305. Aug. 1930. Szeged, Pharmakol. Inst. d. Königl. Ungar. Franz-Josef-Univ.)

MAHN.

B. v. Issekutz und Z. Dirner, *Beiträge zur Pharmakologie der Goldverbindungen*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Von NaAuCl_4 , KAu(CN)_2 , *Sanocrysin*, *Krysolgan*, *Triphal* u. *Solganal* wurde die Einw. auf einige Tuberkelstämm: Schildkrötenparatuberkeln (FRIEDMANN), homogene Humankulturen (ARLOING), BCG-Stamm (CALMETTE-GUERIN) u. ein boviner Stamm, auf Bouillonkulturen von *Staphylokokken* bzw. *B. coli*, auf Hefegärung u. auf einen Stamm von *Paramaecium caudatum* untersucht. Die Wrkg. des NaAuCl_4 ist im allgemeinen sehr stark. Die organ. Au-Verb. wirken dagegen auf Bakterien nur schwach, auf Hefepilze u. Paramäcien fast gar nicht. KAu(CN)_2 ist am wirksamsten, wobei wahrscheinlich die oxydationshemmende Wrkg. der Cyangruppe eine Rolle spielt. Weiterhin wurde die Goldbindungsfähigkeit der Tuberkelbazillen studiert. Eine besondere Affinität des Au zu den Bazillen wurde nicht beobachtet. Die subcutan injizierten Goldverb. weisen bei Fröschen u. Ratten nur eine schwache Wrkg. auf, die zum großen Teile auf die Applikationsstelle beschränkt ist. Von den organ. Goldverb. zeigt hierbei *Sanocrysin* die stärkste, *Solganal* eine etwa 10mal geringere Toxizität. Bei KAu(CN)_2 ist bei den Wirbeltieren die Giftwrkg. der Cyangruppe recht

bedeutend. Diese Wrkg. kann durch Verabreichung von Na-Thiosulfat oder Oxantin nur in beschränktem Maße vermindert werden. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 152. 306—17. Aug. 1930. Szeged, Pharmakol. Inst. d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Univ.) MAHN.

B. v. Issekutz und I. Méhes, Beiträge zur Pharmakologie der Goldverbindungen. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Am isolierten Froschherzen sind die organ. Goldverb. fast wirkungslos. NaAuCl_4 übt in Konz. von 1:2500 eine positive tonotrope Wrkg. aus, in Konz. von 1:2000 eine maximale irreversible systol. Kontraktur. In Anwesenheit von Blutserum werden diese Wrkgg. durch die Bindung des NaAuCl_4 an das Serum stark abgeschwächt. Bei $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ist anscheinend nur das K^+ wirksam, denn die Herzwirkgg. des $\text{KAu}(\text{CN})_2$ lassen sich durch CaCl_2 verhindern. Das Herzmuskelgewebe adsorbiert beträchtliche Mengen Au. Der Froschgastroknemius erleidet durch NaAuCl_4 Lähmung u. Kontraktur. Mittels Formalin ist nachweisbar, daß das vom Muskel adsorbierte Au nur in der Oberfläche des Muskels sitzt. NaAuCl_4 -Lsgg. erzeugen im Froschmesenterium keine capillare Lähmung. Im LÄWEN-TRENDELENBURG'schen Froschschenkelpreparat war durch NaAuCl_4 -Lsgg. sowohl in Ringerlsg., wie in Anwesenheit von Blutserum Gefäßverengung beobachtbar. Ödembildg. wird durch NaAuCl_4 wesentlich verringert. Bei urethanisierten Katzen senkt NaAuCl_4 unter bedeutender Zunahme der Atmungsfrequenz den Blutdruck. Bei kleineren Dosen hört diese Wrkg. spontan auf, größere Dosen verursachen eine Atmungslähmung. Im Beginn der Vergiftung steigert evtl. Adrenalin den Blutdruck, während die Atmungslähmung unter Umständen durch Cardiazol aufgehoben werden kann. Die Blutdrucksenkung ist vor allem durch hochgradige Dilatation des Herzens u. Sinken des Pulsvol. verursacht, während die mäßige Blutgefäßweiterung keine entscheidende Rolle spielt. *Krysolgan* u. *Solganal* wirken ähnlich, aber bedeutend schwächer. NaAuCl_4 steigert den Tonus des isolierten Darmes (Kaninchen); die organ. Goldverb. wirken schwächer bzw. gar nicht. $\text{KAu}(\text{CN})_2$ vermindert dagegen den Tonus, was auf den Einfluß der CN-Gruppe zurückgeführt wird, da KCN genau so auf den Darm wirkt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 152. 318—40. Aug. 1930. Szeged, Pharmakol. Inst. d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Univ.) MAHN.

W. F. von Oettingen, Die Absorption, Verteilung und Ausscheidung von Wismut. (Physiol. Rev. 10. 221—81. 1930. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ., Dept. of Pharmacol. of the school of med.) STERN.

Bruno Rewald, Etwas über die physiologische Bedeutung der ätherischen Öle. Die äth. Öle wirken nicht nur als Geschmacksstoff in den Brauselimonaden u. ähnlichen Getränken, sie haben auch anregende Wrkgg. auf die Magenfunktionen u. insbesondere auf die Sekretion der inneren Magen- u. Darmdrüsen. (Mineralwasser-Fabrikant 34. 941—42. 19/7. 1930.) REWALD.

Martin Schubert, Die Bekämpfung schmerzhafter Zustände und der daraus resultierenden Schlaflosigkeit mit Quadronal und Quadro-Nox. Bericht von eingehenden Verss. mit diesen beiden Mitteln an 150 Patienten u. ihr Anwendungsbereich. Demnach ist Quadronal ein Analgeticum von weiter Anwendungsmöglichkeit u. größter Harmlosigkeit, Quadro-Nox ein Schlafmittel von optimaler Wrkg. (Med. Klinik 26. 1565 bis 1566. 17/10. 1930. Breslau, St. Anna-Krankenhaus.) SCHWAIBOLD.

Fr. Uhlmann, Percain (Chlorhydrat des Diäthyläthylendiamids der α -Butyloxy-cinchoninsäure). Bei Vergleich mehrerer Lokalanästhetica verhält sich die Toxizität von Novocain: Cocain: Percain = 1:12:40, die lokalanästhet. Wrkg. wie 1:4:40. Das Verhältnis von Toxizität zu lokalanästhet. Wrkg. liegt also bei Percain günstiger als beim Cocain. Vor Novocain hat es den Vorzug, daß seine Wrkg. länger anhält u. für Schleimhautanästhesie sehr brauchbar ist. Seine wäss. Lsg. ist neutral u. sterilisierbar. (Ar. Int. Pharmacodynamie Thérapie 36. 253—71. 1929. Basel, Biolog. Inst. Ciba.) MEIER.

Yandell Henderson, Die Explosionsgefahr anästhetischer Mittel. Bericht des Komites für Narkoseunfälle. (Journ. Amer. med. Assoc. 94. 1491—98. 10/5. 1930. New Haven, Conn.) WADEHN.

C. F. T. East und E. R. Cullinan, Nirvanol bei der Behandlung der Chorea. Die Nirvanolbehandlung der Chorea führt in der großen Mehrzahl der Fälle zu einer prompten Besserung des Grundleidens; die unangenehmen Nebenwrkgg. (Exanthem, Fieber, Tachykardie) mahnen jedoch zu großer Zurückhaltung bei der Anwendung des differentiellen Mittels. (Lancet 219. 190—91. 26/7. 1930.) H. WOLFF.

W. H. Shilvoek, Die fiebererzeugende Wirkung von Schwefel in Olivenöl. Zur Fiebertherapie bei progressiver Paralyse u. anderen nichtsyphilit. Psychosen werden

Injektionen von kolloidalem Schwefel, in Olivenöl aufgeschwemmt, empfohlen. (Lancet 219. 347—48. 16/8. 1930.) H. WOLFF.

Marthe Vogt, *Vergleichende Untersuchungen über die Kreislaufschädigung und narkotische Wirksamkeit verschiedener Barbitursäurederivate. Diäthyl-barbitursäure (Veronal), Dipropyl-barbitursäure (Proponal), Phenyl-äthyl-barbitursäure (Luminal), Cyclohexenyl-äthyl-barbitursäure (Phanodorm), Diallyl-barbitursäure (Dial, Curral), Isopropyl-allyl-barbitursäure (Numal), Isobutyl-allyl-barbitursäure (Sandoptal), Isoamyl-äthyl-barbitursäure (Amytal), Isopropyl-brom-allyl-barbitursäure (im Noctal) u. sek. Butyl-brom-allyl-barbitursäure (im Pernocton) wirken am Warmblüter (Blutdruckverrs. an Katzen u. an Herz-Lungenpräparaten von Hunden) im Prinzip ähnlich. Die auftretende Blutdrucksenkung ist durch Gefäßerweiterung u. Schädigung des Herzens bedingt. Herzschädigung u. therapeut. Effekt des Adrenalins bei der Vergiftung mit den Barbitursäurederiv. wurden eingehend studiert. Durch verschiedene Mittel (z. B. Ephetonin) geschädigte Herzen reagieren stärker auf die Giftwrkg. als n. Ferner wurde die Größe der Kreislaufschädigung durch die Präparate quantitativ bestimmt. An Ratten gleichen Wurfs wurde der narkot. Effekt geprüft. Noctal, Pernocton erzeugen besonders kurze, Phanodorm u. Amytal etwas längere Narkosen. Nach Veronal tritt die Narkose langsam ein, hält aber länger an. Wird die Kreislaufwrkg. mit der narkot. in Beziehung gesetzt, so zeigen Veronal die geringste, Pernocton, Amytal, Noctal, Proponal u. Sandoptal die stärkste Schädigung, während Numal, Dial, Luminal u. Phanodorm in der Mitte stehen. Die ungünstigste therapeut. Breite weisen Noctal u. Pernocton, die günstigste Phanodorm u. Amytal auf. Die Toxizität wurde an Ratten bestimmt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 152. 341—60. Aug. 1930. Berlin, Pharmacol. Inst. d. Univ.) MAHN.*

E. Bülbring, *Die Wirkung einiger neuerer Herzmittel am durchströmten Froschherz.* Die Herzmittel wurden auf ihre Wrkg. auf das Minutenschlagvol. des in situ durchströmten, durch Ca-Mangel oder Chloralhydratvergiftung geschädigten Froschherzens (Eskulente) untersucht. *Cardiazol* (1:10 000 bis 1:5000) wirkt in beiden Fällen wenig, *Coramin* (1:10 000 bis 1:5 000) bei Ca-Mangel wenig, bei Chloralhydratvergiftung gar nicht. *Hexeton* (1:1 000 000 u. schwächer) ist unwirksam, stärkere Dosen sind tox. *Campher* ist bei Ca-Mangel unwirksam, bei Chloralhydratvergiftung steigert es in Konz. von 1:100 000 bis 1:50 000 die Frequenz schnell u. erheblich. Umgekehrt wird die Campherarhythmie durch Chloralhydrat aufgehoben. *Strophanthin* u. *Adrenalin* verbessern das Minutenvol. relativ unabhängig von der Frequenz. Adrenalin wirkt von allen untersuchten Mitteln am zuverlässigsten, schnellsten u. intensivsten. *Ephetonin* (1:10 000 000 bis 1:1 000 000) wirkt wenig, langsam, aber langdauernd. *Sympathol* (1:100 000) wirkt rasch u. langdauernd. *Coffein* (1:5000 bis 1:2500) wirkt gut, aber unzuverlässig. *Theobromin* (1:20 000 bis 1:2500) ist wirkungslos. *Lobelin* (1:1 000 000 u. höher) ist tox., in geringeren Konz. unwirksam. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 152. 257—72. Aug. 1930. Berlin, Pharmacol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Louis Wolff und **Paul D. White**, *Vorhofstillstand während Chinidinsulfatbehandlung.* (Heart. 14. 295—303. März 1929. Boston, Cardiac Clinic and Lab. Massach. General Hospital. Sep.) MEIER.

L. Michaud, *Über Pathogenese und Therapie der akuten Quecksilbervergiftung.* In der Pathogenese der akuten Quecksilbervergiftung spielt die Acidose u. die Verminderung des NaCl-Geh. des Blutes eine bedeutsame Rolle. Hierauf gründet sich die vom Vf. angegebene Therapie mit intravenösen Glucoseinjektionen u. subcutanen sowie intravenösen Injektionen von 0,9%ig. NaCl-Lsg. u. von 40%ig. Na-Bicarbonat-Lsg. Auch die Kost soll NaCl-reich sein. Bericht über 2 so behandelte u. geheilte Fälle. (Fortschr. Therapie 6. 485—92. 25/8. 1930. Lausanne, Med. Univ.-Klin.) H. WOLFF.

Phillip F. Shapiro, *Quecksilbervergiftung: ihre klinischen Schwierigkeiten und ihre Pathogenese.* Beschreibung von zwei klin. außerordentlich verschieden verlaufenden Fällen, bei denen durch Fehlen einer hinweisenden Vorgeschichte die Diagnose einer akuten bzw. subakuten Hg-Vergiftung erst durch chem. Unters. der Organe nach dem Tode gestellt wurde. (Journ. Lab. clin. Med. 15. 961—72. Juli 1930. Chicago, Ill., Dep. of Pathol. of the Cook County, Hospital.) MEIER.

Edm. Meyer, *Chronische Quecksilbervergiftungen, von Zahnfüllungen ausgehend?* (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. Vergiftungsfälle 147—48. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 1930. Berlin. — C. 1930. II. 422.) FRANK.

L. Schwarz, *Gewerbliche Bleivergiftung.* (Vgl. auch C. 1930. II. 1898.) Angebliche Pb-Vergiftung eines in einer Druckerei beschäftigten Lehrlings konnte nicht einwandfrei

als solche bestätigt werden. (Sammlg. Vergiftungsfällen 1. Gutachten 59—60. Beilage zu Arch. exp. Pathol. Pharmacol. Sept. 1930. Hamburg, Hygien. Staatsinst.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Aufrecht, *Untersuchung neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege.* (Vgl. C. 1930. I. 1972.) *Ipesum* war eine 0,07%₀ Emetin, NH₃, Anisöl u. A. enthaltende wss. Fl. — *Ovatogen* enthielt in 100 ccm (D.¹⁵ 1,1252): W. u. Aromastoffe 67,44 g, organ. (in Glühhitze zers.) Stoffe 32,04 g; Mineralstoffe 0,52 g (hauptsächlich Fe₂O₃, 0,23%₀), NaCl, Phosphate u. Alkalicarbonat, Sulfate, CaO, MgO u. SiO₂, Ä.-l. Stoffe (Fett u. Lipoid) 0,56 g; Hämoglobineiweiß 7,22 g; Lecithin 0,50 g; Cholesterin 0,06 g; Saccharose 15,80 g; Glycerin 7,60 g; sonstige organ. Stoffe 0,30 g. — *Original-Osterberg* (Labor. OSTERBERG, Chem. Fabr., Berlin) gegen Magenleiden enthielt in 100 ccm (D.¹⁵ 1,0644) 8,56 g freie HCl; 9,24 g gebundene HCl; 14,14 g Trockenrückstand; 0,19%₀ Asche; 0,02%₀ Fe₂O₃. Im wesentlichen Lsg. von NH₄Cl in konz. HCl. — *Dr. Mackennas antiseptische, leicht lösliche Sicherheits-Ovale* (OSCAR PIEFER, Berlin-Treptow): Kakaobutter mit Al₂(SO₄)₃, B(OH)₃, Chinin, Chinosol u. Weinsäure. — *Dr. Schleimers Furuncosan* (Dr. SCHLEIMER, Berlin): D.¹⁵ 1,0102; H₂O₂: 3,06%₀; Thymol: Spur; A. 0,80%₀; W. 96,14%₀. — *Biotrix*, Apotheker Konstantis Haarnährmittel: D.¹⁵ 0,8852; in 100 ccm 0,42 g S; 5,08 g Wollfett; 71,90 g A.; 22,60 g W. u. Aromastoffe als Rest. — *Mutter Dore's Kraftan* (Mutter DORES Kräftigungsmittel, Berlin): gezuckerte u. aromatisierte Lsg. von Hämoglobin. — *Salus Darmerde*: Tonerdesilicat. Phenole, Gerbstoff, Metallsalze u. a. nicht nachweisbar. Gegen Magendarmkatarrh, Durchfall usw. (Pharmaz. Ztg. 75. 436. 5/4. 1930. Berlin NW. 6.) HARMS.

Curt Spiero, *Dumexsalbe*. Polemik zu den analyt. Befunden ROJAHNS (vgl. C. 1930. II. 1728.) (Apoth.-Ztg. 45. 460. 12/4. 1930.) SCHÖNFELD.

C. A. Rojahn, *Erwiderung zu vorstehenden Ausführungen.* (Vgl. vorst. Ref.) (Apoth.-Ztg. 45. 460—61. 12/4. 1930.) SCHÖNFELD.

Ernst Gerhard Dresel und **Paul von Gara**, Greifswald, *Herstellung von höchstwertigen Antiseren*, 1. dad. gek., daß der eigentlichen Immunisierung durch Einverleiben des betreffenden Antigens solche Tiere unterworfen werden, die durch Vorbehandlung zweckmäßig mit anschließender Latenzzeit gegen das betreffende Antigen sensibilisiert wurden, worauf in bekannter Weise das Serum gewonnen wird. — 2. dad. gek., daß die Sensibilisierung der Tiere durch Vollserum bzw. Vollimmunserum oder durch die Euglobulinfraktion eines hochwertigen Immunserums vorgenommen wird. — 3. dad. gek., daß zwischen Vorbehandlung und eigentlicher Immunisierung eine mehrwöchentliche Latenzzeit eingeschaltet ist. (D. R. P. 508595 Kl. 30h vom 21/9. 1929, ausg. 29/9. 1930.) SCHÜTZ.

Georg Schröder, Schömberg b. Wildbad, *Gewinnung von Impfstoffen aus drüsigen tierischen Organen.* (D. R. P. 509186 Kl. 30h vom 17/12. 1925, ausg. 4/10. 1930. — C. 1928. I. 1070 [E. P. 263155].) SCHÜTZ.

Albert Fournier und **Paul Fournier**, Frankreich, *Herstellung von Trockenextrakten aus Organen, z. B. endokrinen Drüsen u. dgl.* Die Extrakte der betreffenden Organe werden zunächst entweder durch Zentrifugieren oder Abpressen in einen festen u. fl. Teil zerlegt. Letzterer wird nach u. nach zunächst bis 0° u. dann unter 0° langsam abgekühlt, bis sich Eisnadeln bilden. Während dieser Phase ist die Temp. möglichst in der Nähe von 0° zu halten, um die Koagulation der Eiweißkörper zu vermeiden. Die Eisnadeln können durch Absieben oder Zentrifugieren entfernt werden, worauf man die abgeschiedene konz. Fl. im Vakuum eindampft u. die beiden Fraktionen vermischt. (F. P. 685402 vom 22/11. 1929, ausg. 10/7. 1930.) SCHÜTZ.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (Erfinder: M. Dohrn und W. Schoeller), Berlin, *Gewinnung von Hormonen aus Sexualorganen.* (Schwed. P. 64832 vom 23/12. 1926, ausg. 27/3. 1928. D. Prior. 26/1. 1926. — C. 1929. I. 109 [E. P. 265116].) M. F. MÜLLER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Zerkleinerung männlicher innersekretorischer Organe.* (Schwz. P. 139324 vom 30/9. 1927, ausg. 16/6. 1930. — C. 1929. II. 2075 [Oe. P. 112425].) ALTPETER.

Kelp-Oil Laboratories Inc., Los Angeles, übert. von: Grover Cleveland Miller, South Pasadena, Californien, *Heilmittel.* (Can. P. 277180 vom 21/12. 1926, ausg. 17/1. 1928. — C. 1929. II. 3038 [E. P. 317713].) SCHÜTZ.

Frederick Wales und Charlotte Wales, übert. von: **George Herbert Brooke**, Edmonton, Canada, *Tierheilmittel*. Das Mittel besteht aus 120 Teilen *W.*, 3 Teilen Na_2CO_3 , 1,5 Teilen *Chinin*, 3 Teilen $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 1,5 Teilen *KJ*, 1,25 Teilen *J*, 3 Teilen KNO_3 , 2 Teilen *Brechmuss* u. 6000 Teilen *Malzsirup*. (Can. P. 278 432 vom 7/9. 1296, ausg. 6/3. 1928.) SCHÜTZ.

Hugo Reik, Wien, *Verdauungsbeförderndes Mittel für die Tierernährung*. Das Mittel besteht aus als *Reinkulturen* gezüchteten *Mikroorganismen*, die die nicht absorbierenden Nährstoffe, bzw. die nicht absorbierbaren Bestandteile der Futtermittel, z. B. die *Cellulose*, in eine verdauliche Form überführen. Beispielsweise wird von *stärkevergärenden Hefen* die am schnellsten vergärende Art durch wiederholte Auslese herausgezüchtet u. zweckmäßig dem Tierkörper allmählich angepaßt. Eine Kultur dieser Hefen wird mit dem Futter vor oder während der Verfütterung vermischt bzw. den Tieren eingegeben. (Oe. P. 119 039 vom 28/4. 1926, ausg. 25/9. 1930.) SCHÜTZ.

Jacques Bauza, Frankreich, *Präparat zur Beseitigung des Schweißgeruches*. Das Mittel besteht aus einem kolloidalen, gegebenenfalls getrocknetem Oxyd oder Hydroxyd des *Si, Zn, Sn, Cr, Fe, Al*. Es kann den üblichen Cremes, Salbengrundlagen oder Pudern einverleibt werden. Beispielsweise versetzt man den üblichen *Coldcream* mit 8—10% getrocknetem *Al-Gel*. (F. P. 688 181 vom 14/1. 1930, ausg. 20/8. 1930.) SCHÜTZ.

Foster Dee Snell, Brooklyn, *Haarkräuselmittel*. Das Mittel besteht aus einem *Alkalisalz*, z. B. Na_2CO_3 , u. NH_4 -Salz, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Man bringt die M. nach Anfeuchten auf das zu behandelnde Haar. (A. P. 1 776 820 vom 22/9. 1928, ausg. 30/9. 1930.) SCHÜTZ.

John Langhein, Hamburg, *Herstellung alkoholhaltiger Präparate, wie Kölnischwasser, Zahn-, Haarwasser o. dgl.*, dad. gek., daß man nach Zusatz von *Kaolin, Talkum, MgO* o. dgl. *Preßluft, CO_2, O_2* usw. einzeln oder gemischt längere Zeit durch die Mischung preßt. (D. R. P. 508 927 Kl. 30h vom 5/1. 1927, ausg. 2/10. 1930.) SCHÜTZ.

Jacob M. Schaffer, Washington, V. St. A., *Desinfektionsmittel*, bestehend aus Resorinen mit *Acyloresten*, z. B. *Propionyl-, Butyryl-, Amylyl-* usw. *-resorcin* in Pulverform, in *Lsg.* oder in *Emulsion*. (A. P. 1 745 507 vom 11/10. 1928, ausg. 4/2. 1930.) THIEL.

Georg Alexander Krause, Deutschland, *Desinfektionsverfahren*. (F. P. 685 081 vom 23/2. 1929, ausg. 4/7. 1930. D. Prior. 24/2. 1928. — C. 1929. II. 328 [E. P. 306 547].) KÜHLING.

Edmund Schmidt, Lehrbuch der homöopathischen Arzneimittellehre. Geordnet nach anatom., physiolog. u. patholog. Gesichtspunkten. 2. Aufl. Radebeul-Dresden: Dr. Madaus & Co. 1930. (XVI, 342 S.) gr. 8°. Lw. M. 12.60.

Handbuch der Pharmakognosie. 2. Aufl. hrsg. von **Alexander Tschirch**. Lfg. 4. (S. 337—448). Leipzig: Bernh. Tauchnitz 1930. 4°. M. 8.—.

G. Analyse. Laboratorium.

Fritz Friedrichs, *Aspirator für konstanten Gasdruck*. Es wird eine neue Anordnung des früher (C. 1929. II. 2912) beschriebenen Gasbehälters empfohlen, bei der die Neufüllung durch einfaches Umwecheln zweier Flaschen ersetzt wird. Der Gasbehälter ist von der Firma **GREINER & FRIEDRICHS**, G. m. b. H., Stützerbach, hergestellt. (Chem.-Ztg. 54. 667. 27/8. 1930. Stützerbach, Thür.) JUNG.

Eugene W. Blank, *Improvisierte Waschflasche, Blasenähler und Bürettenfüllaufsatz*. Vf. beschreibt die Anfertigung dieser improvisierten Apparate unter Benutzung eines gläsernen T-Stückes. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 17. Sept. 1930. State College.) ASCHERMANN.

D. C. B. Duff, *Eine brauchbare Pipettiervorrichtung*. Eine leicht gehende Spritze wird unten mit einem Gummischlauch zur Aufnahme einer gewünschten Pipette u. der Stempel oben mit einer Klammer zum Hineinstecken des Fingers versehen, so kann mit einer Hand aufgesogen u. exakt pipettiert werden. (Journ. Lab. klin. Med. 15. 1027—28. Juli 1930. Vancouver, Dep. of Bacteriol. Univ. of Brit. Columbia.) ME.

R. M. Mehurin, *Eine Vorratsbürette für Lösungen, die unter Wasserstoffatmosphäre stehen*. Vf. beschreibt einen App., welcher gegenüber den nach dem Syphonprinzip arbeitenden 2 Vorteile besitzt. Diese bestehen darin, daß die Bürette nicht starr in einer bestimmten Lage angebracht ist u. daß bei Zerbrechen des Rohres im Syphon

nicht die ganze Lsg. verloren geht. Die Bürette ist am Halse der Vorratsflasche befestigt u. steht durch einen Dreiweghahn einmal mit dem H_2 -App., sodann mit einer Pumpe zum Nachfüllen mit Vorratsflüssigkeit aus der Flasche in Verbindung. Eine Skizze des App. ist beigefügt. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 21—22. Sept. 1930.) ASCH.

Walter B. Dye, *Wägebürettenmethode für heiße Titerflüssigkeiten*. Vf. schlägt vor, zur Beschleunigung der Titration an Stelle eines Erlenmeyerkolbens eine Saugflasche zu benutzen u. den W-Dampf der erhitzten Lsg. abzusaugen, damit er sich nicht an der Wägebürette niederschlagen kann. Auf diese Weise ist es nicht mehr nötig, die Lsg. nach jedesmaligem Erhitzen abkühlen zu lassen. Der Fehler soll nur ungefähr 0,01% betragen. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 8—9. Sept. 1930. Berkeley, Cal.) ASCH.

Iw. Mendelejew, *Ein Thermostat von großer Präzision*. Der für die Bedürfnisse sehr genauer Bestst. der D. von Fl. (0,000 01) angepaßte, äußerst genau arbeitende Thermostat besteht im wesentlichen aus einem zylindr., stark isolierten Messinggefäß von 40 cm Durchmesser u. 40 cm Höhe, der mit W. gefüllt ist. Mittels eines Propeller-rührers wird das W. sehr intensiv durchgerührt. Der Thermoregulator ist auf dem Prinzip der Wärmeausdehnung von Toluol aufgebaut. Das mit Toluol gefüllte Gefäß hat die Form einer sehr schmalen (3 mm Durchmesser) Schlange von 14 m Länge aus Cu. Die Schlange ist über den ganzen Thermostat verteilt. Die Genauigkeit der Temp.-Einstellung beträgt über 0,001°. Einzelheiten im Original. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 3. 759—64. 1930.) SCHÖNFELD.

John D. Burchard, *Elektrisch beheizter Thielscher Schmelzpunktsbestimmungsapparat*. Die Schenkel des THIELSchen Rohres werden mit Asbestpapier belegt u. mit einem Widerstandsdraht bewickelt, der so bemessen ist, daß er an das Lichtnetz angeschlossen werden kann mit Benutzung eines entsprechenden Vorschaltwiderstandes. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 23. Sept. 1930.) ASCHERMANN.

H. A. Bell, *Ein verbessertes Sicherheitsmanometer*. Das Sicherheitsmanometer besteht aus 3 auf besondere Weise miteinander konzentriert verblasenen Glasröhren mit Hg-Füllung. Bei Überschreitung des Höchstdruckes wirkt der App. als Sicherheitsrohr. Der Druck kann an der Höhendifferenz der beiden Hg-Kuppen an einer am äußeren Rohr angebrachten Skala abgelesen werden. Eine Skizze des App. ist beigefügt. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 15—16. Sept. 1930. St. Louis, Mo., Mallinckrodt Chem. Works.) ASCHERMANN.

Leo K. Yanowski, *Ein einfacher Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat*. Der App. besteht aus einer Flasche, die mit einem Gummistopfen mit 2 Bohrungen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung ist ein Glasstab geführt, an dessen Ende ein Goochtiiegel befestigt ist, der mit FeS beschickt wird. Der Tiegel kann durch Bewegen des Glasstabes in die HCl eingetaucht u. nach Gebrauch wieder entfernt werden. Durch die andere Bohrung des Stopfens geht das Gasentbindungsrohr. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 17—18. Sept. 1930.) ASCHERMANN.

Carl E. Howe, *Vakuumspektrograph für Präzisionsmessungen an langwelligen Röntgenstrahlen*. Der Spektrograph besitzt ein System von fünf Spalten von $\frac{1}{1000}$ Zoll. Die Röntgenröhre ist für die Einstellung auf die Spalte auf einem Mikrometerschlitten montiert. Die Befestigung des Gitters erlaubt die Einstellung im Vakuum. Es sind zwei Plattenhalter rechtwinklig zu dem Spaltsystem vorhanden. Spalte u. Gitterträger können zwecks Justierung vom Spektrographen entfernt werden. (Physical Rev. [2] 35. 1428. Juni 1930. Oberlin College.) SCHUSTERIUS.

F. K. Richtmyer, S. W. Barnes und E. Ramberg, *Ein direkt anzeigendes Zweikrystalspektrometer für Röntgenstrahlen*. Es wird ein Doppelkrystalspektrometer nach BERGEN DAVIS für monochromat. Röntgenstrahlen großer Intensität angegeben, welches die Wellenlängen in Å abzulesen gestattet. (Physical Rev. [2] 35. 1428. Juni 1930. Cornell Univ.) SCHUSTERIUS.

Arthur T. Brice, *Ein geeichtes Reagensglascolorimeter*. Ein einfaches Colorimeter aus zwei in schräg von der Mitte nach außen laufenden Durchbohrungen eines Holzklotzes steckenden Reagensgläsern. Durch die schräge Lage ist Vergleich beider in einem Gesichtsfeld möglich. Gleichheit wird durch entsprechende Verdünnung bewirkt. (Journ. Lab. clin. Med. 15. 1018—22. Juli 1930. Florence, S. C. Clin. Lab. of the MacLeod Inf.) MEIER.

A. G. Sheffel, *Ein neues Mikrocolorimeter*. Zwei opake Glaszylinder mit planparallelem Boden sind nebeneinander montiert. Der eine enthält die Standardlg., der andere die zu untersuchende Lsg. Dieser ist in seinem unteren Teile mit einer Tuberkulinspritze direkt verbunden. Durch Herausziehen des Kolbens derselben kann

die Schichtdicke variiert werden. Bei Farbgleichheit wird die Kolbenstellung bestimmt, aus der sich die Schichtdicke berechnen läßt u. daraus die Konz. (Journ. Lab. clin. Med. 15. 1016—18. Juli 1930. New York City.)

MEIER.

Nicholas P. Spang, *pH-Bestimmungsapparat mit Chinhydronelektrode*. Eine Kalomelzelle ist so in einem Stativ befestigt, daß sich der Seitenarm, der in die Probenflüssigkeit eintaucht, etwa 10 cm über der Tischplatte befindet. Das Ende der Chinhydronelektrode befindet sich in der gleichen Höhe. Auf diese Weise läßt sich ein Becherglas mit der zu untersuchenden Fl. leicht von unten über die Elektrode heben u. mit einem passenden Holzklötz in die richtige Stellung bringen. Die KCl-Lsg. für die Kalomelzelle befindet sich in einer Flasche mit weitem Hals, der mit einem 3-fach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die 3 Bohrungen gehen das Ablaufrohr der KCl-Lsg. nach der Kalomelzelle, ein Trichterrohr zum Nachfüllen u. ein Rohr zur Verbindung mit der Luft. Ein Quetschhahn regelt den KCl-Zufluß zur Kalomelzelle. Um genaue Ablesungen 1 oder 2 Min. nach dem Eintauchen der Elektrode in die Probenflüssigkeit zu erhalten, muß die Chinhydronelektrode bei Nichtgebrauch in dest. W. stehen. Zu diesem Zweck wird ein Reagensglas mit dest. W. über die Elektrode geschoben u. von einem an der Elektrode angebrachten Gummistopfen gehalten. Eine Skizze des App. ist beigelegt. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 15. Sept. 1930.)

ASCH.

Paul W. Edwards und **Roger W. Harrison**, *Ein Apparat zur Bestimmung der Entzündungstemperatur pulverförmiger Substanzen*. Der App. besteht aus einer J-förmigen Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, die in die Öffnung eines elektr. Tiegelofens eingelassen ist. Das untere Ende der Röhre, trichterförmig auf 15 mm erweitert u. am Hals mit einigen Asbestfasern verschlossen, dient zur Aufnahme der Substanz. Das obere, aus dem Ofen herausragende Ende ist an eine Saugpumpe angeschlossen. Ein an der Vakuumleitung angebrachter Strömungsmesser gestattet die durch die Probe gesaugte Luft zu dosieren. Der durch den Ofen geschickte Strom ist so bemessen, daß die Temp. in 8 Min. von 25 auf 300° ansteigt. Die Temp.-Messung wird mit einem Thermoelement vorgenommen, dessen Lötstelle in die Substanzprobe eintaucht. Zur Vornahme der Best. wird der Ofen wie vorst. angegeben, angeheizt, angeheizt, Zeit u. Temp. von 5 zu 5° vermerkt u. kurvenmäßig aufgetragen. Als Entzündungstemp. wird die Temp. betrachtet, bei welcher die Temp.-Zeitkurve von der Geraden abweicht entsprechend folgender Definition: Die Entzündungstemp. fester, verbrennlicher Stoffe ist die Temp., bei welcher die exotherme Rk. so schnell verläuft, daß Glüherscheinung oder Flammenbildg. ohne weitere Zufuhr äußerer Energie eintritt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 344—45. 15/7. 1930.)

F. BECKER.

Louis Leighton Bircumshaw, *Bemerkung über das Trocknen von Gasströmen*. Bei einem Strom von Elektrolyt-H₂ (ca. 15 ccm/Min.), der mit erhitzten Cu- u. Fe-Spiralen u. CaCl₂ vorgetrocknet war, genügte eine einzige Kühlstelle von — 78° (Aceton-CO₂) noch nicht, um den letzten W.-Dampf bis auf den Dampfdruck bei — 78° (0,0004 mm) auszutrieren, auch an einer zweiten Kühlstelle wurde noch Eis ausgeschieden. Vf. nimmt an, daß dies auf die Bldg. von Eisnebeln (Aerosolen) zurückzuführen ist, die sich an der Wand nicht niederschlagen. Auch Füllung der Kühlräume mit Kokosnußkohle, Glaswolle, Cu-Drahtnetz u. Vorkühlung mit Eiswasser genügte nicht, um das Eis an der zweiten bzw. dritten Kühlstelle zum Verschwinden zu bringen. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine mit Eis gekühlte Kühlstelle durch ein kurzes Verbindungsstück mit einer auf — 78° gekühlten u. diese durch ein langes Verbindungsstück mit einer weiteren auf — 78° gekühlten Kühlstelle verbunden wurde. (Journ. chem. Soc., London 1930. 2213—15. Sept. Teddington, National Phys. Lab.)

R. K. MÜLLER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

H. H. Willard und **J. J. Thompson**, *Perchloratbestimmung*. Wird Perchlorat mit Stärke u. H₂SO₄ unter bestimmten Bedingungen erhitzt, so wird es quantitativ reduziert. Das Cl₂ wird in alkal. Arsenitlsg. aufgefangen, zu Cl' reduziert u. dieses wie üblich bestimmt. Für die Methode ist ein App. angegeben, der aus dem einen kleinen Rückflußkühler tragenden Zersetzungsgefäß, einem Verbindungsstück mit Tropftrichter u. dem anzuschließenden Absorptionsgefäß besteht. Die Best. gestaltet sich folgendermaßen: Die eingewogene Probe (ca. 1 g) wird mit etwa der gleichen Menge Cl-freier Stärke in das Zers.-Gefäß gebracht, die Absorptionsfl. (1 g As₂O₃ in 100 ccm 10⁰/₁₀ig. Sodalslg.) vorgeschaltet u. durch den Tropftrichter 35 ccm konz. H₂SO₄ zu dem Substanz-Stärkegemisch gegeben. Die Mischung wird in 20 Min. bis zum Sieden ge-

bracht u. 5 Min. gekocht; sodann werden 25 cem rauchende H_2SO_4 (20%ig) zugefügt u. das Kochen weitere 10 Min. fortgesetzt. Schließlich wird dem siedenden Gemisch gesätt. $KMnO_4$ -Lsg. zugefügt u. bei abgestellter Kühlung noch 3 Min. gekocht. Die weitere Best. des Cl' wie üblich. Die Methode gibt auch bei Ggw. von Nitrat u. Per-sulfat befriedigende Ergebnisse. Bei Verwendung von Hydrazinsulfat als Reduktions-mittel läßt sich auf gleiche Weise auch Chlorat, Bromat u. Jodat bestimmen, nur muß bei letzterem an Stelle von $KMnO_4$ H_2O_2 benutzt werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 2. 272—73. 15/7. 1930.)

F. BECKER.

A. H. Meyer, *Die Herstellung einer beständigen blauen Farbe für die colorimetrische Bestimmung des Phosphors*. Vf. löst 2,5 g Ammoniummolybdat in 100 cem 10-n. H_2SO_4 u. reduziert mit $SnCl_2$. Die so hergestellten haltbaren Vergleichslsgg. haben eine unbedeutend geringe Abweichung in der Farbnuance u. können entsprechend verdünnt werden. (Science 72. 174. 15/8. 1930. Louisiana, Univ.)

L. WOLF.

S. A. Tolkatschew und **M. A. Portnow**, *Methoden zur Analyse von rotem Phosphor*. Die auf der Oxydation des P mit HNO_3 oder Bromwasser beruhenden Methoden von FRESNIUS, SCHENK u. a. zur Best. des Gesamt-P im roten P sind ungenau u. zeitraubend. Gute Ergebnisse liefert folgende, auf der gleichzeitigen Einw. von HNO_3 u. Br beruhende Methode: 0,25 g P werden mit 2—3 cem W. überdeckt u. auf dem Wasserbade vorsichtig u. portionsweise mit einer Br-Lsg. in HNO_3 (1,4) versetzt. Eindampfen, 2-maliges Nachbehandeln mit 5 cem Br- HNO_3 , Verdampfen, Behandeln des Rückstandes mit wenig W., Filtrieren, Auswaschen. Nach Zusatz von NH_3 u. Filtration (auf dem Filter bleiben Fe-Phosphat etc. zurück) wird im Filtrat H_3PO_4 mit Magnesiamischung bestimmt. — Best. der Phosphorsäuren (des oxydierten P) im roten P. 20 g P werden im 250-cem-Meßkolben mit 20 cem n. H_2SO_4 angesäuert, mit W. übergossen u. 12—15 Stdn. stehen gelassen. Auffüllen zur Marke, Filtrieren über ein dichtes Filter. 50 cem Filtrat werden mit 5 cem Br- HNO_3 zwecks Nachoxydation der P-Säuren verdampft u. hierauf wie oben die H_3PO_4 bestimmt. — Best. des gelben P im roten P. 15—20 g P werden im 100-cem-Kolben mit CS_2 12—15 Stdn. stehen gelassen (zeitweises Schütteln). Die Lsg. wird schnell im CO_2 -Strom filtriert. 50 cem Filtrat werden schnell abpipettiert u. durch Verbindung der Pipette an den CO_2 -App. in einen Kolben mit Br-W. hineingedrückt. Beide Schichten werden geschüttelt, event. unter Zusatz weiteren Br-W., bis zur bleibenden Färbung. Nach Vorjagen des CS_2 wird mit Br- HNO_3 oxydiert u. die gebildete H_3PO_4 bestimmt. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 605—14. 1930. Leningrad, Univ.)

SCHÖNFELD.

I. N. Buschmakin und **E. P. Lopatina**, *Analyse der phosphorigen Säure*. Die Methode von A. SCHWICKER (C. 1929. II. 1945) hat sich als die zuverlässigste erwiesen. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 615—22. 1930.)

Sunao Ato, *Die Trennung und Bestimmung von Gallium*. 11. *Trennung von Gallium und Aluminium und Bestimmung dieser Elemente*. (I. vgl. C. 1930. I. 3467.) Aus einer Lsg., die beide Metalle als Chloride enthält, wird Al als $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ durch Acetylchlorid in Aceton ausgefällt. Als zweite Methode wird eine ähnlich der von GOOCH u. HAVEENS angegebenen. Die Rückstände eingedampfter Lsgg. von $AlCl_3$ u. $GaCl_3$ werden in einer Mischung von je 20 cem 6-n. HCl u. Aceton gelöst. Dann wird die Lsg. in Eiswasser mit HCl-Gas gesätt. u. das Al in dem ausgefallenen $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ bestimmt. Weiterhin wurde dann Aceton durch Äther ersetzt. Auch bei der letzten Methode kann Al nicht vollständig ausgefällt werden. Das Filtrat wird mit konz. HNO_3 behandelt, eingedampft, gegläht u. der Rückstand in HCl gelöst u. wieder eingedampft. Man löst dann wieder in 10 cem 6 n. Essigsäure, 100 cem W. u. 1—2 cem Camphersäure u. erhitzt in sd. W. für 10 Min. Der Nd. wird gefiltert u. mit einer Lsg. von 5 cem 6-n. Essigsäure auf 50 cem W. dekantiert, gegläht u. als Ga_2O_3 bestimmt. Das letzte Filtrat wird zur Entfernung der Camphersäure wieder gegläht, das darin noch enthaltene Al als $AlCl_3$ ausgefällt u. mit dem vorher erhaltenen $AlCl_3$ vereinigt. Die dritte Methode wurde geeigneter als die beiden anderen gefunden. (Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 14. 35—47. Chem. News 141. 215—18. 20/7. 1930. Tokio, Inst. of Chem. and Phys. Research.)

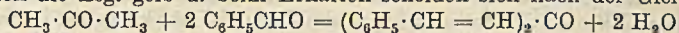
SCHUSTERIUS.

Norris W. Mathews, *Schnellmethode für Messing- und Bronzanalysen*. 1 g der Legierung wird in 25 cem $1/10$ -n. HNO_3 gekocht. Nach vollständigem Zerfallen der Probe werden 20 cem h. W. zugegeben, darauf wird das SnO_2 abfiltriert u. gewogen. Zum Filtrat werden 10 cem konz. H_2SO_4 gegeben u. $1/4$ Stde. auf 60° erhitzt. Das $PbSO_4$ wird abfiltriert u. gewogen. Das Filtrat wird mit NH_3 versetzt, mit HCl an-

gesäuert u. das Cu als CuS gefällt u. abfiltriert. Im Filtrat wird Ni mit Diacetyldioxim gefällt. Im Ni-Filtrat wird Zn als ZnS gefällt u. als ZnO bestimmt. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 10. Sept. 1930.) ASCHERMANN.

Organische Substanzen.

B. T. Effinger, *Notiz über den Nachweis von Aceton*. Von dem acetonverdächtigen A. werden 20 ccm mit 4 ccm W., 4 ccm C_6H_5CHO u. 5 ccm 10%ig. NaOH versetzt. Bei Abwesenheit von CH_3CHO u. Anwesenheit von $CH_3CO \cdot CH_3$ färbt sich beim Kochen die Lsg. gelb u. beim Erkalten scheiden sich nach der Gleichung:



gelbe Krystalle von Dibenzalacetone aus. F. 111—112°. Der Nachweis gelingt noch bei Konz. unter 1%, (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 6. Sept. 1930.) ASCHERMANN.

Tito Pavolini, *Nachweis der Weinsäure in Gegenwart von Citronensäure durch Photokatalyse*. Die gemischte Lsg. beider Säuren wird nach Zusatz von Uranylacetat mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. dem Sonnenlicht oder einer intensiven künstlichen Lichtquelle ausgesetzt u. die Weinsäure mittels Phenylhydrazin durch das bei der photochem. Zers. gebildete Glyoxal nachgewiesen. Keine andere α -Oxysäure der aliphat. Reihe gibt die Rk. Ein sehr gutes Reagens ist auch die Phenylhydrazin-p-sulfonsäure, die beim Erwärmen mit der Glyoxallsg. unter Bldg. einer dem Tartrazin ähnlichen, Wolle u. Seide stark färbenden Verb. der Fl. eine intensive goldgelbe Farbe verleiht. (Giorn. Farmac. Chim. 79. 310—11. Juli 1930. Turin, R. Ist. Commerciale.) KRÜGER.

Lad. Ekkert, *Beitrag zu den Reaktionen des Thiophens*. (Pharmaz. Zentralhalle 71. 625—26. 2/10. 1930. — C. 1930. II. 2550.) SAILER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Arthur H. Sanford und Charles Sheard, *Hämoglobinbestimmung mit Photoelektrometer*. Genaue Beschreibung einer photoelektr. Apparatur. Die Methode ist leicht ausführbar, exakt, die Resultate stimmen mit der O_2 -Austreibungsbest. überein. (Journ. Lab. clin. Med. 15. 483—89. 1930. Rochester, Minnes., Mayo Clinic, Clinical Labor.) MEIER.

Sydney John Folley, *Eine Verbesserung am Van-Slyke-Apparat zur Bestimmung des Aminostickstoffs*. Der App. ist so eingerichtet, daß das sich entwickelnde Gas nirgends mit Schlauchstücken in Berührung kommt. Das Schütteln erfolgt durch das Bewegen der Holzmontur, auf dem der App. befestigt ist. Die Bestst. sind auf 0,01 mg Amino-N genau. (Biochemical Journ. 24. 961—64. 1930. Manchester, Univ. Departm. of Physiol.) WADEHN.

Rudolf Ehrenberg, *Radiometrische Mikrozuckerbestimmung*. Das Verf. umfaßt einen Mengenbereich von 1,5—9 mg. 10^{-3} Glucose. Zu 0,2 ccm glucoshaltiger Lsg. wird im Zentrifugenglas 0,5 ccm einer bzgl. Kaliumferricyanid u. Soda $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. zugesetzt. 15 Min. Erwärmen im Wasserbad, nach dem Erkalten Zusatz von 0,5 ccm einer indizierten (Thorium B) $\frac{1}{500}$ -n. Bleinitratlsg. Nach Eintritt der Trübung wird zentrifugiert, 0,5 ccm abpipettiert, eingedampft u. elektrometriert. Zur Berechnung der Glucosemengen aus den Aktivitäten dient eine Standard-Eichtabelle. Die Methode gibt mit der HAGEDORN-JENSEN-Best. übereinstimmende Werte. (Biochem. Ztschr. 226. 250—52. 10/10. 1930. Göttingen, Univ., physiol. Inst.) SIMON.

M. Jenke und Fr. Steinberg, *Über den Nachweis der Gallensäuren im Blut*. Die bei der Prüfung nach PETENKOFER auf Gallensäuren auftretende Färbung wird zum Teil durch Beimengungen erzeugt; der Nachweis der Gallensäuren muß stets durch die spektroskop. Unters. erhärtet werden. Bei Gesunden erreicht der Gallensäurespiegel nicht 0,025 mg-%; bei Ikterus werden Werte von 2—8 mg-% erreicht. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 153. 244—56. Sept. 1930. Düsseldorf, Med. Klin.) WADEHN.

E. J. Bigwood, *Mikrozuckerbestimmung und ihre Anwendung auf die Untersuchung des Blutzuckers*. Bei Verwendung verschiedener Reduktionsverf. bekommt man verschiedene Werte bei der Best. des Blutzuckers. Bei Verwendung des gleichen Reduktionsverf. (HAGEDORN-JENSEN) gibt verschiedenartige Enteiweißung (Phosphorwolframat in der Kälte bzw. $Zn(OH)_2$ in der Wärme) differente Reduktionswerte. Bei Best. im Serum sind die Reduktionswerte bei beiden Enteiweißungen gleich, beim Gesamtblut ist der Wert nach Wolframatenteiweißung entsprechend 0,2 g Glucose pro l höher. Diese reduzierenden Substanzen sind nicht Harnsäure u. Kreatin, sie werden von Hefe nur zum kleinen Teil vergoren. Vf. glaubt, daß diese reduzierenden

Körper in den Blutkörperchen an Eiweiß gebundener Zucker ist. (Bull. Soc. chim. Belg. 38. 317—21. 1929.) MEIER.

Yoshio Kishi und Takero Kozecki, *Methode zur Zuckerbestimmung mit Kaliumpermanganat*. Vff. beschreiben eine Methode zur klin. Zuckerbest. im Harn ohne Anwendung von Hitze. Die Methode beruht auf der Red. von KMnO_4 in alkal. Lsg. Der Nachweis gelingt gut schon bei 0,1% Zuckergeh. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 8. Sept. 1930.) Japan Medical World. S. 8. ASCHERMANN.

L. Jendrassik und P. Petráš, *Biochemische Gravimetriemethoden*. II. Mitt. *Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums an der Torsionswaage*. (I. vgl. C. 1930. II. 774.) Die K-Best. in Harn oder Lsgg. ähnlichen K-Geh. erfolgt in einfacher Weise durch Wägung des Kobaltnitrids. mit einer Federtorsionswaage. NH_3 bzw. Eiweiß müssen vorher entfernt werden; für Blut u. ähnliche K-arme Fl. ist die Methode nicht geeignet. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 3\%$. (Biochem. Ztschr. 226. 381—86. 10/10. 1930. Pécs, Univ., Medizin. Klinik.) SIMON.

Erhard Glaser und Oskar Kahler, *Eine neue Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung der Gesamtfettsäuren im Kote*. (Vgl. GLASER u. HALBERSTAMM, C. 1929. II. 3046.) Um mit Hilfe des GERBERSCHEN Butyrometers die Gesamtfettmenge im Kot der Menschen u. Tiere als Fettsäuren zu bestimmen, wird 1 g Trockenkot mit 5 ccm 20%ig. KOH in einem weithalsigen, 50 ccm fassenden, mit einem Steigrohr versehenen Kölbchen $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, durch das Steigrohr weitere 15 ccm A. eingetragen, vom Bodensatz (Cellulose) abfiltriert, mit 2×15 ccm h. A. nachgewaschen, konz., in 10,5 ccm W. aufgenommen u. in das Butyrometer eingefüllt. Zur Bleichung der gefärbten Lsg. werden 10,5 ccm konz. H_2SO_4 u. 0,05 g KClO_3 eingetragen, nach Aufhören der Gasentw. 1 ccm mit Sudan gefärbter Amylalkohol zugefügt, zentrifugiert. Die dunkelrot gefärbte Fettschicht ist gewöhnlich leicht abzulesen. Bisweilen muß das Butyrometer nochmals in ein w. W.-Bad gestellt u. rasch zentrifugiert werden. Die Teilstriche des Butyrometers werden zweckmäßig auf Fettsäuren bezogen, wobei als Standard Stearinsäure genommen u. festgestellt wurde, daß 100 Teilstriche 1 g Stearinsäure, also 1 Teilstrich 0,01 g Stearinsäure oder 0,0104 g in dem entsprechenden Tristearinglycerid ausgedrückt, bedeuten. Mit frischem Stuhl, von dem mit Hinblick auf den W.-Geh. die 4-fache Menge verwendet wird, lassen sich alle Prozeduren noch leichter durchführen. Die Verss. zu einer gesonderten Erfassung der Neutralfette, Fettsäuren u. Seifen auf einem für klin. Zwecke genügend kurzen Wege führten zu keinem Erfolg. Durch Verschiedenheit der Lösungsmm. lassen sich die Seifen allein bekommen, wobei sich durch ihre A.-Löslichkeit die Alkaliseifen leicht von den Erdalkaliseifen trennen lassen; nicht möglich ist dies bzgl. des Neutralfettes u. der Fettsäuren. Die Unters. verschiedener Stühle ergab, daß Pflanzenfresser gegenüber Fleisch- u. Allesfressern relativ viel Neutralfett u. weniger Seifen ausscheiden, wodurch wiederum bestätigt erscheint, daß das Fett in Vegetabilien schlechter ausgenutzt wird u. daß diese Erscheinung auch bei Pflanzenfressern zutage tritt. (Ztschr. physiol. Chem. 191. 187—92. 22/9. 1930. Wien, Pharmakognost. Univ.-Inst.) GÜ.

A. W. Elmer und M. Scheps, *Vergleichende Untersuchungen über die Galaktose- und Lävuloseprobe auf Leberfunktionsrichtigkeit*. Auf Grund des Vergleichs der Galaktose- u. Lävulosemethode zur Leberfunktionsprüfung kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß die Galaktoseprobe den Vorzug verdient. (Lancet 219. 187—88. 26/7. 1930. Lwow, I. med. Klinik des Krankenhauses.) H. WOLFF.

J. H. Burn, *Die Schätzung von Digitalis durch Taubenemesis und andere Methoden*. (Vgl. C. 1929. II. 1191.) Die Best. der Stärke von Digitalis durch Emesis von Tauben gibt dann sehr verschiedene Werte, wenn verschiedene Gruppen von Tauben benutzt werden. Enthält eine Prüfgruppe nur 3 Tauben, so kann der Fehler annähernd 300% betragen, bei 25 Tauben dagegen 30%. Werden die Bestst. unter Berücksichtigung der individuellen Verschiedenheit der verschiedenen Tiere mit Gruppen von 25 Tauben durchgeführt, wobei stets dieselbe Dosis injiziert wird, so entspricht der % der Emesis völlig genügend der Stärke des Digitalispräparates. Beim Vergleich eines unbekanntem Digitalispräparates mit einem Standardpräparat wird die Genauigkeit beträchtlich gesteigert, wenn zur Prüfung der beiden Präparate die gleiche Gruppe Tauben verwendet wird. Die nach dieser Taubenmethode erhaltenen Werte stimmen genügend genau mit denen überein, die nach der Katzen- u. Froschmethode erhalten werden. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 39. 221—39. 1930. London, W. C. 1, Pharmak. Lab., Pharmac. Soc. Great Britain.) MAHN.

F. und M. Lautenschläger G. m. b. H., Berlin, *Gefäß, insbesondere zum Züchten von Bakterien*, 1. gek. durch die Zwischenlegung einer *Asbestschicht* zwischen einem Deckel u. der Gefäßwandung zur Erzielung eines keimdichten Abschlusses. — 2. dad. gek., daß der *umgebördelte* Rand des Deckels über einen auf einer wulstartigen Verdickung des Gefäßes liegenden *Asbestschnurring* greift. — 3. dad. gek., daß der Asbestschnurring unter Wegfall eines besonderen Wulstes *lose* um die Gefäßwandung gelegt wird. — 4. dad. gek., daß die Innenwandung des Gefäßes an der der wulstartigen Verdickung gegenüberliegenden Stelle *glatt* verläuft. — 5. dad. gek., daß der Deckel mit einem *Haken* zum Anbringen des in den Nährboden einzuhängenden Gutes versehen ist. (D. R. P. 508 597 Kl. 30h vom 30/1. 1930, ausg. 1/10. 1930.) SCHÜTZ.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

P. Froger, *Elektrische Gasreinigung*. Übersicht über Zweck, Prinzip, Konstruktion, Handhabung, Überwachung, Energieverbrauch u. Anwendungsgebiete von elektr. Gasfiltern. (Industria chimica 5. 1125—31. Sept. 1930.) R. K. MÜLLER.

Robert Bleloch, England, und Lionel Haubury Webber, Frankreich (Erfinder: Alexander Charles Eaton und International Kreemaka Co. Ltd.), *Misch- und Emulgierapparate*. Die Vorr. besteht aus einem Behälter für die Mischung. In der Mitte ist ein durchlöchertes Rohr als Führung für einen beweglichen Kolben angeordnet. Die Vorr. soll in erster Linie zum schnellen Emulgieren kleiner Mengen dienen. (F. P. 682 103 vom 21/9. 1929, ausg. 23/5. 1930. E. Prior. 21/9. 1928.) HORN.

R. R. Stolley Corp., Austin, Texas, V. St. A. (Erfinder: Guthrie Bates Boon), *Verfahren zum Reinigen von Lösungsmitteln*. (Aust. P. 19 910/1929 vom 6/5. 1929, ausg. 3/6. 1930. — C. 1930. I. 2460 [F. P. 674 626].) M. F. MÜLLER.

Charles Cuau, Frankreich, *Filtervorrichtung*, bestehend aus einem länglichen Zylinder, der mit dem Filtermaterial gefüllt ist, derart, daß in dem Innern des Zylinders ein oder mehrere Rohre mit Siebwänden angeordnet sind, durch die die filtrierte Fl. abgezogen wird. Zahlreiche Abb. erläutern verschiedene Ausführungsformen der Filtereinrichtung. (F. P. 687 977 vom 10/1. 1930, ausg. 18/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

L'Accessoire de Précision (Erfinder: J. E. Malivert), Frankreich, *Filterapparate, insbesondere Luftfilter*. Die Vorr. besteht aus einem vorzugsweise zylindr. Behälter, dessen Seitenwände Öffnungen, z. B. Schlitz, aufweisen. Es sind mindestens zwei Filtergruppen vorgesehen. Sie bestehen aus einander gegenüberliegenden Borstengruppen, die ineinander geschoben sind. Die eine Seite der so gebildeten Filterkammer trägt die Öffnungen zur Fortführung der gereinigten Luft, die andere Seite wird mit einem leicht abnehmbaren Deckel abgeschlossen. (F. P. 684 875 vom 14/11. 1929, ausg. 2/7. 1930. Luxemburg. Prior. 15/11. 1928.) HORN.

Willy Vogel, Deutschland, *Luftfilter*. Das Filter wird von zwei oder mehr Platten oder Scheiben gebildet, die grätenförmige Schlitz aufweisen. Die überstehenden Enden der Schlitz sind nach unten umgebogen u. verengen sich, so daß rohrartige Gebilde entstehen, in denen sich der Staub sammeln kann. Jedem Schlitz liegt eine derartige Röhre gegenüber, so daß die Luft aus dem Spalt zunächst in diese Röhren treten muß, ehe sie aus den Spalten der darüberliegenden Platte entweichen kann. Statt schlitzartig können die Öffnungen auch kon. oder tubusartig ausgebildet sein. (F. P. 680 832 vom 14/8. 1929, ausg. 28/4. 1930.) HORN.

L'Air Liquide, Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris (Erfinder: C. R. Houseman), *Kolonnenelement zum Mischen von Gasen und Flüssigkeiten*. (Schwed. P. 657 16 vom 13/1. 1926, ausg. 7/8. 1928. E. Prior. 28/1. 1925. — C. 1929. I. 2214 [D. R. P. 472 749].) DREWS.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: Arthur B. Ray und George T. Felbeck, New York, *Behandeln von Gasen*. (Can. P. 279 975 vom 3/1. 1927, ausg. 8/5. 1928. — C. 1929. I. 121 [F. P. 643 322].) DREWS.

Research Corp., New York, übert. von: Harry A. Wintermute, Plainfield, und Carl W. J. Hedberg, New Jersey, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrischen Fällung von einem Gasstrom suspendierten festen Stoffen*, dad. gek., daß der Gasstrom zuerst durch ein hochgeladenes Feld geführt wird, von wo die festen Teilchen in trockenem Zustand gewonnen werden, u. sodann durch ein elektr. Feld, wo die restlichen festen

Stoffe sich absetzen, die von den Elektroden mittels Fl. abgewaschen werden. (A. P. 1 766 422 vom 28/11. 1927, ausg. 24/6. 1930.) HORN.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: W. Hoss), *Elektrische Gasreinigung*. (Schwed. P. 65 523 vom 27/1. 1921, ausg. 10/7. 1928. D. Prior. 25/3., 3/6., 13/7., 19/7. 1920. — C. 1922. II. 119 [F. P. 526 949].) DREWS.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Regeneration von körnigen Adsorptionsmitteln bei kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Bewegung des Adsorptionsmittels unter gleichzeitiger Wiedergewinnung der adsorbierten Materialien* mittels direkter oder indirekter Einw. von Dampf. Die zwei Arbeitsperioden, das Erhitzen u. Kühlen, sind zeitlich u. räumlich voneinander getrennt; jede Periode besteht aus einer Anfangsstufe, in der die Wärme indirekt zu- oder abgeführt wird und der oder den Hauptstufen; zur direkten Heizung wird Dampf verwendet, die Kühlung wird mit Luft oder anderen Gasen durchgeführt. (Poln. P. 8938 vom 28/5. 1927, ausg. 10/10. 1928. D. Prior. 31/5. 1926.) SCHÖNFELD.

Flüga Akt.-Ges., St. Moritz, übert. von: Christian Wilhelm Paul Heylandt, Lankwitz, *Verflüssigen von Gasen*. Die aus den Lagerbehältern für fl. Gase entweichenden gasförmigen Prodd. werden in die Trennungs- u. Verflüssigungsanlage zurückgeleitet. Der Druck u. die Kühlkapazität der Anlage werden erhöht. Der beim Übergang aus dem fl. in den gasförmigen Zustand sich ergebende erhöhte Druck wird benutzt, um die Tension des Niederdruckgases zu erhöhen. (A. P. 1 777 040 vom 29/11. 1927, ausg. 30/9. 1930. D. Prior. 29/12. 1926.) DREWS.

Gesellschaft für Industriegasverwertung m. b. H., Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Gasen beliebiger Spannung aus verflüssigten Gasen*. (Poln. P. 10 895 vom 12/8. 1927, ausg. 5/12. 1929. D. Prior. 18/10. 1926. — C. 1928. I. 733 [E. P. 279 041].) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zum Befahren von Luft in Räumen*, darin bestehend, daß man überhitzten H₂O-Dampf von Atmosphärendruck in die Räume einführt. Die Vorr. besteht aus einem W.-Behälter, in den ein oben u. unten verschlossener Metallzylinder hineinragt, der unten mit einer gegebenenfalls elektr. Heizvorr. versehen ist. In dem Metallzylinder, der am oberen Ende Löcher für den Dampfeintritt besitzt, ist ein zweiter oben u. unten offener Zylinder angeordnet, in dem sich eine Quarzlampe zum Überhitzen des Dampfes befindet. (F. P. 685 972 vom 3/12. 1929, ausg. 21/7. 1930. D. Prior. 29/12. 1928.) RICHT.

Gypsum Lime and Alabastine, Canada Ltd., übert. von: Leo Vance Robinson und Googe Miller Thomson, Caledonia, Canada, *Isoliermassen*. Stärkekleister wird durch Einleiten von Luft oder Mischen mit Schaum in eine porige M. verwandelt, diese mit dem Brei eines schnell abbindenden Stoffes, vorzugsweise Gips, gemengt, die Mischung geformt u. nach dem Erhärten mit Papier überzogen. (A. P. 1 776 325 vom 6/10. 1927, ausg. 23/9. 1930.) KÜHLING.

Josef Weiss und Rudolf Karg, *Isolierplatten*. (Poln. P. 10 598 vom 14/7. 1927, ausg. 15/10. 1929. Schwz. Prior. 14/7., 4/10. 1926. — C. 1928. II. 1804 [F. P. 638 422 u. D. R. P. 477 365].) SCHÖNFELD.

Electrolux Servel, Delaware, übert. von: John Gudbrand Tandberg, Lund, Schweden, *Kühlmittel*. Als Absorptionsmittel dient eine Fl., in der Ca-, Ba- oder Li-Salze gel. sind. Auch können in der Fl. Salze gel. sein, die die Aufnahmefähigkeit für das Kühlmittel erhöhen. Als Kühlmittel dienen z. B. Methylamin oder eine Mischung von Ammoniak u. Methylamin. (A. P. 1 734 278 vom 1/10. 1925, ausg. 5/11. 1929.) HORN.

Edgar Vorwerk, Hamburg, übert. von: Franz Eugen Müller, Dresden, *Künstliche Eisbahn*. (A. P. 1 759 270 vom 7/3. 1928, ausg. 20/5. 1930. D. Prior. Februar 1928. — C. 1929. I. 2345 [E. P. 301 172].) SARRE.

Maria Casale-Sacchi, Rom (Erfinder: Luigi Casale), *Apparat zur Durchführung katalytischer Gasreaktionen*. (Aust. P. 19 792/1929 vom 30/4. 1929, ausg. 27/5. 1930. — C. 1930. II. 955 [E. P. 328 139].) DREWS.

IV. Wasser; Abwasser.

Otto Regel und Albert Wicklein, *Ein interessanter Wasserreinigungsumbau*. Es wird eine Wasserreinigungsanlage für das Kalksodaverf. beschrieben, die als völlig unzulänglich bezeichnet wird. Nachdem diese Anlage vollständig umgebaut u. das

Kalk-Sodaverf. durch das Ätznatron-Abfallauge-Sodaverf. ersetzt worden war, wurde eine erhebliche Ersparnis erzielt, die aus den Kostenberechnungen hervorgeht. (Chem. Apparatur 17. 207—09. 25/9. 1930.) JUNG.

B. A. Skopintzew, *Über Fehlerquellen bei der Nitratbestimmung nach Grandval-Lajoux*. I. Nitratbest. in schwach alkali. W. Bei Eindampfen einer KNO_3 -Lsg. in dest. W. auf mit Gasbrenner geheiztem Wasserbade findet Nitratverlust statt. Der Verlust ist um so größer, je länger die Verdampfungsdauer u. je größer die Verdünnung. Die Verluste sind auf die S-Verbb. des Leuchtgases zurückzuführen. Durch Zusatz von 0,5—1,0 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lauge kann diese Fehlerquelle beseitigt werden. — II. Nitratbest. in Ggw. von NH_4 -Verbb. Die Angaben von LEBEDJANTZEW (Wiss. Landw. Journ. [russ.: N. agronom. Journal 1924. Nr. 11] über den störenden Einfluß von NH_4 -Verbb. auf die Nitratbest. im Trinkwasser usw. wurden bestätigt; sie stören jedoch nur dann, wenn ihr Geh. in der Fl. der Alkalität nicht äquivalent ist, sondern sie übertrifft; ein Zusatz geringer Alkalimengen beseitigt den Nitratverlust. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 747—58. 1930. Moskau, Sanit.-Inst. ERISMAN.) SCHÖNFELD.

Groeck Wasserveredlungs-Ges., Berlin, übert. von: **H. Groeck**, Berlin, *Verhinderung der Kesselsteinbildung und der Korrosion*. (E. P. 331 725 vom 14/8. 1929, ausg. 31/7. 1930. Prior. 14/11. 1928. — C. 1930. II. 285 [F. P. 679 419].) M. F. MÜLLER.

S. A. Krüger, Kopenhagen, *Basenaustauscher*. Die Widerstandsfähigkeit von basenaustauschenden Stoffen gegen die zerkleinernde Wrkg. von W. wird erhöht, wenn die Basenaustauscher unter Ausschluß von O oder Luft bei 550—900° calciniert werden. (E. P. 333 844 vom 5/12. 1929, ausg. 11/9. 1930. Prior. 5/1. 1929.) DREWS.

Josef Muchka, Österreich, *Verfahren zum Sterilisieren von Wasser mittels Chlor* in überschüssiger Menge ohne Rücksicht auf den Geschmack derart, daß durch die depolarisierende Wrkg. des Chlors elektromotor. oder elektr. Kräfte erzeugt werden, die die Wirksamkeit des Chlors erhöhen. (F. P. 635 888 vom 2/12. 1929, ausg. 18/7. 1930. Oe. Prior. 4/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

Glens Falls Machine Works und **Fred B. Chappell**, Glens Falls (New York), *Entwässerung von Abwasserschlamm* in einem Behälter, in dem sich eine Saugtrommel dreht, durch welche die Fl. abgesaugt wird, während die an der Oberfläche haftenden festen Stoffe durch ein trocknes fl. Mittel entfernt werden. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (Can. P. 270 396 vom 7/4. 1922, ausg. 3/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

Bruno Waeser, *Ammonsulfat aus Gips*. Überblick über den gegenwärtigen Stand des Problems der Nutzbarmachung des S aus Gips u. über Herst. u. Absatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (Brennstoff-Chem. 11. 396—98. 418—20. 15/10. 1930.) R. K. MÜLLER.

N. D. Awerkiew, *Jodgewinnung aus den Algen des Schwarzen Meeres*. „Rote Phyllophora.“ Die Phyllophora aus dem Schwarzen Meer enthält 0,5—1% J. Die J-Gewinnung aus der Asche der Algen durch Auslaugung mit W. oder mit A. wird geschildert. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 539—604. 1930.) SCHÖNFELD.

Giacomo Fauser, *Förderung der Ammoniumnitratdarstellung durch Druck*. Die Verdünnung der NH_4NO_3 -Lsg. durch das Kühlwasser wird vermieden, wenn HNO_3 u. NH_3 ohne Kühlung bei 170—180° unter einem Druck von 8—9 at umgesetzt werden, der über dem Dampfdruck der NH_4NO_3 -Lsg. bei dieser Temp. liegt. Zur Verhütung von Korrosion verwendet man NH_2 in geringem Überschuß. Die Lsg. wird in einen unter Atmosphärendruck stehenden äußeren Mantel entspannt u. hierbei konz.; die hierbei abziehenden Dämpfe werden in einer Rektifikationskolonne zur Vorheizung der HNO_3 - u. NH_3 -Zuführungsschlangen verwendet. Die durch dieses Verf. erzielte Ersparnis beträgt mindestens 2 § pro t NH_4NO_3 . (Chem. metallurg. Engin. 37. 591. Sept. 1930. Novara, Italien.) R. K. MÜLLER.

C. W. Seibel, *Die neue staatliche Heliumfabrik in Amarillo, Texas*. Das ca. 2% He enthaltende Erdgas wird durch Waschung unter seinem Eigendruck von ca. 45 at mit Sodalg. von CO_2 u. weiterhin durch Kühlung mit Kälteregeneration unter Druck auf —185° von den anderen Bestandteilen (CH_4 , C_2H_6 , N_2) befreit. Bei der Entspannung der kondensierten Gase wird N_2 für sich gewonnen. Das anfallende He hat eine Reinheit von 40—80%. Durch stufenweise Entspannung läßt sich ein Teil des Gases mit einer

Reinheit von 98% darstellen. (Chem. metallurg. Engin. 37. 550—52. Sept. 1930.) R. K. MÜLLER.

Horia Hulubei, *Über die Gewinnung von Wasserstoff in sehr reinem Zustand und erheblichen Mengen mittels eines elektrolytischen „Osmoregulators“ aus Palladium.* Vf. stellt reinen H₂ in regelbarer Menge her durch Elektrolyse, z. B. von H₃PO₄-Lsg. mit 5—20 mAmp. unter Verwendung eines als halbdurchlässige Membran wirkenden, einseitig geschlossenen evakuierten Pd-Rohres von 0,1 mm Wandstärke. Die Pt-Kathode ist so angeordnet, daß um das Pd-Rohr eine möglichst gleichmäßige Feldstärke herrscht. Durch Erhitzen des Pd-Rohres nach der Elektrolyse läßt sich reiner H₂ mit einem Druck bis zu 500 mm in dem Rohr erzeugen. Zu weitgehende Erhitzung ist zu vermeiden. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 134—36. 21/7. 1930.) R. K. MÜLLER.

M. A. Rakusin, *Über das Calciniere des Glaubersalzes in Theorie und Praxis.* Der Vf. beschreibt die Methoden zur Entwässerung des Mirabilits (Glaubersalz). Als solche sind zu nennen die k. Methoden: Natürliche Verwitterung, Beschleunigung durch Luftstrom, Entwässern durch Übergießen mit A. oder mit Methylalkohol; u. die h. Methoden: H. A. oder Methylalkohol u. Erwärmen im Wasserschrank (98°). Auch mit den k. Methoden kann W.-freies Na₂SO₄ erreicht werden; die h. Methoden kürzen den Prozeß jedoch wesentlich ab. (Metallbörse 20. 1909—10. 1965—66. 3/9. 1930.) FABER.

Ralph E. Dunbar, *Herstellung von pulverförmigem Natrium.* Sorgfältig gereinigtes Na wird in einen mit Luftrückflußkühler versehenen Rundkolben mit Xylol gebracht. Beim Erhitzen bis zum Sieden des Xylols schmilzt das Na. Nach Abstellen der elektr. Heizung wird kräftig geschüttelt, wobei sich kleine Na-Kügelchen bilden. Elektr. Heizung u. Luftkühler sind aus Sicherheitsgründen Bunsenbrenner u. Wasserkühler vorzuziehen. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 6. Sept. 1930.) ASCHERMANN.

Edward F. White, Rochester, N. Y., *Apparat zum Sublimieren von Schwefel.* Der in einem Behälter geschmolzene Schwefel rinnt kontinuierlich in die von außen beheizte Verdampfungsretorte. Über die verdampfende Oberfläche wird ein Strom inerten Gases, z. B. CO₂, SO₂, geleitet. Der durch den Gasstrom weggeführte S-Dampf gelangt in den gekühlten Kondensationsraum. Das inerte Gas zirkuliert durch die Anlage. (A. P. 1 773 562 vom 13/11. 1924, ausg. 19/8. 1930.) DREWS.

General Chemical Co., New York, übert. von: **David F. Sirdevan**, New York, *Katalytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Schwefelsäure.* Der App. enthält in Abständen angeordnete durchlochte Platten, die das lockere katalyt. Material tragen. Durch geeignete Mittel wird jede dieser Platten in ihrer Stellung in bezug auf die übrigen Platten festgehalten, u. außerdem wird auf diese Weise ein alle Platten umfassendes starres System gebildet. Die Zwischenräume zwischen der Wandung des App. u. den einzelnen Platten werden abgedichtet. (A. P. 1 773 322 vom 12/3. 1926, ausg. 19/8. 1930.) DREWS.

General Chemical Co., New York, übert. von: **Walter S. Allen**, Flushing, N. Y., *Chemisch reine Schwefelsäure.* Das aus Oleum freigemachte SO₃ wird mit aus dem Kontaktprozeß stammenden SO₂-haltigen Gasen vermischt. Das Gasmisch wird zwecks Erzeugung der H₂SO₄ mit W.-Dampf behandelt. (A. P. 1 777 025 vom 14/11. 1927, ausg. 30/9. 1930.) DREWS.

Selden Co., Pittsburgh (Erfinder: **Alphons Otto Jaeger**), *Kontaktschwefelsäure.* (Aust. P. 20 472/1929 vom 5/6. 1929, ausg. 10/6. 1930. — C. 1930. I. 2940 [F. P. 676 292].) DREWS.

Lazote, Inc., Wilmington, übert. von: **Roger Williams**, Wilmington, *Durchführung von Gasreaktionen.* (Can. P. 280 012 vom 4/10. 1926, ausg. 8/5. 1928. — C. 1929. I. 2910 [F. P. 652 574].) DREWS.

Giovanni Cicali, Bologna, *Herstellung von Sauerstoff und Stickstoff.* (A. P. 1 772 856 vom 20/6. 1925, ausg. 12/8. 1930. It. Prior. 16/2. 1925. — C. 1926. I. 2035 [F. P. 599 614].) DREWS.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Erfinder: **Guy Baker Taylor**), *Herstellung von konzentrierter Salpetersäure.* (Aust. P. 20 036/1929 vom 14/5. 1929, ausg. 25/3. 1930. — C. 1930. I. 2607 [F. P. 674 556].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. Frankfurt a. M., *Trennen von Kalisalzen.* Die Kalisalze werden mit fl. NH₃ behandelt. (F. P. 686 807 vom 18/12. 1929, ausg. 31/7. 1930. D. Prior. 20/12. 1928.) DREWS.

P. Höfer und Kaliforschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin, *Kaliumnitrat*. (E. P. 332 359 vom 13/6. 1929, ausg. 14/8. 1930. — C. 1930. I. 2293 [F. P. 675 201].) DR.

M. Buchner, Kleefeld-Hannover, *Aluminiumsulfat*. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ wird, gegebenenfalls auch in fester Form, bei ca. 300° mit konz. H_2SO_4 behandelt. Man kann unter vermindertem Druck arbeiten u. Luft oder W.-Dampf einführen. Die entweichende HNO_3 läßt man auf Al_2O_3 -haltiges Rohmaterial einwirken. Die Rk. wird in Gefäßen aus Fe-Cr-Legierungen oder aus V2A-Stahl durchgeführt. (E. P. 333 835 vom 20/11. 1929, ausg. 11/9. 1930. Prior. 24/11. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Karl Staib, Bitterfeld, *Wasserfreie Metallchloride*. (Can. P. 277 734 vom 29/6. 1927, ausg. 7/2. 1928. — C. 1929. I. 1141 [Oe. P. 111 549].) DREWS.

Walton S. Smith, Elizabeth, N. J., *Zinnchlorid*. Man leitet Cl in geschmolzenes Sn u. kondensiert die entweichenden SnCl_4 -haltigen Dämpfe fraktioniert. (A. P. 1 777 132 vom 18/6. 1927, ausg. 30/9. 1930.) DREWS.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: Basil T. Horsfield, Badin, *Reinigen von Metalloxyden*. (Can. P. 277 526 vom 25/1. 1926, ausg. 31/1. 1928. — C. 1928. I. 107 [Schwz. P. 121 105].) DREWS.

New Jersey Zinc Co., New York, übert. von: Frank G. Breyer, Earl H. Bunce und John H. Weikel, Palmerton, *Zinkoxyd*. (Can. P. 277 194 vom 26/4. 1926, ausg. 17/1. 1928. — C. 1928. I. 834 [Oe. P. 108 126].) DREWS.

Sulphur and Smelting Corp., Amerika, *Herstellung von Eisenoxyd und Chlor*. Als Ausgangsstoff dient FeCl_3 , welches verdampft oder als Suspension verwendet wird. Es wird zweckmäßig bei Temp. von 350—500° in Rk. gebracht. Die Temp. der Umsetzung von FeCl_3 mit O_2 oder Luft werden so gewählt, daß Fe_2O_3 sich in großen Kristallen schnell absetzt. Heizstoff, Rk.-Material u. Luft treten im Rk.-Raum zusammen. (F. P. 676 885 vom 19/6. 1929, ausg. 28/2. 1930. A. Prior. 22/6. 1928.) HORN.

Permutit Co., New York, übert. von: Heinrich Kriegsheim, New York, und William Vaughan, *Behandeln von Glauconit*. (A. P. 1 757 372 vom 19/9. 1922, ausg. 6/5. 1930. — C. 1926. I. 205 [E. P. 228 380].) DREWS.

Filtrol Co. of California, Los Angeles, übert. von: Walter S. Baylis, Los Angeles, *Adsorptions- und Entfärbungsmaterial*. Man behandelt Bentonit mit Säuren. Der Rückstand hat die ungefähre Zus. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 10\text{SiO}_2$; er dient als Adsorptions- u. Entfärbungsmittel. (A. P. 1 776 990 vom 1/9. 1927, ausg. 30/9. 1930.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Bureau of Standards, *Wirkung der Änderungen der Zusammensetzung auf die Eigenschaften glasiger Emails*. 2 Emails von derselben chem. Zus., aber verschiedener Bindung der Rohstoffe, wurden unter denselben Bedingungen hergestellt u. untersucht. Die Kegelschmelzpunkte u. Brechungsindizes waren verschieden. Trotz Nachbehandlung der Schmelzen in Pt-Tiegeln bei 1250° blieben die Unterschiede bestehen. Sie schienen also auf stabile Unterschiede zurückzuführen zu sein. (Journ. Franklin Inst. 210. 381—82. Sept. 1930.) SALMANG.

—, *Mischung und Anwendung verschiedener keramischer Farben*. Übersicht über die gebräuchlichsten Farben u. ihre Auftragtechnik. (Graph. Betrieb 4. 192—93. Juni 1929.) SALMANG.

F. W. Preston, *Chemische und physikochemische Reaktionen beim Schleifen und Polieren von Glas*. (Ceramic Ind. 15. 389—95. Okt. 1930. — C. 1930. II. 1754.) SALM.

Bureau of Standards, *Wetterung von Spezialfenstergläsern*. Die Durchlässigkeit von Sondergläsern für ultraviolettes Licht wird durch Bogenlicht mehr geschwächt als durch Sonnenlicht. Durch Aussetzung solchen Glases an Sonnenlicht wird aber die Durchlässigkeit wieder bedeutend verbessert, mehr sogar, als wenn es nur der Sonne ausgesetzt gewesen wäre. Durch Erhaltung des Glases auf höherer Temp. kann man die Schwächung der Durchlässigkeit mindern. Die Wellenlängen 365—400 μ sind bei der Aufbesserung am kräftigsten. (Journ. Franklin Inst. 210. 385—86. Sept. 1930.) SALMANG.

—, *Über das Brennen von Porzellan*. Betriebsanweisungen. (Keram. Rdsch. 38. 627—28. 9/10. 1930.) SALMANG.

—, *Chromüberzüge verlängern die Lebensdauer von Stahlmatrizen in Fabriken für elektrotechnisches Porzellan*. (Ceramic Ind. 15. 414—16. Okt. 1930.) SALMANG.

—, *Tonaufbereitung und Tonbeschickung in einem Vorgang.* Die Tone sollen nach Qualitäten getrennt gewintert werden, wobei gut gewässert werden muß. Vf. empfiehlt dann mechan. Aufbereitung. (Dtsch. Ziegel-Ztg. 1930. 535. 8/10. 1930.) SALM.

Frank K. Cameron und Richard A. Lineberry, *Das scheinbare spezifische Gewicht und der Feuchtigkeitsgehalt der Tone.* Das scheinbare spezif. Gewicht (Verhältnis der spezif. Gewichte der feuchten u. der trockenen Proben) wurde bei 8 verschiedenen Tönen mit W., NH₄OH, CaCl₂, NaCl, Isopropylalkohol, Bzl., Aceton u. Ä., bei BaSO₄ u. Bimsstein nur mit W. bestimmt. Zum Vers. wurde 100 g Ton mit steigenden Mengen W. (10—80 ccm) versetzt u. das scheinbare spezif. Gewicht bestimmt. Die so erhaltenen Kurven (s. Original) verlaufen bis etwa 35 ccm W.-Zusatz flach u. zeigen einen steilen Anstieg, der zwischen 35 u. 55 ccm W.-Zusatz liegt. Weiterer W.-Zusatz hat ein allmähliches Sinken des scheinbaren spezif. Gewichtes zur Folge. Beim Zufügen von wenig W. zu trockenem Ton ballt sich der Ton zusammen, beim weiteren W.-Zusatz zerfallen die großen Kugeln in kleinere, beim höchsten scheinbaren spezif. Gewicht ist die M. gleichmäßig durchfeuchtet. Sieben des Tones verschiebt das Gebiet des steilen Anstieges, auch bei organ. Lösungsm. (s. oben) tritt Verschiebung ein, deren Grad abhängig von der Benetzbarkeit ist. — Vff. bringen diese Erscheinungen in Zusammenhang mit der Plastizität u. stellen eine neue Theorie der Plastizität auf, welche auf der Benetzbarkeit der Tone durch W. beruht. Vff. empfehlen die leicht u. rasch anwendbare Methode zur Best. der scheinbaren spezif. Gewichte als Kontrollmethode für die keram. Industrie. (Colloid Symposium Monograph 7. 179—89. 1930. Chapel Hill N. C., Univ. of North Carolina.) L. WOLF.

F. Kraze, *Verhalten bituminösen Schiefertones im Brande.* Ein Schiefertone mit 51% SiO₂, 21,3% Al₂O₃, 5,4% Fe₂O₃, 3,33% CaO, 2,1% MgO, 1,9% Alkali wurde in verschiedenen Körnungen unter verschiedenen Bedingungen gebrannt. Die Verdichtung u. das Brennverh. wurden angegeben. Siehe Original. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 11. 475—87. Sept. 1930. Köthen.) SALMANG.

Bureau of Standards, *Volumenänderungen gebrannter Tonmassen.* (Vgl. C. 1930. I. 2943.) 5 Stäbe wurden der Autoklavenbehandlung unterworfen, 5 andere dem Wetter u. andere unter W. ausgesetzt. Die W.-Aufnahme u. Längenänderungen wurden gemessen. (Journ. Franklin Inst. 210. 380—81. Sept. 1930.) SALMANG.

Bureau of Standards, *Wärmeausdehnung von Chromit.* 4 Chromite verschiedener Herkunft wurden untersucht. Die Wärmedehnung nach reduzierendem Brand war immer größer als bei oxydierendem Brand, in einem Falle fast 5-mal so groß. In oxydierendem Feuer betrug sie etwa $8 \cdot 10^{-6}$ cm. (Journ. Franklin Inst. 210. 382—83. Sept. 1930.) SALMANG.

R. A. Heindl und W. L. Pendergast, *Feuerfeste Tone: Einige grundlegende Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen.* 26 Tone, 3 Sand- u. Quarzarten wurden auf alle wichtigen Eig. bei verschiedenen Temp. untersucht. Das große Material muß aus den Zusammenstellungen im Original entnommen werden. Wegen der Schwankungen in den Zuss. der Tone sind Gesetzmäßigkeiten selten. Der Elastizitäts- u. der Zerreißmodul sind meist nach Brand bei 1400° größer als bei 1155°. Der prozent. Anstieg dieser Moduln von gewöhnlicher Temp. bis 550° ist bei kieselsäurereichen Tönen größer als bei tonerdereichen. Die bei 1000° festgestellte plast. Verformung war bei den bei 1400° gebrannten Tönen kleiner als bei den bei 1155° gebrannten. Sie war bei den kieselsäurereichen Tönen niedriger als bei den andern. Alle Tone wurden in einem GIBBSschen Dreieck eingetragen u. bildeten 3 Gruppen. Die um Kaolin gelagerten hatten die besten Eig. (Bureau Standards Journ. Res. 5. 213—36. Aug. 1930. Washington.) SALMANG.

J. Desmaretz, *Die feuerfesten Stoffe im Feuerungswesen.* Beschreibung der Eigg., der feuerfesten Auskleidungen, der Schutzanstriche. (Chaleur et Ind. 11. Spoz.-Nr. 173—74. April 1930. Paris.) SALMANG.

L. T. Brownmiller und R. H. Bogue, *Die Röntgenstrahlenmethode, angewandt auf die Untersuchung der Konstitution des Portlandzements.* Eine Unters. der Verb. 3 CaO·SiO₂ hat gezeigt, daß diese Verb. besteht u. aus den Oxyden durch Erhitzung erhalten werden kann. CaO geht nicht in merklichen Mengen mit 2 CaO·SiO₂ feste Lsgg. ein. Mischungen beider Oxyde, in denen 2—3 Mol CaO auf 1 SiO₂ vorliegen, enthalten nach dem Erhitzen Gemische von 3 CaO·SiO₂ u. γ - bzw. β -2 CaO·SiO₂. Eine Unters. der Mischung 8 CaO + Al₂O₃ + 2 SiO₂ zeigte, daß eine entsprechende Verb. weder im System Al₂O₃·SiO₂·CaO, noch im Portlandzement besteht. Eine solche Mischung bildet 3 CaO·SiO₂, β -2 CaO·SiO₂ u. 3 CaO·Al₂O₃ u. bei nicht erreichtem

Gleichgewicht freien Kalk. Eine besondere Unters. des aus den 3 angegebenen Verbb. bestehenden Systems zeigte, daß sie keine festen Lsgg. in bemerkenswerten Mengen zu bilden vermögen. Freier Kalk wurde in techn. Zementklinkern nicht gefunden, obwohl Mengen von 2,5% mit Röntgenstrahlen gut erkennbar sind. Nach dieser Methode sind folgende Mindestmengen von Kristallen erkennbar: 8% $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 15% $\beta\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 6% $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 15% $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2,5% MgO , 2,5% CaO . In 28 untersuchten Klinkern wurden immer die beiden Kalksilicate gefunden, die übrigen Verbb. waren nicht immer vollzählig, CaO fehlte ganz. Diese Ergebnisse stehen mit den durch Erforschung der Phasengleichgewichte u. mikroskop. gefundenen Ergebnissen im Einklang. (Amer. Journ. Science [SILLIMAN] [5] 20. 241—64. Okt. 1930. Washington, D. C., Bureau of Standards.) SALMANG.

A. K. Light, *Bestimmung der Bestandteile erhärteten Betons*. Vf. empfiehl eine Vereinigung der beiden Methoden von G. W. BURKE (Bulletin 61 of the Iowa State College) u. von H. F. KRIEGE (State High Way Commission, Jefferson City, Mo.). Die erstere beruht auf der Erhitzung der auf 4—5 cm zerkleinerten Betonprobe auf 700° u. Erfassung der Zuschlagstoffe. Die letztere beruht auf der Best. der l. SiO_2 durch NaOH zur Best. des Zementes. Die einzelnen Methoden geben höchstens diese Teilergebnisse richtig wieder. Die Kombination beider ist auch nur mit Vorsicht brauchbar. (Concrete 37. Nr. 4. 35—36. Okt. 1930. Ottawa, Can. Testing Labor. Departm. of public Work.) SALMANG.

Ernst Rexer, *Kritische Untersuchung der Methoden zur Bestimmung der Angreifbarkeit von Gläsern*. Vf. untersuchte die Griesprobe, die MYLIUSsche Oberflächenprobe u. die Autoklavenprobe. Die Griesprobe: Der absolute Betrag des Gelösten hängt von der Glasart, seinem Spannungszustand, Kornmenge, Korngröße, Auslaugtemp. u. Zeit, der Menge des Lösungsm., der Lagerung der Körner im Auslaugegefäß u. von gewissen Abdeckungserscheinungen ab. Scheinbar nimmt mit zunehmender Spannung auch die Rauheit des Grieses, also seine Oberfläche u. damit die Auslaugbarkeit zu. Die angewandte Griesmenge u. der Betrag des Gelösten sind nicht proportional. Größere Kornmenge, feineres Korn, geringere Auslaugtemp., kürzere Auslaugezeit veranlassen Zunahme des prozentuellen Alkalianteils. Für die beste Bewertung eines Glases nach der Griesmethode muß eine geringe Menge verhältnismäßig groben Kornes zugegen sein. Am besten reproduzierbar sind Unters. an Körnern mit engen Siebgrenzen u. vielen Körnern. Unter diesen Voraussetzungen erscheint die Normung der Griesmethode der Deutschen Glastechn. Gesellschaft als genügend. Die MYLIUSsche Oberflächenmethode: Vf. gibt hierfür die besten Bedingungen an. Bei steigendem Verhältnis von Inhalt zu Oberfläche sinkt die Auslaugbarkeit bei guten Gläsern, während sie bei schlechten Gläsern steigt. Die Ergebnisse der MYLIUSmethode werden vom Vf. günstig beurteilt. Er untersucht die Wrkg. der Glaskühlung. Es überschneiden sich hier die Einww. der Kühlofengase u. die Alkalisierung des Glases zur Oberfläche. Die Formgebung von Gläsern bewirkt Unterschiede im Verh. von Innen- u. Außenseite von Gläsern. Die Autoklavenprobe: Sie wurde nach allen Richtungen hin durchgearbeitet u. Nachweise der Alkalisierung gefunden. (Keram. Rdsch. 38. 337—90. 421—25. 464—65. 492—95. 506—07. 546—48. 560—64. 590—93. 624—27. 9/10. 1930. Weißwasser, O.-L. u. Berlin-Siemensstadt, Osram G. m. b. H.) SALMANG.

Soc. An. des Manufacture des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, übert. von: **Bernard Long**, Paris, *Gläser*. In Kalk-Soda-Glasansätzen wird eine entsprechende Menge SiO_2 oder Base durch eine 2% nicht überschreitende Menge PbO oder TiO_2 ersetzt. Die Erzeugnisse färben sich am Sonnenlicht nicht gelb. (A. P. 1 776 562 vom 12/1. 1926, ausg. 23/9. 1930.) KÜHLING.

Corning Glass Works, übert. von: **H. P. Hood**, Corning, V. St. A., *Gläser*. (E. P. 319 337 vom 3/11. 1928, ausg. 13/11. 1929. Prior. 21/9. 1928. — C. 1930. II. 292 [F. P. 35 989].) KÜHLING.

Acetex Safety Glass Ltd., England, und **W. Johnston**, England, *Verbundglas*. (E. P. 330 265 vom 4/3. 1929, ausg. 3/7. 1930. — C. 1930. II. 1756 [F. P. 677 389].) EN.

Alfred S. Turner, Bladen, Nebraska, V. St. A., *Durchsichtiges Gewebe*. (Can. P. 274 400 vom 6/1. 1927, ausg. 4/10. 1927. — C. 1926. I. 1329 [A. P. 1 557 485].) FR.

Philip Carey Mfg. Co., Ohio, übert. von: **Edgar S. Ross**, Pittsburgh, *Gefärbte Formkörper*. Asbestfasern werden mittels organ. Farbstoffe gefärbt, mit einem wasser-

festen Bindemittel vermischt, die Mischungen geformt u. getrocknet. (A. P. 1 776 740 vom 24/2. 1926, ausg. 23/9. 1930.) KÜHLING.

Vermiculite & Asbestos Co., Libby, übert. von: Frank J. Buck, Montana, V. St. A., *Geformte Massen, isolierende Anstriche, Deckfarben u. dgl.* Fein gepulverter, gegebenenfalls windgesichteter Vermiculit (eine Glimmerart) wird bis zur Gelbfärbung erhitzt u. mit Wasserglas vermischt, welches zweckmäßig vorher mit CuO gekocht worden war. Die gegebenenfalls geformten Erzeugnisse sind feuerbeständig. (A. P. 1 776 749 vom 31/10. 1927, ausg. 23/9. 1930.) KÜHLING.

Copeman Laboratories Co., Flint, Michigan, übert. von: Lloyd G. Copeman, Flint, *Herstellung von Überzügen auf porigen Stoffen.* Auf die betreffenden Stoffe wird eine dünne Schicht von Oxychlorid-Zement aufgesprüht. Oder man behandelt die Oberfläche zunächst mit MgCl₂ u. danach mit Oxychlorid-Zement. (Can. P. 278 359 vom 31/10. 1925, ausg. 6/3. 1928.) DREWS.

Viktor Wikkula und Isak Rasanen, Helsingfors, *Poriger Mörtel.* (Can. P. 277 237 vom 14/5. 1927, ausg. 24/1. 1928. — C. 1925. I. 753 [E. P. 221742].) KÜHLING.

Hirohiko Yoshida, Über das elastische Verhalten von Beton mit bes. Berücks. der Querdehnung. Berlin: J. Springer 1930. (VI, 114 S.) gr. 8. = Mitteilungen für Beton u. Eisenbeton an d. Techn. Hochschule in Karlsruhe i. Baden.)

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

K. D. Jacob, W. L. Hill und R. S. Holmes, *Die kolloidale Natur einiger feinst zerkleinerter natürlicher Phosphate.* Vff. bestimmten mit Hilfe einer Superzentrifuge den kolloidalen Anteil in weichen („soft“) Florida, in „waste pond“ Florida u. in einem „ground rock“ Tennessee Phosphat nach vorausgegangenem Sieben durch ein 1000 Maschensieb. Der kolloidale Anteil beträgt 60,1, 38,6 u. 11,5%, der Geh. an H₃PO₄ 18,12, 31,43 u. 25,02%. Der H₃PO₄-Geh. dieser natürlichen unbehandelten Phosphate beträgt 46,4, 38,1 u. 8,5%. (Colloid Symposium Monograph 7. 195—204. 1930. Washington, D. C., Bureau of chemistry and soils. U. S. Department of Agriculture.) L. WOLF.

M. Clemm, *Untersuchungen über die Wirkung und Ausnutzung verschiedenartig nicht wasserlöslicher Phosphorsäure auf unterschiedlichen Bodenarten unter besonderer Berücksichtigung ihres Einflusses auf den P₂O₅-Gehalt der Pflanzen.* Vf. untersucht, ob ein Unterschied in der Aufnahme der citratlöslichen H₃PO₄ des Rhenaniaphosphats gegenüber der citronensäurelöslichen H₃PO₄ des Thomasmehles bei jungen Pflanzen unter verschiedenen Bedingungen besteht. Die Verss. wurden nach der Keimpflanzenmethode von NEUBAUER (vgl. C. 1924. I. 954) ausgeführt. Auf 100 g luftgetrocknenen Boden (Lehmboden, Tonboden, Sandboden) wurde pro Schale 15 mg P₂O₅ in Form der Rhenaniaphosphate I, II u. III, u. von Thomasmehl I. u. II. gereicht. Vf. zieht aus den Verss. den Schluß, daß die Keimpflanzenmethode nach NEUBAUER ohne weiteres keine absolut einwandfreie Anhaltspunkte für die Unterscheidung der verschiedenen H₃PO₄-Formen gibt. Vf. schließt mit aller Vorsicht, daß Rhenaniaphosphat auf Tonboden besser ausgenutzt wird als Thomasmehl, im Sandboden ist die Ausnutzung des H₃PO₄ bei beiden gleich u. am besten unter den drei Bodensorten. Für die Gefäßverss. (6 kg Boden pro Mitscherlichgefäß) wurde außer einer Grunddüngung (Kalisalzl., NaNO₃) 1 g P₂O₅ in Form obiger Phosphate verabreicht (ausführliche Angabe der Vers.-Anordnung im Original). Es gelangten die gleichen drei Bodenarten zur Verwendung. Im Lehmboden konnte keine ertragsteigernde Wrkg. festgestellt werden (H₃PO₄-Vorrat in sich selbst enthalten), die mit Rhenaniaphosphat gedüngten Pflanzen zeigten ein frischeres, treibenderes Wachstum, die absol. Gesamternte ist gleichfalls höher u. prägt sich besonders im Kornertrag aus. Vf. findet im Gegensatz zu GEHRING (C. 1929. I. 1727), daß Rhenaniaphosphat nicht nur auf nährstoffarmem Sand als Boden, sondern auch auf Lehm- u. Tonboden, wenn auch beim Lehm in unklarer Weise, besser wirkt als Thomasmehl. (Journ. Landwirtschaft. 78. 289—308. 1930. Gießen, Agrikulturchem. Inst. Univ.) L. WOLF.

Werner Wöhlbier, *Über die Brauchbarkeit von Nitrophoska.* Es wurden 257 verschiedene Böden auf ihr Nährstoffbedürfnis untersucht. Hiervon wiesen nur 113 ein teilweises Nährstoffbedürfnis für N, P, K auf, während die übrigen (57,7%) an allen drei Nährstoffen verarmt waren, so daß für diese eine Düngung mit Nitrophoska in Frage kam. Die Böden werden nach zunehmendem Nährstoffbedürfnis graph. geordnet,

wobei $N = 1$ gesetzt wird. Die graph. Tabelle beginnt mit einem Verhältnis $N : P_2O_5 : K_2O$ wie $1 : 0,3 : 0,7$, u. endet mit $1 : 3 : 5$. Bei weitgehender Anpassung an die Nährstoffverhältnisse im Nitrophoska hätte nur für 6% aller Böden eine Empfehlung dieses Düngers erfolgen können, nämlich für Nitrophoska I = 0,4%, für II = 3,8% für III = 1,9% der untersuchten Böden. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die bisher bestehenden Mischungsverhältnisse im Nitrophoska keineswegs den Düngungsansprüchen genügen. Es fehlen vor allem solche mit größerem Anteil von P_2O_5 u. K_2O , also etwa $1 : 1 : 2$ u. $1 : 1,5 : 2,5$. (Fortschr. d. Landwirtsch. 5. 640—42. 1/10. 1930. Rostock, Landw. Versuchstation.)

SCHULTZE.

H. Glathe, *Praktische Anleitung zur Edelmistbereitung*. Es wird die Durchführung der Edelmistbereitung auf Grund der bisherigen prakt. Erfahrungen u. wissenschaftlichen Forschungen beschrieben. (Mezőgazdasági-Kutatószok 3. 376—79. Sept. 1930. Leipzig, Inst. f. Bodenkunde u. Bakt. d. Univ.)

SAILER.

O. Flieg, *Untersuchungen über Herstellung und Wirkung von „künstlichem Stallmist“*. Zur Herst. von künstlichem Stallmist wird Stroh mit 0,7% N am besten in 4 Gaben von Kalkstickstoff oder Harnstoff kompostiert. Zusätze von P_2O_5 u. K_2O sind für den Verlauf der Kompostierung nicht nötig. Es scheint wirtschaftlicher, diese Nährstoffe unabhängig von der Strohhotte direkt zu düngen. Von großer Wichtigkeit für die Rotte ist die gleichmäßige Durchfeuchtung, gründliche Lockerung u. Vermeidung von Festtreten. Der Sickersaft wird aufgefangen u. wieder auf die Oberfläche des Stapels verteilt. Durchschnittstemp. bei richtiger Führung 50—70°. Verluste während der Rotte 33—44% Trockensubstanz u. 12—17% Gesamt-N. Der Reifegrad kann durch Best. des Pentosangeh. ermittelt werden. Endprod. 80% W. u. ca. 0,35% N. N-Wrkg. gering, zu verbessern durch Zusatz von l. N bis zur Höhe von natürlichem Stallmist nach Beendigung der Rotte. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 9. 193—206. Mai 1930. Ludwigshafen.)

GRIMME.

Heinrich Hülsenberg, *Beiträge zur Verrechnung und Technik von Getreidebeizversuchen im freien Felde, speziell zur Bekämpfung des Weizensteinbrandes*. (Botan. Arch. 30. 414—76. 1930.)

SCHULTZE.

J. Krauss, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf Adsorption und Beizwirkung von Sublimat bei der Steinbrandspore (Tilletia tritici)*. Bei der Messung der Hg-Aufnahme durch die Steinbrandspore (Tilletia tritici) in zwei Pufferreihen mit Salzkonzanz wurde die aufnahmesteigernde Wrkg. der OH-Ionen, sowie die aufnahmehemmende Wrkg. der H-Ionen festgestellt. Hingegen wird trotz verminderter Adsorption durch H-Ionen die fungicide Wrkg. des Sublimats an der Steinbrandspore erhöht. Vers. einer Erklärung: Die Wrkg. der Partialvalenzen des Hg wird durch die die Steinbrandspore eng umlagernden OH-Ionen abgeschwächt. Abbildungen u. Kurven. (Fortschr. d. Landwirtsch. 5. 637—40. 1/10. 1930. Hohenheim, Landesanst. f. Pflanzenschutz.)

SCHULTZE.

A. Paillot und R. Pussard, *Über den Gebrauch von Kupferrhodanid in der Landwirtschaft*. Kupferrhodanid ist ein Prod. der Gasreinigung u. bildet ein feines grauweißes Pulver mit 49,5% Cu, unl. in W. Nach Verss. der Vff. eignet es sich in Mischung: 2 kg mit 1,5 kg CaO, 50 g Casein, 10 l Anthracenöl u. 90 l W. genau wie Bordeauxbrühe als Schädlingsbekämpfungsmittel. Die Wrkg. kann durch Zugabe von Ca-Arseniat erhöht werden. (Rev. Viticulture 72. 483—85. 12/6. 1930.)

GRIMME.

Lajos Dworak, *Neues Prinzip zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses der Böden*. Es sollte ein im Laboratorium gedüngter Boden im Vergleich zum ungedüngten untersucht werden, um feststellen zu können, was für Änderungen im Nährstoffzustand des gedüngten Bodens hervorgerufen worden sind. Aus den gefundenen Änderungen wird man auf den künftigen Mehrertrag schließen können. (Mezőgazdasági-Kutatószok 3. 355—59. Sept. 1930.)

SAILER.

Nikodem Caro und Albert R. Frank, Berlin, *Alkalisch reagierender Stickstoffdünger*. (Jugoslaw. P. 6029 vom 21/10. 1927, ausg. 15/6. 1929. — C. 1928. I. 974 [E. P. 279 811].)

SCHÖNFELD.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges., Schweiz, *Calciumnitratdoppelsalze*. Zu einer warmen mindestens 65%_{ig} Lsg. von W.-freiem $Ca(NO_3)_2$ gibt man soviel eines Nitrates von Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 oder Tl bzw. eines anderen einwertigen Elementes, bis das Verhältnis von $Ca(NO_3)_2$ zum zugegebenen Nitrat ca. 5 : 1 beträgt. Beim Abkühlen scheiden sich Doppelsalze ab von der Zus.: $5Ca(NO_3)_2 \cdot MeNO_3 \cdot 10 H_2O$; hierbei bedeutet Me: Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4 . Die auf diesem

Wege mit K oder NH₃ erhaltenen Doppelsalze stellen vorzügliche Düngemittel dar. (F. P. 686 728 vom 16/12. 1929, ausg. 30/7. 1930. D. Prior. 31/12. 1928.) DREWS.

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton und William H. Williams, Midland, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus Pyrrolidinderivv., die man aus Dialkylaminen erhält, bei denen eine Methylgruppe 3 C-Atome vom N-Atom entfernt ist. — Z. B. führt man *Dibutylamin* über das *N-Bromdibutylamin* in *1-Butylpyrrolidin* vom Kp. 151° über, oder analog *Di-isoamylamin* in *1-Isoamyl-3-methylpyrrolidin* vom Kp. 176°. — Die Verbb. werden in Form ihrer Sulfate in wss. Lsgg. verwendet. (A. P. 1 748 633 vom 20/10. 1925, ausg. 25/2. 1930.) SARRE.

Deutsche Gesellschaft für Schädlingbekämpfung m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: W. Heerdt), *Insektenvertilgungsmittel*. (Schwed. P. 65 008 vom 26/4. 1924, ausg. 17/4. 1928. — C. 1925. I. 280 [A. P. 1 502 190].) ALTPETER.

Neues Handbuch der tropischen Agrikultur. Von Gottfried Arnold, H. V. Costenoble, Carl Ettlting, W. Hoffmann u. a. Lfg. 21. 28. Hamburg: F. W. Thaden 1930. 8°. 21. Die Kakaokultur. Von J. H. Zickmantel. (28 S.) Subskr.-Pr. M. 2.—. 28. Produkte des tropischen Urwaldes. Von Carl Ettlting. (47 S.) Subskr.-Pr. M. 2.—.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

J. Orcel, *Die Wichtigkeit der mikroskopischen Untersuchung der metallischen Mineralien in der Industriep Praxis. I. Untersuchungen über die Struktur und Entstehung der Mineralien und über die Verteilung der nützlichen Elemente*. (Vgl. C. 1930. II. 1890.) Es werden die physikal. u. chem. Eigg. sowie die Struktur verschiedener metall. Mineralien untersucht. Betrachtung über ihre Entstehung, ferner über die Verteilung der wertvollen Erzzarten u. außerdem über die Änderung der Gangart mit der Lager-tiefe. (Technique mod. 22. 649—54. 1/10. 1930.) EDENS.

Béla Szöke, *Graphische Berechnung der Kupfelo-fenmischungen mit besonderer Rücksicht auf den Perlitguß*. Es wird ein graph. Rechnungsgang für die bei Ermittlung von Gattierungszuss. auftretenden Gleichungen gegeben u. bei drei Beispielen, von denen sich zwei auf Perlitguß beziehen, angewendet. (Gießerei 17. 1013—17. 17/10. 1930. Pestszentlörincz, Ungarn.) EDENS.

Carl H. Morken, *Der Detroit elektrischen Schaukelofen zur Erzeugung von hochwertigem Grauguß*. Vf. beschreibt Konstruktion u. Wirkungsweise eines nach der indirekten Bogenmethode arbeitenden Schaukelofens u. macht eingehende Angaben über Betriebskosten u. Eigg. des erschmolzenen Fe. Durch die Schaukelbewegungen soll eine wesentliche Steigerung der Qualität des Gusses erreicht werden. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 58. 12 Seiten. Sep.) ASCHERMANN.

Franz Roll, *Die Forschungsergebnisse über das Wachsen von Gußeisen*. (Vgl. C. 1930. II. 2564.) In Form einer Tabelle werden die Ansichten verschiedener Forscher über den hemmenden, neutralen oder fördernden Einfluß der Zus. u. anderer Faktoren auf das Wachsen von Gußeisen zusammengestellt. (Gießerei 17. 995—98. 10/10. 1930. Leipzig.) EDENS.

Franz Hatlanek, *Über Rotbruch*. An einer Charge, die aus Mn-Stahlabfällen in einem kleinen HÉROULT-Ofen — 300 kg Fassungsvermögen — erschmolzen u. dann durch Magnetit gefrischt worden ist, wird mittels Gießproben, Kerbbiegeverss. u. Gefügeunterss. die Erscheinung des Rotbruches untersucht. Ferner wird der Einfluß einer Desoxydation der Schmelze mit Holzkohle im Ofen sowie einer Desoxydation mit Mn, Si u. Al im Schöpfloßel untersucht. Es wird festgestellt, daß neben dem Sauerstoffrotbruch bei niedrigeren Temp. auch bei hohen Temp. eine Brüchigkeit auftritt, die auf eine Wrkg. von Gasen zurückgeführt wird. Die Sauerstoffrotbrüchigkeit läßt sich durch Desoxydation mit C, Mn, Si u. Al beseitigen, die bei hohen Temp. beobachtete Brüchigkeit dagegen läßt sich nur durch Mn, nicht aber durch Al, Si oder C beseitigen. Das Gefüge gibt keinen Anhalt für die Erscheinung der Brüchigkeit bei hohen Temp. Ferner glaubt Vf., daß der Blaubruch auf oxyd. Einschlüsse zurückzuführen u. schwerer als Rotbruch durch C zu beseitigen ist. Vf. schlägt vor, zur Vermeidung von Rotbruch vor der Desoxydation mit Mn mit C zu desoxydieren. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 207—14. Okt. 1930. Wien.) EDENS.

O. v. Keil und O. Jungwirth, *Beitrag zur Kenntnis der Eisen-Aluminium-Kohlenstofflegierungen*. An Legierungen mit C-Geh. von 0,3—4,5% C u. mit Al-Geh. bis zu 27% Al wird versucht, an Hand von Abkühlungskurven u. Gefügeunterss. das

ternäre System Fe-C-Al festzulegen. Es wird festgestellt, daß die eutekt. Temp. durch Al-Zusatz auf 1300° erhöht wird, darüber hinaus aber langsam wieder abnimmt. Die eutekt. Konz. wird durch 1% Al um etwa 0,16% C verringert. Die größte Graphitbdg. liegt bei 3% u. bei 20% Al; Legierungen mit 12—18% Al erstarren völlig weiß. Der Perlitpunkt wird bis 3,5% Al schwach erniedrigt, bei etwas höheren Gehh. bis 8% Al wieder etwas erhöht. Das abgeschürzte γ -Gebiet reiner Fe-Al-Legierungen wird durch C-Zusatz erweitert bis zu 8% Al bei hohen C-Gehh. Außerdem wird festgestellt, daß mit steigendem Al-Geh. zwei neue Phasen auftreten, eine C-arme, mkr. homogene, die ll. in Säuren ist, ferner wahrscheinlich ein Aluminium-Eisencarbid, das sehr beständig ist gegen Säureangriff. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 221—24. Okt. 1930. Leoben, Mitt. Eisenhüttenm. Inst. Montan. Hochsch. Leoben.) EDENS.

M. Waelert und H. Ostermann, *Über Nickel-Kupfer-Chromgußeisen (Monelgußeisen, Nimol)*. (Chem. Fabrik 3. 377—78. 386—88. 402—04. — C. 1930. II. 2564.) WINKELMANN.

A. R. Page und J. H. Partridge, *Die Eigenschaften einiger Stähle, die Chrom enthalten*. An zwei reinen Cr-Stählen mit rund 5% Cr, ferner an Si-Cr-Stählen mit rund 6% Cr bei 1—3,5% Si, sowie an hoch Ni-Cr-haltigen Stählen mit rund 10% Cr u. 12% Ni u. an einem Cr-Co-Stahl mit 12% Cr u. 3% Co werden mechan. Eigg. — Brinellhärte, Streckgrenze, Zerreißfestigkeit, Dehnung, Kontraktion, Kerbzähigkeit — ferner therm. Ausdehnungskoeffizient, Gefüge u. Verh. gegen Verzunderung untersucht. Die Stähle werden im gehärteten Zustand untersucht, ferner wird der Einfluß der Anlaßtemp. verfolgt. Außerdem werden die mechan. Eigg. in der Wärme — Warmzerreißen — bis zu Temp. von 900° untersucht. (Journ. Iron Steel Inst. 121. 393—415. 1930.) EDENS.

—, *Das Gießen von Aluminium*. Der Vf. berichtet zusammenfassend über bekannte Regeln für das Gießen von Aluminium. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. 3. Nr. 9. 12 bis 13. Sept. 1930.) WEISZENBERG.

—, *Das Duralumin, seine Eigenschaften und Verwendung*. Die kennzeichnendste Eig. des Duralumins ist die Möglichkeit seiner Härtung. Dabei steigt die Bruchfestigkeit von 20 auf 40—45 kg/qmm. Die übliche Zus. ist: Cu 4%, Mg 0,6%, Mn 0,6%, Rest Al. Die Legierung wird bei 700° gegossen u. erstarrt in dem Intervall von 620 bis 510°. Roh gegossen ist Duralumin ziemlich brüchig u. besitzt gar keine Dehnbarkeit. Durch Walzen oder Pressen in der Wärme wird es geschmeidiger; so behandelt u. gehärtet weist es 40 kg/qmm Zugfestigkeit u. 20% Dehnung auf; der Bruch ist sehr fein u. gleichmäßig. Der Querschnitt muß bei der Verarbeitung allerdings auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$ vermindert werden. Die Warmbehandlung ist wegen der anfangs fehlenden Dehnbarkeit der empfindlichste Teil in der Metallurgie des Duralumins; die beste Temp. für die Warmverarbeitung scheint bei 350—400° zu liegen. Wenn nicht sehr langsam abgekühlt wird, ist Duralumin der Warmbehandlung gegenüber sehr empfindlich, da sich die mechan. Eigg. beim Erhitzen leicht u. bald ändern. Bzgl. der Härtetemp. sollen alle in Frage kommenden Eigg. bei 300—500° ein Maximum erreichen u. über 500° wieder zurückgehen. Durch Anlassen steigen Härte, Zerreißfestigkeit u. Elastizitätsgrenze, während Dehnung u. Einschnürung geringer werden. Die beste Anlaßtemp. liegt bei 175°, die richtige Zeit ist etwa 6 Stdn.; doch ist das Ergebnis bei 150° u. 12 Stdn. prakt. dasselbe. Duralumin sollte nie über 510° erwärmt werden; bei der Verarbeitung in der Hitze sollte man auf 450° erwärmen u. die Verarbeitung unterbrechen, wenn die Temp. auf 350° gesunken ist. Zum Härten wird einige Minuten auf 500° erwärmt u. in W. abgeschreckt. Verformungen nimmt man am besten bei 150° vor; die Temp. muß mit dem Thermometer kontrolliert werden. Nur Bleche unter 5 mm können allenfalls unmittelbar nach dem Härten k. gepreßt werden, da das Metall nach dem Härten noch 4 Stdn. genügend weich bleibt. Verformungen sind allmählich vorzunehmen; starke Winkel sind zu vermeiden. Die einzelnen Gänge auf der Presse sind ungefähr dieselben wie bei Stahl; der Kraftbedarf ist etwas niedriger als bei Messing. Zum Schmieden ist Duralumin bei 375—425° geeignet; es läßt sich auch leicht drehen, fräsen u. bohren. Gegen atmosphär. Einflüsse, Hg u. H₂S ist Duralumin prakt. beständig. Am stärksten wird es von HCl angegriffen; auch gegen Alkalien ist es wenig widerstandsfähig. Poliertes Duralumin behält seinen Glanz sehr lange. Nieten aus Duralumin werden entweder in W. auf 100° erwärmt oder gleich nach dem Härten verarbeitet. Geschweißt wird Duralumin am besten mit Duralumin als Schweißmetall, doch sind auch andere Metalle u. Legierungen verwendbar. Bei elektr. Punktschweißung muß der Strom stärker sein als beim Stahlschweißen. — Seewasser greift Dur-

alumin nur wenig an, wenn keine elektrolyt. wirkenden Fremdmetalle, insbesondere Cu, zugegen sind. Als Schutzmittel können Teeranstriche, Aufspritzen von Zn nach dem SCHOOP-Verf. oder anod. Oxydation (in Chromsäure) dienen. — Der zulässige Ermüdungswert ist je nach der Verwendung verschieden; er liegt etwa bei 6—10 kg/qmm für dynam. u. 12—15 kg/qmm für stat. Beanspruchung. Das Nieten von Duralumin ist dem Schweißen vorzuziehen. Die Verwendung von nicht gehärtetem oder geglühtem Duralumin ist zu vermeiden. (Metall 1930. 145—47. 150—51. 14/9. 1930.) HARTNER.

Fritz Gentzcke, *Leichtmetallbau im Verkehrswesen*. Vf. bespricht die mechan. Eigg. von Leichtmetall-Legierungen, insbesondere der Prodd. der Vereinigten Leichtmetallwerke, Bonn. Maßgebend für deren Verwendung im Verkehrswesen ist das kleine spezif. Gewicht u. leichtere Bearbeitung. Die mechan. Eigg. der Legierungen müssen bei der Konstruktion genau berücksichtigt werden; z. B. der kleinere Elastizitätsmodul. Dieser bedingt kleinere Knickfestigkeit im EULER-Bereich. Bei kleinem l/i , gedungenen Stäben, sind die Leichtmetalle dem St. 37 gleichwertig, bei großem l/i dem St. 37 stark unterlegen. Neue Verss. haben merkwürdigerweise ergeben, daß Preßprofile aus VLM 14 die EULER-Kurve des Stahls erreichen, daß man bei steigender Druckbelastung mit einem Steigen des Elastizitätsmoduls rechnen muß. Infolge der Reduktion der Massen u. des kleinen Elastizitätsmoduls gehen die Beanspruchungen in stat. als auch dynam. Hinsicht hinunter. Die Beanspruchungen dürfen gewisse zulässige Grenzen auf die Dauer nicht überschreiten, weil sonst das Material zu fließen beginnt. Im Mischbau (Leichtmetalle-Stahl) ist auf die verschiedenen Wärmedehnungen u. Elastizitätsmoduls Rücksicht zu nehmen. Der Vf. bespricht ausführlich die wirtschaftlichen Vorteile, die aus der Verbilligung der Transportkosten u. des hohen Altmetallwertes entstehen. (Hausztschr. V. A. W. u. Erftwerk Aluminium 2. 135—57. Sept./Okt. 1930.)

WEISSENBERG.

—, *Bericht über die Versuche mit „Pidalur“ an Rotguß*. Verss. mit dem Metallreinigungsmittel „Pidalur“ zeigten gegenüber Rotguß, der mit Phosphorkupfer desoxydiert wurde, eine Verbesserung der Zerreißfestigkeit um 28%, der Dehnung um 145%. In dem mit Phosphorkupfer behandelten Guß ist die Zinnsäure nest- u. adernartig angeordnet, während Pidalin die Zinnsäure in geschlossenen Krystallen gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilt. (Metall 1930. 80.) LUEB.

W. S. Messkin, *Prüfung ungleichmäßigen Werkstoffes auf magnetischem Wege*. Es wird ein Verf. zur Prüfung ungleichmäßiger Stücke auf magnet. Wege beschrieben, ohne die zu prüfenden Gegenstände zerstören zu müssen. Das Verf. besteht darin, an die betreffenden Teile der verzerrten Magnetisierungskurve — Nullkurve — Tangenten zu legen, deren Berührungspunkte mit den Kurven die Feldstärken ergeben, die den Maximalpermeabilitäten der einzelnen Bestandteile der Probe entsprechen. Aus den Feldstärken lassen sich dann leicht die Koerzitivkräfte der Bestandteile mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Die zu diesem Zwecke notwendigen Näherungsformeln, sowie die wichtigsten theoret. Grundlagen werden angegeben. Beispiele an einer Probe aus einem Stab gehärteten C-Stahls u. einem Stab Transformatoreisen, ferner an einer Probe aus einem Stab gehärteten C-Stahles u. 2 Stäben Transformatoreisen. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 215—19. Okt. 1930. Leningrad, Mitt. Inst. Metallforsch.)

EDENS.

Hans Esser, *Über die Preßschweißbarkeit des Eisens*. An reinem Eisen (Elektrolyteisen) sowie an Fe-C-Legierungen mit C-Geh. bis zu 0,75% C wird die Abhängigkeit der Preßschweißbarkeit, gemessen an der Festigkeit der Schweißstelle in kg/qmm, von der Schweißtemp., dem Schweißdruck, der Korngröße u. der Oberflächenbeschaffenheit untersucht; die Verss. werden im Hochvakuum ausgeführt. Es wird festgestellt, daß die Schweißbarkeit von reinem Eisen mit der Schweißtemp. fortlaufend zunimmt mit Ausnahme eines Abfalls der Schweißbarkeit bei der Ac_3 -Umwandlung. Mit steigendem C-Geh. verschwindet diese Anomalie. Ferner wird festgestellt, daß mit steigendem Schweißdruck die Schweißbarkeit bei niedrigen Temp. wenig, bei hohen Temp. stark zunimmt. Oberhalb eines Schweißdruckes von 2—3 kg/qmm sind die Unterschiede jedoch nicht mehr sehr groß. — Je feiner das Gefüge ist, um so besser ist die Schweißbarkeit, ferner nimmt die Schweißbarkeit mit steigendem Rauigkeitsgrad der Oberfläche ab. — Mit steigendem C-Geh. nimmt das Temp.-Gebiet der Schweißbarkeit ab. Die Ergebnisse werden in Schaubildern zusammengestellt, außerdem wird das Gebiet der Schweißbarkeit in das Fe-C-Diagramm eingezeichnet. (Arch. Eisenhüttenwesen 4. 199—206. Okt. 1930. Aachen, Mitt. Eisenhüttenmänn. Inst. T. H. Aachen.)

EDENS.

D. Rosenthal und **M. Mathieu**, *Über Schweißstellen, die im elektrischen Bogen erzeugt wurden*. Der VI. weist nach, daß es für die mechan. Eig. der im elektr. Bogen erzeugten Schweißstellen ausschlaggebend ist, ob beim Schweißen die Schweißstelle gegen Oxydation geschützt war oder nicht. Bei der Kerbschlagprobe ergeben die gegen Oxydation geschützten Schweißstellen 7—8mal höhere Werte als die ungeschützten. (Compt. rend. Acad. Sciences 191. 484—86. 22/9. 1930.) **FABER**.

N. P. Lapin und **L. N. Golz**, *Herstellung von Chromsäureanhydrid für Chromierungen*. CrO₃ für elektrolyt. Chromierung kann auf folgende Weise hergestellt werden (vgl. RAKOWSKI, C. 1928. II. 744). 1 kg techn. Na₂Cr₂O₇ wird in 2,5 l W. gel.; in die abgossene klare Lsg. werden unter Rühren 2,5 l H₂SO₄ (Monohydrat) eingetragen; Am nächsten Tage werden die CrO₃-Kristalle abzentrifugiert. Aus 1 kg Na₂Cr₂O₇ · 2 H₂O erhält man 0,585 kg CrO₃ von 95% Reinheit. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 667—68. 1930. Leningrad, Inst. angew. Chem.) **SCHÖNFELD**.

Charles O. Geyer und **Benjamin E. Cohn**, *Die Bestimmung des Überzuges bei verzinktem Stahlblech*. Vff. beschreiben zwei neue Methoden zur Erzeugung eines Überzuges auf Stahlblech. Ein Stück Stahlblech wird auf ein Stück Zn gelegt u. mit H₂SO₄ 1:10 u. HCl 1:5 übergossen, bis es ganz bedeckt ist, wobei es etwa 5—10 Min. lang mit dem Zn in Kontakt bleiben muß. Dann wird die Säure abgossen u. unter Beibehaltung der Berührung mit dem Zn W. hinzugegeben. Schließlich wird das W. abgossen u. das Blech wird mit W. gewaschen, getrocknet u. gewogen. Das Zn hat hierbei die Aufgabe, den Stahl negativ aufzuladen. Nach der 2. Methode wird ebenfalls verd. Säure benutzt u. ein unsichtbarer Film auf der Oberfläche des Stahlblechs erzeugt durch Zusatz geeigneter organ. Verb., sogenannter „Inhibitoren“. 2 Handelsprodd. mit der Bezeichnung: „B B Inhibitor“ u. „Red Seal Inhibitor“, die bei der Stahlbeize benutzt werden, sind hierfür besonders geeignet. Ein Probestück des verzinkten Stahlblechs wird solange in warme verd. H₂SO₄ oder HCl gelegt — HNO₃ ist nicht geeignet —, welche genügend Inhibitor enthält, bis keine Gasentw. mehr auftritt. Dann wird das Stück herausgenommen, mit W. gewaschen u. der schwarze Überzug abgewischt. Nach dem Trocknen wird gewogen. Die Inhibitorwrkg. beruht darauf, daß geladene Teilchen in wahrer oder kolloidaler Lsg. auf der Stahloberfläche entladen werden infolge des entgegengesetzten Potentials. Die Teilchen bilden einen sehr dünnen Film, welcher das Metall vor der Säure schützt. Dieser Film ist durchlässig für H u. SO₄“-Ionen. Daher findet bei Dauerberührung mit Säure eine Zerstörung des Stahles in der Tiefe statt. Der Stahl wird brüchig, obwohl die Oberfläche gänzlich unangegriffen erscheint. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 4—5. Sept. 1930. East Chicago III.) **ASCH**.

Guggenheim Brothers, New York (Erfinder: **A. H. Fischer**), *Flotationsverfahren*. (Schwed. PP. 65 618 u. 65 619 vom 17/5. 1927, ausg. 24/7. 1928. A. Prior. 3/8. 1926. — C. 1927. II. 2424 [E. PP. 275561 u. 275562].) **DREWS**.

Friedrich Krupp Grusonwerke Akt.-Ges. (Erfinder: **Friedrich Johannsen**), *Magdeburg-Buckau, Gewinnung von Metallen und Metallverbindungen aus Erzen*. (Aust. P. 19 833/1929 vom 1/5. 1929, ausg. 27/5. 1930. — C. 1929. II. 922 [E. P. 309 942].) **DREWS**.

Theodore P. Holt, Whittler, Kalifornien, *Verarbeitung von Erzen*. Die Rohstoffe, besonders Cu, Zn, Pb, Ag usw. enthaltende Schwefelerze, werden chlorierend geröstet u. ausgelaugt. Die Auslaugungsrückstände werden mit Brennstoff u. gegebenenfalls anderen erforderlichen Zusätzen vermischt, von neuem chlorierend geröstet, wieder ausgelaugt usw. Die beim Auslaugen erhaltenen Lsgg. werden in üblicher Weise aufgearbeitet. Das Verf. bewirkt eine erschöpfende Metallgewinnung, besonders bei Ag enthaltenden Schwefelerzen. (A. P. 1 775 767 vom 11/7. 1928, ausg. 16/9. 1930.) **KÜH**.

Electro-Metallurgical Ore Reduction Ltd., übert. von: **Frederick Louis Wilder**, **Edward Morris**, **Edmund Schiff** und **Edwin Septimus King**, London, *Rösten von Erzen*. (A. P. 1 769 405 vom 29/3. 1928, ausg. 1/7. 1930. E. Prior. 6/4. 1927. — C. 1928. II. 1261 [E. P. 291 568].) **KÜHLING**.

Trent Process Corp., übert. von: **W. E. Trent**, New York, *Crackverfahren und Erzreduktion*. (E. P. 313 597 vom 17/5. 1929. Auszug veröff. 8/8. 1929. Prior. 16/6. 1928. — C. 1930. I. 2964/5 [F. P. 676 338].) **KÜHLING**.

Reymersholms Gamla Industri Aktiebolag, Helsingborg, übert. von: **Axel Gustaf Sundberg**, Helsingborg, *Verwertung von Pyritasche*. (Can. P. 277 574 vom 16/10. 1926, ausg. 31/1. 1928. — C. 1927. I. 1062 [E. PP. 260 294 u. 260 297].) **DREWS**.

Thaddeus F. Baily, Alliance, V. St. A., *Reduktion von Erzen, besonders Eisenerzen*. Die fein gepulverten Erze werden mit Kohle von gleicher Feinheit gemischt u. die vorgewärmten Mischungen dem oberen Teil eines hohen, stark erhitzten Schachtofens zugeführt, den sie in freiem Fall durchwandern. Das bei der Red. entstehende bzw. aus entstandenem CO₂ durch überschüssige Kohle zurückgebildete CO wird zum Vorwärmen der Erz-Kohlemischungen verwendet, aufgeheizt u. in den unteren Teil des Schachtofens geleitet. (A. P. 1 775 713 vom 3/1. 1924, ausg. 16/9. 1930.) KÜHLING.

C. J. Carlson, Filipstad, und **G. J. Eklund**, Avesta, *Reduktion von Eisenerzen*. Die Red. mittels fl. oder gasförmiger Red.-Mittel wird in einem elektr. Schachtofen vorgenommen, der einen unten erweiterten Schacht u. einen ringförmigen Schmelzraum aufweist; in letzteren wird das Red.-Mittel sowohl von den Seiten u. von unten eingeführt. (Schwed. P. 66 158 vom 2/10. 1925, ausg. 16/10. 1928.) DREWS.

Trent Process Corp., Delaware, übert. von: **Walter E. Trent**, New York, *Reduktion von Eisenerzen*. (A. P. 1 771 971 vom 16/6. 1928, ausg. 29/7. 1930. — C. 1930. I. 2964/5 [F. P. 676 338].) KÜHLING.

Maurice Poyet et Cie., Frankreich, *Verbessern von Stählen*. Die zu verbessernden Stähle werden bei mindestens der Rotglut entsprechenden Temp. mit Mischungen von Harzen u. Sulfaten, z. B. mit einer Mischung von 50% Kolophonium, 30% CaSO₄ u. 20% Na₂SO₄ behandelt u. in üblicher Weise gehärtet. Das Verf. erhöht den Geh. der Stähle an C, die Feinkörnigkeit u. liefert sehr harte Erzeugnisse. (F. P. 686 023 vom 4/3. 1929, ausg. 21/7. 1930.) KÜHLING.

Granular Iron Co., Michigan, übert. von: **Joseph Kent Smith**, Detroit, *Schiene-stähle*. (A. P. 1 774 189 vom 24/11. 1925, ausg. 26/8. 1930. — C. 1928. I. 252 [F. P. 628155].) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **A. Mittasch**, **C. Müller** und **E. Linckh**), *Herstellung von reinem Eisen*. (Schwed. P. 64 989 vom 14/12. 1925, ausg. 17/4. 1928. D. Prior. 15/12. 1924. — C. 1926. II. 2632 [F. P. 609 204].) DREWS.

Paul Castaing und **Amédee Lucien Roger Bourdet**, Frankreich, *Chromnickel und Wolfram als Ersatz des Platins bei der Herstellung chirurgischer Instrumente*. Chromnickel u. W besitzen alle für derartige Instrumente erwünschten Eigg., so daß sie sich besonders für die Herst. von Spitzen u. Messern eignen. (F. P. 688 112 vom 7/12. 1929, ausg. 19/8. 1930.) SCHÜTZ.

H. G. E. Cornelius, Stockholm (Erfinder: **G. H. Flodin**), *Metalle*. (Schwed. P. 64 269 vom 20/4. 1923, ausg. 6/12. 1927. — C. 1927. II. 2712 [N. P. 41835].) KÜHL.

Metal & Thermit Corp., New York, übert. von: **Georg Masing**, Berlin, *Metalle und Legierungen*. (A. P. 1 774 837 vom 1/3. 1928, ausg. 2/9. 1930. D. Prior. 11/4. 1927. — C. 1928. II. 110 [F. P. 636519].) KÜHLING.

Robert Wickersham Stimson, New York, übert. von: **William Robert Saltrick**, Purley, England, *Legierungen*. (A. P. 1 770 433 vom 14/2. 1923, ausg. 15/7. 1930. E. Prior. 7/3. 1922. — C. 1924. I. 103 [E. P. 201 589].) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., übert. von: **Bruno Fetkenheuer** und **Hans Neumann**, Berlin, *Magnetische Legierungen*. (A. P. 1 772 771 vom 7/5. 1928, ausg. 12/8. 1930. D. Prior. 20/5. 1927. — C. 1928. II. 1612 [E. P. 290658].) KÜHLING.

American Brass Co., Waterbury, Conn., V. St. A. (Erfinder: **C. B. Jacobs**), *Kupferlegierung*. (Schwed. P. 65 348 vom 15/10. 1924, ausg. 12/6. 1928. — C. 1927. II. 2568 [D. R. P. 450 278].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., übert. von: **Georg Kränzlein**, **Franz Brunntäger** und **Heinrich Janz**, Frankfurt a. M., und **Richard Karl Müller**, Bad Soden, *Bleilegierungen*. (A. P. 1 774 384 vom 24/10. 1928, ausg. 26/8. 1930. D. Prior. 5/11. 1927. — C. 1929. I. 1610 [E. P. 300129].) KÜHLING.

Otto Kamps, Deutschland, *Aluminiumlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Al, Th, Ni, Mn u. gegebenenfalls Ce u. Cu, z. B. 0,05—0,9% Th, 0,3—1,5% Ni, 0,4—0,8% Mn u. bis 6,8% Ce u. 90% Cu. Die Legierungen besitzen hohe mechan. Festigkeit u. Beständigkeit gegen Meerwasser u. Säuren. Sie werden verbessert durch Abkühlen von einer Temp. von 535—480° in einem Bade von BaCl₂ u. abwechselndes Erhitzen auf 300 u. 50°. (F. P. 686 475 vom 12/12. 1929, ausg. 26/7. 1930.) KÜHLING.

Metallges. Akt.-Ges., H. von **Forster** und **E. Lay**, Frankfurt a. M., *Verbundmetall*. (E. P. 329 572 vom 30/7. 1929, ausg. 12/6. 1930. — C. 1930. II. 618 [F. P. 680 730].) KÜHLING.

Axel Gustaf Emanuel Hultgren, Soderfors, Schweden, *Gießen von Metallen*. Die in die Form gegossenen Metalle bleiben so lange in Ruhe, bis sich eine Anzahl von Kristallisationskernen gebildet hat, u. werden dann je nach Größe der herzustellenden Formlinge kürzere oder längere Zeit, gegebenenfalls wiederholt, heftig bewegt. Zu diesem Zweck wird die Gußform bewegt, die Guß-M. gerührt o. dgl. Es werden sehr feinkörnige Gußstücke erhalten. (A. P. 1 775 859 vom 28/7. 1928, ausg. 16/9. 1930.) KÜHLING.

William H. Smith, Detroit, V. St. A., *Metallgußformen*. Fein verteiltes schwammförmiges Fe wird zwecks Erzielung einer höher als Fe schm. M. mit Metalloxyden, besonders fein gepulvertem oxyd. Eisenerz gemischt u. die Mischungen werden, zweckmäßig nach vorherigem Sintern, unter Druck geformt. (A. P. 1 775 701 vom 22/4. 1927, ausg. 16/9. 1930.) KÜHLING.

William R. Chapin, Indianapolis, V. St. A., *Verbinden von Metallteilen*, besonders *Stahlteilen*. Etwa 80 Teile gepulvertes Mangansilicium, 10 Teile gepulvertes Ferrosilicium u. 10 Teile gepulvertes Boraxglas werden innig gemischt, die Mischung auf die abgeschliffenen u. gereinigten, zu verbindenden Flächen aufgebracht, diese unter schwachem Druck bei etwa 1300° erhitzt, noch h. einem starken Druck ausgesetzt u. abgeschreckt. (A. P. 1 775 670 vom 29/4. 1929, ausg. 16/9. 1930.) KÜHLING.

A. Pacz, Cleveland, Ohio, *Oberflächenbehandlung von Metallgegenständen*, die in der Hauptsache aus Al bestehen. Man behandelt die Gegenstände mit einer wss. Lsg. eines l. Fluorsilicates, eines l. Ni- oder Co-Salzes u. eines Alkalisalzes. (Schwed. P. 66 053 vom 2/12. 1926, ausg. 25/9. 1928. A. Priorr. 10/2. u. 15/2. 1926.) DREWS.

O. Sprenger Patentverwertung Jirotko, Vaduz, und **B. Jirotko**, Berlin, *Oxydbeläge auf Leichtmetallen*. (E. P. 314 769 vom 2/3. 1928, ausg. 1/8. 1929. — C. 1930. I. 3103 [D. R. P. 494 262].) KÜHLING.

American Machine & Foundry Co., New York, übert. von: **Edwin Ross Millring**, West Orange, V. St. A., *Metallüberzüge*. (Can. P. 277 527 vom 25/11. 1926, ausg. 31/1. 1928. — C. 1927. II. 2712 [E. P. 276208].) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., übert. von: **Victor Engelhardt** und **Kurt Illig**, Berlin, *Chromieren*. (A. P. 1 772 074 vom 9/2. 1926, ausg. 5/8. 1930. D. Prior. 17/10. 1925. — C. 1927. I. 949 [E. P. 259 900].) KÜHLING.

Allegheny Steel Co., Brackenridge, übert. von: **Louis Schulte**, Pittsburgh, *Verzinnen von Chromstählen*. Chromstähle mit einem Geh. von 9—16% Cr u. nicht mehr als 0,14% C werden gereinigt, mittels w. HNO₃ passiviert, in bekannter Weise elektrolyt. verzinkt, kurze Zeit über den F. des Sn erhitzt u. in geschmolzenem NaNO₃ gehärtet. Die Erzeugnisse sind rostsicherer als die Ausgangsstoffe. (A. P. 1 776 603 vom 25/5. 1926, ausg. 23/9. 1930.) KÜHLING.

Bullard Co., übert. von: **Thomas E. Dunn**, Bridgeport, V. St. A., *Metallreinigung*. Die von Schuppen u. anderen Verunreinigungen zu befreienden Metalle werden als Kathoden bei der Elektrolyse von verd. Mineralsäuren, die entsprechenden Natriumsalze u. Pb enthaltenden Lsgg., zweckmäßig gegen Bleianoden geschaltet. Der kathod. entwickelte H₂ reduziert oxyd. Oberflächenbestandteile, wie Schuppen, gleichzeitig schlägt sich Pb nieder. (A. P. 1 775 671 vom 1/11. 1926, ausg. 16/9. 1930.) KÜHLING.

W. Simonsson, Hälsingborg, *Rostschutz*. Fett, Öl o. dgl. werden mit einem h. Luftstrom oder mit W.-Dampf verdunstet oder auch für sich in Dampfform auf die zu schützenden Gefäße einwirken gelassen, wobei sie sich in äußerst dünner Schicht auf den Gefäßen, Behältern oder sonstigen Gegenständen absetzen. (Schwed. P. 66 181 vom 21/1. 1926, ausg. 16/10. 1928.) DREWS.

Parker Rust-Proof Co., Detroit, übert. von: **Matthew Green** und **Elmer M. Jones**, Detroit, *Herstellung saurer Eisenphosphate, insbesondere für Rostschutz*. (A. P. 1 769 057 vom 24/10. 1925, ausg. 1/7. 1930. — C. 1928. II. 493 [D. R. P. 460 866].) DR.

Klosters Aktiebolag, Långshyttan (Erfinder: **B. A. Kjerrman**), *Beseitigung oxydischer Oberflächenbeläge bei rostfreiem Eisen und Stahl*. Man behandelt die betreffenden Gegenstände mit einer wss. Lsg. von NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder anderer bas. Verb. in einer Konz. von 0,01 Mol. je l. Die Temp. liegt zwischen der Raumtemp. u. dem Kp. der Fl. Gleichzeitig leitet man durch die Gegenstände u. die Lsg. einen elektr. Gleichstrom über 0—1000 Amp. je qm, wobei das Fe oder der Stahl an einen Pol der Stromquelle angeschlossen sind. (Schwed. P. 66 147 vom 10/11. 1926, ausg. 9/10. 1928.) DREWS.

Heinrich Hanemann und **Angelica Schrader**, Atlas Metallographicus. Lfg. 8. 9. Berlin: Gebrüder Borntraeger 1930. 4°.

8. Taf. 65—72. (16 S. Erkl.) M. 13.20; Subskr.-Pr. M. 6.60. — 9. Taf. 57—64. (14, 28 S. Erkl.) M. 15.60; Subskr.-Pr. M. 7.30.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, *Herstellung von Kupfergalvanos.* Für die Reproduktionspraxis bestimmte, gemeinverständliche Darst. der Galvanoplastik. Ausführliche Erörterung aller die Art der Abscheidung beeinflussenden Faktoren. Als Zusatzagens wird Phenolsulfonsäure in einer Konz. von 1 g/Liter empfohlen. — Zahlreiche Tabellen, für metr. u. U. S. A.-Einheiten berechnet. (U. S. Dpt. Commerce. Circ. Bureau Standards Nr. 387. 34 Seiten. 30/8. 1930.) KUTZELNIGG.

W. H. Hammond, *Eine Schnellmethode zur Wasserbestimmung in grünen und gelben Pigmenten.* In trocknen oder extrahierten Pigmenten, welche bas. PbCO_3 , bas. PbSO_4 oder normale oder bas. PbCrO_4 enthalten, läßt sich das W. nicht durch Glühverlust bestimmen, da durch O_2 -Zunahme beim Glühen Fehler auftreten. Die Substanzen können also nur unter Luftabschluß erhitzt werden. Vf. schlägt zu diesem Zweck vor, aus Pyrexglasrohr ein an einem Ende geschlossenes Röhrchen herzustellen, in welches die gewogene Substanz hineingegeben u. durch einen Glaswollepropf festgehalten wird. Das Absorptionsgefäß besteht ebenfalls aus gleichstarkem Pyrexglasrohr, dessen eines Ende offen u. dessen anderes Ende zu einer Capillare ausgezogen ist. Es wird mit P_2O_5 zwischen Glaswollepropfen beschickt. Nach der Wägung beider Röhrchen vor u. nach der Füllung werden die Teile zusammengeschmolzen. Nach dem Austreiben des W. sofort nach dem Zusammenschmelzen, welches in den meisten Fällen in 10 Min. beendet ist, wird das Röhrchen an der Schmelzstelle getrennt u. erneut gewogen u. zwar mit u. ohne Füllung. Auf diese Weise läßt sich der W.-Geh. genau bestimmen. Die Röhrchen können erneut benutzt werden. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 11—12. Sept. 1930.) ASCHERMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigungsmittel und Emulgierungsmittel,* bestehend aus den öligen O-haltigen organ. Substanzen, die in W. unl. sind u. die erhalten werden durch Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs oder durch Hydrolyse der Verbb., die erhalten werden durch Absorption von ungesätt. KW-stoffen, z. B. Crackgasen, in H_2SO_4 , zusammen mit weicher Seife oder Alkalihydroxyden u. Fettsäuren oder anderem seifenbildenden Material oder mit seifenähnlichen Stoffen, wie Türkisrotöl oder türkisrotölanähnliche Stoffe, z. B. Isopropyl-naphthalinsulfonsäure oder deren Salze. Außerdem können noch zugesetzt werden niedrigsd. aliph. Alkohole, z. B. Äthylalkohol oder Holzspiritus oder synthet. Methanol, sowie KW-stoffe, wie Bzn., Bzl., Naphthalin oder Paraffin. (E. P. 283 786 vom 13/10. 1926, ausg. 9/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Robert Jeannin, Joseph Bouillon und Celestin Bouillon, Frankreich, Seine, *Chemisches Druckverfahren.* Das zu bedruckende Papier wird mit leicht zersetzbaren Stoffen, wie H_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Milchsäure oder Citronensäure imprägniert. Wenn dann beim Druck der Druckform Wärme zugeführt wird (durch Dampf oder elektrisch), findet an den Druckstellen eine Verkohlung der Papierfaser statt. (F. P. 687 932 vom 23/3. 1929, ausg. 14/8. 1930.) GROTE.

George L. Willson, New York, *Druckunterlage,* bestehend aus einer M., die aus Korkteilchen u. einer Mischung von oxydiertem u. vulkanisiertem Leinöl zusammengesetzt ist. (A. P. 1 775 953 vom 25/5. 1928, ausg. 16/9. 1930.) GROTE.

A. Frei, Zürich, *Herstellung von Klischees.* Eine durch einen Sandstrahlgebläsestrahl angreifbare Schicht wird auf eine durch diesen nicht angreifbare Grundschicht aufgetragen, worauf die nicht abzutragenden Teile der Oberschicht durch eine dem Sandstrahl widerstehende Deckschicht geschützt u. die abzutragenden Teile der Oberschicht mit dem Sandstrahl ausgeblasen werden. Als Oberschicht kann Leimglycerinpapier verwendet werden, aus dem die Zeichnung ausgeschnitten wird. Auch kann die blasbare Schicht mit einer lichtempfindlichen Gelatine übergossen werden, auf die das Bild aufkopiert u. mit w. W. entwickelt wird, so daß die nicht belichteten Stellen bis auf den Grund ausgewaschen werden. (Schwz. P. 139 523 vom 3/4. 1929, ausg. 1/7. 1930.) GROTE.

State Import & Export Trading Office „Gostorg“, Moskau, übert. von: **Stephen Kislitzin,** Sokolniki, Moskau, USSR, *Herstellung einer schwarzen Farbe.* (A. P. 1 774 202 vom 28/11. 1928, ausg. 26/8. 1930. Union der Soc. Sowjet. Repbl. Prior. 23/6. 1926. — C. 1929. II. 2508 [F. P. 660 185].) FRANZ.

Titanium Ltd., Canada, *Titanweiß*. Titansulfatlgg. werden hydrolysiert, der Dispersitätsgrad des vorhandenen Titanhydrats mittels geeigneter Stoffe, wie HNO₃, HCl, BaCl₂ o. dgl., gegebenenfalls unter Erhitzen erhöht u. die entstandene kolloide Lsg. durch heftiges Rühren unter Zusatz eines Koagulationsmittels gefällt. Bei Verwendung von BaCl₂ kann die Hydrolyse der Titansulfatlg. entfallen u. auf TiO₄Ba₂ hingearbeitet werden. (F. P. 685 893 vom 2/12. 1929, ausg. 18/7. 1930.) KÜHLING.

Titan Co. A/S., Fredriksstad, Norwegen (Erfinder: **Alvah H. Sabin**, New York), *Titan-Pigmente*. (Aust. P. 19 766/1929 vom 29/4. 1929, ausg. 18/3. 1930. — C. 1930. I. 1864 [F. P. 666 109].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung einer auf Baumwolle ziehenden und auf der Faser diazotierbaren Verbindung*. (Schwz. P. 140 099 vom 14/1. 1929, ausg. 1/8. 1930. D. Prior. 18/1. 1928. — C. 1930. II. 1450 [E. P. 313 636 usw.].) ALTPETER.

Scottish Dyes Ltd., L. J. Holey und J. Thomas, Grangemouth, *Farbstoffpräparate von Estersalzen von Leukoküpenfarbstoffen*. Die Estersalze werden mit Dispersionsmitteln vermischt u. getrocknet. Als Emulsionsmittel können verwendet werden: *Sulfitcelluloseablauge, Ligninsulfonsäure, Oxydationsprodd. der Sulfitcelluloseablauge, Kondensationsprodd. aus Formaldehyd u. Naphthalinsulfonsäure, Seifen, Melasse, Alkylnaphthaline, Sulfonsäuren oder Naphthalindi- oder -trisulfonsäuren*. Die Prodd. können zum Färben von Wolle u. Acetatseide verwendet werden. (E. P. 333 147 vom 30/1. 1929, ausg. 4/9. 1930.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Sulfonierung von Nitrohalogen-diarylketonen und Nitrohalogen-diarylsulfonen*. Diese erfolgt sehr leicht bei der Einw. von konz. H₂SO₄, Chlorsulfonsäure oder Oleum bei Temp. zwischen 20—90°. Die SO₃H-Gruppen treten wahrscheinlich an den Ring, der nicht zugleich Halogen u. Nitrogruppe enthält, u. zwar in Metastellung zur SO₃- oder CO-Gruppe. Die erhaltenen Sulfonsäuren bilden sehr gut kristallisierende Alkalisalze; sie dienen als Zwischenprodd. für die Farbstoffherst. Z. B. werden 261 Teile *3-Nitro-4-chlorbenzophenon* in 1000 Teilen Oleum mit einem Geh. von 20% SO₃ gel. Unter Rühren wird dann 1 Std. auf 60° u. 2 Stdn. auf 80—90° erhitzt. Danach wird auf Eis gegossen u. mit NaCl ausgesalzen. Weiße, glänzende Nadeln. — In ähnlicher Weise werden aus *3-Nitro-4-chlor-2',4'-dimethylbenzophenon* u. *3-Nitro-4',4'-dichlorbenzophenon* die entsprechenden Sulfonsäuren erhalten. Mit 20%ig. Oleum werden bei 20—30° die Sulfonsäuren aus *4-Chlor-3-nitro-4'-methoxybenzophenon* (Na-Salz lange, feine Nadeln) u. *5-Nitro-2-chlorbenzophenon* (Na-Salz lange, feine Nadeln) gebildet, bei 50—60° dieselben aus *3,5-Dinitro-4-chlorbenzophenon* (Na-Salz lange, feine Nadeln) u. aus *3,5-Dinitro-2-chlorbenzophenon*. — Mit 20%ig. Oleum wird aus *3-Nitro-4-chlor-1,1'-diphenylsulfon* bei 50° ebenfalls die Sulfonsäure gebildet, die in schönen Blättchen kristallisiert. Das Chlor kann in dieser Verb. durch Erhitzen mit Natronlauge durch OH ersetzt werden; durch nachfolgende Red. der NO₂-Gruppe mit Fe u. Essigsäure wird dann *3-Amino-4-oxy-1,1'-diphenylsulfon-3'-sulfonsäure* erhalten, braune Blättchen, swl. in w. W.; das Diazoniumsalz ist sehr ll. u. kuppelt energisch. — *5-Nitro-2-chlor-1,1'-diphenylsulfon* wird ebenfalls von 20%ig. Oleum bei 50° sulfoniert. Die Sulfonsäure wird in Form feiner Nadeln erhalten, ll. in w. W., wl. in k. W. Mit NH₃ kann das Chlor durch NH₂ ersetzt werden; das Ammoniumsalz der *5-Nitro-2-amino-1,1'-diphenylsulfon-3'-sulfonsäure* kristallisiert in gelb-grünlichen Tafeln, ll. in W., diazotierbar bei 20—25°. (F. P. 677 458 vom 26/6. 1929, ausg. 11/3. 1930. D. Prior. 4/7. 1928.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Darstellung von Derivaten des Dinaphthylendioxyds*. Derivv. des β -Naphthols oder des β -Dinaphthols werden in hochsd. organ. Lösungsm., wie Nitrobenzol, Trichlorbenzol u. a., mit Metalloxyden, wie Kupferoxyd oder Braunstein, erhitzt. Die neuen Prodd. sollen als *Farbstoffe* u. als *Farbstoffzwischenprodd.* dienen. — Z. B. werden 13,9 Teile *2,3-Oxynaphthoesäure-*o*-toluidin* in 1700 Teilen Nitrobenzol mit 15 Teilen Braunstein (86%ig) unter Rühren bis zum Kp. des Lösungsm., so lange erhitzt, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Es wird so das *Di-*o*-toluidin* der Dinaphthylendioxyd-3,3'-dicarbonsäure erhalten, F. 398 bis 400°, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol. Ähnlich erhält man das entsprechende *Dianilid* (F. 370—372°), *Di-m-nitranilid* (F. über 500°), *Di-p-anisidid* (F. 425—426°), *Di- α -naphthalid* (F. 415—416°), *Di- β -naphthalid* (F. 375—376°). Weiterhin entstehen in ähnlicher Weise aus isomeren Oxynaphthoesäureäthylestern mit Kupferoxyd die entsprechenden isomeren *Diäthylester der Dinaphthylendioxyd-3,3'-dicarbonsäure* (F. 215 bis 216°, braungelb), *-4,4'-dicarbonsäure* (F. 286—287°, rot), *-5,5'-dicarbonsäure* (F. 262

bis 263°, braungelb), -6,6'-dicarbonsäure (F. 320—321°, gelb), -7,7'-dicarbonsäure (F. 221 bis 222°, gelb). Diese Ester werden durch alkoh. Ätzalkalilauge verseift. — 3-Oxy-naphthalsäureanhydrid bildet Dinaphthylendioxyd-4,5,4',5'-tetracarbonsäureanhydrid, rotes Krystallpulver, l. in Soda u. Natronlauge, wl. in h. Nitrobenzol, F. unscharf um 360°. 6-Methoxy-2-naphthol ergibt 6,6'-Dimethoxydinaphthylendioxyd, aus Trichlorbenzol gelbe Nadeln, F. 315—316°; AlCl₃ zerlegt den Äther in 6,6'-Dioxydinaphthylendioxyd. 7-Benzoylamino-2-naphthol liefert 7,7'-Dibenzoylamino-dinaphthylendioxyd, gelbe Prismen, zersetzen sich oberhalb 370°, ohne zu schmelzen. (F. P. 678 846 vom 22/7. 1929, ausg. 4/4. 1930. D. Prior. 28/7. 1928.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Leopold Laska, Arthur Zitscher, Offenbach a. M., Wilhelm Christ, Leverkusen, und Adolf Petzold, Offenbach), Darstellung von Azofarbstoffen. (D. R. P. 508 585 Kl. 22 a vom 14/12. 1927, ausg. 6/10. 1930. — C. 1930. I. 291 [E. P. 313 865].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: Hans Krzikalla, Mannheim, Deutschland, Komplexe Metallverbindungen von o-Oxyazofarbstoffen. (A. P. 1 765 680 vom 27/8. 1927, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 28/8. 1926. — C. 1929. I. 445 [E. P. 296 819].) FRANZ.

General Aniline Works, Inc., New York, übert. von: Hans Krzikalla und Hans Kämmerer, Mannheim, Komplexe Metallverbindungen von o-Oxyazofarbstoffen. (A. P. 1 767 379 vom 24/3. 1927, ausg. 24/6. 1930. D. Prior. 31/3. 1926. — C. 1927. II. 643 [E. P. 268 754].) FRANZ.

Scottish Dyes Ltd., J. S. Wilson, E. G. Beckett, J. Thomas, Grangemouth, Trockene Farbstoffpräparate der Anthrachinonreihe für Acetatsidfarbstoffe werden dad. hergestellt, daß man die Farbstoffe in Form ihrer wss. Paste mit Alkaliseifen höherer Fettsäuren mischt u. dann bei Temp. von nicht höher als 50° trocknet. Andere dispergierende oder l. machende Stoffe können während oder nach dem Trocknen zugesetzt werden. Es können sowohl gewöhnliche als auch dispergierte Pasten verwendet werden, die Saponin, Sulfitcelluloseablauge, Formaldehydkondensationsprodd. der Naphthalinsulfonsäuren oder Naphthalinsulfonsäuren enthalten. (E. P. 333 236 vom 2/2. 1929, ausg. 4/9. 1930.) SCHEMDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Kondensationsprodukte der Anthrachinonreihe. (Schwz. P. 139 507 vom 23/7. 1928, ausg. 1/7. 1930. D. Prior. 25/7. 1927. F. P. 365 29 vom 23/7. 1928, ausg. 28/6. 1930. Zus. zu F. P. 578 690; C. 1925. I. 3033. — C. 1928. II. 2410 [E. P. 294 550].) FRANZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, übert. von: Karl Krauer und Gustav Hess, Basel, Schweiz, Anthrachinonküpenfarbstoffe. (A. P. 1 774 443 vom 10/10. 1927, ausg. 26/10. 1930. Schwz. Prior. 20/10. 1926. — C. 1928. I. 852 [E. P. 279 479].) FRANZ.

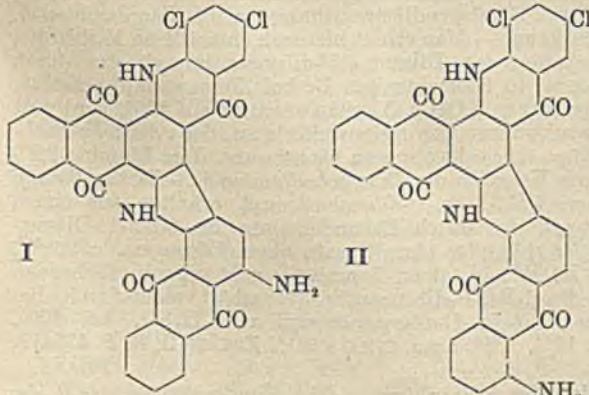
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Heinrich Neresheimer, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von Küpenfarbstoffen, dad. gek., daß man die Halogenierungsprodd. des (2-Benzanthronyl)-1-aminoanthrachinon oder seiner Substitutionsprodd. mit sauren Kondensationsmitteln oder mit gelinde wirkenden Dehydrierungsmitteln behandelt. — Tribrom-(2-benzanthronyl)-1-aminoanthrachinon, orange Nadeln aus Nitrobenzol, erhältlich aus (2-Benzanthronyl)-1-aminoanthrachinon u. überschüssigem Br ohne Verdünnungsmittel, liefert beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure einen Küpenfarbstoff, smaragdgrüne Nadeln aus m-Kresol, der Baumwolle grün färbt. Der gleiche Farbstoff entsteht vielleicht aus (2-Benzanthronyl)-1-aminoanthrachinon beim Erwärmen mit einer Lsg. von Brom in Chlorsulfonsäure auf 70—75°. Aus dem durch Bromieren von (2-Benzanthronyl)-1-aminoanthrachinon in Nitrobenzol erhältlichen Dibromderiv., scharlachrote Prismen aus Nitrobenzol, entsteht ein blautichiggrün färbender Küpenfarbstoff. Noch blautichiger färbt der Farbstoff aus Dichlor-(2-benzanthronyl)-1-aminoanthrachinon, erhältlich aus (2-Benzanthronyl)-1-aminoanthrachinon durch Behandeln mit Chlor in Dichloressigsäure, beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure. Dibrommonochlor-(2-benzanthronyl)-1-aminoanthrachinon, orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol, erhältlich durch Bromieren des Kondensationsprodd. aus 1 Mol. 2,6-Dichlorbenzantron u. 1 Mol. 1-Aminoanthrachinon mit überschüssigem Brom in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln, liefert beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure auf 80—85° einen Farbstoff, der Baumwolle grün färbt. Man erwärmt eine Mischung von Mono-(2-benzanthronyl)-1,4-diaminoanthrachinon, Benzoylchlorid u. Br 2½ Stdn. auf 40—50° u. dann 2 Stdn. auf 190—200°, verdünnt nach dem Erkalten mit Nitrobenzol, filtriert den grauioletten krystallinen Nd. ab u. wäscht mit A. aus. Kocht

man das so erhaltene Prod., das sich kaum verküpen läßt u. keine Affinität zur pflanzlichen Faser hat, kurze Zeit mit Nitrobenzol, so erhält man nach dem Erkalten grüne Krystalle, die 2 Atome Br u. eine Benzoylaminogruppe im Mol. enthalten, der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe gelbgrün. (D. R. P. 509 422 Kl. 22 b vom 14/2. 1929, ausg. 10/10. 1930. Zus. zu D. R. P. 504 016; C. 1930. II. 2063.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max A. Kunz, Mannheim, und Karl Köberle, Ludwigshafen a. Rh.), Darstellung gelb bis orange färbender Küpenfarbstoffe, dad. gek., daß man auf meso-Benzdianthron oder seine Deriv. Halogen oder Halogen abspaltende Mittel unter milden Bedingungen bei An- oder Abwesenheit von Halogenüberträgern einwirken läßt. — Zu einer Lsg. von meso-Benzdianthron in Nitrobenzol läßt man bei gewöhnlicher Temp. Br eintropfen, erwärmt dann auf 60° u. läßt erkalten. Das ausgeschiedene bromwasserstoffsäure Ozoniumsalz des Dibrom-meso-benzdianthrone, braunschwarze Krystalle, gibt beim Umlösen aus H₂SO₄ das Dibrom-meso-benzdianthron, orangegelbe Nadeln aus Bzl., das Baumwolle aus der Küpe gelb färbt. Bromiert man meso-Benzdianthron in Nitrobenzol unter Zusatz von Jod bei 150—160°, so erhält man ein Tribrom-meso-benzdianthron, braungelbe Nadeln aus Nitrobenzol, das Baumwolle aus der Küpe goldgelb färbt. Behandelt man meso-Benzdianthron in Nitrobenzol in Ggw. von Jod bei 60° mit Sulfurylchlorid, so entsteht ein Trichlor-meso-benzdianthron, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, das Baumwolle goldgelb färbt. Aus 2,2'-Dimethyl-meso-benzdianthron erhält man hiernach ein Tetrachlordimethyl-meso-benzdianthron, orange gefärbte Nadeln aus Nitrobenzol, das Baumwolle aus der Küpe orange färbt. Beim Einleiten von Cl₂ in eine Lsg. von 2,2'-Dimethyl-meso-benzdianthron in H₂SO₄ u. Jod entsteht ein Chlordimethyl-meso-benzdianthron, das Baumwolle aus der Küpe orange färbt. Beim Erwärmen einer Lsg. von 4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-meso-benzdianthron in Nitrobenzol, Jod u. Sulfurylchlorid auf 60° entsteht Pentachlor-2,2'-dimethyl-meso-benzdianthron, orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol, das Baumwolle aus der Küpe orange färbt. (D. R. P. 457 687 Kl. 22 b vom 16/3. 1926, ausg. 16/10. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Mieg, Opladen, und Robert Berliner, Leverkusen), Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe, dad. gek., daß man Aminodianthrachinonylamincarbazole, die mindestens einen Acridonring enthalten, mit Anthrachinonderiv., die ein oder mehrere austauschbare Halogenatome enthalten, in hochsd. Lösungsm. mit oder ohne Zusatz von säurebindenden Mitteln u. mit oder ohne Zusatz von geeigneten Katalysatoren zur Rk.

bringt. — Man erhält hiernach echte braune bis schwarze Küpenfarbstoffe. Das Prod. (I), erhältlich durch Kondensation von Trichloranthrachinonacridon mit 1-Benzoylamino-4-aminoanthrachinon, Carbazolierung u. Verseifung, erhitzt man zusammen mit 1-Chloranthrachinon in Naphthalin unter Zusatz von Soda u. Cu-Pulver u. verd. nach Beendigung der Rk. mit Solventnaphtha. Nach dem Auskochen des getrockneten Pulvers erhält man einen Baumwolle aus der Küpe grau färbenden Farbstoff. — Das



Prod. (II) erhältlich wie (I) unter Verwendung von 1-Benzoylamino-5-aminoanthrachinon, liefert beim Erhitzen mit 1-Benzoylamino-5-chloranthrachinon, Soda u. Cu-Pulver in Naphthalin einen Baumwolle rotgrau färbenden Küpenfarbstoff. Erhitzt man das Prod. (I) mit 1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon, Na-Acetat, Cu-Pulver u. CuCl in Naphthalin, so entsteht ein Baumwolle grau bis schwarz färbender Küpenfarbstoff. Beim Erhitzen des Prod. (I) mit Trichloranthrachinonacridon, Na-Acetat, CuCl₂ u. Cu-Pulver in Naphthalin erhält man einen Baumwolle grau bis schwarz färbenden Küpenfarbstoff. Das Prod. (II) liefert beim Erhitzen mit Dibrompyranthron, Soda u. Cu-Pulver in Naphthalin einen Baumwolle schwarzbraun färbenden Küpenfarbstoff. Beim Erhitzen

des Prod. (II) mit *Dibromanthron*, Soda u. Cu-Pulver in Naphthalin entsteht ein Baumwolle grau bis tiefschwarz färbender Küpenfarbstoff. (D. R. P. 509 424 Kl. 22 b vom 23/4. 1929, ausg. 10/10. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Baumann, Leverkusen), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man α -Anthrimidcarbazole bzw. Substitutionsprodd. derselben mit Anthrachinon-o-halogencarbonsäuren oder ihren Derivv. u. Substitutionsprodd. umsetzt u. die Rk.-Prodd. nach bekannten Methoden in die entsprechenden Acridone überführt. — Die Farbstoffe besitzen eine gute Licht- u. Wetterechtheit. Man erhitzt eine Mischung von Naphthalin mit 4-Amino-1,1'-anthrimidcarbazol, erhältlich durch Verseifen des 4-Benzoylamino-1,1'-anthrimidcarbazols, Anthrachinon-2-brom-1-carbonsäuremethylester, wasserfreiem Kaliumacetat, Magnesia u. Cu-Acetat auf 215°, verd. nach dem Beenden der Rk. mit Toluol, saugt das abgeschiedene Anthrimid bei 90° ab, wäscht mit Toluol u. A. u. kocht mit verd. HCl aus. Man erhält dunkelolive Krystalle, l. in Nitrobenzol, sie krystallisieren daraus in feinen Nadelchen. Beim Erwärmen dieser Verb. mit 96%ig. H₂SO₄ auf 100° entsteht das *Acridon*, das Baumwolle sehr echt olivgrün färbt. 4,4'-Diamino-1,1'-anthrimidcarbazol, erhältlich durch Verseifen des 4,4'-Di-(benzoylamino)-1,1'-anthrimidcarbazols, gibt beim Erhitzen mit Anthrachinon-2-brom-1-carbonsäuremethylester, wasserfreiem K-Acetat, Magnesia u. Cu-Staub in Naphthalin schwarze Krystalle, l. in Nitrobenzol, die beim Erwärmen mit 96%ig. H₂SO₄ ein *Acridon* liefern, das Baumwolle olivgrün färbt. 5,5'-Diamino-1,1'-anthrimidcarbazol, erhältlich durch Verseifen der entsprechenden Dibenzoylverb., gibt beim Erwärmen mit Anthrachinon-1-chlor-2-carbonsäuremethylester, entwässertem Na-Acetat, MgO u. Cu-Acetat in Naphthalin u. darauffolgendem Verdünnen mit Pyridin rotbraune Krystalle, die beim Erhitzen mit H₂SO₄ ein *Acridon* liefern, das Baumwolle aus der Kufe schwarzbraun färbt; einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus 5,5'-Diamino-1,2'-anthrimidcarbazol u. Anthrachinon-1-chlor-2-carbonsäureester. 5,5'-Diamino-1,1'-anthrimidcarbazol erhitzt man mit Anthrachinon-2-chlor-3-carbonsäuremethylester, wasserfreiem K-Acetat, Cu-Staub, in Naphthalin zum Sieden, verd. mit Toluol, erwärmt den *Anthrimid-o-carbonsäureester*, mit H₂SO₄; das erhaltene Acridonanthrimidcarbazol färbt Baumwolle aus der Kufe rotbraun. (D. R. P. 509 423 Kl. 22 b vom 10/4. 1929, ausg. 7/10. 1930.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Honold, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Darstellung von Küpenfarbstoffen* nach D. R. P. 435 477, dad. gek., daß man bei diesem Verb. von einheitlichen Diaminodibenzanthronylen ausgeht, die man durch Umsetzen von Dihalogendibenzanthronylen mit Säureamiden u. nachträgliche Verseifung erhalten kann. — Man erhält hiernach einheitliche Farbstoffe. *Diamino-2,2'-dibenzanthronyl*, erhalten aus Dibrom-2,2'-dibenzanthronyl, das durch Eintragen von 2,2'-Dibenzanthronyl in überschüssiges Br bei Zimmertemp. entsteht, trägt man bei 160° in eine Schmelze von KOH u. A., man erwärmt auf 200°, verd. mit W. u. säuert unter Zusatz eines schwachen Oxydationsmittels an, der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Kufe sehr echt olivgrau bis schwarz. Das Diamino-2,2'-dibenzanthronyl erhält man durch Verseifen des *Dibenzolsulfamino-2,2'-dibenzanthronyl* mit warmer H₂SO₄. Aus *Diamino-Bz.-1-Bz.-1'-dibenzanthronyl*, erhalten aus einem *Dibrom-Bz.-1-Bz.-1'-dibenzanthronyl*, das durch Behandeln von Bz.-1-Bz.-1'-Dibenzanthronyl mit überschüssigem Br mit oder ohne Zusatz eines Lösungsm. entsteht, erhält man durch Erhitzen mit KOH u. A. einen Baumwolle echt grauoliv färbenden Küpenfarbstoff. Das *Diamino-Bz.-1-Bz.-1'-dibenzanthronyl* erhält man durch Behandeln von *Dibenzolsulfamino-Bz.-1-Bz.-1'-dibenzanthronyl* mit H₂SO₄ bei 100°. (D. R. P. 508 980 Kl. 22 b vom 12/4. 1928, ausg. 2/10. 1930; Zus. zu D. R. P. 435 477; C. 1927. I. 366.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukt der Pyrenchinonreihe*. (Schwz. PP. 137 955 und 137 956 vom 2/3. 1928, ausg. 16/4. 1930. D. Prior. 12/3. 1927. Zus. zu Schwz. P. 135 477. — C. 1928. I. 2999. [E. P. 287050].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte der Pyrenchinonreihe*. Schwz. PP. 138 501, 138 502 u. 138 503 vom 9/7. 1928, ausg. 16/5. 1930. D. Prior. 11/7. 1927. Zus. zu Schwz. P. 135 477. — C. 1928. II. 2067 [E. P. 293768].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukt der Benzanthronreihe*. (Schwz. P. 138 504 vom 9/7. 1928, ausg. 1/5. 1930. D. Prior. 11/7. 1927. Zus. zu Schwz. P. 135 477. — C. 1928. II. 2067 [E. P. 293768].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte der Pyrenchinonreihe*. (Schwz. P. 138 505 vom 9/7. 1928, ausg. 16/5. 1930. D. Prior. 11/7. 1927. Zus. zu Schwz. P. 135477. — C. 1928. II. 2067 [E. P. 293768].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte der Pyrenchinonreihe*. (Schwz. P. 138 506 vom 9/7. 1928, ausg. 1/5. 1930. D. Prior. 11/7. 1927. Zus. zu Schwz. P. 135477. — C. 1928. II. 2067 [E. P. 293768].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte der Pyrenchinonreihe*. (Schwz. PP. 138 507, 138 508 u. 138 509 vom 9/7. 1928, ausg. 16/5. 1930. D. Prior. 11/7. 1927. Zus. zu Schwz. P. 135477. — C. 1928. II. 2067 [E. P. 293768].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte der Pyrenchinonreihe*. (Schwz. P. 138 510 vom 9/7. 1928, ausg. 1/5. 1930. D. Prior. 11/7. 1927. Zus. zu Schwz. P. 135477. — C. 1928. II. 2067 [E. P. 293768].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Nawiasky und Emil Krauch, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von neuen Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man in 2'-Anthrachinonyl-N-pyrazolanthron Halogen einführt, oder daß man bei der Darstellung von 2'-Anthrachinonyl-N-pyrazolanthron von solchen Verb. ausgeht, die bei der Kondensation mindestens 1 Halogenatom im Mol. behalten. — Durch Einführung des Halogens wird die Fähigkeit der Verb. dieser Gruppe, Baumwolle aus der Küpe anzufärben, wesentlich erhöht; die Farbstoffe färben Baumwolle echt gelb. Zu einer Mischung von 2'-Anthrachinonyl-N-pyrazolanthron, Chlorsulfonsäure u. Jod läßt man Br zufließen, erwärmt auf 50° u. läßt dann weitere Mengen Br zufließen; der erhaltene Farbstoff, der durch Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol oder durch Umlösen aus H₂SO₄ u. darauffolgende Behandlung mit Hypochloriten gereinigt werden kann, enthält ein Atom Br, er färbt Baumwolle aus der Küpe in sehr klaren echten gelben Tönen. Durch Chlorieren von 2'-Anthrachinonyl-N-pyrazolanthron in Oleum u. Jod unter Einleiten von Cl erhält man einen Baumwollgrünstichiggelb färbenden Küpenfarbstoff, Krystalle aus Trichlorbenzol. Man erhitzt 2,6-Dichloranthrachinon mit Pyrazolanthron, K₂CO₃, CuO u. Cu-Acetat in Nitrobenzol, man erhält reines 6'-Chlor-2'-anthrachinonyl-N-pyrazolanthron, das Baumwolle gelb färbt, durch Bromieren dieser Verb. erhält man einen tiefer färbenden Farbstoff. 2',6'-Anthrachinonyl-bis-N-pyrazolanthron, erhalten durch Kondensation von 2 Moll. Pyrazolanthron mit 1 Mol. 2,6-Dichloranthrachinon, liefert beim Bromieren einen Baumwollgelb färbenden Küpenfarbstoff. 2'-Anthrachinonyl-4-aminopyrazolanthron, erhalten durch Verseifen des nach D. R. P. 504178 erhältlichen 4-Benzoylamino-2'-anthrachinonyl-N-pyrazolanthron, liefert beim Diazotieren in H₂SO₄ von 60° B \acute{e} eine Diazoverb., die beim Umsetzen mit CuBr u. HBr einen Küpenfarbstoff liefert, der Baumwolle rotstichiggelb färbt. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man von 5-Amino-2'-anthrachinonyl-N-pyrazolanthron ausgeht. (D. R. P. 507 935 Kl. 22 b vom 4/4. 1929, ausg. 22/9. 1930.) FRANZ.

B. Werner, Göteborg, *Bindemittel für Farben*. Das Mittel besteht aus einer Mischung von nicht trocknenden animal. Ölen mit bei 110—180° u. bei 240—300° dest. Fraktionen von Steinkohlen- oder Holzteer. (Schwed. P. 65 991 vom 31/1. 1924, ausg. 18/9. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Celluloseestergrundlage für Anstrichmittel und Kunstmassen*. (Schwz. P. 139 819 vom 6/9. 1928, ausg. 16/7. 1930. D. Prior. 5/5., 10/7. u. 18/8. 1928. — C. 1930. II. 826 [E. P. 326 482].) M. F. MÜLLER.

Paul Lechler, Stuttgart, übert. von: **Robert Mezger**, Stuttgart, *Bituminöses Anstrichmittel*. (A. P. 1 762 069 vom 6/3. 1925, ausg. 3/6. 1930. D. Prior. 26/4. 1924. — C. 1925. I. 1137 [D. R. P. 407 199].) M. F. MÜLLER.

Albert Weber, Altona, Elbe, *Verfahren vom Schleifen von alten Farb-, Lack- oder dgl. Anstrichen auf Blech, Holz o. dgl.* Die zu schleifende Oberfläche wird mit einer Lsg. von 72% Spiritus, 25% Bzl., 2% Tetrahydronaphthalin u. 1% Ae. angefeuchtet u. mit Sandpapier abgeschliffen, wodurch die abgeschliffenen Späne sich im Sandpapier festsetzen u. beim weiteren Reiben eine spiegelblanke u. geglättete Oberfläche erzeugen. (D. R. P. 508 631 Kl. 75c vom 9/9. 1927, ausg. 29/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

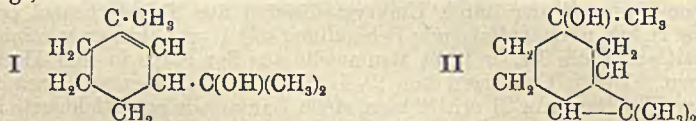
XI. Harze; Lacke; Firnis.

W. Krestinski, A. Liwerowski und W. Malmberg, *Über die Zusammensetzung des Wurzelharzterpentinöles aus Pinus silvestris*. Die Unterss. (vgl. C. 1930. I. 3489) der alkal. u. Dampfterpentinöle aus Wurzelharz von Pinus silvestris wurden fortgesetzt.

— *Alkal. Terpentinöl*: D^{20} 0,8660; α_D (10-cm-Rohr) = +13,64°; n_D^{20} = 1,471 63. Das Öl enthält α -Pinen u. Δ^3 -Caren. Aus dem Dest.-Rückstand wurden Krystalle vom F. 53—54°, der vermutlich die Formel $C_{10}H_{16}$ enthält, u. eine Verb. vom F. 90°. — *Dampfsterpentinöl*: D^{20} 0,860; α_D (10-cm-Rohr) = +12,60°. Das Prod. enthält 68% α -Pinen, 19% Δ^3 -Caren, 3% Alkohole, 10% Sesquiterpene, Polyterpene usw. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 3. 533—40. 1930.) SCHÖNFELD.

W. Krestinski und L. Bashenowa-Koslowskaja, *Über linksdrehendes Terpentinöl aus Pinus silvestris*. Die Terpentinöle der nordruss. Pinus silvestris sind stets rechtsdrehend. Ein durch Dampfdest. eines aus der Nähe Leningrads stammenden Harzes gewonnenes Terpentinöl war linksdrehend u. einige Fraktionen desselben zeigten anomale Rotationsdispersion. Konstanten des Öles: α_D (10-cm-Rohr) = -6,01°, D^{20} 0,873; n_D^{20} = 1,472 62. β -Pinen enthielt das Terpentinöl nicht; es bestand aus 69% α -Pinen, 5% Camphen, 14,5% Carenfraktion (Δ^3 -Caren), 1,5% Phellandren — sämtliche Komponenten linksdrehend. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 3. 681—89. 1930. Leningrad, Forstakad.) SCHÖNFELD.

W. Krestinski, F. Ssolodki und G. Tolski, *Über die Zusammensetzung der Alkoholfraktion der Holzterpentinöle aus dem Wurzelharz von Pinus silvestris*. Die Unters. über die Zus. der im Holzterpentinöl festgestellten, in einer Menge von 7—14% enthaltenen Terpenalkohole, $C_{10}H_{18}O$ (vgl. C. 1930. I. 3489) wurde fortgesetzt. Die die Terpenalkohole enthaltenden Fraktionen ergeben bei der Dehydratation nach BAYER mit Oxalsäure ein aus Terpinenen u. Sylvestrenen bestehendes KW-stoffgemisch. Daraus folgt, daß in der Alkoholfraktion Alkohole der Formeln I oder II enthalten sind.



Bei Sättigung mit HCl wurde ein Hydrochlorid vom F. 50—54° (*Terpinen- oder Dipentendihydrochlorid*) u. ein Hydrochlorid vom F. 70—71° (*Sylvestrendihydrochlorid*) erhalten. Ferner enthält die Alkoholfraktion kleine Mengen *d*-Campher (1—1,5% des Öles). Es wurde festgestellt, daß ein ungesätt. Alkohol (wird durch KMnO_4 zu einem Triol vom F. 128° oxydiert), vermutlich *Terpineol*, u. ein gesätt. Alkohol in der Alkoholfraktion enthalten ist. Es gelang ferner, aus den höchstd. Fraktionen (Sesquiterpen-, Terpinfraktion) ein Hydrochlorid vom F. 114—115° (*Cadinen*?) u. ein Hydrochlorid vom F. 82 bis 83° zu isolieren. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 3. 691 bis 698. 1930.) SCHÖNFELD.

Karl Stephan, *Tonlackierungen mit Rhulack*. Europäische Produktion von Lacken nach asiat. Vorbild; Angaben über Lacke verschiedener Farbtonungen (weiß, gelb, rot, grün, blau, grau). (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 33. 440—42. 20/9. 1930. München.) KÖN.

Fritz Zimmer, *Über Löser und Nichtlöser für nitrierte Wolle*. A. Löser. Ester, Keton, Äther. B. Nichtlöser. KW-stoffe, Alkohole. Noch ungel. Probleme u. theoret. Betrachtungen. (Farben-Ztg. 36. 70—71. 11/10. 1930. Berlin-Tempelhof.) KÖNIG.

E. Wecker, *Behandlung von Rohterpentin*. (E. P. 327 166 vom 29/11. 1928, ausg. 24/4. 1930. Zus. zu E. P. 213 267; C. 1924. II. 1414. — C. 1930. I. 2174 [F. P. 673 936].) ENGEROFF.

Laszlo Auer, Budapest, *Verfahren zur Änderung der physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen*. Die physikal. Eigg. ungesätt. C-Verbb., d. h. ihre Viskosität, der F. usw., werden durch Behandlung mit Metallen in der Wärme geändert. Das so erhaltene Prod. wird dann mit einer S übertragenden Substanz nachbehandelt. Hierfür eignen sich: S, SO_2Cl_2 o. dgl. Die Behandlung kann in der Kälte oder auch in der Wärme vorgenommen werden. Als Rk.-Beschleuniger dienen: Hexamethylen-tetramin, Anilin, Diphenylguanidin. Beispiel: 200 Teile Ricinusöl werden unter vermindertem Druck mit 4 Teilen metall. Ca so lange gekocht, bis das Metall sich gel. hat u. H nicht mehr entwickelt wird. Nach dem Abkühlen wird die Rk.-Masse wieder auf 140° erhitzt u. mit 200 Teilen Fe_2O_3 , sowie 4 Teilen Anilin u. 25 Teilen S versetzt. Man hält die Temp. $\frac{1}{2}$ Stde. auf 160°. Danach kann das Prod. in Formen gegossen u. gepreßt werden. (Aust. P. 20 824/1929 vom 24/6. 1929, ausg. 17/6. 1930.) DREWS.

Laszlo Auer, Budapest, *Herstellung thermoplastischer Substanzen*. Ungesätt. C-Verbb. enthaltende Substanzen, z. B. Mineralöle, fette Öle, Harze u. dgl., werden

mit einer Lsg. oder mit einer kolloidalen Lsg. eines oder mehrerer Elektrolyten in einem organ. Lösungsm. behandelt, wodurch eine Änderung der physikal. Eig. des Ausgangsmaterials hervorgerufen wird. Als Elektrolyte eignen sich organ. oder anorgan. Säuren, ihre Salze oder Ester, Metalloxyde, -hydroxyde, oder organ. Basen. Die erhaltenen Prodd. können noch mit S oder S-haltigen Verbb., wie SO_2Cl_2 , behandelt werden, wodurch sie widerstandsfähig gegen Wärme u. Witterungseinflüsse werden. Bei der S-Behandlung können Beschleuniger zugesetzt werden: Hexamethylentetramin, Anilin, Diphenylguanidin o. dgl. Die erhaltenen Prodd. können auch in Emulsionen übergeführt werden. Als geeignete Emulgierungsmittel sind angeführt: Na-Stearat, sulfonierte Fettsäuren u. Salze, Kresol u. dgl. Beispiel: 100 Teile Kolophonium, gel. in 200 Teilen A., werden mit 100 Teilen einer 10%ig. Lsg. von NaJ in A. 48 Stdn. unter Anwendung eines Rückfluskkühlers gekocht. Das Endprod. stellt ein plast. Harz dar u. ist für Lacke gut zu verwenden. (Aust. P. 20 825/1929 vom 24/6. 1929, ausg. 27/5. 1930.)

DREWS.

Alox Chemical Corp., New York, übert. von **Arthur W. Burwell**, Niagara Falls, N. Y., Herstellung eines Papierleims und eines schellackähnlichen Kunstharzes. (A. P. 1 770 875 vom 20/12. 1926, ausg. 15/7. 1930. — C. 1929. II. 1363 [E. P. 309 383].) M. F. M.

Alox Chemical Corp., New York, übert. von **Arthur W. Burwell**, Niagara Falls, N. Y., Herstellung eines schellackähnlichen Kunstharzes. (A. P. 1 770 876 vom 20/12. 1926, ausg. 15/7. 1930. — C. 1929. II. 1479 [E. P. 309 384].) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Aldolen und Harnstoff durch gemeinsames Erhitzen. — 340 Teile Aldol 50%ig. u. 120 Teile Harnstoff werden mehrere Stdn. auf 110—120° zusammen verschmolzen, bis die Entw. flüchtiger Substanzen (Acetaldehyd, W. usw.) völlig nachgelassen hat. Das Prod. ist eine harzartige springharte Substanz, welche pulverisierbar ist u. sich äußerst leicht in W. löst. Das Lösungsvermögen mit organ. Solventien ist beschränkt. An Stelle von Aldol kann auch p-Aldol Verwendung finden. — In gleicher Weise werden 400 Teile Acetopropionaldol mit 120 Teilen Harnstoff verarbeitet. Die Lsgg. der Prodd. schäumen stark, netzen u. emulgieren kräftig. Das Prod. ist in der Schädlingsbekämpfung vorteilhaft anzuwenden. (D. R. P. 509 153 Kl. 12 o vom 16/9. 1926, ausg. 4/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Bakelite Ges., Berlin, Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Harnstoff oder dessen Derivv. u. feste Polymere des Formaldehyds werden in geschm. organ. Verbb. eingetragen u. Kondensationsmittel zugesetzt, wobei die Rk. beschleunigt oder verzögert wird. Als Verzögerungsmittel dienen bas. Katalysatoren, wie NH_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Hexamethylentetramin oder alkal. reagierende Substanzen, wie Na_2CO_3 . Als Rk.-Beschleuniger dienen saure Substanzen, wie Citronensäure, Essigsäure, HCl oder Harnstoffnitrat. Neutrale Katalysatoren beschleunigen gleichfalls die Rk. — Z. B. wird zu einem Gemisch von Harnstoff, Paraformaldehyd, Lithopone u. Sägespänen etwas Citronensäure zugesetzt. Die M. wird erhitzt, bis sie beim Abkühlen spröde ist. Sie wird gemahlen u. h. verpreßt. (E. P. 333 296 vom 4/2. 1929, ausg. 4/9. 1930. Prior. 13/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

„Herold“ Akt.-Ges., Hamburg, Herstellung plastischer Massen durch Kondensation von Stärke mit Formaldehyd bei Ggw. von Rk.-Beschleunigern sauren Charakters. Als Kondensationsmittel dienen ein- oder mehrbas. arom. oder aliph. Oxy Säuren, ungesätt. Säuren, halogensubstituierte Säuren, aliph. Säuren, sowie ferner von geringen Mengen anorgan. Säuren, wobei mit ihnen oder an ihrer Stelle ihre Anhydride, Salze, insbesondere saure Salze, verwendet werden können. Die Mischung wird im Autoklaven unter Druck erhitzt. Eventl. wird währenddessen ein Strom getrockneter Luft oder eines indifferenten Gases durch den Härtungskessel gepreßt. Zwecks Verhinderung des Schäumens wird zu der Rk.-Masse eine geringe Menge A. zugesetzt. Der Formaldehyd wird in Form von Mischungen oder Verbb. mit Stoffen benützt, die beim Erhitzen in Formaldehyd u. einen als Rk.-Förderer dienenden Stoff zerfallen, z. B. Formaldehydbisulfit. — 100 g Kahlbaumstärke, I., werden mit 40 ccm 40%ig. wss. Formaldehydlsg. u. 10 ccm 80%ig. Milchsäure u. 50 ccm W. in einem Glas- oder Nickelgefäß verrührt u. dann im Ölbad erhitzt. Die M. klärt sich nach vorübergehender Verkleisterung ziemlich rasch. Sie wird dann so lange entwässert, bis ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen nicht mehr an dem Glasstab entlang läuft. Die Endtemp. liegt zwischen 100 u. 110°, Zeit etwa 25 Min. Die M. wird in Formen gegossen u. bei 75—80° im Wärmeschrank getrocknet, was je nach der Größe des Stückes 1/2 bis mehrere Tage erfordert. In weiteren Beispielen ist Phthalsäure-

anhydrid, konz. H₂SO₄ oder konz. NaHSO₃-Lsg. als Kondensationsmittel benutzt worden. (D. R. P. 507 997 Kl. 12o vom 24/8. 1927, ausg. 29/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

International General Electric Co. Inc., New York, übert. von: **Allgemeine Elektrizitäts-Ges.**, Berlin, *Herstellung von Phenolaldehydkondensationsprodukten.* (E. P. 303 905 vom 12/1. 1929, Auszug veröff. 6/3. 1929. D. Prior. 12/1. 1928. — C. 1930. II. 824 [F. P. 667 207].) NOUVEL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: **Alphonse Gams und Gustave Widmer**, Basel, *Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt.* (Can. P. 274 266 vom 21/5. 1926, ausg. 27/9. 1927. — C. 1927. II. 983 [F. P. 616 495].) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt und Karl Seydel**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung von Kunstprodukten und deren Lösungen.* Harze aus cycl. Ketonen, z. B. nach D. R. P. 337 993, 339 107, 357 091, 403 646, 407 668, werden mit natürlichen oder künstlichen Kautschukarten oder deren Umwandlungsprodd. verarbeitet, evtl. unter Zusatz anderer künstlicher Harze, Celluloseester oder -äther, Gelatiniermittel, Holzmehl, Infusorienerde, Asbest. Man erhält elast. gegen äußere Einflüsse widerstandsfähige MM., die zur Herst. von Lacken, Kitten, Filmen, Kunst-MM. für Isolierzwecke usw. geeignet sind. — Man mischt 100 Teile Butadien-Na-Kautschuk mit 20 Teilen Ruß, 15 Teilen MgCO₃, 5 Teilen S, 5 Teilen des nach D. R. P. 337 993 hergestellten Kunstharzes u. 5 Teilen Cyclohexanon u. vulkanisiert 40 Min. bei 140°. Man erhält hochelast. Kautschuk. (D. R. P. 508 994 Kl. 39 b vom 24/3. 1926, ausg. 29/9. 1930. Zus. zu D. R. P. 420 414; C. 1926. I. 1300.) PANKOW.

Bakelite G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg (Erfinder: **Fritz Seebach**, Erkner), *Verfahren zum Imprägnieren poröser Stoffe und Herstellung von Preßmassen aus porösen und nichtporösen Füllstoffen*, dad. gek., daß man aus Gemengen von alkal. Lsgg. von Kondensationsharzen mit den Füllstoffen die Harze durch W. fällt. — Z. B. verarbeitet man 100 kg Holzmehl u. 50 kg einer aus 25 kg festem *Phenolaldehydharz*, 22 kg W. u. 3 kg NaOH hergestellten Lsg. in einer Knetmaschine. Man fällt durch Vermengen mit 50 kg W. das Harz in der Faser aus, zentrifugiert u. trocknet die M. — Zur Herst. der Harzlg. kann man dem Alkali auch A. zusetzen. Statt mit reinem W. kann die Fällung des Harzes auch unter Zugabe von hydrotrop. wirkenden Stoffen, wie Seife, ausgeführt werden. Das Verf. hat vor der Fällung mit Säuren oder Salzen den Vorteil, daß keine Elektrolyte in die M. gelangen. (D. R. P. 506 129 Kl. 39 b vom 18/2. 1925, ausg. 29/8. 1930.) NOUVEL.

Säureschutz G. m. b. H., Berlin-Altglienicke, *Herstellung von Behältern, Apparaten* u. dgl. für chem. u. andere Zwecke aus Phenolaldehydkunstharzprodd. u. gelochten Metallunterlagen, 1. dad. gek., daß beim Auskleiden der Lochblechteile die Lochungen zunächst nicht ausgefüllt werden, damit die Auskleidung während des folgenden Härteprozesses in jeder Richtung frei schwinden kann, wonach die Lochungen von der Außen-seite derart mit der plast. Kunstharzmasse vollgefüllt werden, daß dieselbe zwischen die gehärtete Kunstharzschicht u. das Fe dringt. — 2. dad. gek., daß zum nachträglichen Ausfüllen der Lochungen der Metallunterlagen an Stelle von Phenolaldehydkunstharzmassen andersartige plast. MM., z. B. Zement, verwendet werden. (D. R. P. 509 148 Kl. 12 f vom 27/4. 1929, ausg. 4/10. 1930.) DREWS.

R. N. Nason & Co., übert. von: **Dexter J. Tight**, San Francisco, *Lack*. Man setzt eine Grundfarbe einer Fl. zu, die in Nitrocelluloselack l. ist, u. fügt die M. einem *Nitrocelluloselack* bekannter Zus. zu. Der zur Verwendung kommende Grundstoff muß derart sein, daß eine mit dem Lack überzogene Oberfläche einen matten, glatten u. durchsichtigen Überzug ergibt. Besonders geeignet hat sich als Grundmasse MgCO₃, Ton u. dgl. erwiesen. (A. P. 1 756 528 vom 3/6. 1924, ausg. 29/4. 1930.) SCHÜTZ.

Bakelite Corp., New York, *Härtbarer Phenolharzlack*. Aus einer wss. alkal. Lsg. eines schmelzbaren Phenolharzes u. einem aldehyd. Körper bestehender Phenolharz-lack, dad. gek., daß er einen ein geringeres Reaktionsvermögen als Formaldehyd besitzenden aldehyd. Körper, z. B. *Furfurol*, enthält, der außer zur Härtung des Phenolharzes auch zur Erhöhung der Dünnfl. dient, gegebenenfalls in Anwesenheit anderer aldehyd. Härtungsmittel für das Phenolharz. (D. R. P. 508 814 Kl. 22 h vom 5/6. 1926, ausg. 2/10. 1930.) ENGEROFF.

E. I. Du Pont de Nemours and Co., V. St. A., *Weichmachungsmittel für Polyvinylester*. Für Lacke wie plast. MM. verwendet man *Phthalsäureester* wie Phthalsäuredibutyl-, -butylcyclohexyl-, -cyclohexylamyl-, event. auch -diäthylester. Man

kann Lösungsm., Füllstoffe u. Pigmente wie Titanoxyd zusetzen. (F. P. 685 820 vom 29/11. 1929, ausg. 17/7. 1930.) PANKOW.

E. I. Du Pont de Nemours and Co., V. St. A., Weichmachungsmittel für Lacke und plastische Massen aus Polyvinyläthern. Man verwendet Äther von Polyalkoholen, in denen das Verhältnis von Äther- zu OH-Gruppen wenigstens 2:1 ist, z. B. einen Äther des *Pentaerythrits* oder *Sorbitis* oder einen Polybenzyläther des Glycerins wie *Di- oder Tribenzylin*. (F. P. 685 821 vom 29/11. 1929, ausg. 17/7. 1930.) PANKOW.

Rudolf Kürth, Chemnitz, Sa., Verfahren zur Herstellung von Linoxyn. 1. dad. gek., daß ein weitporiges Gewebe als Oxydiervorhang verwendet wird. — 2. dad. gek., daß der Oxydiervorhang aus *Kunstseide* oder deren Halbfabrikaten besteht. — 3. dad. gek., daß die Oxydationsvorhänge mechan. bewegt werden. — 4. dad. gek., daß die Oxydationsvorhänge in einen spitzen Winkel zu ihrer Bewegungsrichtung gestellt werden. — 5. gek. durch Zusatz von prakt. reinem gasförmigen Sauerstoff. — 6. dad. gek., daß die Linoxynbildg. unter größerem als atmosphär. Druck vorgenommen wird. (D. R. P. 508 812 Kl. 22 h vom 22/6. 1928, ausg. 29/9. 1930.) ENGEROFF.

Rudolf Kürth, Chemnitz, Sa., Verfahren zur Herstellung von Linoxyn mittels aus Zellstoff, Papierstoff, Zellstoffgarn, oder Papiergarn bestehenden Oxydationsbahnen, 1. dad. gek., daß diese Bahnen durch Öffnungen unterbrochen sind, wobei das ausgestanzte Material im Zusammenhang mit der Oxydationsbahn bleibt. — 2. gek. durch wellenförmige oder zickzackförmige Oberfläche dieser Oxydationsbahnen. — 3. dad. gek., daß die Luft im Oxydierhaus künstlich bewegt wird. (D. R. P. 508 813 Kl. 22 h vom 14/7. 1928, ausg. 29/9. 1930.) ENGEROFF.

Lothar Barenfeld, Berlin-Friedenau, Verfahren zur Erzeugung der Runzelbildung bei einer holzölhaltigen Lackierung, dad. gek., daß man auf eine glattgetrocknete holzölhaltige Lackschicht eine Fl. von die Schicht lösenden Eigg. aufträgt u. trocken läßt. Die Fl. kann ein reines Lösungsm. oder auch ein Lösungsm. enthaltender farbloser oder mit Pigmentfarbe vermahlener Lack sein. (D. R. P. 508 556 Kl. 75 c vom 9/5. 1928, ausg. 2/10. 1930.) ENGEROFF.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: J. G. Davidson, New York, Entfernen von Anstrichen von Holz, Metall u. dgl. (E. PP. 285 887 und 285 888 vom 12/9. 1927, Auszug veröff. 18/4. 1928. A. Priorr. 26/2. 1927. — C. 1929. I. 311 [F. PP. 641 616 u. 641 617].) M. F. MÜLLER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

K. D. P., Ltd., England, Thixotrope plastische Massen aus Dispersionen von *Kautschuk*, *Guttapercha*, *Balata* u. Faktis. Man verwendet thixotrope Kolloide wie *Bentonit* oder solche wie dialysiertes Eisenoxydsol, Benzoylcystin, Dixiton, die durch geeigneten Zusatz von Elektrolyten thixotrop werden, u. mischt sie mit *Kautschukmilch* oder macht durch geeigneten Elektrolytzusatz wie Li_2SO_4 die *Kautschukmilch* selbst thixotrop. Durch Zusatz von Öl erhält man ein elast. Gemisch. — Zu 100 cem *Kautschukmilch* setzt man 3 g dialysierten *Bentonit* in Form einer Dispersion u. 15 cem $10\%_{\text{0}}$ g. KOH. Man verwendet die *Kautschukmilch* zum Tau hen, Überziehen, Gießen usw. (F. P. 686 764 vom 17/12. 1929, ausg. 30/7. 1930. D. Prior. 22/12. 1928.) PANKOW.

F. Hauptmeyer, Essen, Kautschukmasse. Man erhält aus gepulvertem *Metall* oder Legierungen wie Cr-Ni, Cr-Ni-Fe, Cr-Ni-Stahl oder Cr-Fe u. einem Bindemittel aus S, Teer, *Asphalt*, *Kautschuk*, Harzen u. dgl. eine gegen Abnutzung u. Chemikalien widerstandsfähige, gut polierbare M., die in der chem. u. Braundustrie für Kessel, Röhren, App., als Kunststein für Treppen u. Flure, als Pflaster u. Reifen verwendet werden kann. (E. P. 329 953 vom 27/1. 1930, ausg. 19/6. 1930.) PANKOW.

Rub-A-Flores (Foreign Rights) Syndicate, Ltd., London (Erfinder: Morland Micholl Dessau und Sabetay Leon Flores, England), Kautschuk-Korkmasse. *Kautschuk* wird auf *Korkplatten*, die event. mit Vertiefungen u. Aussparungen versehen u. mit *Kautschukmilch* überzogen sind, aufgebracht u. zwischen h. Walzen vulkanisiert. Die Platten dienen als Fußboden-, Isolierbelag in Kraftwerken wie an Dampfleitungen, zum Dachdecken, als Matten, können auch auf eine Bitumendecke aufgelegt u. durch Einschnitte in die *Kautschukschicht* oberflächlich abgeteilt u. als Straßenbelag verwendet werden. (Aust. P. 20 975/1929 vom 1/7. 1929, ausg. 11/2. 1930. E. Prior. 31/7. 1928.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., Ohio (Erfinder: **Clarence Mc Kinley Carson**, Ohio), *Wasserfestes Bindemittel zwischen Kautschuk und Metall*. Man verwendet Kautschukmilch, Hämoglobin, Vulkanisiermittel u. ein Gerbmittel wie HCHO, K₂Cr₂O₇, K₄Fe(CN)₆ oder Al₂(SO₄)₃, bringt die M. zunächst auf die gut gereinigte Metallfläche, trocknet 1/2 Stde. bei 65° u. 1/2—2 Stdn. bei 120°, rauht nach dem Erkalten auf u. bringt die gut gereinigte Kautschuk-M. auf, worauf vulkanisiert wird. (Aust. P. 23 359/1929 vom 2/11. 1929, ausg. 17/6. 1930. A. Prior. 23/2. 1929.) PANKOW.

William H. Best, Newton, übert. von: **Leon Bassett Conant**, Cambridge, Massachusetts, *Vulkanisierverfahren*. (Can. P. 274 493 vom 29/7. 1926. — C. 1928. II. 401 [F. P. 637 487].) FRANZ.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **Benjamin S. Garvey**, Ohio, *Vulkanisieren von Kautschuk*. Um Anvulkanisieren zu vermeiden, setzt man der Kautschukmischung zwei bei 15° inaktive Beschleuniger zu, z. B. ein sekundäres aliphat. Amin u. BaCS₃ (evtl. auch SrCS₃ oder CaCS₃). BaCS₃ dissoziiert bei Vulkanisationstemp. in BaS u. CS₂; letzteres gibt mit dem Amin einen Ultrabeschleuniger. Als sekundäre aliphat. Amine verwendet man Diäthylamin, Piperidin, Dibutyl-, Dibenzyl-, Dicyclohexylamin, Trimethylpiperidin oder deren weniger flüchtige Derivv., wie Diäthylaminhydrochinon, Diäthylaminoxalat, saures Diäthylaminoxalat, Piperidinacetat, HCHO-Piperidin. Manchmal empfiehlt sich ein Gemisch aus verschiedenen aliphat. Aminen oder auch mit primären oder sekundären arom. Aminen oder ihren Derivv., wie p-Aminodimethylanilin, Diphenylguanidin oder Butyraldehydanilin. Balata, Gutta-percha, synthet. Kautschuk u. Isomere können in der gleichen Weise behandelt werden. (A. P. 1 774 322 vom 19/4. 1929, ausg. 26/8. 1930.) PANKOW.

Standard Patent Process Corp., übert. von: **Leon B. Conant**, Massachusetts, *Vulkanisieren von Kautschuk auf Leder*. (A. P. 1 769 943 vom 1/11. 1926, ausg. 8/7. 1930. — C. 1928. II. 401 [F. P. 637487].) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vulkanisieren von künstlichen durch Polymerisation von Butadienkohlenwasserstoffen gewonnenen, kautschukartigen Massen*. (Schwz. P. 139 194 vom 22/5. 1928, ausg. 16/6. 1930. D. Prior. 10/6. 1927. — C. 1929. II. 2117 [F. P. 655 217].) FRANZ.

Alexander E. Blumfeldt, Münchenstein b. Basel, *Kondensationsprodukt aus Epichlorhydrin und Schwefelverbindung*. (Schwz. P. 137 478 vom 27/6. 1928, ausg. 17/3. 1930. — C. 1930. I. 3252 [F. P. 677 431].) PANKOW.

K. D. P., Ltd., England, *Dispersionen aus plastischen Massen*, wie Roh-, vulkanisierter oder regenerierter Kautschuk, Faktis oder ähnlichen Substanzen mittels hydrotrop. Substanzen mit Ausnahme der Seifen. Die Dispergierung kann durch feste fein verteilte Substanzen, wie BaSO₄, Quarz, Ruß, ZnS beschleunigt werden. — 100 g Kautschukabfälle, 5 g naphthalindisulfonsaures Na u. eine Suspension von 5 g BaSO₄ in einer Caseinslg. werden zusammen gemahlen. Oder man mischt 3,5 kg BaSO₄ in 1,5 l einer 10%ig. Caseinslg. auf dem Walzwerk mit 3 kg Faktis, 4,5 l W. u. 12 kg vulkanisierter u. konz. Kautschukmilch. Als hydrotrop. Substanzen werden Gallussäure, Toluolsulfonsaures Na, 2,3- oder 2,1-Oxynaphthoesaures K, Türkischrotöl, o-Oxychinolincarbonsaures K genannt. (F. P. 686 711 vom 16/12. 1929, ausg. 30/7. 1930. D. Prior. 21/12. 1928.) PANKOW.

G. L. Ericsson, Stockholm, *Kautschukähnliche Massen*. Die M. ist folgendermaßen zusammengesetzt: 20—35 Gewichtsteile Leim; 20—35 Gewichtsteile Glycerin; 10—30 Gewichtsteile Kolophonium; u. gegebenenfalls 2—6 Gewichtsteile Campher sowie 1—3 Gewichtsteile Aceton. (Schwed. P. 66 359 vom 31/5. 1926, ausg. 13/11. 1928.) DREWS.

D. Gestetner Ltd., London, *Formen vulkanisierter Ölmassen*. (D. R. P. 508 418 Kl. 39b vom 27/11. 1925, ausg. 29/9. 1930. E. Prior. 12/3. 1925. — C. 1927. II. 516 [F. P. 607 591].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Neubauer** und **Rudolph Krech**, Deutschland), *Färben von Kautschuk*. (Aust. P. 22 764/1929 vom 30/9. 1929, ausg. 20/5. 1930. — C. 1930. II. 151 [F. P. 677 202].) PANKOW.

Cambridge Rubber Co., übert. von: **James Barret Crockett**, Massachusetts, *Oberflächeneffekt bei Kautschukgegenständen*. Man taucht die Form in gefärbte, evtl. vulkanisierte Kautschukmilch mit hohem Füllstoffgeh. u. läßt den Überzug bei erhöhter Temp. trocknen, wobei derselbe unregelmäßig zerspringt. Danach taucht man in eine anders gefärbte, mit weniger Füllstoffen versetzte Kautschukmilch, die die

Sprünge ausfüllt. Man kann so Schuhe, Badekappen u. a. herstellen. (A. P. 1 773 724 vom 14/5. 1929, ausg. 26/8. 1930.) PANKOW.

Manufacture de Montreuil, Frankreich (Seine), *Wildlederimitation*. Man bestreicht das Gewebe mit konz. oder verd., evtl. mit Zusatzstoffen usw. versetzter *Kautschukmilch* u. streut die pulverförmigen Fasern von Leinen, Wolle, Seide, Kork auf, worauf evtl. vulkanisiert werden kann. (F. P. 685 716 vom 28/11. 1929, ausg. 16/7. 1930.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Fäden, Garn und Gewebe aus Kautschukunstseide*. Man verwendet die elast. oder unelast. Umwandlungsprodd. der Polymerisationsprodd. von Butadien-KW-stoffen oder Kautschuk, wie man sie z. B. nach F. PP. 674 679 (C. 1930. I. 2976), 676 658 (C. 1930. I. 2976) u. 683 990 (C. 1930. II. 2313) erhält. Man verwendet zweckmäßig den von Eiweißsubstanzen befreiten Kautschuk, auch in Mischung mit den Polymerisationsprodd. Die Seide kann gefärbt, beschwert, appretiert, auch zusammen mit Wolle verarbeitet werden. Sie ist gegen hohe Temp., W., Chemikalien, wie HCl oder NaOH, organ. Lösungsmm. u. Witterungseinflüsse beständig, besitzt einen Naturseide übertreffenden Glanz u. eine ausreichende Festigkeit. (F. P. 687 093 vom 21/12. 1929, ausg. 4/8. 1930. D. Prior. 24/12. 1928 u. 26/1. 1929.) PANKOW.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

B. Heller & Co., Chicago, übert. von: **Julius Alsberg**, New York, *Rauchgeschmack- und Aromabindemittel für Nahrungsmittel*. Man unterwirft Holz, besonders *Ahornholz* der trocknen Dest. u. läßt die entstehenden Prodd. nach ihrer Reinigung von *Mehl* u. dgl. absorbieren. (A. P. 1 777 026 vom 31/10. 1925, ausg. 30/9. 1930.) SCHÜTZ.

Gebrüder Bühler, Uzwil, übert. von: **Erich Staudt**, Niederuzwil, Schweiz, *Sterilisieren, Reifen und Bleichen von Nahrungsmitteln*. (Can. P. 274 290 vom 11/11. 1926, ausg. 27/9. 1927. — C. 1929. I. 456 [F. P. 33 149].) M. F. MÜLLER.

René André Legendre, Frankreich, *Konservierung von Getreide, Mehl u. dgl.* Man verwendet eine Fl., welche eine 7 übersteigende p_H besitzt. (F. P. 684 670 vom 9/11. 1929, ausg. 30/6. 1930. Belg. Prior. 10/11. 1928.) SCHÜTZ.

Akt.-Ges. für medizinische Produkte, Berlin, *Verfahren zum Herstellen von Blätterteig mit Margarine*, der eine geringe Menge Malonsäure u. eventl. von Phosphaten zugesetzt worden ist. (D. R. P. 509 034 Kl. 2c vom 16/10. 1927, ausg. 3/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Volkmar Klopfer und Dr. Volkmar Klopfers Nahrungsmittel Akt.-Ges., Dresden, *Herstellung von Vollkornbrot*. Die nach dem Ausmahlen eines hellen Getreidemehles sich ergebende Kleie wird mit Enzyme, Milchsäurebildner u. bas. Mineralstoffe enthaltendem W. bei mäßiger Wärme angeteigt, in der Luftleere bei niedrigen Wärmedegraden getrocknet u. nach Vermahlen der morschen Krusten zu feinem Pulver mit hellem Mehnteil vermischt u. verbacken. (D. R. P. 509 033 Kl. 2c vom 26/8. 1928, ausg. 3/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Jacques Duprat, Frankreich, *Vorrichtung zum Einmachen von Früchten und Konzentrieren der Säfte*. Es handelt sich um eine Verbesserung der im F. P. 653 038 beschriebenen Vorr., die darin besteht, daß man mittels eines oder mehrerer Regeneratoren, entweder unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck oder Vakuum die Konzentrierung der zum Einmachen erforderlichen Zuckerlsg. bewirkt. Die Füllung des oder der Regeneratoren kann mit der Hand oder automat. erfolgen. (F. P. 36 890 vom 11/2. 1929, ausg. 25/8. 1930. Zus. zu F. P. 653 038; C. 1929. II. 1359.) SCHÜTZ.

Eudo Monti, Italien, *Herstellung von Marmeladen, Konfitüren und Fruchtpasten*. Die Früchte werden, falls es sich um Weintrauben handelt, zerquetscht oder, falls es sich um große Früchte handelt, mit den Schalen in feine Scheiben zerschnitten u. entsprechend ihrem Gewicht mit Zucker o. dgl. versetzt. Die so erhaltene Paste wird in einem Raum von etwa 0° Temp. auf Holz- oder von den Fruchtsäuren nicht angreifbaren Metallplatten ausgebreitet. Man läßt den Saft abtropfen u. erwärmt ihn auf etwa 40°. Die zurückbleibende Paste wird mit einem Luftstrom von 50—60° behandelt u. in dem Maße, als die Trocknung fortschreitet, mit dem Saft befeuchtet, bis man eine Fruchtmarmelade o. dgl. von wenigstens 65% Trockensubstanz erhält, die mindestens zur Hälfte aus Fruchtzucker besteht u. 1% organ. Säuren enthält. (F. P. 683 987 vom 25/10. 1929, ausg. 19/6. 1930.) SCHÜTZ.

General Foods Corp., übert. von: **Hugo G. Loesch**, New York, *Gewinnung von gelatinierend wirkenden Stoffen*. Man gewinnt aus Citronenschalen das *Pektin* in Lsg. u. klärt diese mittels einer Stärkelsg., worauf das Pektin mittels A. ausgefällt u. dann getrocknet wird. (A. P. 1 776 362 vom 29/12. 1925, ausg. 23/9. 1930.) SCHÜTZ.

Soc. Anonyme des Anciens Établissements Gaetan Brun, Frankreich, *Herstellung von konzentriertem Pektin*. Man setzt zu einer Pektinlsg. ein wasserlösliches Fällungsmittel, wie A. oder ein Gemisch von A. mit *Aceton* u. dgl. Das ausgefällte Pektin wird ausgewaschen u. getrocknet. (F. P. 687 681 vom 4/1. 1930, ausg. 12/8. 1930.) SCHÜTZ.

Francisco Bragulat, Spanien, *Lösliches Präparat zur Herstellung süßer Getränke*. Man imprägniert Zucker mit einem oder mehreren Fruchtsäften oder -essenzen u. setzt eine oder mehrere der in den betreffenden Fruchtsäften u. dgl. enthaltenen organ. Säuren hinzu. (F. P. 687 772 vom 7/1. 1930, ausg. 13/8. 1930.) SCHÜTZ.

Wilhelm Arnold Carl Helmke, Deutschland, *Herstellung von Coffeinfreiem oder -armem Kaffee*. Man verwendet ein System von schraubenförmigen Transportvorr., wobei die Kaffeebohnen in ununterbrochenem Betriebe der Einw. von bekannten, ständig abwechselnden Lösungsmm. u. einem elektr. Wechselstrom von hoher Spannung unterworfen werden, wodurch das gewünschte Ergebnis schnell u. vollständig erreicht wird. (F. P. 687 860 vom 8/1. 1930, ausg. 14/8. 1930.) SCHÜTZ.

Wilhelm Koch, Deutschland, *Kaffeersatzmittel*. Man unterwirft mit W. mazeriertes Getreide, z. B. *Weizen*, einem starken Fermentierungsprozeß, worauf die M. in üblicher Weise geröstet wird. (F. P. 687 903 vom 9/1. 1930, ausg. 14/8. 1930.) SCHÜTZ.

Canadian Electro Products Co., Ltd., Montreal, Canada, *Herstellung von Kaugummi*. (D. R. P. 506 381 Kl. 30 h vom 30/10. 1927, ausg. 1/9. 1930. A. Prior. 8/11. 1926. Schwz. P. 139 498 vom 5/11. 1927, ausg. 1/7. 1930. A. Prior. 8/11. 1926. — C. 1929. II. 1092 [E. P. 280 247].) SCHOTTLÄNDER.

Walther Bruck und Julius Pohl, Breslau, *Gewinnung nikotinarmer Tabake* gemäß Patent 483686; C. 1930. I. 455, dad. gek., daß an Stelle der Tabaklauge eine reine wss. Gerbstofflsg. verwendet wird. Mit einer Lsg. von 1 g KNO₃, 1,5 cem einer etwa 90%ig. Milchsäure, 0,5 g Tannin, 250 g W. auf 25 g Tabak wird der Nikotingeh. in 10 Min. von 1% auf 0,24% herabgesetzt. (D. R. P. 509 016 Kl. 79c vom 26/11. 1927, ausg. 3/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Akt.-Ges. für medizinische Produkte, Berlin, *Backpulver*, bestehend aus solchen Dicarbonsäuren u. deren Abkömmlingen u. Verbb. bzw. Mischungen dieser Stoffe, welche sich bei den im Backprozeß üblichen Temp. glatt in flüchtige Prodd. zersetzen. Man kann auch dem Backpulver die gebräuchlichen Verdünnungsmittel u. Backzutaten zusetzen. (D. R. P. 509 035 Kl. 2c vom 4/9. 1928, ausg. 3/10. 1930.) M. F. MÜLLER.

Wilhelm Lesselberg, Deutschland, *Nähr- und Würzmittel*. Man zerschneidet die Nebenprodd. vom Schlachtbetrieb, z. B. die Schwarten, Sehnen u. dgl. in kleine Stücke u. kocht sie in ihrer Brühe. Letztere wird eingedampft, getrocknet u. als Würze für Würste verwendet. (F. P. 687 443 vom 31/12. 1929, ausg. 8/8. 1930.) SCHÜTZ.

Egg Patents Ltd., London (Erfinder: **A. J. Bellamy**), *Konservieren von Eiern*. Die von der Schale befreiten Eier werden entweder im ganzen oder nur das Dotter mit vorzugsweise 2,5—15% Glycerin vermischt. Diese Mischung wird danach unter Vermeidung der Koagulation des Eiweißes konz., bis eine pastenartige M. entsteht. (Schwed. P. 65 932 vom 23/11. 1926, ausg. 4/9. 1928.) DREWS.

Ingersoll Cream Cheese Co. Ltd., Ingersoll, Canada, übert. von: **August Henry Kaufman**, Plymouth, V. St. A., *Herstellung von Käse*. Man zerreibt Quark bis zu einer flaumartigen M. unter Zusatz von W. u. einem Emulgierungsmittel, erhitzt die M. auf etwa 160° F. u. rührt sie bis zum Schmelzen um. Darauf fügt man fertige Käsemasse hinzu, wonach nochmals bis zum Schmelzen erhitzt u. das Prod. in Gefäße gefüllt wird. (Can. P. 277 745 vom 8/11. 1927, ausg. 7/2. 1928.) SCHÜTZ.

Swift & Co., übert. von: **Clinton H. Parsons** und **William D. Richardson**, Chicago, *Pasteurisieren von Käse auf elektrischem Wege*. Man preßt Käse, bis er eine plast. M. bildet, zwischen zwei entgegengesetzten Elektroden u. erhitzt die unter Druck stehende M. bis zur Pasteurisierungstemp., indem man durch sie einen elektr. Strom schiebt. (A. P. 1 774 610 vom 29/6. 1927, ausg. 2/9. 1930.) SCHÜTZ.

René André Legendre, Frankreich, *Konservierung von Futtermitteln, die aus Melasse und Stroh, Kleie u. dgl. bestehen*. Man benutzt zum Konservieren eine Fl.

von einer P_H 6—11. (F. P. 684 244 vom 31/10. 1929, ausg. 23/6. 1930. Belg. Prior. 3/11. 1928.)

Werner Kirsch und Hermann Hildebrandt, Die Silofutterbereitung nach dem Kaltgärverfahren. Berlin: P. Parey 1930. (VIII, 216 S.) gr. 8°. Lw. M. 12.—

Wilhelm Morres, Praktische Milchuntersuchung. Anleitung, zur zweckmäß. Ausführg. d. einfachsten Verfahren d. Untersuchung von Milch u. Molkereiprodukten. 5., neubearb. u. verm. Aufl. Berlin: P. Parey 1930. (XI, 98 S.) Kart. M. 4.80.

Karl Pfizenmaier, Die Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten sowie Molkereihilfsstoffen. Für d. Gebr. im Molkerei- u. milchwirtschaftl. Laboratorium. Stuttgart: E. Ulmer 1930. (XII, 224 S.) gr. 8°. Lw. M. 11.—

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

W. S. Ssadikow, Zur Frage der Anwendung von Aktivatoren bei der Ölydrierung. (Mitbearbeitet von A. K. Michailow und S. B. Fajerman.) Os ist bekanntlich ein äußerst akt. Katalysator für die Hydrierung cycl. u. heterocycl. Verb.; ein Zusatz äußerst geringer Mengen der Dioxide der seltenen Erden steigert die Aktivität des Os-Katalysators. Auch die katalyt. Wrkg. von Ni wird durch Zusatz der seltenen Erden in hohem Grade gesteigert. Es wurde versucht, Ölsäure u. Sonnenblumenöl in der IPATJEW-Bombe bei 180—200° mit Os auf Asbest oder Kohle zu hydrieren. Das Ergebnis war völlig negativ. Die nachfolgenden Verss. wurden in der von GRÜN (vgl. „Analyse der Fette u. Wachse“, I) für die Best. der Hydrierungszahl vorgeschlagenen Apparatur durchgeführt. Mit ca. 1% Os (niedergeschlagen auf Kohle) u. ca. 0,6 g Substanz wurden bei der Hydrierung von Chinolin (Temp. ca. 200°) nach 4 Stdn. nur 19 ccm H₂ absorbiert; die gleiche Menge Allylalkohol nahm (98°) nur 1,4 ccm H₂, Ölsäure nahm nach 5 Stdn. nur 14,4 ccm H₂ auf. Sonnenblumenöl (0,6 g) nahm, mit 1% Os hydriert, nach 22 Stdn. 22,6 ccm H₂, mit 1% Ni (WILBUSCHEWITSCH-Katalysator) nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. 136,4 ccm H₂ auf. Demnach kann nur das oxygenophobe, O-freie Ni acycl. ungesätt. Verb. (bei Abwesenheit hoher Drucke) hydrieren. Während also der O-Geh. des Os-Katalysators bei der Hydrierung cycl. Verb. als Promotor (Aktivator) wirkt, wirkt dieser O des Os paralyisierend auf die Hydrierung acycl. Verb. Ein Zusatz von CeO₂ zum Ni-Katalysator hat einen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydrierung. Ebenso übt La₂O₃, in größeren Mengen dem Ni zugesetzt, auf die Hydrierung einen stark lähmenden Einfluß aus. — Um festzustellen, ob die bei der Hydrierung von Ölen gebildeten Zers.-Prodd. die Ursache der Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit u. -intensität bei zunehmender Absättigung sind, wurden Hydrierungsverss. mit Robbentran 1. roh (SZ. 84), 2. mit (H₂SO₄, Bleicherde u. Dämpfen) raffiniertem Tran, 3. mit verestertem Tran, 4. mit den bei 1 mm Druck abdest. Tranfettsäuren, u. 5. mit dem Dest.-Rückstand der Fettsäuren ausgeführt, unter Anwendung eines hochakt. Ni-Kieselgurkatalysators. Verhältnismäßig am besten ließ sich der veresterte Tran hydrieren; jedoch konnte mit 7—10% Katalysator kein Hartfett erhalten werden, während der völlig reine Tran sehr leicht zu härten ist. Nach Verdünnen mit 10 Teilen gesätt. Paraffinöl wurden folgende Hydrierungsergebnisse erzielt: am schwierigsten ließ sich der veresterte Tran hydrieren; ein Zusatz von CeO₂ paralyisiert die Hydrierung. Der rohe Robbentran wird in Paraffinölg. erheblich schneller hydriert, als in Substanz. Der veresterte Tran, ohne Paraffinzusatz, ergab den höchsten Hydrierungsgrad. Die freien Fettsäuren werden sehr gut, auch ohne Paraffinzusatz, hydriert, Paraffin hat demnach die Hydrierung des Rohtrans begünstigt, die des veresterten Trans gelähmt. Bei allmählicher Zugabe des Ni-Katalysators zu Robbentran wurde raschere Hydrierung erzielt, als bei einmaligem Zusatz der ganzen Katalysatormenge; der erste Katalysatoranteil scheint als Schutzmittel der Hydrierung zu wirken. Bei der Hydrierung cycl. Verb. wirken Mg u. Na als Hydrierungsprotektoren. Es wurde versucht, Robbentran (neutral, verestert u. Destillat) mit Ni in Ggw. von Mg zu hydrieren. Die Hydrierung des rohen Robbentrans wurde durch Zusatz von Mg deutlich aktiviert. Das veresterte Fett konnte auch in Abwesenheit von Mg weitgehend hydriert werden; katalysatorhemmende Stoffe scheinen im veresterten Prod. zu fehlen. Aber auch hier gelingt es nicht, die Red. zu Ende zu führen. Die Fettsäuren werden leichter hydriert, als das Neutralöl. Bei sämtlichen Verss. zeigte sich eine rasche Erschöpfung des Katalysators bei Abwesenheit des Protektors. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] 3. 573—84. 1930. Leningrad.)

SCHÖNFELD.

D. Burton und F. G. A. Enna, Die Chemie der Sulfurierung von Ölen. Zusammen-

fassung einschlägiger Arbeiten mit vielen Literaturnachweisen. Hierbei werden die verschiedenen, für die Sulfurierung wichtigen Öle bzgl. ihres Vork. in der Natur, ihrer chem. Zus. u. analyt. Unters. besprochen. Die Einw. von H_2SO_4 auf dieselben wird eingehend behandelt. Nach STIASNY u. RIESZ (C. 1926. I. 1066) besteht zwischen Jodzahl u. Bindungsvermögen für H_2SO_4 bei Tranen keine Beziehung; deren Auffassung, nach welcher Tran u. Klauenöl Prodd. enthalten, die gegen Jod ungesättigte Valenzen besitzen, aber von H_2SO_4 nicht angegriffen werden, wird vom Vf. nicht für verallgemeinerungsfähig gehalten. Es erscheint ihm möglich, daß H_2SO_4 von hoch ungesätt. Fettsäuren lockerer als von gesätt. gebunden u. daher beim Auswaschen von jenen mehr H_2SO_4 abgespalten wird. Ein großer Teil der auf dem Gebiet der sulfurierten Öle vorliegenden Probleme ist noch ungelöst. Erst eine weitergehende Aufklärung der chem. Konst. ihrer Hauptvertreter kann den analyt. Methoden sichere Grundlagen verleihen. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 14. 459—77. Okt. 1930.)

SELIGSBERGER.

D. Holde und W. Bleyberg, *Reindarstellung natürlich vorkommender höherer Fettsäuren und ihre Eigenschaften*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten der Vff. auf dem Gebiete der höheren Fettsäuren aus Erdnußöl, Bienenwachs, chines. Insektenwachs u. Montanwachs. Die Säuren besitzen sämtlich paare Kohlenstoffatomzahlen, was für die wiederholt behauptete Entstehung der Fettsäuren aus Zucker bzw. Brenztraubensäure oder Acetaldehyd spricht. Nur die im Delphintran aufgefundene Isovaleriansäure macht eine Ausnahme; sie ist zugleich die einzige Säure, die nicht der n. Reihe angehört. Ferner wurde festgestellt, daß nur geschlossene Reihen von solchen gesätt. Säuren in der Natur vorkommen u. niemals Zwischenglieder ausfallen. Vff. geben die Kriterien an, nach denen die Einheitlichkeit einer höheren Fettsäure beurteilt werden kann, wobei der fraktionierten Hochvakuumdestillation besondere Bedeutung zukommt. Wenn bei einer solchen die FF. der ersten Fraktionen mit steigenden Kpp. abnehmen, liegt in diesen Fraktionen ein ziemlich einheitliches Individuum vor. Ferner geben reine Säuren beim Erstarren ihrer Schmelzen grobkristalline, leicht zerbröckelnde Massen, unreine feste Massen von glänzender Oberfläche, aber mikrokristalliner Struktur. So konnten aus Erdnußöl $C_{20}H_{40}O_2$ u. $C_{22}H_{44}O_2$, aus Bienenwachs $C_{24}H_{48}O_2$, aus chines. Insektenwachs $C_{26}H_{52}O_2$, aus Montanwachs $C_{26}H_{52}O_2$ u. $C_{28}H_{56}O_2$ isoliert werden. (Ztschr. angew. Chem. 43. 897—902. 11/10. 1930. Berlin, Techn. Hochsch.)

BERGMANN.

Laszlo Auer, Budapest, *Verfahren zur Änderung der physikalischen Eigenschaften von organischen Isokolloiden*. Die Isokolloide werden mit W. oder einem wss. Medium emulgiert u. hierbei mit Gasen, Elektrolyten o. dgl. behandelt. Geeignete Emulgierungsmittel sind: Seifen, sulfonierte Öle u. deren Salze, sulfonierte alkylierte arom. KW stoffe u. deren Salze, Eiweiß, Saponin, Phenole u. ihre Metallverb. Folgende Gase finden Verwendung: Luft, O, Ozon, SO_2 , H_2S u. a. Als Elektrolyte sind genannt die Salze von NH_3 , Na, K, Li, Fe, Al, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Sn, Cd, Pb, Sb, Mn, Co, Ni Cu usw.; ferner Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, HCl, H_2SO_4 , SO_2 , H_2S , HNO_3 , Citronensäure, HCN usw. bzw. die entsprechenden Salze. Beispiel: 400 Teile *Leinöl* werden mit 800 Teilen W. unter Verwendung von 15 Teilen Ammoniumoleat u. 3 Teilen Gelatine emulgiert. Unter heftigem Rühren gibt man hierzu eine wss. Lsg. von 20 Teilen $NaHSO_3$ in 50 Teilen W. Durch gleichzeitige Zugabe von etwas NH_3 wird die Emulsion schwach alkal. gehalten. Alsdann fügt man 8 Teile MgO_2 hinzu u. rührt mehrere Tage. Die Viscosität des dispergierten öligen Materiales steigt mit der Dauer der Behandlung. Das Endprod. kann in emulgierter oder koagulierter Form Verwendung finden. (Aust. P. 20 046/1929 vom 14/5. 1929, ausg. 10/6. 1930.)

DREWS.

Laszlo Auer, Budapest, und Paul Stamberger, Budapest, *Vulkanisieren ungesättigter organischer Verbindungen*. Die Prodd. werden zuerst mit S vorvulkanisiert. Danach wird das S-haltige Material mit einem wss. Medium dispergiert oder emulgiert u. solange auf geeigneter Temp. u. geeignetem Druck gehalten, bis der gewünschte Grad der Vulkanisation erreicht ist. Gegebenenfalls können Beschleuniger Verwendung finden. Beispiel: 200 Teile *Rapsöl* werden mit 30 Teilen S, 4 Teilen ZnO u. 4 Teilen Mercaptobenzthiazol in der Wärme unter heftigem Rühren behandelt. Das Endprod. wird in 500 Teilen Bzl. gel.; diese Lsg. gibt man tropfenweise unter starkem Rühren in eine auf 70—80° erwärmte wss. Lsg. von 10 Teilen Leim, 5 Teilen Saponin, 5 Teilen Glycerin u. 5 Teilen Na-Seife in 200 Teilen W. Man rührt so lange, bis das

organ. Lösungsm. abdest. ist u. man eine stabile Emulsion erhalten hat. Letztere wird im Autoklaven 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Sowohl die Emulsion als auch der getrocknete Rückstand können mannigfachen Zwecken dienen. Auf gleiche Weise können organ. Isokolloide behandelt werden, deren physikal. Eigg. schon zuvor durch eine Sonderbehandlung geändert wurden. (Aust. PP. 20 047/1929 u. 20 048/1929 vom 14/5. 1929, ausg. 22/4. 1930.) DREWS.

Laszlo Auer, Budapest, und **Nikita Strachovsky**, Manchester, *Vulkanisieren von organischen Isokolloiden*. Organ. Isokolloide, die hochmolekulare Säuren bzw. deren Derivv. enthalten, werden mit den üblichen S-haltigen Prodd. vulkanisiert; jedoch findet während oder nach der Vulkanisation eine Behandlung mit W.-Dampf statt. Beispiel: 1000 Teile *Fischöl*, 10 Teile Mercaptobenzthiazol, 20 Teile ZnO, 200 Teile S u. 40 Teile Ölsäure werden unter Rühren im Autoklaven auf 140° erhitzt. Sobald diese Temp. erreicht ist, wird überhitzter W.-Dampf durch die M. geblasen, so daß die Temp. von 140° während 6 Stdn. aufrecht erhalten wird. Nach dem Abkühlen unter 100° fügt man W. zusammen mit 10—20 Teilen konz. NH₃ u. 5 Teilen Saponin hinzu. Das Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stde. mit Dampf gerührt, wobei die Temp. ca. 100° betragen soll. Das Endprod. kann z. B. zum Imprägnieren von Textilien Verwendung finden. (Aust. P. 20 988/1929 vom 1/7. 1929, ausg. 10/6. 1930.) DREWS.

Rubber Cultuur Maatschappij „Amsterdam“, Amsterdam (Erfinder: C. J. Vergeer, Nijkerk, Sumatra, N. O. J.), *Behandeln von Ölpalmenfrucht*. (Holl. P. 22 273 vom 20/10. 1927, ausg. 15/8. 1930. — C. 1929. II. 2522 [F. P. 662 582].) ENGEROFF.

C. C. Wakefield & Co. Ltd., übert. von: **Elliott Alfred Evans**, London, *Ölkomposition*. (Can. P. 277 209 vom 1/12. 1926, ausg. 17/1. 1928. — C. 1928. I. 2677 [E. P. 285144].) RICHTER.

Laszlo Auer, Budapest, *Seifenartige Verbindungen hochmolekularer organischer Säuren*. (Aust. P. 19 925/1929 vom 7/5. 1929, ausg. 3/6. 1930. — C. 1930. I. 3119 [F. P. 674 703].) DREWS.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf (Erfinder: **E. Riehl** und **O. Lind**), *Waschmittel*. (Schwed. P. 65 521 vom 2/8. 1927, ausg. 10/7. 1928. D. Prior. 17/8. 1926. — C. 1927. II. 2727 [E. P. 276 339].) DREWS.

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

Freiberger, *Ergebnisse einiger Untersuchungen gebleichter Baumwollgewebe mit Ferricyanzahlen*. VI. gibt eine Anzahl Beispiele für die von ihm eingeführte „Ferricyanzahl“ (C. 1929. I. 2121). Die Zahlen, die für Rohgewebe z. B. 11,8 betragen, werden um so kleiner, je mehr die Ware gereinigt ist, u. sinken bei guter Bleiche bis auf 1,3. (Melliands Textilber. 11. 775—77. Okt. 1930.) FRIEDEMANN.

Fred Grove-Palmer, *Fließe anderer Herkunft*. Teil II. *Kamelhaar, Kaschmir, Alpaca und andere Fasern*. (I. vgl. C. 1930. II. 2592.) Kamelhaar, meist vom baktr. Kamel, besteht aus dem groben Oberhaar u. dem weichen, wolligen Unterhaar. Das erstere liefert Treibriemen u. Teppiche, die man in einfachen Farben drucken kann, das letztere liefert sehr warme Decken u. Unterkleider, die fast stets naturfarbig getragen werden. Die Kaschmirziege liefert eine äußerst feine u. langstapelige Wolle, die wie Schafwolle gefärbt wird. Aus Südamerika kommt die Lama wolle u. die glänzende Wolle der Alpacas. Von der letzteren pflegen nur die hellen Fließe gefärbt zu werden. Die feine Wolle des Angorakaninchens hat in Amerika schon eine gewisse Bedeutung erlangt; die Färberei ähnelt der von Schafwolle. Das Haar von tibetan. Yaks u. von Maltserhündchen wird noch nicht industriell verwertet. (Textile World 78. 1120—61. 6/9. 1930.) FRIEDEMANN.

H. L. de Leeuw, *Die Fabrikation der künstlichen Seide. Seiden außer Viscose*. (Vgl. C. 1930. II. 2461.) Die Herst. von Kupferseide, Nitroseide u. Acetatseide wird beschrieben u. die wirtschaftliche Entw. der Kunstseidefabrikation in Tabellen dargestellt. (Technique mod. 22. 623—27. 15/9. 1930.) FRIEDEMANN.

Chas. E. Mullin, *Acetatseidenentwicklungen*. (Vgl. C. 1930. II. 2188.) Die Fortschritte in bezug auf das Färben u. Anwendung der Acetatseide werden kurz geschildert. (Textile World 78. 1519. 15/8. 27/9. 1930.) H. SCHMIDT.

G. Génin, *Die Verwendung von Lederabfällen bei der Herstellung plastischer Massen*. Vf. gibt eine Beschreibung des patentierten Verf. von PETER C. CHRISTENSEN (vgl.

C. 1930. II. 2204) zur Herst. einer galalithähnlichen plast. M. aus Casein u. einem sogenannten „Ledergummi“, der aus Lederabfällen gewonnen wird. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1930. 268—71. 21/9.) GIERTH.

Josef Olig jr. & Co. G. m. b. H., Montabaur, *Verfahren zur Rückgewinnung von gleichmäßig konzentrierter Lauge beim Mercerisieren von Strähngarn*. Das zur Aufrechterhaltung der Laugenmenge erforderliche Spülwasser wird noch während des Ausquetschens des mit Lauge behandelten Garns auf dem Garn verteilt u. so in den Laugenkreislauf eingeführt u. die sich dadurch ergebende, den Laugetrog verlassende schwache Lauge durch Einschalten einer Laugenaufflösevorr. in den Laugenkreislauf oder durch Zusetzen von entsprechend starker Lauge wieder auf die zum erneuten Mercerisieren erforderliche Konz. gebracht. (D. R. P. 507 784 Kl. 8a vom 18/2. 1927, ausg. 19/9. 1930.) BEIERSDORF.

Henry Dreyfus, England, *Beschwerden von Celluloseacetatseide*. (F. P. 35 947 vom 9/10. 1928, ausg. 31/3. 1930. E. Prior. 15/11. 1927. Zus. zu F. P. 634 165. — C. 1929. II. 1102 [E. P. 309 876].) FRANZ.

Koppers Co., übert. von: Robert R. Fulton, Pittsburgh, Pennsylvania, *Überziehen von Geweben*. (A. P. 1 767 663 vom 7/6. 1927, ausg. 24/6. 1930. — C. 1929. II. 2128 [F. P. 647 949].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Erich Hartmann und Max Hardtmann, Wiesdorf a. Rh., und Paul Kümmel, Leverkusen a. Rh., *Mottenschutzmittel*. (A. P. 1 744 633 vom 26/11. 1926, ausg. 21/1. 1930. D. Prior. 27/11. 1925. — C. 1930. I. 146 [Holl. P. 20570].) SARRE

Bradley-Mc Keefe Corp., New York, übert. von: Linn Bradley, Montclair, N. J., und Edward P. Mc Keefe, Plattburgh, N. Y., *Herstellung von Papierstoff aus Holz durch Verkochen mit einer Lsg. von Alkalisulfid u. Alkalithiosulfat u. später von einem Sulfid oder Alkali*. Die Vorkochung mit Alkalisulfid u. Alkalithiosulfat wird solange fortgesetzt, bis die organ. Nichtcellulosestoffe in Lsg. gegangen sind u. die Cellulosefasern sich voneinander trennen lassen. Die Kochfl. wird dabei lackmusalkal. gehalten, um ein Schwarzwerden der Fasern unter der Einwirkung des Thiosulfat zu verhindern. Die von der Kochfl. abgetrennte Cellulose wird einer Nachkochung unterworfen mit einer Kochfl., die aus der ersten Abfallkochlauge hergestellt wird, indem diese nach dem Eindampfen von den organ. Stoffen befreit wird. Der Rückstand enthält die Na-Verbb., die mehr S-freie Alkaliverbb. enthalten als die Ausgangsstoffe. (Can. P. 277 707 vom 2/9. 1924, ausg. 7/2. 1928.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: George Alvin Richter, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Herstellung von Papierstoff durch Verkochen des cellulosehaltigen Materials mit einer alkal. Lsg. von Ätznatron u. Natriumsulfid*. Die Kochlauge wird eingedampft u. der Rückstand in einer oxydierenden Atmosphäre geschmolzen. Nach dem Aufnehmen mit W. wird die erhaltene Lsg. der Na-Verbb. mit SO₂ angesäuert u. zum Verkochen von cellulosehaltigem Material benutzt. Die dabei anfallende Kochlauge wird wieder eingedampft u. nach dem Schmelzen des Rückstandes wird durch Aufnehmen mit W. eine alkal. Lsg. der Na-Verbb. erhalten, die durch Zusatz von Kalkmilch kaustiziert wird, indem das vorhandene Na₂CO₃ in Ätznatron übergeht. Nach dem Abfiltrieren der unl. Carbonate wird die erhaltene Lsg. zum Verkochen von cellulosehalt. Material benutzt. Nach diesem Verf. wird die Kochfl. immer wieder benutzt. Eine Zeichnung erläutert die App. u. den Gang des Verf. (Can. P. 279 810 vom 19/4. 1924, ausg. 1/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

John D. Rue, Francis G. Rawling, Madison, Wisconsin, und Sidney D. Wells, Quincy, Ill., *Herstellung von geruchfreiem Papierstoff*, der insbes. zur Herst. von Verpackungsmaterial für Nahrungsmittel geeignet ist, aus pflanzl. Fasermaterial aller Art, insbes. aus Stroh, durch Verkochen unter milden Bedingungen mit einer Lsg. von Na₂CO₃ u. Na₂S. Bei Verwendung von Stroh wird dieses vor dem Verkochen einer chem. oder mechan. Trennung der zuvor erweichten Faserstoffe unterzogen. (Can. P. 279 503 vom 27/6. 1927, ausg. 24/4. 1928.) M. F. MÜLLER.

Baur Brothers Co., Springfield, Ohio (Erfinder: Erwin Howard Hussey, Jonathan Markley und Edward Michael Brennan, Ohio), *Verfahren und Apparat zur Herstellung von Papierstoff*. (Aust. P. 18 719/1929 vom 4/3. 1929, ausg. 11/2. 1930. — C. 1929. II. 1496 [Can. P. 271555].) M. F. MÜLLER.

Marco Sègre, Italien, *Herstellung von Papier aus Schnitzeln von Alfa, Espartograss u. dgl. ohne Vorbehandlung durch Behandlung mit Ätzalkalilauge unter Einleiten*

von Dampf von etwa 5 Atm. Druck in einem rotierenden Kocher etwa 3—10 Stdn. Das Prod. wird dann geholländert, eventl. unter Zusatz von anderem Papierstoff, Farbstoff, Leim, Füllmitteln etc., u. schließlich auf der Papiermaschine verarbeitet. (F. P. 688 035 vom 11/1. 1930, ausg. 18/8. 1930.) M. F. MÜLLER.

Mc Laurin-Jones Co., übert. von: **Frederick W. Farrell**, Brookfield, Mass., V. St. A., *Überzugsmittel für Papier*, bestehend aus einem wasserlöslichen Klebmittel, dem eine hygroskop. Substanz, wie Glycerin, zugesetzt wird, das die Oberfläche weich erhält. Eventl. wird eine Seite mit einem Füllmittel überzogen u. die andere Seite mit dem vorgeschriebenen Überzugsmittel. (Can. P. 278 393 vom 21/5. 1926, ausg. 6/3. 1928.) M. F. MÜLLER.

British Dyestuffs Corp. Ltd., übert. von: **Harold Adams** und **Arnold Shepherdson**, Manchester, *Herstellung von Derivaten von Ligninsulfonsäuren aus Sulfitcellulosepech* durch Behandlung mit Natriumhydroxyd bei höherer Temp. u. durch eventl. Nachbehandlung mit einem sauren Mittel. Die Prodd. besitzen ein außerordentliches Dispergierungsvermögen; sie sind nicht hygroskop. u. in A. l. (Can. P. 279 809 vom 27/9. 1927, ausg. 1/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, übert. von: **Giovanni Tagliani**, Basel, Schweiz, *Behandeln von Cellulose mit Alkali*. (A. P. 1 776 052 vom 7/9. 1927, ausg. 16/9. 1930. D. Prior. 29/10. 1926. — C. 1928. I. 276 [F. P. 624 174].) FRANZ.

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, New Hampshire, V. St. A., *Herstellung von Alkalicellulose*. Cellulose wird mit Natronlauge in üblicher Weise mercerisiert u. reifen gelassen, um eine Depolymerisation der Cellulose zu bewirken. Dann wird die Alkalicellulose gewaschen, in einer alkal. Lsg. gekocht u. wieder gewaschen. (Can. P. 279 811 vom 28/6. 1927, ausg. 1/5. 1928.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Eduard Dörr**, Elberfeld, *Benzylcellulose*. (A. P. 1 771 529 vom 20/9. 1926, ausg. 29/7. 1930. D. Prior. 17/8. 1925. — C. 1927. I. 3162 [E. P. 265 491].) ENGEROFF.

J. P. Bemberg Akt.-Ges. (Erfinder: **Arthur Zart**, **Franz Hoelkeskamp** und **August Hartmann**), Deutschland, *Kupferseide nach dem Streckspinnverfahren*. (Aust. P. 17 523/1928 vom 22/12. 1928, ausg. 18/3. 1930. D. Prior. 22/12. 1927. — C. 1929. I. 2124 [E. P. 302 890].) ENGEROFF.

J. P. Bemberg Akt.-Ges. (Erfinder: **Arthur Zart**, **August Hartmann** und **Franz Hoelkeskamp**), Deutschland, *Kupferseide nach dem Naßstreckspinnverfahren*. (Aust. P. 18 302/1929 vom 8/2. 1929, ausg. 1/4. 1930. D. Prior. 5/5. 1928. — C. 1929. II. 2398 [F. P. 661 794].) ENGEROFF.

Maurice Leon und Harben's (Viscose Silk Mfct.) Ltd., England, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseidenfäden aus Celluloselösungen*. (D. R. P. 509 429 Kl. 29 b vom 30/12. 1928, ausg. 9/10. 1930. E. Prior. 6/12. 1928. — C. 1930. II. 169 [E. P. 325 617].) ENGEROFF.

Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, und **Arnold Bernstein**, Mannheim, *Verfahren zur Herstellung hohlräumhaltiger Viscose-Kunstseidenfäden durch Einführung von Luft oder anderen indifferenten Gasen in die Spinnlsg.*, dad. gek., daß zum Erzielen einer gleichmäßigen, feinen Gasverteilung in der Viscoselsg. diese gleichzeitig mit dem Einpressen des Gases durch eine Rührvorr. durchgerührt wird, worauf die mit Gas gesätt. Lsg. versponnen wird. (D. R. P. 508 920 Kl. 29 a vom 23/3. 1928, ausg. 6/10. 1930.) ENGEROFF.

Henry Molinari, Mailand, *Verfahren zur Wiedergewinnung und Regenerierung der Kunstseidenspinnbäder nach dem Viscose-Verfahren*, wobei die Fl. der unreinen Bäder durch unmittelbare Berührung mit h., der herniederfallenden Fl. von unten nach oben entgegengeführten Verbrennungsgasen eingedampft wird, 1. dad. gek., daß die einzudampfende Fl. in einem von den Verbrennungsgasen von unten nach oben durchgezogenen Turme fein zerstäubt frei, ohne auf Einbauten zu treffen, niederfällt. — 2. dad. gek., daß die im Turme bereits eingedickte Lsg. in einem Behälter aus säurebeständigem Material von den Verbrennungsgasen vor ihrem Wiedereintritt in den Turm noch weiter eingedampft wird. — 3. gek. durch die Anwendung eines Fl.-Stromes im unteren Teile des Turmes u. des Behälters zwecks ständiger Entfernung der Sulfatausscheidungen. (D. R. P. 509 430 Kl. 29 b vom 26/8. 1928, ausg. 9/10. 1930. It. Prior. 22/11. 1927.) ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Erhöhung der Dehnbarkeit von Kunstfäden*. Das im Stamm patent beschriebene Verf. wird dahin abgeändert, daß die Behandlung der Fäden mit einer solchen *Alkalilauge* erfolgt, welche 2—5% Ätzalkali (gerechnet

als NaOH) enthält. (Ge. P. 118 612 vom 10/6. 1929, ausg. 25/7. 1930. E. Prior. 11/6. 1928. Zus. zu Oe. P. 115210; C. 1930. I. 2189.) BEIERSDORF.

Aktiebolaget Svenskt Konstsilke (Erfinder: Oskar Wahlberg), Borås, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zum Naßbehandeln von Spinnkuchen* durch Hindurchführen der Behandlungsf. mittels Schleuderkraft, 1. dad. gek., daß in dem Spinnkopf vor der gesamten Innenfläche des Spinnkuchens eine gelochte Hülse angeordnet wird, die einen solchen Durchmesser hat, daß ihr Außenumfang von dem Spinnkuchen um einen das Schrumpfen des Kuchens berücksichtigenden Abstand entfernt ist. — 2. Vorr. zur Ausführung des Verf. nach 1., gek. durch eine Hülse mit Rand, der sich auf den Kuchen legt u. den Abstand der Hülse von dem Spinnkuchen festlegt. — 3. dad. gek., daß jede Hülse eine ringförmige Einbuchtung aufweist, um die Hülsen zu einer Säule übereinanderstapeln zu können. (D. R. P. 509 728 Kl. 29 a vom 24/8. 1929, ausg. 11/10. 1930.) ENGEROFF.

Koch & Kienzle, Berlin, *Verfahren zur Formung und Bearbeitung von Celluloid und celluloidartigen Stoffen*, 1. dad. gek., daß durch Gießen, Spritzen o. dgl. vorgeformte Gegenstände, z. B. Winkelstücke, unter Wärmeanwendung in eine für die Bearbeitung zweckdienliche Zwischenform, z. B. in die Form einer geraden Stange, gebracht u. nach der Bearbeitung ebenso in die ursprüngliche Form zurückgebracht werden. — 2. dad. gek., daß bei der Herst. der Zwischenform eine Dehnung oder Verdichtung des Stoffes vorgenommen wird u. der in dieser Form erkaltete Gegenstand bearbeitet wird. (D. R. P. 507 569 Kl. 39 a vom 13/6. 1929, ausg. 18/9. 1930.) ENGEROFF.

Reginald Hugh Chester, London, *Herstellung von Sprechmaschinenplatten aus Celluloid*. Die Schallaufzeichnungen werden zuerst in einer Warmpresse in das Celluloid geprägt u. unmittelbar darauf in einer besonderen Kaltpresse nachgeprägt. (E. P. 327 184 vom 31/12. 1928, ausg. 24/4. 1930.) GROTE.

René Clavel, Basel-Augst, Schweiz, *Herstellung von künstlichem Leder aus Celluloseestern*. (D. R. P. 509 400 Kl. 81 vom 21/1. 1926, ausg. 7/10. 1930. F. Prior. 30/5. 1925. — C. 1927. I. 208. [F. P. 611 401].) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kunstkork*, gek. durch die Verwendung von *Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodd.* als Bindemittel. — Z. B. vermischt man 100 kg Korkmehl mit einer 60%_{ig}. Lsg. des Kondensationsprod. unter Zusatz von 10%_o Glycerin u. 10%_o HCONH₂. Nach dem Trocknen bei 80—140° preßt man das Gemisch h. in Formen. An Stelle von Glycerin können als Weichmachungsmittel andere Polyalkohole, wie *Glucose*, deren Ester oder Äther zugegeben werden, ferner als Kondensationsmittel an Stelle von HCONH₂ HCOOH, KHSO₄, MgCl₂ oder Ameisensäureester. (F. P. 675 398 vom 18/5. 1929, ausg. 10/2. 1930. D. Prior. 30/6. 1928.) SÄRRE.

Pasquier Meese et Cie., Frankreich, *Vorrichtung zum kontinuierlichen Trocknen von Casein u. dgl.* Die Vorr. besteht aus einem von h. Luft durchströmten Raum, der eine in zwei Teile getrennte Trocknungsoberfläche enthält, die aus einem für Luft durchlässigen Stoff besteht u. an ihrem einen Ende mit einem mit Trockensubstanz gefüllten Trichter u. am anderen Ende mit einem Seiltuch aus trockenem Stoff in Verb. steht, während darüber quer eine Stoßvorr. angebracht ist, die sowohl die Weiterbeförderung des zu trocknenden Stoffes als auch seine Belüftung bewirkt. Diese Stoßvorr. ist beispielsweise auf einem gewöhnlichen Balken angebracht, der sowohl eine horizontale als auch vertikale Bewegung gestattet. (F. P. 664 296 vom 25/2. 1928, ausg. 31/8. 1929.) SCHÜTZ.

Julius Schlinek und Georg Münchmeyer, Hamburg, Deutschland, *Hornähnliche Massen*. (Can. P. 275 349 vom 20/2. 1926, ausg. 15/11. 1927. — C. 1926. II. 2858 [E. P. 247955].) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Torsten Berg, *Schwefel im Generatorgas*. Vf. bespricht zunächst die zur Best. von H₂S, SO₂, SO₃, SiS₂, CS₂, COS u. Total-S geeigneten Analysenverf. u. gibt eine Beschreibung der bei seinen Analysen verwendeten Apparatur. Dann wird die Rolle des CS₂ bei Generatorprozessen besprochen u. schließlich werden die Möglichkeiten zur Reinigung des Generatorgases mit Kalk erläutert. (Jernkontorets Annaler 114. 213—72. Mai 1930.) WILLSTAEDT.

B. Klimow und W. Lanin, *Hydrierung und Cracken von Torfteer unter hohem Wasserstoffdruck*. (Mithgearbeitet von A. W. Alexandrow.) Für die Unters. wurde

ein durch Dest. von Torf aus den Schuwalower Sümpfen gewonnener Teer (10,2% benzollöslicher Bitumengeh.) verwendet. Der Teer war von schmieriger Konsistenz, D. 0,9802; er enthielt 7,5% Asphaltene. Dest. ergab nur über 100° sd. Schwerbenzin (bis 200° 11,7%, nach Reinigung 6,5% des Teers). Bei Cracken des Teers in Abwesenheit von H₂ im rotierenden Autoklav, ohne Abführen der Crackprodd. aus der Rk.-Zone wurden 30% bis 200° sd. Leichtöle neben 35% Koks erhalten. Die Berginisierung läßt sich ohne Koksblgd. im ruhenden Autoklaven durchführen, sie verläuft aber äußerst langsam. Im rotierenden Autoklaven verlief die Berginisierung viel schneller, aber Koksblgd. läßt sich dabei nicht vermeiden, vermutlich weil der Crackprozeß schneller verläuft als die Hydrierung. Al₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, SnO₂, CuO sind ohne Einfluß auf den Verlauf der H₂-Absorption u. die Koksblgd. Zn-, Fe- u. namentlich Ni- u. Co-Oxyd erhöhen die H₂-Aufnahme, wobei die Hauptmenge des H₂ vor Beginn des Crackens vom Teer absorbiert wird. Koksblgd. findet bei der Berginisierung des Torfteers in Ggw. von Ni- oder Co-Oxyd nicht statt. Halbstd. Erhitzen des Torfteers auf 450° bei 100 at H₂-Druck ergibt 27% Leichtöl, Kp. bis 200°, u. nach Entfernung der Phenole u. der ungesätt. Verb. bleiben 20% (vom Teer) Bzn. zurück. Mit Temp.-Erhöhung nimmt die Ausbeute an Leichtöl zu, ebenso wirkt die Dauer des Erhitzens. Mit der Zunahme des Druckes nimmt die Menge des absorbierten H₂ zu, aber die Ausbeute an Leichtölen nimmt etwas ab. Der H₂-Verbrauch beträgt 198 l pro kg Teer. Die Berginisierung des Torfteers ergibt neben Leichtöl ca. 37% Öle, D. 0,825, Kp. 200—300°, enthaltend 30% Phenole, 5,4% Basen u. 14,3% ungesätt. Verb. Bei nochmaliger Berginisierung des Rückstandes nach Dest. der bis 200° übergehenden Leichtöle wurden insgesamt 48% Leichtöl (nach Reinigung 35%), D. 0,760, erhalten. (Journ. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Khimii] 3. 727—40. 1930. Leningrad, Torfinst.) SCHÖNFELD.

G. Tartarini, *Bemerkungen über das Problem der italienischen Erdölindustrie*. Die in der Entw. begriffene Crackindustrie Italiens wird von der Regierung durch Zollmaßnahmen begünstigt. Vf. diskutiert die Möglichkeit der Anwendung der Hydrierungsverf. in Italien mit Anwendung von Elektrolyt-H₂ oder H₂ aus der therm. Zers. von C₂H₄ oder aus der Umsetzung von CH₄ mit Wasserdampf. Es wird auf die deutsch-amerikan. Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Ölhydrierung hingewiesen. (Industria chimica 5. 1131—35. Sept. 1930.) R. K. MÜLLER.

George A. Burrell, *Moderne Erdölverarbeitung in Wissenschaft und Praxis*. Fortsetzung der C. 1930. I. 1730 referierten Arbeit. (National Petroleum News 21. Nr. 49. 85—90. Nr. 51. 69—71. 22. Nr. 1. 59—65. Nr. 2. 61—70. Nr. 3. 55—58. 109. Nr. 4. 57—60. Nr. 5. 61—65. Nr. 6. 63—66. Nr. 7. 51—57. Nr. 8. 49—55. Nr. 9. 61—67. Nr. 10. 57—66. Nr. 11. 57—66. Nr. 12. 93—98. Nr. 13. 72—79. Nr. 14. 57—61. Nr. 15. 73—83. Nr. 16. 64—68. Nr. 17. 61—64. Nr. 18. 65—68. Nr. 19. 65—68. Nr. 20. 66—70. Nr. 21. 72—80. Nr. 22. 80—84. 28/5. 1930.) BARZ.

L. Vertù, *Über den neuen Kombinationscrackprozeß*. (Vgl. LEVI, C. 1928. II. 1284.) Das neue, seit 11 Monaten im Betrieb befindliche Crackverf., bei dem Kohle zugleich katalyt. wirkt u. verkocht wird, gestattet bei 700—750° eine Ausbeute von 30—45% an Leichtbenzin (Kp. bis 170°) aus Rohöl zu gewinnen unter gleichzeitiger Herst. eines vorzüglichen Ganzkoks. Die Ergebnisse mit verschiedenen Kohle- u. Ölsorten werden beschrieben. (Industria chimica 5. 1105—07. Sept. 1930. Mailand, Ingenieur-schule.) R. K. MÜLLER.

A. J. Kraemer, *Geringer Schwefelgehalt im Gasolin*. Die Unters. des S-Geh. von 158 verschiedenen Proben von Motorgasolin durch das Bureau of Mines (Veröffentlichung Nr. 2995 des Bureau of Mines, März 1930) ergab bei 90% den vorgeschriebenen Wert unter 0,1%. Vf. zieht daraus den Schluß, daß die Entschwefelung bei n. Rohgasolin keine techn. Schwierigkeit bedeuten kann. Eine Heraussetzung der Toleranz über 0,1% sei deshalb nicht nötig. (Oil Gas Journ. 29. Nr. 8. 31. 74. National Petroleum News 22. Nr. 28. 39—40. 10/7. 1930. Bureau of Mines.) LOEB.

L. J. Catlin und **J. E. Starrett**, *Bestimmung von Bleitetraäthyl in Gasolin*. (Chemist-Analyst 19. Nr. 5. 5—6. Sept. 1930. — C. 1930. II. 2341.) ASCHERMANN.

Charles Burton Winzer, London, *Verfahren und Vorrichtung zum Verkoken von Kohle, Schiefer, Holz, Torf und anderen Stoffen*, bei welchen das zu verkokende Gut in einem ununterbrochenen Arbeitsgang in Behältern schrittweise durch einen Ringofen hindurchgeleitet wird, dad. gek., daß die Heizgase in schraubenförmig verlaufenden Kanälen um alle Wandungen der die Behälter dicht umgebenden Muffel hindurchgeleitet u. diese gleichmäßig erhitzt werden. — Vorr. zur Durchführung des Verf.

nach Anspruch 1, dad. gek., daß die Plattform, welche die das Gut aufnehmenden Behälter trägt, am Umfang eine mit einem Antriebsgetriebe kämmende Verzahnung aufweist, u. daß in dem die tunnelförmige Muffel umgebenden, zur Führung der Heizgase dienenden Hohlraum schraubenförmig verlaufende Wandungen vorgesehen sind. (D. R. P. 508778 Kl. 10a vom 15/11. 1925, ausg. 2/10. 1930. E. Prior. 14/1. 1925.)

DERSIN.

Johann Lütz, Essen, *Verkokungsverfahren und Koksofen*. Verf. zur Erzeugung von Hüttenkoks aus feinkörniger gewaschener Kohle im stetigen Betrieb eines senkrechten Ofens, dad. gek., daß die Kohlsäule bei ihrer Wanderung durch den Schacht in gewisser Entfernung von der Schachtwand gehalten u. die Verkokungswärme durch Strahlung von einer Heizfläche aus übertragen wird. — Bei einseitiger Erhitzung der Kohle soll die Heizfläche größer als die bestrahlte Kohlenfläche sein. — Ofen mit ringförmigem Schacht, dad. gek., daß auf dem Schacht für die Einführung der Kohle eine Preßform angeordnet ist, deren Innenraum einen geringeren Außendurchmesser hat als der Innenraum des Schachtes. (D. R. P. 509258 Kl. 10a vom 23/12. 1927, ausg. 6/10. 1930.)

DERSIN.

International Bitumenoil Corp. (Erfinder: **James Newton Vandegriff** und **Carl Postel**), New York, *Tieftemperaturverkokung*. (Aust. P. 19370/1929 vom 9/4. 1929, ausg. 13/5. 1930. — C. 1930. I. 3382 [F. P. 672 536].)

DERSIN.

Metallges. Akt.-Ges., v. **O. Hubman**, Frankfurt a. M., *Tieftemperaturverkokung von feuchten Brennstoffen*. (Aust. P. 18671/1929 vom 28/2. 1929, ausg. 25/2. 1930. — C. 1930. II. 1170 [F. P. 667 218].)

DERSIN.

Paul Gloess, Frankreich, *Brennstoff*. Zusammengesetzte Brennstoffe, die ein in W. l. Bindemittel enthalten, werden dadurch wasserbeständig gemacht, daß man sie äußerlich mit einem verkokenden Stoff, z. B. *Steinkohlen-* oder *Holzteer*, *Pech* u. dgl. imprägniert u. darauf verkokt. (F. P. 684907 vom 14/2. 1929, ausg. 2/7. 1930.)

DERS.

Marcel Hippolyte Hue, Frankreich, *Brennstoffmischung*. (Aust. P. 20218/1929 vom 22/5. 1929, ausg. 27/5. 1930. — C. 1930. I. 3382 [E. P. 322 713].)

DERSIN.

Willy Eickel, Essen, Ruhr, *Herstellung von Steinkohlenbriketten*, Verf. zur Erzeugung rauch- u. geruchlos brennender Brikette unter Verwendung von wasserlöslichen Bindemitteln (*Sulfitcellulose*, *Melasse* oder dgl.) u. nachheriger Aufbringung einer wasserunlöslichen Schutzhaut, dad. gek., daß die Brikette mit dem die Schutzhaut bildenden Gut in trockener Form bestäubt werden u. daß dieser Staub durch Erhitzung verflüssigt u. damit zur Anhaftung gebracht wird. — Die Aufbringung des die Schutzhaut bildenden Stoffes geschieht unmittelbar nach Verlassen des Trockenofens, so daß die Verflüssigung auf dem h. Brikett selbständig eintritt. (D. R. P. 508548 Kl. 10b vom 22/10. 1927, ausg. 26/9. 1930.)

DERSIN.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag (Erfinder: **Hein Israel Waterman**, Holland), *Druckhydrierung von Brennstoffen*. (Aust. P. 19957/1929 vom 9/5. 1929, ausg. 25/2. 1930. Holl. Prior. 16/5. 1928. — C. 1930. II. 1171 [E. P. 311 759].)

DERSIN.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag (Erfinder: **Hein Israel Waterman**, Holland), *Druckhydrierung von Kohle u. dgl.* (Aust. P. 20992/1929 vom 1/7. 1929, ausg. 28/1. 1930. Holl. Prior. 3/7. 1928. — C. 1930. I. 4254 [F. P. 676 987].)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Mathias Pier**, Heidelberg), *Druckhydrierung von Kohle*. (Aust. P. 22041/1929 vom 26/8. 1929, ausg. 25/3. 1930. — C. 1930. I. 2196 [E. P. 313 879].)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wertvolle organische Verbindungen*. (Jugoslaw. P. 6006 vom 5/12. 1927, ausg. 15/6. 1929. D. Prior. 22/12. 1926. — C. 1929. I. 1406 [F. P. 647 742].)

SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wertvolle organische Verbindungen*. In Abänderung des Hauptverf. werden die C-haltigen Stoffe (z. B. Kohle mit 3% durch Bzl. extrahierbarem Bitumen) bei 75—100 at mit solchen KW-stoffen behandelt, die zwischen 100 u. 300° sieden. Ohne Gasbildg. wird hierbei die Kohle zu 60—70% in wertvolle Öle verwandelt. (Jugoslaw. P. 6007 vom 5/12. 1927, ausg. 15/6. 1929. D. Prior. 13/1. 1927. Zus. zum Jugoslaw. P. 6006; vorst. Ref.)

SCHÖNF.

Gewerkschaft Mathias Stinnes, Essen-Ruhr, *Entfernung von Naphthalin aus Koksofengas*. Das Gas wird komprimiert u. h. durch ein Lösungsm. für *Naphthalin*, z. B. *Benzolwaschöl*, *Naphthalinöl*, *Anthracenöl*, *Teeröle* u. dgl., durchgeleitet u. dann abgekühlt, um Lösungsm.-Dämpfe u. *Naphthalin* abzuscheiden. Man arbeitet vorzugs-

weise bei 40° u. unter 3—6 at Druck. (E. P. 333 297 vom 6/2. 1929, ausg. 4/9. 1930. D. Prior. 6/2. 1928.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Otto Eisenhut**, Heidelberg, *Herstellung von Acetylen aus Kohlen, Teeren, Ölen u. dgl.* (A. P. 1 757 454 vom 18/1. 1927, ausg. 6/5. 1930. D. Prior. 19/1. 1926. — C. 1928. I. 617 [F. P. 627 156].)

DERSIN.

Bo Michael Sture Kalling und **Carl von Delwig**, Avesta, Schweden, *Verfahren zum Carburieren von kohlenstoffhaltigem Gas*, dad. gek., daß das Gas mit auf entsprechende Temp. erhitzter Kohle in Kontakt gebracht wird, welche Erhitzung dadurch zuwege gebracht wird, daß man elektr. Strom durch die Kohle leitet, dad. gek., daß der Prozeß in einem rotierenden, mit Elektroden versehenen Ofen ausgeführt wird. — Das Kohlenmaterial wird dabei ganz oder teilweise in so feinverteilter Form gehalten, daß es bei der Rotation des Ofens teilweise in den durchgeleiteten Gasen im Ofen schwebt. (D. R. P. 508 010 Kl. 26c vom 8/12. 1929, ausg. 24/9. 1930. Schw. Prior. vom 10/12. 1928.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Strathmeyer**, Oppau), *Verfahren zur Entwässerung von Torf* durch Erhitzen unter Druck unter Zusatz eines Elektrolyten, dad. gek., daß letzterer vor der Entwässerung aus dem Torf in bekannter Weise wieder entfernt wird. — Als Elektrolyt soll SO₂ verwendet werden, die zurückgewonnen u. dem Prozeß wieder zugeführt wird. (D. R. P. 508 392 Kl. 10 c vom 28/9. 1928, ausg. 26/9. 1930.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Chicago, Illinois, V. St. A., *Crackverfahren*. Die Cracking schwerer Mineralöle soll so erfolgen, daß das Rohöl in einer Schlange unter Druck erhitzt wird, dann in einer Expansionskammer verdampft, u. die Dämpfe in einem Dephlegmator von nicht umgesetzten hochsd. Anteilen befreit werden. Das Rohöl wird durch Düsen in die einzelnen Abteilungen des Dephlegmators versprüht u. dabei gleichzeitig vorgewärmt, worauf es zusammen mit dem Rückflußkondensat der Crackschlange durch eine Leitung zufließt. (A. P. 1 759 446 vom 28/3. 1921, ausg. 20/5. 1930.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren*. Die Anlage besteht aus 2 übereinander angeordneten, drehbaren Crackkesseln, die mit Innenbrennern beheizt u. mit einem Rohr verbunden sind. In dem unteren Kessel wird das Öl auf eine Temp. erhitzt, bei der es entwässert wird, während in dem oberen Kessel gecrackt wird. Die Öldämpfe dest. dabei von dem unteren in den oberen Kessel. (A. P. 1 765 663 vom 1/9. 1920, ausg. 24/6. 1930.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Ralph A. Halloran**, und **Archie L. Strout**, Berkeley, Californien, *Crackverfahren*. Das Rohöl wird mit einem bei den angewendeten Druck- u. Temp.-Bedingungen nicht zersetzlichen Öl verdünnt u. tritt nach Vorwärmung im Wärmeaustausch mit h. Spaltdämpfen u. im Rückflußkondensator in die Verdampfungskammer u. von dort, angesaugt durch eine Pumpe, in die Crackschlange, worauf das gecrackte Öl durch ein Reduzierventil von oben in den Verdampfer entspannt wird. Dieser ist durch eine Scheidewand in 2 Abteile unterteilt, der Übertritt der Dämpfe in das 2. Abteil, in dem sich eine hohe Schicht von Schweröl ansammelt, erfolgt durch ein mit Löchern versehenes Tauchrohr. Teerige Rückstände werden aus diesem Teil des Verdampfers abgezogen. (A. P. 1 765 976 vom 4/9. 1923, ausg. 24/6. 1930.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jean Delattre Segny**, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren*. Zur Cracking von Rohölen, die Salze oder erdige Anteile enthalten, dient eine Einrichtung, die aus 2 verschiedenen langen Crackschlangen besteht, die gemeinsam so in einem Ofen liegen, daß die kürzere etwa 100° heißer ist als die längere. Das Rohöl fließt zuerst durch die kürzere Schlange, tritt darauf in den unteren Teil einer senkrecht stehenden Expansionskammer, von der die Dämpfe zu einem Dephlegmator und Kühler gehen. Die Dephlegmierung erfolgt mit dem Kondensat der leicht sdd. KW-stoffe. Das Dephlegmat fließt in die 2. Crackschlange u. wird hier erneut gecrackt, die Dämpfe treten von oben in die Expansionskammer. Die Salze u. dergl. werden nach Durchgang des Öles durch die 1. Crackschlange in der Expansionskammer zurückgehalten u. von hier mit dem Koks entfernt. (A. P. 1 766 246 vom 28/6. 1926, ausg. 24/6. 1930.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, V. St. A., *Crackverfahren*. Um das vom Dephlegmator ablaufende Rückflußkondensat, das

anders als das Rohöl zusammengesetzt ist, gesondert aufzuarbeiten, ist eine 2. Crackschlange vorgesehen, die in dem gleichen Ofen wie die Rohölercrackschlange, aber über dieser u. in einer kühleren Zone liegt. Man arbeitet so, daß zunächst das Rohöl ge crackt wird, die Dämpfe in eine Expansionskammer u. von dort in den Dephlegmator u. Kühler treten, während das Dephlegmat nach Durchgang durch die 2. Crackschlange ebenfalls in die Expansionskammer eintritt. (A. P. 1 766 331 vom 6/12. 1920, ausg. 24/6. 1930.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Aubrey D. David**, Chicago, *Crackverfahren*. Bei der in üblicher Weise aus Crackschlange, Verdampfer, Dephlegmator u. Kondensator bestehenden Anlage befindet sich in dem Verdampfer eine Schicht von fl. Pb, das durch eine Leitung nach einer Verbrennungskammer u. von dieser zur Verdampfungskammer zurückgeführt wird. Das Pb nimmt den freien C auf u. führt ihn zu der Verbrennungskammer, in die Luft eingeblasen wird, so daß der C verbrennt. Die entwickelte Wärme wird zur Vorheizung des Öles nutzbar gemacht, indem dieses durch eine Rohrschlange zuerst durch die Verbrennungskammer läuft, ehe es in die Crackschlange eintritt. (A. P. 1 766 983 vom 14/2. 1923, ausg. 24/6. 1930.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Crackverfahren*. Die Anlage besteht aus Crackschlange, Verdampfungskammer, Dephlegmator, Kühler u. Behälter für Leichtöl. Um bei erneuter Crackung des an Ausscheidungen reichen Schweröles aus der Expansionskammer das Verstopfen der Rohre zu vermeiden, soll dieses Öl in einer besonderen, mit Rührwerk versehenen Kammer, die gerdet ist, unter Durchleiten eines elektr. Stromes, für den das Rührwerk als Elektrode dient, unter Zusatz des Rückflußkondensates des Dephlegmators behandelt werden, wobei eine Ausflockung der pechartigen Stoffe stattfindet. (A. P. 1 766 987 vom 18/10. 1923, ausg. 24/6. 1930.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacque C. Morrell** und **Harry P. Benner**, Chicago, *Crackverfahren*. Bei der in üblicher Weise aus Crackschlange, Verdampfer, Dephlegmator u. Kühler bestehenden Anlage soll die Festsetzung von Kohle im Verdampfer dadurch verhindert werden, daß dort ein Rührwerk betätigt wird, das von einer Turbine angetrieben wird, die ihre Energie durch Einblasen h. Petroleumdämpfe erhält, die anschließend von der Turbine zum Kühler gehen. (A. P. 1 767 695 vom 1/2. 1923, ausg. 24/6. 1930.)

DERSIN.

Milon J. Trumble, Los Angeles, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Die aufrecht stehende Crackblase wird entweder durch ein sie der ganzen Länge nach durchziehendes Heizrohr oder von außen erwärmt. Rotierende Schaber verhindern das Ansetzen von Koks an den erhitzten Wandungen. In dem unter erheblichem Druck stehenden Öl in der Blase werden in glockenartigen, nach unten offenen Gefäßen unten in die Blase eingeleitete Gase (H_2 , Cl_2 , CH_4) zurückgehalten. Im Dampfraum, über dem Öl, ist ein ähnliches, Pt- oder Ni chromdraht enthaltendes Gefäß vorgesehen. (A. P. 1 762 433 vom 24/7. 1924, ausg. 10/6. 1930.)

WALTHER.

Richard Fleming, Plainfield, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Das zu spaltende Öl durchläuft wagerechte Crackrohre von oben nach unten im Gleichstrom zu den Verbrennungsgasen u. zwar den oberen Teil der Rohre unter hohem Druck, den unteren nach Passieren eines Ventils unter geringerem Druck, so daß teilweise Verdampfung eintritt. Es gelangt dann in eine Abscheidkammer, in der eine Verkokung des Öles dadurch verhindert wird, daß immer genügend unverdampftes Öl zugegen ist, um den Asphalt in Lsg. zu halten. Der entstehende Rückstand wird nach Druckentlastung in einem Verdampfer in aus dem Prozeß auszuscheidenden Rückstand u. schwere Destillate zerlegt. Die aus der Abscheidkammer kommenden Dämpfe gelangen in einen oder mehrere Dephlegmatoren, in deren letzten das Rohöl eingeführt wird. Die Dephlegmatorenabläufe werden zusammen mit den schweren Destillaten aus dem Verdampfer den Crackröhren zugeleitet. (A. P. 1 764 296 vom 29/10. 1923, ausg. 17/6. 1930.)

WALTHER.

David E. Day, Los Angeles, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Eine Anzahl von Rohren, deren Querschnitte teilweise durch lose bewegliche Eisenstäbe ausgefüllt sind, sind um eine gemeinsame Achse drehbar. Das Öl fließt zunächst durch die äußeren, stärker beheizten Rohre u. dann durch die näher zur Achse gelegenen. (A. P. 1 764 391 vom 21/8. 1922, ausg. 17/6. 1930.)

WALTHER.

John C. Black, Destrehan, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen*. Das Rohöl wird, nachdem es durch Wärmeaustausch mit Crackprodd. erwärmt ist, in einer Verdampfer-

kolonne von den leichteren Bestandteilen befreit. Es wird dann durch die Crackröhren u. in einen Sprudelturn geleitet, in den auch die Dämpfe aus der Verdampferkolonne gelangen u. aus welchem oben die Bzn.-Dämpfe, unten der Rückstand u. in der Mitte Gasöl abgezogen werden. (A. P. 1 771 705 vom 26/10. 1926, ausg. 29/7. 1930.) WA.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Cracken von Mineralölen*. Das Öl wird fl. oder in Dampfform in direkte Berührung mit den h. Verbrennungsgasen eines Brenners gebracht, indem es durch die Flamme des Brenners hindurchgeblasen u. darauf durch ein enges Rohr mit großer Geschwindigkeit zusammen mit den h. Gasen in eine weitere Kammer eintritt, von wo der Öldampf in eine gleiche Vorr. eintretend in derselben Weise erneut behandelt wird. Das nicht umgesetzte Öl kehrt zum Ausgangsmaterial zurück. (F. P. 677 640 vom 29/6. 1929, ausg. 12/3. 1930. E. P. 333 335 vom 7/6. 1929, ausg. 4/9. 1930.) DERSIN.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: **Eugen C. Herthel** und **Harry L. Pelzer**, Chicago, *Cracken von Mineralölen*. (Can. P. 275 322 vom 21/12. 1927, ausg. 8/11. 1927. — C. 1930. II. 1317 [D. R. P. 497 428].) DERSIN.

Beacon Oil Co., Everett, V. St. A., *Entfernen von Koksablagerungen aus Crackkesseln*. Der Bohrkopf ist mit der ihn tragenden rotierenden Stange mit Hilfe eines Bremsbandes verbunden, so daß die Geschwindigkeit der axialen Bewegung des Bohrkopfs unabhängig von der Geschwindigkeit der rotierenden Bewegung der Stange verändert werden kann. (Holl. P. 22 525 vom 23/3. 1927, ausg. 15/10. 1930.) WALTH.

Adalberta Melhardt, **Margarethe v. Leontowitsch**, **Helene Melhardt** und **Gertrud Melhardt**, Murnau, Oberbayern, *Verfahren und Vorrichtung zum Destillieren von Kohlenwasserstoffen, insbesondere rohem Erdöl oder Teer, mittels Wasserdampfes*, wobei dem in einem mit Verteilungskörpern gefüllten Dest.-Raum herabfließenden Öl Wasserdampf von 100° entgegengeführt wird, dad. gek., daß das mit einer Temp. von etwa 100° in den Dest.-Raum eingeführte Öl nach Durchfließen des Dest.-Raumes so oft mit gleicher Temp. in diesen zurückgeführt wird, bis alle bei 100° mit Wasserdampf flüchtigen Anteile abgetrieben sind, worauf der gleiche Vorgang nach außerhalb des Dest.-Raumes erfolgter Erhöhung der Temp. des Öls auf etwa 150° wiederholt wird, bis nichts mehr abdest. — Der mit Verteilungsmitteln gefüllte Dest.-Raum ist mit Rohrleitungen mit einem Druckgefäß verbunden, aus dem das Öl in den Dest.-Raum wieder zurückgeleitet wird. (D. R. P. 509 584 Kl. 23 b vom 12/8. 1925, ausg. 10/10. 1930.) DERSIN.

Grigori Petrow, Moskau, *Raffination von Mineralölen*. Man setzt eine geringe Menge höherer Fettsäuren oder ihrer Glyceride hinzu u. behandelt mit konz. H_2SO_4 . Beispiel: 100 Teile Vaselineöl, D. = 0,896, werden mit 5% Ölsäure gemischt u. allmählich mit 20% konz. H_2SO_4 sulfoniert. Die Sulfonsäuren u. ausgeschiedenen teerigen Bestandteile werden abgetrennt, darauf wird mit W. u. Alkali gewaschen. (A. P. 1 766 305 vom 23/4. 1927, ausg. 24/6. 1930. Russ. Prior. 8/11. 1926.) DERSIN.

Gray Processes Corp., Newark, übert. von: **Thomas T. Gray**, **Elizabeth**, *Raffination von Crackbenzinen*. (A. P. 1 759 813 vom 24/3. 1925, ausg. 20/5. 1930. Can. Prior. 18/9. 1924. — C. 1926. II. 963 [E. P. 249 871].) WALTHER.

Gray Processes Corp., übert. von: **Thomas T. Gray**, **Elizabeth**, *Raffination von Crackbenzinen*. (A. P. 1 759 812 vom 26/9. 1923, ausg. 20/5. 1930. — C. 1926. I. 2276 [E. P. 222 481].) WALTHER.

James R. Townsend, Los Angeles, übert. von: **John Johnston jr.**, Escondido, V. St. A., *Raffination von rohen Mineralölen*. Man setzt dem Öl etwa 10% einer sauren Absorptionserde, z. B. H_2SO_4 -haltigen Ton, zu u. dest. bis auf Koks ab. (A. P. 1 766 338 vom 28/3. 1923, ausg. 24/6. 1930.) DERSIN.

James R. Townsend, Los Angeles, übert. von: **John Johnston jr.**, Escondido, V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Das Öl wird in Ggw. von einem Gemisch von poröser Aluminiumsilikaterde (95 Teile) u. H_2SO_4 (3 Teile) dest. (A. P. 1 766 339 vom 11/3. 1925, ausg. 24/6. 1930.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Lyman C. Huff**, Chicago, V. St. A., *Raffination von Mineralölen*. Das Öl u. das Reinigungsmittel, z. B. H_2SO_4 , W. oder Alkalilauge, werden unter Druck gesetzt u. in spiralenförmigem Wege mit hoher Geschwindigkeit durch ein Mischgefäß geführt, wobei eine innige Durchmischung stattfindet. Das Gemisch läuft dann in ein Absetzgefäß, in dem sich Öl u. Behandlungsmittel trennen. (A. P. 1 756 026 vom 6/6. 1923, ausg. 29/4. 1930.) DERSIN.

International Precipitation Co., Los Angeles, übert. von: **Harry V. Welch**, Los Angeles, *Destillation von Kohlenwasserstoffölen*. Die fraktionierte Kondensation in Kolonnen wird durch die Herst. von elektr. Feldern zwischen den einzelnen Kondensationsstufen unterstützt. (A. P. 1 768 179 vom 22/7. 1925, ausg. 24/6. 1930.) WA.

Doherty Research Co., New York, übert. von: **August P. Bjerregaard**, Okmulgee, V. St. A., *Reinigung von Gasolin*. Um Gasolin lichtbeständig zu machen, wird es mit Na-plumbitslg. behandelt u. darauf mit einer geringen Menge eines aromat. Körpers, wie *Anthracen*, *Phenanthren*, *Phenol*, *Kresolen* oder *Guajakol* versetzt. (A. P. 1 761 810 vom 30/7. 1926, ausg. 3/6. 1930.) DERSIN.

Filtrol Comp. of California, übert. von: **Walter S. Baylis**, Los Angeles, V. St. A., *Reinigung von Gasolin* durch Behandeln mit einem Gemisch von wasserfreiem *Entfärbungston* u. konz. H_2SO_4 unter Rühren, u. Abtrennen des Tons vom Gasolin. (A. P. 1 766 211 vom 22/5. 1926, ausg. 24/6. 1930.) DERSIN.

Wm. P. Mc Donald Construction Co., Flushing, übert. von: **Oscar H. Berger**, Birmingham, V. St. A., *Kaltasphalt*. Asphalt, der ziemlich geringwertig sein kann, wird mit Mineralöl, welches niedrig sd. Anteile enthalten darf u. mineral. Füllstoffen bei 130° nicht übersteigenden Temp. innig gemischt u. die Mischung so lange mit W. oder einem leichten Öl durchgearbeitet, bis sie eine hellbraune Farbe angenommen hat. Die Erzeugnisse sollen sich durch leichte Verarbeitbarkeit auszeichnen. (A. PP. 1 776 379 vom 13/1. 1927 u. 1 776 763 vom 14/7. 1928, ausg. 23/9. 1930.) KÜHLING.

Alex. Wendler, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Asphaltpappe und Asphalt-schiefer*. Heiße Asphaltmasse wird mit Fasermaterial gemischt, aus dem Mischgefäß mittels Metallbandes oder anderer geeigneter Vorr. entnommen u. auf dem Wege zu den geheizten Preßwalzen in an sich bekannter Weise noch mit Fasern versehen. Zur Erhöhung der Festigkeit können Fäden, Drähte, Bänder o. dgl. zwischen zwei Asphaltfilze gelegt u. letztere dann miteinander vereinigt werden. Die zum Weiterleiten der mit Fasermaterial gemischten h. Asphaltmasse dienenden Einrichtungen werden vor der Aufnahme der M. mit einer Faserschicht bestreut, um das Festkleben der M. zu verhindern. (D. R. P. 509 042 Kl. 81 vom 13/6. 1926, ausg. 3/10. 1930.) BEIERSDORF.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle, *Reinigen von Montanwachs*, Verf. zum Reinigen von mit Oxydationsmitteln nicht substituierend wirkender Art gebleichtem Montanwachs, dad. gek., daß man dieses in geschmolzenem oder gemahlenem Zustande mit organ. Lösungsm., wie *Alkoholen*, *Ketonen*, *Estern*, *Äthern*, *KW-stoffen* u. gechlorten KW-stoffen, welche die Verunreinigungen u. Geruchsstoffe leicht, das Montanwachs aber nicht oder schwer zu lösen vermögen, behandelt. — Man verrührt z. B. entarhtes, mit $Na_2Cr_2O_7$ gebleichtes Montanwachs in geschmolzenem Zustande mit der fünffachen Menge 35°/ig. A. 30 Minuten lang. Die beiden Schichten werden getrennt u. durch Erhitzen von dem Lösungsm. befreit. Das Wachs wird so zerlegt in 94% eines Waxes mit stark vermindertem Geruch u. F. = 79,5° u. in 6% eines stark riechenden, bei 63° schmelzenden Auszuges. (D. R. P. 509 427 Kl. 23 b vom 9/4. 1927, ausg. 7/10. 1930.) DERSIN.

A. Riebeck'sche Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S., übert. von: **Fritz Zschoch** und **Herbert Rodrian**, Unterroblingen, *Herstellung von gereinigtem Montanwachs*. (A. P. 1 753 816 vom 13/3. 1928, ausg. 8/4. 1930. D. Prior. 16/9. 1927. — C. 1929. I. 2500 [F. P. 650 421].) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung eines wertvollen Produktes aus Montanwachs*, Verf. zur Gewinnung eines wertvollen, fast weißen harten Prod. mit einer vorzüglichen Bindfähigkeit für *Terpentinöl* u. andere in der Schuhcremfabrikation u. dgl. übliche Lsgs.- u. Verdünnungsmittel aus Montanwachs, dad. gek., daß man das Montanwachs mit einer größeren Menge Oxydationsmittel behandelt, als zur vollständigen Bleichung des Waxes erforderlich ist. (Schwz. P. 140 105 vom 1/8. 1928, ausg. 1/8. 1930. D. Prior. 19/8. 1927.) DERSIN.

Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Verfahren zum Konservieren und Reinigen von Isolierölen* in elektr. App., darin bestehend, daß man die Isolieröle während des Betriebes mit mehrwertigen Alkoholen, wie *Glycerin* u. *Äthylenglykol*, in Berührung bringt, z. B. dadurch, daß man in die Isolieröle eine mit den Alkoholen imprägnierte Pappe hineinhängt. (F. P. 687 832 vom 8/1. 1930, ausg. 13/8. 1930. A. Prior. 10/1. 1929.) RICHTER.