

Chemisches Zentralblatt.

1927 Band II.

Nr. 26.

28. Dezember.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Lessheim, Jul. Meyer und R. Samuel, *Über den Zusammenhang der Komplexbildung mit dem Bau des Zentralatoms.* Es wird eine Systematik der Komplexverbb. aus dem Bau ihres Zentralatoms abgeleitet. Dabei gehen die Vff. von der Elektronenanordnung nach dem BOHR-SMITH-STONERSchen System aus u. stellen die folgenden beiden Sätze auf: 1. Die koordinative Bindung ist unipolarer Natur; sie wird durch die Elektronen der äußersten abgeschlossenen Untergruppe oder Teiluntergruppe des Zentralatoms veranlaßt. 2. Diese Elektronen können von Atomen oder Atomgruppen, die zu edelgasähnlichen Konfigurationen aufgebaut sind, koordinativ beansprucht werden. Das Charakteristische in diesem Satz liegt in der edelgasähnlichen Konfiguration der Komplextelnehmer, z. B. ist nicht das Cl-Atom, sondern das Cl-Ion Partner der koordinativen Bindung. Aus der Betrachtung des Elektronenaufbaus sog. „echter Komplexe“ — das sind solche Verbb., bei denen die Erfahrung zur Annahme der koordinativen Bindung im Einzelmol. zwingt — ergibt sich für die Koordinationszahl (KZ) des Zentralatoms eine genaue Regel, in der 2 Klassen zu unterscheiden sind. Für die Elemente Sc bis Ni ist z. B. in der ersten Klasse, bei der die 3_{33} -Teiluntergruppe leer ist, die KZ 6 bei besetzter, 4 bei leerer 3_{32} -Teiluntergruppe. Nebeneinander treten die KZ 4 u. 6 nur in der zweiten Klasse auf, bei der die 3_{33} -Teiluntergruppe voll besetzt ist. Die gleichen Verhältnisse werden bei den anderen Übergangsreihen gefunden, wenn anstatt der Hauptquantenzahl-3 die Laufzahl n gesetzt wird. Die koordinative Bindung wird also in jedem Fall durch die Elektronen der äußersten abgeschlossenen Teiluntergruppe veranlaßt. Für die Bindungsfestigkeit der Komplexe läßt sich danach folgern, daß vollständig abgeschlossene Teiluntergruppen in relativ so labiler Lage wie die n_{33} -Teiluntergruppe am Ende der Übergangsreihen bei den Elementen ohne Zwischenschale naturgemäß nicht zu finden sind. In der 4. u. 5. Periode Zn-Kr u. Cd-Xe tritt nur die KZ 6 auf. Die Atome, die sie betätigen, haben dabei fast ausnahmslos ihre sämtlichen Außenelektronen verloren, u. die n_{33} -Untergruppe mit ihren 6 Elektronen ist dadurch angreifbar geworden. In der 2. Periode Li-Ne tritt der Theorie entsprechend nur die Koordinationszahl 4 auf, eine Ausnahme scheint nur B^{3+} in $H[BF_4]$ zu machen, diese Ausnahme wird jedoch dadurch behoben, daß das F zweiatomig angenommen u. der Säure die Konst. $H[B(F)_2]$ zugeschrieben wird. Diese Systematik ist demnach für echte Komplexe lückenlos; aus den echten Komplexen ausgeschlossen sind Sauerstoffsäuren u. die Aufnahme von Krystallwasser, Krystallammoniak, Krystallalkoholen etc. Modellmäßig wird angenommen, daß in echten Komplexen die Bahnen der Elektronen der betreffenden abgeschlossenen Teiluntergruppe bei der koordinativen Bindung gleichzeitig im Kraftfeld des Zentralatoms u. eines der Liganden liegen, u. daß dadurch die Bindung zustande kommt. Mit den genannten Regeln steht der Molekularmagnetismus der komplexen Salze in bestem Einklang. Es zeigt sich, daß die diamagnet. Elemente nur abgeschlossenen Teiluntergruppen, die magnet. inakt. sind, haben. Diese Übereinstimmung wird als ausschlaggebendes Argument für die Richtigkeit des dieser Unters. zugrundeliegenden Schemas der Elektronenanordnung betrachtet. (Ztschr. Physik 43. 199—221.) E. JOSEPHY.

Franz Adickes, *Neuere Anschauungen über Oxydationsvorgänge.* Die WIELANDSchen Auslegungen bekannter Oxydationsvorgänge als Dehydrierung (C. 1926. II. 529), die von WARBURG, BACH, MANCHOT u. TRAUBE angegriffen wurden, werden vom Vf. einer zusammenhängenden Betrachtung unterzogen u. darauf hingewiesen, daß die Bedeutung der Dehydrierungstheorie auf dem Gebiet der Oxydation in der Zelle liegt, wo sie an die Stelle der enzymat. Sauerstoffaktivierung die Aktivierung des Wasserstoffs setzen will. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1130—34.) HILLGER.

Franz Simon, *Zum Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes.* Ausgehend von dem Befund, daß beim Übergang einer krystallisierten Phase in die

unterkühlte amorphe u. zweier getrennter Phasen in die unterkühlte Lsg. die Entropie-differenzen am absol. Nullpunkt nicht verschwinden (vgl. SIMON u. LANGE, C. 1926. II. 1735) zeigt Vf. jetzt, daß auch mit Hilfe solcher gehemmten Systeme eine Erreichung des absol. Nullpunktes ausgeschlossen ist, da sich die beiden Zustände der Systeme nicht reversibel ineinander überführen lassen. Der Satz von der Unerreichbarkeit des absol. Nullpunktes gilt demnach in allen Fällen. Für das NERNSTSCHE Theorem ergibt sich folgende Formulierung: Am absol. Nullpunkt verschwinden die Entropie-unterschiede zwischen allen den Zuständen eines Systems, zwischen denen ein reversibler Übergang auch bei den tiefsten Temp. prinzipiell möglich ist. (Ztschr. Physik 41. 806—09. Berlin.) E. JOSEPHY.

R. D. Kleeman, *Eigenschaften von Substanzen und Gemischen im kondensierten Zustand am absoluten Nullpunkt*. Ausführliche Ableitung der bereits nach Science, C. 1927. II. 675, mitgeteilten Ergebnisse. (Journ. physical Chem. 31. 937—47.) LE.

G. Tammann, *Über die Wechselwirkung zwischen gelösten Gasen und dem Lösungsmittel auf Grund der Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Temperatur*. Vortrag. Die Ausführungen sind ungefähr ident. mit dem C. 1927. I. 395 Mitgeteilten. Vf. betont, daß die Form der Löslichkeitskurve eines Gases u. die Existenz kristallisierter Hydrate eng zusammenhängen. (Ztschr. Elektrochem. 33. 425—28. Göttingen.) EISNER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Ernst Brüche, *Wirkungsquerschnitt und Molekülbau*. Mit Hilfe der magnet. Kreismethode hat Vf. die Wirkungsquerschnittskurven der Gase O_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2O u. NO ermittelt. Die Kurven zeigen, daß der Ramsauereffekt keine spezielle Eigentümlichkeit der Edelgase ist, sondern daß er bei allen bisher untersuchten Gasen auftritt. Ferner ergibt sich, daß der Wirkungsquerschnitt einer Verb. sich nicht additiv aus denen der Komponenten zusammensetzt. Dagegen zeigt sich, daß der Wirkungsquerschnitt ähnlich gebauter Moll. einen ähnlichen Verlauf zeigt, u. zwar ist nach diesen Befunden anzunehmen, daß für die Gestalt der Querschnittskurven die Anordnung u. Zahl der „Außen“-Elektronen des Mol. eine wesentliche Rolle spielen. (Ann. Physik [4] 83. 1065—1128. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch.) E. JOSEPHY.

Carl Ramsauer, *Über den Wirkungsquerschnitt der Kohlendioxidmoleküle gegenüber langsamen Elektronen*. Vf. teilt die vor 7 Jahren an CO_2 ausgeführten Messungen des Wirkungsquerschnitts der Moll. mit. Die Messungen stehen in gutem Einklang mit dem von BRÜCHE (vorst. Ref.) nach anderer Methode erhaltenen Ergebnis. Für CO_2 ist der erste Fall eines dreimaligen Anstiegs einer Wirkungsquerschnittskurve nach kleineren Geschwindigkeiten hin sichergestellt. (Ann. Physik [4] 83. 1129—35. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch.) E. JOSEPHY.

St. Maracineanu, *Untersuchungen über die Radioaktivität von während langer Zeit der Sonnenstrahlung ausgesetzter Materie*. In Fortsetzung ihrer S. 1432 mitgeteilten Unters. hat Vf. nachfolgende Verss. angestellt. 1. Das Pb des Daches des Observatoriums war ursprünglich nicht radioaktiv, denn ein aus dem Dach herausgeschnittenes Stück Pb war auf der nicht dem Licht ausgesetzten Seite inaktiv. 2. Aktiver Nd. aus der in der Luft enthaltenen RaEm ist nicht die Ursache, denn ein neben dem Pb befindlicher Kalkstein war völlig inaktiv. 3. Ein auf der Südseite des Turmes herausgeschnittener Pb-Streifen war bedeutend aktiver als ein Pb-Streifen von der Nordseite. 4. Zn u. Cu von der Südseite zeigten ebenfalls eine Aktivität, wenn auch eine geringere als das Pb. Auch das nicht der Sonne ausgesetzte Zn zeigte eine schwache Aktivität einer durchdringenderen Strahlung. 5. In der Nähe obiger Versuchsobjekte befindliches Eisen war inaktiv. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1547—50.) PHIL.

H. Deslandres, *Bemerkungen über die vorstehenden Mitteilungen*. In seinem Nachwort verweist Vf. auf die Wichtigkeit der vorstehenden Beobachtungen, die evtl. mit der durchdringenden Höhenstrahlung in Zusammenhang zu bringen sind, u. zitiert seine zusammenfassende Arbeit über kosm. Strahlung (C. 1922. III. 1318). (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1550—51.) PHILIPP.

Edouard Salles, *Fixierung des aktiven Niederschlags aus der Radioaktivität der Luft durch das elektrische Feld der Erde*. (Vgl. vorvorst. Ref.) Vf. teilt unter Bezugnahme auf die Verss. von ST. MARACINEANU mit, daß er 1921, um die Fixierung des akt. Nd. aus der Luft durch das elektr. Feld der Erde zu untersuchen, über das Dach des alten Meteorolog. Zentralbureaus einen geerdeten Messing- oder Fe-Draht von 10—15 m Länge gespannt hat, dessen Aktivität nach einer Exposition von 3 Stdn. in der Ionisationskammer eines Elektroskops gemessen wurde. Die Resultate waren verschieden,

Bei 2 Verss. wurde ein 30-mal, im allgemeinen ein etwa 10-mal stärkerer Abfall als der natürliche des Instruments gefunden. 3 Stdn. nach der Exposition war die Aktivität verschwunden, was also bewies, daß es sich um den Nd. von $RaA + B + C$ handelte. Die Verss. wurden in Zwischenräumen im Winter, Frühjahr u. Sommer gemacht. Außer nach Süden lag das Dach nach allen Seiten frei. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 144—45.) PHILIPP.

St. Maracineanu, *Spezielle Wirkung des Poloniums, der Sonnenstrahlung und hoher Spannung auf das Blei.* (Vgl. vorst. Reff.). Im Anschluß an die in Compt. rend. Acad. Sciences 183. 345; C. 1926. II. 1825 beschriebenen Verss. werden noch folgende Beobachtungen mitgeteilt. Legt man eine Spannung von 120 000 V an die Pb-Folie, die auf der Rückseite den eingedampften Po-Tropfen trägt, so verringert sich der gemessene Ionisationsstrom u. zwar in beiden Fällen, bei der nicht exponierten u. bei der der Sonne ausgesetzten Folie. Die Verringerung ist für die negative Spannung größer als für die positive. Bei allen Verss. war die Anfangsaktivität des Po-Präparats die gleiche (2,7 e. s. E), da der Effekt proportional der Anfangsaktivität ist. Beim Fall der negativen Spannung allein tritt eine β -Strahlung auf, deren Ionisation 5,5% der sonst beobachteten α -Strahlenionisation beträgt. Für den Fall Sonne + negative Spannung beträgt dieser Anteil nur 0,66%. Vf. gibt an, daß eine Diffusion in das Metall oder ein Überkriechen des Po über den Rand auf die andere Seite ausgeschlossen ist. Einzelheiten darüber fehlen jedoch. Nach Erreichung des Maximums fallen alle Kurven mit einer Periode von ca. 200 Tagen ab. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 122—24.) PHILIPP.

H. Deslandres, *Bemerkungen über die vorstehende Mitteilung.* Da die α -Strahlen die Pb-Folie (0,1 mm) nicht durchdringen können, könnten vielleicht die von den α -Strahlen ausgelösten durchdringenden H-Strahlen bei den beobachteten Effekten eine Rolle spielen. Die Sonnenstrahlung u. die Spannung könnten vielleicht in gewissen Atomen Wrkkg. explosiver Natur hervorrufen, die sich während einer längeren Zeit allmählich auf andere Atome ausdehnen. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 124—25.) PHILIPP.

Elisabeth Rona und Ewald A. W. Schmidt, *Untersuchungen über das Eindringen des Poloniums in Metalle.* Auf einen 0,04 mm starken Pt-Faden wird Po elektrolyt. niedergeschlagen u. der Faden dann im Abstände von 2 mm der zu untersuchenden Metallfolie gegenübergestellt. Durch elektr. Heizung des Fadens wird sodann das Po auf die Folie destilliert. Zur Erhöhung der Ausbeute kann man einen langsamen H_2 -Strom an der Folie vorbeistreichen lassen. Die Folie ist über die Öffnung einer Kapsel gespannt u. mit einem dünnen Messingrahmen dicht festgekittet. Dadurch kann die Rückseite völlig frei von Verseuchung mit Po erhalten werden. Nach der Dest. wird die Kapsel so in einen Beobachtungsapp. eingesetzt, daß die inakt. Seite in das Innere des Beobachtungsraumes zeigt, u. daß ihr gegenüber sich ein ZnS-Schirm befindet. Vor den Schirm können Absorptionsfolien geschaltet werden, u. zur Verfeinerung der Reichweitemessung ist der Beobachtungsraum evakuierbar. Mit einem lichtstarken Mikroskop (Watson II) können dann die Szintillationen der α -Teilchen des Po auch in den letzten mm ihrer Reichweite beobachtet werden. Bei keinem der untersuchten Metalle — Al, Fe, Ni, Cu, Ag, Au u. Pb — konnte während einer Beobachtungszeit von 7 Monaten eine Vergrößerung der ursprünglich ermittelten Reichweite festgestellt werden. Aus der Empfindlichkeit der Meßanordnung errechnet sich als obere Grenze des Diffusionskoeffizienten bei Zimmertemp. $D = 10^{-14}$ qcm/Tag. Vf. glauben, daß die sonst beobachteten Änderungen der Reichweite so zu deuten sind, daß es sich hier um Präparate handelt, die wegen ihrer größeren Intensität (mehr als 500 e. s. E. pro qmm) u. ihrer Darstellungsweise mit einer Oxydschicht bedeckt sind, die dem Po günstigere Bedingungen für ein Eindringen bieten. Zum Schluß teilen Vf. mit, daß sie die von ST. MARACINEANU in C. 1926. II. 1825 (vgl. auch vorst. Reff.) beschriebenen Verff. unter gleichen Bedingungen wiederholt u. einen ähnlichen Effekt erhalten haben. Da der Versuch mit der nach der Dest.-Methode aktivierten Pb-Folie, wie oben angegeben, völlig negativ ausgefallen ist, ist wohl doch bei den Verss. von MARACINEANU ein oberflächliches Überkriechen des Po auf die andere Seite anzunehmen (bei den Verss. der Vf. ist ein Überkriechen durch die Kittflächen unterbunden). (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II a 136. 65—73. Inst. f. Ra-Forschung, Wien.) PHILIPP.

P. Bonet-Maury, *Über die Verdampfung des Poloniums.* (Vgl. C. 1927. II. 900.) Vf. trägt in dieser Arbeit nach, in welcher Weise die experimentelle Best. der Verteilung

der verdampften Atome ausgeführt worden ist u. teilt in einer Abbildung die gefundene Verteilungskurve mit. Vf. hofft, durch die Verwendung der sehr leicht nachweisbaren radioakt. Atome noch verschiedene Probleme der Kinetik der Gase wie Reflektion, Kondensation u. Adsorption von Gasmolekülen untersuchen zu können. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 204—06.) PHILIPP.

T. P. Waites, *Uran — einige radioaktive Eigenschaften*. Wenn ein Stein, z. B. Quarz, mit einem Stück Uran gerieben wird, bleibt eine dünne Schicht von Uranoxyd auf dem Stein zurück, u. der Stein erhält so permanente Radioaktivität. — Wenn Pechblende, Curit, Soddit oder Befatit mit einem gewöhnlichen Stein in Berührung gebracht werden, wird der Stein unecht radioaktiv. Diese falsche Radioaktivität verschwindet bald wieder. (Chem. News 135. 107.) E. JOSEPHY.

H. Jedrzejowski, *Über die Ladung der von einem Gramm Radium pro Sekunde ausgesandten α -Strahlen*. Für die Zahl der pro Sek. von 1 g Ra ausgesandten α -Teilchen haben 1908/09 RUTHERFORD u. GEIGER $3,4 \cdot 10^{10}$, 1918 HESS u. LAWSON $3,72 \cdot 10^{10}$ u. 1924 GEIGER u. WERNER $3,48 \cdot 10^{10}$ gefunden. Vf. unternimmt nun unter Verwendung der von RUTHERFORD u. GEIGER (C. 1908. II. 1853) benutzten Methode eine Neubest. dieser wichtigen Konstanten. Ein gut ausgeblendetes Bündel α -Strahlen fällt im Vakuum auf eine mit einem Elektrometer verbundene Auffangplatte. Die β - u. δ -Strahlen werden durch ein Magnetfeld abgelenkt. Der Einfluß der evtl. nicht abgelenkten harten β -Strahlen u. der durch die γ -Strahlen ausgelösten Sekundärstrahlung kann durch Zwischenschaltung eines Absorptionsschirms ermittelt werden, der die α -Strahlen völlig abbremsst. Die Aufladung des Elektrometers wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Hierbei kann zwischen Blende u. Elektrode ein umkehrbares elektr. Feld gelegt werden. Bei gutem Vakuum liegen die 3 Meßpunkte (ohne u. mit \pm Feld) auf der gleichen Abfallkurve. Gleichzeitig mit den Ladungsmessungen werden in einer mit dem Elektrometer verbundenen Ionisationskammer u. in einem Bleielektroskop (15 mm Pb) Abfallkurven durch γ -Strahlungsmessungen ausgeführt. Durch Vergleich mit der γ -Strahlenwrkg. eines Ra-Standards kann das benutzte Präparat (akt. Nd. von RaB + C) geeicht werden. Aus 13 endgültigen Verss. erhält Vf. für die Ladung der pro Sek. u. Gramm ausgesandten α -Teilchen 33,4 e. s. E. u. hieraus für die oben erwähnte Konstante den Wert $3,5 \cdot 10^{10}$. (Compt. rend. Acad. Sciences 184. 1551—53.) PHILIPP.

G. H. Briggs, *Streuung der α -Teilchen des Ra C*. Nach der direkten RUTHERFORDSchen Ablenkungsmethode untersucht Vf. in einem starken homogenen Magnetfeld ($24 \times 8,5$ cm, 10 000 Gauss) die Ablenkung der α -Strahlen eines starken RaC-Präparates (äquivalent 15 mg Ra-Element) in einem Geschwindigkeitsbereich von 98 bis 22% der Anfangsgeschwindigkeit V_0 , der Abstand photograph. Platte — Präparat betrug 21 cm. In der Mitte befand sich an Stelle eines einfachen Spaltes ein aus 4 Schlitzen (0,48, 0,88, 0,51 u. 0,80 mm Breite) bestehendes Spaltsystem, so daß statt eines gleichzeitig 4 Spaltbilder auf der photograph. Platte erscheinen. Der den Elektromagneten erregende Strom konnte bis auf 1 : 20 000 konstant gehalten werden. Unmittelbar vor dem Präparat konnten Glimmerblättchen verschiedener Dicke (0,3 bis 6,7 cm Luftäquivalent) eingeschaltet werden. Diese Glimmerblättchen deckten das Präparat nicht völlig ab. Dadurch erhält man bei jeder Aufnahme die Linien der ungeschwächten u. der durch den Glimmer geschwächten α -Strahlen, also das Verhältnis V/V_0 . Der Druck in der Apparatur war kleiner als 10^{-4} mm Hg. Für die verwendeten Ilfordplatten ergab die mikrophotometr. Unters., daß für die hier in Betracht kommenden Schwärzungen die Schwärzung proportional der Zahl der auftretenden α -Teilchen ist. Durch die Ausmessung der aus Glimmer verschiedener Dicke austretenden Geschwindigkeiten wurde im Bereich von 98 bis 22% der Anfangsgeschwindigkeit die Energieverteilung bestimmt, die in Übereinstimmung mit der BOHRschen Theorie die Form der GAUSSschen Fehlerverteilung aufweist. Die Best. des Schwankungskoeffizienten ρ ergibt einen um 40% höheren Wert, als er aus der BOHRschen Theorie sich berechnet (vgl. hierzu die Arbeiten von I. CURIE, I. CURIE u. MERCIER, MEITNER u. FREITAG, sowie MEITNER u. VON LAUE, C. 1926. I. 306. 1927. I. 2270. 233. 1926. II. 1615. 1927. I. 2799). Hieraus schließt Vf., daß für ein kleines Wegelement die Summe der Quadrate aller an die Elektronen abgegebenen Energien annähernd doppelt so groß ist wie in der BOHRschen Theorie, u. daß man daher annehmen muß, daß die Energieübertragung von α -Teilchen auf die Elektronen doppelt so oft vorkommt, wie sie in der BOHRschen Theorie angenommen wird. (Proc. Roy. Soc. London Serie A 114. 313—40.) PHILIPP.

G. H. Briggs, *Die Geschwindigkeitsabnahme eines α -Teilchens von Ra C.* Im Anschluß an die vorst. referierte Arbeit teilt Vf. noch einige Nebenresultate mit. 1. Im Bereich von 0,98 bis 0,22 V_0 wird das Verhältnis V/V_0 als Funktion der äquivalenten absorbierenden Luftdicke x bestimmt. Die hierbei erhaltene Kurve stimmt bis herab zu Geschwindigkeiten von 0,75 V_0 mit der aus der GEIGERSCHEN Formel $V^3 = k(R-x)$ berechneten überein, um dann rascher als die berechnete Kurve abzufallen. Für Geschwindigkeiten kleiner als 0,55 V_0 ist der Abfall bedeutend rascher als bei den entsprechenden Verss. von MARSDEN u. TAYLOR (C. 1913. II. 928). Nahe dem Ende der Reichweite R ist die gefundene Kurve aber in guter Übereinstimmung mit den nach indirekten Methoden gefundenen Resultaten von KAPITZA u. I. CURIE (C. 1925. I. 466. 1926. I. 306). 2. Das Verhältnis von einfach zu doppelt geladenen α -Teilchen wird dadurch ermittelt, daß das Verhältnis der dazu gehörigen mittleren freien Weglängen λ_+/ λ_{++} bestimmt wird. Es ergibt sich die Beziehung $\lambda_+ / \lambda_{++} = 5,3 \cdot 10^{-3} \cdot V^{-4,3}$. 3. Wird die in der vorst. Arbeit ermittelte Energieänderung pro Wegeneinheit dT/dx in Abhängigkeit vom Weg aufgetragen, so stimmt die erhaltene Kurve innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit den experimentell von anderen Forschern (HENDERSON, sowie I. CURIE u. BEHOUNEK, C. 1922. I. 181. 1926. II. 1617) gefundenen Ionisationskurven überein. 4. Bei den Unterss. über die Homogenität der Anfangsgeschwindigkeit wurden keine Geschwindigkeiten beobachtet, die um mehr als 1:3000 größer als der Durchschnitt sind. Abweichungen nach kleineren Geschwindigkeiten waren allerdings vorhanden, dürften aber wohl auf Absorption in der Strahlenquelle selbst zurückzuführen sein. (Proc. Roy. Soc., London Serie A 114. 341—54.) PHILIPP.

Elisabeth Kara-Michailova, *Helligkeit und Zählbarkeit der Szintillationen von magnetisch abgelenkten H-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit.* Unter Bezugnahme auf die Feststellung von RUTHERFORD (C. 1924. I. 730. II. 277), daß die Szintillationen von α -Teilchen mit einer Geschwindigkeit von $4,8 \cdot 10^8$ cm/sec sehr gut, von $4,2 \cdot 10^8$ cm/sec noch einigermaßen gut beobachtbar, von $2,88 \cdot 10^8$ cm/sec jedoch schon so lichtschwach sind, daß die Beobachtung sehr unzuverlässig wird, unternimmt Vf. Zählungen nach der Scintillationsmethode an natürlichen H-Strahlen, deren Geschwindigkeit durch ihre Ablenkung im Magnetfeld in der Anordnung von STETTER (C. 1927. I. 1785) bestimmt wurde. Bei den Verss. wurde besonderer Wert auf gute Optik (Watson II-Mikroskop, vgl. HASCHKE, S. 1786) u. günstiges Schirmmaterial gelegt. Den oben für α -Strahlen angegebenen Werten entsprechen bei H-Strahlen Geschwindigkeiten von 9,59 bzw. 8,43 bzw. $5,74 \cdot 10^8$ cm/sec. Bei einer Geschwindigkeit von $7 \cdot 10^8$ cm/sec werden von geübten Beobachtern nur noch gegen 30% der tatsächlich vorhandenen Zahl gezählt. Verss., die Helligkeit von H-Szintillationen als Funktion der Reichweite der sie erzeugenden H-Teilchen zu messen, ergeben im Bereich von 12 bis 2 cm Restreichweite einen steten langsamen Abfall der Helligkeit, der dann zwischen 2 u. 0,7 cm rasch zunimmt. Aus den Verss. folgt, daß H-Teilchen mit einer Geschwindigkeit $v < 10^9$ cm nicht mehr mit Sicherheit gezählt werden können. Die Helligkeit der noch gut zählbaren H-Teilchen ($v_H = 1 \cdot 10^9$ cm/sec) beträgt etwa 15,4% der Helligkeit der Vergleichs- α -Szintillationen (3 cm Restreichweite), d. i. die Helligkeit von α -Teilchen einer Geschwindigkeit $v_\alpha = 4,75 \cdot 10^8$ cm/sec, also gute Übereinstimmung mit der von RUTHERFORD angegebenen Grenze der guten Zählbarkeit von α -Szintillationen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II a 136. 357—68.) PHILIPP.

Georges Fournier, *Über die Absorption der β -Strahlen durch Materie.* Ausführliche Darst. der Methode, experimentellen Anordnung u. Ergebnisse der Arbeiten des Vf., kurz bereits mitgeteilt in Compt. rend. Acad. Sciences; C. 1925. II. 266. 1926. I. 14. 1933. II. 1826. 2961; sowie der Arbeiten von LATTÈS u. FOURNIER, C. 1926. I. 3119. 3518. (Ann. Physique [10] 8. 205—77.) PHILIPP.

Karl Przibram, *Verfärbung und Luminescenz durch Becquerelstrahlen.* II. (I. vgl. C. 1924. I. 1479.) Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der in den letzten 3 Jahren im Wiener Institut für Radiumforschung über Verfärbung u. Luminescenz durch β - γ -Strahlung ausgeführten Arbeiten. (Ztschr. Physik 41. 833—47. Wien.) E. JOS.

P. A. M. Dirac, *Die Quantentheorie der Emission und Absorption von Strahlung.* Die Quantenmechanik liefert für die Absorption u. Emission von Strahlung die EINSTEIN'SCHEN Gesetze. (Proceed. Royal Soc. London Serie A 114. 243—65. Cambridge, St. Johns Coll.) E. JOSEPHY.

Egil A. Hylleraas, *Gleichgewichtslage der Atome, Doppelbrechung und optisches Drehungsvermögen von β -Quarz.* (Vgl. C. 1927. II. 1139.) Vorläufiger Bericht über

die Berechnung der elektrost. Energie des β -Quarzes. Unter Annahme der Atome als fester, einander berührender Kugeln ergibt sich in erster Näherung, daß das Gitter sich im Gleichgewicht befindet bei einem Gitterparameter von $81,825^{\circ}$ u. einem Achsenverhältnis 1,117. Bei Einführung interatomarer Abstoßungskräfte berechnet sich, wenn der Abstoßungsexponent im Mittel aus den Kompressibilitätsmessungen = 8 gesetzt wird u. unter Vernachlässigung der Abstoßungskräfte Si-Si u. O-Si, für die Gitterkonstante $a = 5,01$, $c = 5,50$, $b = 1,579$ Å; jedoch ist aus der Nichtübereinstimmung dieser Werte mit dem berechneten Achsenverhältnis $\gamma = 1,0926$ zu schließen, daß die Kraftfelder der Ionen von nicht ganz zentralsymm. Natur sind u. die Abstoßungskräfte auch von der gegenseitigen Orientierung der Ionen etwas abhängen. Vf. versucht weiter, nach Diskussion der bisher bekannten Methoden, den Sauerstoffparameter mit Hilfe der Doppelbrechung zu bestimmen. Es ergibt sich aus der Berechnung auch die richtige Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Wellenlänge. Als wahrscheinlichsten Parameterwert nimmt Vf. an $\alpha = 77 \pm 1^{\circ}$ u. $n = 0,214 \pm 0,003$ in Übereinstimmung mit den meisten Messungen. (Ztschr. Physik 44. 871—86. Oslo, Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

Hans Gaffron, *Die photochemische Bildung von Peroxyd bei der Sauerstoffübertragung durch Chlorophyll*. Es wird untersucht, ob sich bei der photochem. O-Übertragung durch fluoreszierende Farbstoffe Peroxyde dieser Farbstoffe bilden. Alle Vers. derartige Peroxyde nachzuweisen, sind negativ ausgefallen. Dagegen entstehen bei der Photoxydation von aliph. Aminin durch Chlorophyll Peroxyde, die Acceptorperoxyde, nicht Farbstoffperoxyde sind. Löst man Chlorophyll in Amylamin, belichtet u. verdunkelt wieder, so enthält die Lsg. ungefähr soviel peroxydischen O, wie sie während der Belichtung an molekularem O absorbiert hat. Durch Zusatz eines Katalysators, z. B. MnO_2 , zu der verdunkelten Lsg. kann dieser Peroxyd-O quantitativ entwickelt werden. Er läßt sich auch jodometr. nachweisen u. bestimmen, indem man die vorher belichtete Lsg. im Dunkeln in saure KJ-Lsg. eingießt. — Die photochem. Wrkg. auf aliph. Amine steigt, wenn man statt in wss., in Aceton- oder Pyridinlsg. arbeitet, um mehr als das 100-fache. Die schließlich aufgenommene Menge O erreicht 2 Moll. O_2 für jedes Mol. prim. oder sek. Amin. — In Diagrammen wird die Photoxydation von Propylamin u. Diäthylamin mit Erythrosin dargestellt; sie greift an der NH_2 -Gruppe an. Es tritt Isonitril auf, doch anscheinend nicht als Hauptprod. Tertiäre Amine sind photochem. am beständigsten, die arom. Amine (Anilin) werden äußerst langsam photoxydiert. — Die Messung der Photoxydation geschieht manometr. nach WARBURG (C. 1927. I. 1027), Einzelheiten der Methode vgl. Original. — Da sich Chlorophyll ohne Acceptor in der Lsg. langsam verfärbt, sind für die Best. des Endwertes bei der Photoxydation der Acceptoren die Farbstoffe der Fluoresceinreihe geeigneter. — Vf. hat kryst. Äthylchlorophyllid benutzt, das keine Verunreinigungen enthält, die vorzeitige Zerstörung des Peroxyds bewirken kann. Seine Fluoreszenz in organ. Lösungsm., die prim. Amin u. Spuren W. enthalten, ist auffallend stark. — Die photochem. Bldg. von Peroxyd, seine manometr. u. jodometr. Best. wird eingehend beschrieben. — Der in der Farbstoff-Isoamylaminlsg. nur locker gebundene O liegt als Aminperoxyd vor; bestrahlt man länger, so wird Peroxyd-O verbraucht, u. es mag sein, daß dann in der Lsg. neben Aminperoxyd auch H_2O_2 vorhanden ist. — In einem folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß sowohl unter anderen Bedingungen, als auch mit anderen Aminin die Bldg. von Peroxyd unter dem Einfluß des belichteten Chlorophylls erfolgt; ob Aminperoxyd oder H_2O_2 entsteht, läßt sich nicht immer entscheiden. — Durch Verd. des Isoamylamins mit der gleichen Menge Dioxan erreicht man, daß die gleich nach der Belichtung spontan auftretende Menge O_2 nur noch 2—3% des in der Lsg. befindlichen Peroxyd-O beträgt; Bldg. von Aminperoxyd kann als bewiesen gelten. Weitere Verd. oder längere Belichtung läßt die Anteile an peroxydischem O_2 sinken. — Mischt man reines Isoamylamin im molekularen Verhältnis mit W., so tritt nach der Photoxydation durch Chlorophyll nur noch die Hälfte des absorbierten O als Peroxyd in Erscheinung; weiterer Zusatz von W. ändert wenig. — Eine Lsg. von Chlorophyll in Diisobutylamin enthält nach der Bestrahlung ca. 65% des im Licht absorbierten O in Form von Peroxyd. Die Photoxydation verläuft hier viel träger als beim Isoamylamin. — Bei einer $1/4$ -molaren Lsg. von Äthylamin in Dioxan O. lassen sich ca. 50% des bei der Photoxydation verbrauchten O im Dunkeln wiederfinden. — *Nachweis der photochem. Bldg. eines Peroxyds*: In 2 Reagensgläsern werden wenige cem CCl_4 u. ein Tropfen einer Lsg. von Chlorophyll in A., in Dioxan o. dgl. gegeben; zu der einen Probe fügt man etwas Amylamin; beide Gläser werden 1—2 Min. der Sonne oder einer anderen

starken Lichtquelle ausgesetzt, ihr Inhalt im Dunkeln mit Ti-Reagens überschichtet. Die aminhaltige Lsg. gibt bei leichtem Umschütteln H₂O₂-Rk., die Kontrolle bleibt farblos; ob Aminperoxyd oder H₂O₂ beim Belichten gebildet wurde, entscheidet diese Farbrk. nicht. — Vom *Isoamylamin* (KAHLBAUM) wurde nur der bei 96° übergehende Anteil verwendet. — *Diozan*, gereinigt, F. 9–10°; Kp. 102°. — Weitere Einzelheiten vgl. Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2229–38. Dahlem, K.-W.-Inst. f. Biologie.) BU.

G. Wentzel, *Über die Richtungsverteilung der Photoelektronen*. In der Wellenmechanik erteilt der Strahlungsdruck den Photoelektronen eine konstante Geschwindigkeit in der Strahlrichtung. (Ztschr. Physik 41. 828–32. Leipzig.) E. JOSEPHY.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Kurt Fischbeck und Erich Einecke, *Elektrochemische Reduktion fester Elektroden*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1926. I. 592.) Vf. gibt zunächst einen ausführlichen Überblick über die ältere Literatur der elektrochem. Red. fester Stoffe. Das Ziel der Arbeit war folgendes: Aus der formalen Gleichheit der Abhängigkeit der Polarisationsspannung von der Gesamtstromstärke wurde geschlossen, daß die Red. nicht auf eine Rk. der entladene Wasserstoffatome oder -moleküle zurückzuführen sei, sondern daß die Anionen der Elektrodensubstanz in der Grenzfläche der Elektrode auch dann beweglich seien, wenn die Elektrodensubstanz ein metall. Leiter ist. Diese Annahme wurde durch Versuchsergebnisse bestätigt. Die Versuchsanordnung war mit einigen Abweichungen die von FISCHBECK (I. Mitt.). Das Verh. folgender Substanzen an der Kathode wurde untersucht: TiO₂, WO₃, Pb₃O₄, PbO, MnO₂, AgCN, HgO, Hg(ONC)₂ (Knallquecksilber), Hg₂Cl₂, HgS (rotes u. schwarzes), Cr₂S₃, Cr₃C₂ (lieferte bei kathod. Polarisation nicht Chrom-(3)-ionen u. KW-stoffe, sondern Chromsäure u. CO₂), u. CrN (lieferte Chromsäure u. NH₃). Al₂O₃, Fe₂O₃ u. Cr₂O₃ ließen sich nicht merklich reduzieren. — Nach folgendem Verf. wurden einige *Chromite* dargestellt: Mischungen von Cu₂O, FeO, CoO, NiO, MnO, CdO, ZnO, CaO u. MgO mit Cr₂O₃ wurden in einem Tammannofen auf 1000–1500° erhitzt. Die Reaktionsprod., die bisweilen stark gesintert waren, wurden gepulvert u. mit konz. HCl oder HNO₃ extrahiert u. dann in einem Schamottetiegel im Lichtbogen zwischen Kupferelektroden (10 Amp., 220 V) bei ca. 2000° zusammengeschmolzen. Gepulverter Chromeisenstein u. die Chromite des Fe, Cu, Ca u. Mg lieferten bei der kathod. Polarisation Chromsäure (vgl. auch oben Cr₃C₂ u. CrN); dieser Effekt blieb bei den Chromiten des Co, Ni, Mn, Cd u. Zn aus. Diese Erscheinung wurde so gedeutet, daß die Chromitteilchen als Zwischenelektroden wirken u. an ihnen anod. mit sehr viel besserer Stromausbeute Oxydation stattfindet als kathod. Red. eintritt. Für diese Annahme spricht auch die Beobachtung, daß an der Kathode mehr Gas entwickelt wird, als nach dem FARADAYschen Gesetz zu erwarten ist, u. daß das Kathodengas stets Sauerstoff enthält. Am Kupferchromit wurde der Zusammenhang zwischen Stromdichte u. Geschwindigkeit der Gasentw. an der Kathode eingehend untersucht (graph. Darstst.). Die Zunahme des Zwischenelektrodenstroms mit dem Gesamtstrom ist um so größer, je weiter der Bruchteil z des Gesamtstromes, der die Zwischenelektroden passiert, von seinem maximal zu erreichenden Sättigungswert s entfernt ist: $d z / d i = k (s - z)$; $\ln s / (s - z) = k i$; $k = 0,143$; $s = 41$. — Eine graph. Darst. zeigt die Abhängigkeit der Chromsäurebildung von der Schichtdicke. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167. 21–39.) LANGER.

F. Foerster und F. Krüger, *Über das Verhalten von Nickelanoden*. Vff. berichten über Vers., die u. a. ursprünglich die Kompensation der kathod. H⁺-Entw. in ganz schwach sauren Ni-Salzlsgg. durch anod. Erzeugung von H⁺, also das Arbeiten bei konstantem p_H bezweckten. Es wurde die Wirksamkeit von *Chlorid*zusätzen auf das anod. Verh. von Ni in H₃BO₃-haltigen Ni-Sulfatlsgg. untersucht u. eine Deutung der Beobachtungen gegeben. Es wird gezeigt, daß eine Passivität des Ni, bei der hohe Stromausbeuten an beiden Elektroden vorhanden sind, ein Übergangszustand ist, also nicht das Arbeiten bei konstantem p_H ermöglicht. Bei völliger Passivität der Anode werden sehr schöne Ni-Ndd. erhalten; für die galvan. Vernickelung sind die betreffenden Vers.-Bedingungen aber zu vermeiden, da die Stromausbeuten klein sind u. die erforderliche dauernde Fernhaltung auch kleiner Fe-Gehalte aus dem Elektrolyten prakt. un-tunlich ist. Man muß also bei völlig akt. Anode unter ständiger Überprüfung des p_H-Wertes u. zeitweiligem Ersatz der verbrauchten H⁺ arbeiten. Die zulässige obere Grenze von p_H muß für jeden Elektrolyten ermittelt werden. Zur Aufrechterhaltung der völligen Aktivität der Anoden wird ein Zusatz von Cl⁻, am besten in Gestalt von NiCl₂ empfohlen. Die gleiche [Cl⁻] erlaubt eine um so höhere Stromdichte, je geringer die Sulfatkonz. ist,

Der Zustand der vorübergehenden Passivität der Anode, der zu vermeiden ist, gibt sich bei Ggw. von Cl⁻ außer durch die Spannungsschwankungen, durch einen schwachen Chlorgeruch zu erkennen. — Bei Ggw. größerer Salzkonz. ergeben die colorimetr. Messungen einen meist um 0,3 höheren Wert als die elektrometr. Die letzteren werden als die maßgebenden betrachtet. (Ztschr. Elektrochem. 33. 406—23. Dresden.) EISNER.

R. Moens und J. E. Verschaffelt, *Optische Erscheinungen an in piezoelektrische Schwingungen versetztem Quarz.* (Vgl. TAWIL, C. 1927. I. 1565.) Vff. beobachten an Quarz, der in piezoelektr. Schwingung versetzt ist, eine Drehungsänderung von mehreren 10 Grad. Die Drehung der Polarisationssebene ändert sich nur in einer Richtung während man annehmen sollte, daß die Änderung mit der Richtung der Deformation ihr Zeichen wechselt. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 13. 493—503. Gent, Univ., Physikal. Lab.) R. K. MÜLLER.

M. W. Swietoslawski und J. Bobińska, *Korrektur der thermochemischen Daten von F. Swarts.* (Vgl. C. 1927. II. 24 u. 2591.) Der Umrechnungsfaktor 0,9981 leitet sich aus den Daten für die Verbrennungswärme von Benzoesäure u. Rohrzucker (FISCHER-WREDE u. „internationale“ Festsetzung) ab. Die Neuberechneten mol. Verbrennungswärmen bei konstantem Druck in kcal sind: C₂: *Mono-fluoräthylalkohol*, C₂H₅OF, 289,9; *Difluoräthylalkohol*, C₂H₄O₂F, 245,3; *Fluoresigsäure*, C₂H₃O₂F, 170,5; *Difluoresigsäure*, C₂H₂O₂F₂, 134,3; *Difluoräthylamin*, C₂H₅NF₂, 325,3; *Fluoracetamid*, C₂H₄ONF, 249,2; *Difluoräthylnitramin*, C₂H₄O₂N₂F₂, 290,1; *Difluoracetamid*, C₂H₃ONF₂, 207,7. — C₄: *Fluoracetin*, C₄H₇O₂F, 498,9; *Fluoresigsäureäthylester*, C₄H₇O₂F, 502,2; *Essigsäuredifluoräthylester*, C₄H₇O₂F₂, 454,8; *Difluoresigsäureäthylester*, C₄H₆O₂F, 461,6; *Tetrafluordiäthylamin*, C₄H₉NF₄, 563,9. — C₅: *Fluoraläthyläthyläther*, C₅H₉OF, 730,3. — C₆: *Fluorbenzol*, C₆H₅F, 745,8; *p-Difluorbenzol*, C₆H₄F₂, 704,6; *o-Fluorphenol*, C₆H₅OF, 704,5; *m-Fluorphenol*, C₆H₅OF, 695,3; *p-Fluorphenol*, C₆H₄OF, 695,4; *o-Fluoranilin*, C₆H₄NF, 776,7; *m-Fluoranilin*, C₆H₄NF, 775,6; *p-Fluoranilin*, C₆H₅NF, 780,8; *Nitrofluoranilin*, C₆H₄O₂N₂F, 735,4; *o-Fluornitrobenzol*, C₆H₄O₂NF, 706,2; *m-Fluornitrobenzol*, C₆H₄O₂NF, 705,0; *p-Fluornitrobenzol*, C₆H₄O₂NF, 701,7; *Nitrofluorphenol*, C₆H₄O₃NF, 651,6; *Difluornitrobenzol*, C₆H₃O₂NF₂, 671,8; *Dinitrofluorbenzol*, C₆H₃O₄N₂F, 668,0. — C₇: *n-Heptylfluorid*, C₇H₁₅F, 1119,1; *o-Fluortoluol*, C₇H₇F, 901,5; *p-Fluortoluol*, C₇H₇F, 901,3; *ω-Difluortoluol*, C₇H₆F₂, 854,5; *ω-Trifluortoluol*, C₇H₅F₃, 808,9; *o-Fluorbenzoesäure*, C₇H₅O₂F, 738,7; *m-Fluorbenzoesäure*, C₇H₅O₂F, 736,2; *p-Fluorbenzoesäure*, C₇H₄O₂F, 738,2; *m-Trifluorkresol*, C₇H₅OF₃, 761,9; *m-Trifluortoluidin*, C₇H₆NF₃, 829,2; *m-Nitrotrifluortoluidin*, C₇H₄O₂NF₃, 770,6. — C₈: *n-Oktylfluorid*, C₈H₁₇F, 1268,7; *m-Fluorphenol*, C₈H₉OF, 1018,1; *p-Fluorphenol*, C₈H₉OF, 1021,3; *m-Trifluortoluylsäure*, C₈H₅O₂F₃, 805,6; *m-Fluoracetanilid*, C₈H₇ONF, 975,9; *p-Fluoracetanilid*, C₈H₇ONF, 976,9; *Nitrofluorphenol*, C₈H₇O₃NF, 979,3; *Difluoracetanilid*, C₈H₇ONF₂, 943,4; *Nitrofluoracetanilid*, C₈H₅O₂N₂F, 934,1. — C₉: *Fluorpseudocumol*, C₉H₁₁F, 1206,1; *α-Fluorzimtsäure*, C₉H₇O₂F, 1011,6; *p-Fluorbenzoesäureäthylester*, C₉H₉O₂F, 1058,3; *m-Trifluoracetotoluidin*, C₉H₈ONF₃, 1040,8. — C₁₀: *Fluorzimtsäuremethyl ester*, C₁₀H₉O₂F, 1185,2. (Journ. Chim. physique 24. 545—47.) W. A. ROTH.

B. Anorganische Chemie.

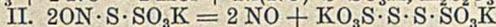
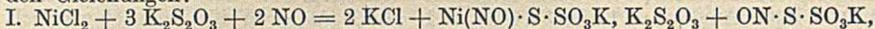
Arthur Rosenheim und Stella Thon, *Über die Komplexbildung des Arsenatiansions.* Um festzustellen, ob Arsensäure zur Bldg. autokomplexer, bisher noch unbekannter Arsenatiansionen fähig ist, wurde die 0°-Isotherme des Systems Na₂O-As₂O₅-H₂O aufgenommen (siehe graph. Darst.). Im sauren u. neutralen Teil dieses Systems konnten als Bodenkörper nur die schon bekannten Verbb. As₂O₅·4 H₂O, NaH₂AsO₄·1 H₂O u. Na₂HAsO₄·12 H₂O festgestellt werden. Bei der Analyse der zu untersuchenden *Natriumarsenate* wurde festgestellt, daß die Titration mit Phenolphthalein, Methylorange u. Methylrot als Indicatoren ungenaue Werte liefert; mit Kongorot hingegen wurden brauchbare Resultate erhalten. Die gesamte, freie wie gebundene *Arsensäure* wurde nach dem Verf. von GOOCH, MORRIS, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 25. 227 [1910] bestimmt; die hiernach gefundenen Werte sind durchgängig um 2,9% zu niedrig. Unter Berücksichtigung dieses Korrekturfaktors wurden sehr genaue Ergebnisse erhalten. Die Löslichkeitskurve des Dinatriumhydroarsenats wurde im Gebiet von 0—34° aufgenommen u. der Umwandlungspunkt von Na₂HAsO₄·12 H₂O in Na₂HAsO₄·7 H₂O bei 22° ermittelt. — Es wurden folgende komplexe Metallarsenate dargestellt: *Eisen(3)-arsenate*. 3 Fe₂O₃·2 As₂O₅·30 H₂O. Fe(OH)₃ wird mit 3 Mol Arsensäure u.

W. im Bombenrohr unter Schütteln 3 Stdn. lang auf 160° erhitzt. Weißer Nd., beständig gegen Ammoniak, wird durch Ätzalkali unter Bldg. von Eisenhydroxyd zers. — $\text{FeAsO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Analog aus 1 Mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. 10 Mol H_3AsO_4 . Weiße, schwach grünlich gefärbte Krystalle. — *Eisen(3)-natriumarsenat*. $\text{NaH}_2[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Aus 1 Mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 20 Mol H_3AsO_4 , 10 Mol NaOH u. W. im Rohr bei $180\text{--}200^{\circ}$. Weiße Krystalle; unl. in W. — *Eisen(3)-kaliumarsenat*. $\text{KH}_2[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2]$. Aus 1 Mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 20 Mol H_3AsO_4 , 10 Mol KOH u. W. im Rohr bei 180° . Weiße Krystalle, unl. in W. — Das entsprechende Ammoniumsalz wurde nicht rein erhalten. — *Eisen(3)-bariumarsenat*. $\text{Ba}_3\text{H}_6[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_3]_2$. Analog aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_3AsO_4 u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Farblose Tafeln. — *Aluminiumnatriumarsenat*. $\text{NaH}_2[\text{Al}(\text{AsO}_4)_2] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Aus $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3AsO_4 u. NaOH ; Krystalle, unl. in W. — *Aluminiumbariumarsenat*. $\text{BaH}_4[\text{Al}(\text{AsO}_4)_3] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Aus $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3AsO_4 u. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Nadeln, unl. in W. — *Chromnatriumarsenat* $\text{NaH}_2 \cdot [\text{Cr}(\text{AsO}_4)_2] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Aus $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_3AsO_4 u. NaOH . Hellgrüne mkr. Krystalle, unl. in W. — *Chromkaliumarsenat*. $\text{KH}_5[\text{Cr}(\text{AsO}_4)_3] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{KH}_5[\text{Cr}(\text{AsO}_4)_3] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Es ist wahrscheinlich, daß in diesen komplexen Anionen das Hydroarsenatradikal (HAsO_4)^{''} 2 Koordinationsstellen besetzt u. daß das in diesem Radikal enthaltene Wasserstoffatom nicht kation. reagiert. Verss., entsprechende Verb. des Kobalts (3), Wismuts, Thalliums (3) u. Lanthans darzustellen, schlugen fehl. — *Quecksilber(1)-tribrenzcatechinarsenat*. Wurde von WEINLAND, HEINZLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 52. 1316. 53. 1358; C. 1919. III. 755; 1920. III. 688) fälschlich $\text{Hg}_2\text{H}[\text{OAs}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ formuliert; ist jetzt infolge der Einbasigkeit der *Tribrenzcatechinarsensäure* als $\text{Hg}[\text{As}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen. Bldg. aus 5,4 g HgNO_3 in 25 cem 20%ig. HNO_3 u. 5 g *Tribrenzcatechinarsensäure* in 40 cem W. Braune mkr. Krystalle. — *Tripyrogallolarsensäure*, $\text{H}[\text{As}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH})_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. 1 Mol Arsensäure wird mit 3 Mol Pyrogallol eingedampft. Weißer krystalliner Nd., sll. in W. — $\text{NH}_4[\text{As}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Krystalle. — $\text{Ba}[\text{As}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH})_3]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Weiße mkr. Krystalle. — *Pyridiniumsalz*: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{H} \cdot [\text{As}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH})_3] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Tafeln. — Es wurde versucht, die Säure in opt. Antipoden zu spalten: Cinchoniumsalz $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2 \cdot \text{H}[\text{As}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH})_3]$. Weiße mkr. Krystalle, unl. in Lsg., Ä., swl. in Aceton, zll. in Aceton + Ä. $[\alpha]_D = +126^{\circ}$ (0,8640 g in 100 cem Aceton + Ä.). Daraus folgt $[\text{M}] = +938^{\circ}$ u. für die Drehung des Anions: $+277^{\circ}$. — *Strychniniumsalz*: $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{AsC}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_9 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. $[\alpha]_D = -10,6^{\circ}$ (in Aceton + Ä.). $[\text{M}] = -87^{\circ}$ u. für die Drehung des Anions: $+340^{\circ}$. Die Drehungswerte sind mit großer Vorsicht aufzunehmen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167. 1—20.) LANGER.

W. Manchot und Fr. Kaeß, *Über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1927. I. 873.) Es wurden eine Reihe von Studien, zuerst mit Ni, über die Frage angestellt, wie die Red. zur Einwertigkeit zustande kommt. — *Nitrosnickel(I)-mercaptid*, $\text{NiS}_2\text{H}_2\text{NO} \cdot \text{Ni}(\text{NO}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus Nickelacetat mit KOH in w. W. in einer N-Atmosphäre u. Zusatz von Mercaptan zu dem ausfallenden grünen Ni-Hydroxyd oder aus fertigem *Nickel(II)-mercaptid* + trockenem NO; prakt. unl. in A. etc.; wird durch w. verd. Säuren unter Entw. von Mercaptan u. NO zers.; konz., k. HCl gibt intensiv blaue Lsg., die + Luft, rascher beim Erhitzen in die hellgrüne Farbe der Ni(II)-Salze übergeht; konz. HNO_3 zers. heftig unter Entw. brauner Dämpfe; l. in KCN-Lsg. mit intensiv weinroter Farbe; Beweis für die Einwertigkeit des Ni, da die gleiche Färbung auch entsteht, wenn man das komplexe Cyanür des einwert. Ni, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{I})\text{Cy}_3$ mit NO behandelt. — *Nickel(II)-mercaptid*, $\text{Ni}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, entsteht aus 1 Mol. Ni-Salz + ca. 3 Moll. Mercaptan in ammoniakal. Lsg. Bei seiner Rk. mit NO entsteht auch ein sehr flüchtiges Öl, zinnberotet, das bei $10\text{--}20$ mm Druck unter Zuleiten von N bei $20\text{--}25^{\circ}$ übergeht u. ident. ist mit *Äthylthionitrit* bzw. *Nitrosylmercaptid*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{NO}$ (vgl. LECHER u. SIEFKEN, C. 1926. II. 740); fl., erstarrt nicht bis -80° ; eigentümlich stechender Geruch, sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel, schon gegen Luft-O, mit rauchender HNO_3 Feuererscheinung. Entsteht auch bei der Rk. von Ni(II)-Salz, Mercaptan, NO u. KOH in einer Operation, wobei man (nach SCHMID) wegen der Empfindlichkeit des Nitrosylmercaptids gegen wss.-alkoh. KOH des W. ausschließt in absol. CH_3OH u. K-Methylat anwendet. — Durch Isolierung dieses Rk.-Prod. ergibt sich die Rk. nach der Gleichung: $\text{Ni}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2 \text{NO} = (\text{NO})\text{Ni} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{NO}$, die zugleich den allgemeinen Typus der Rkk. vorstellen dürfte, die bei Einw. von NO auf Salze des 2-wertigen Ni, Co u. Fe in Ggw. solcher S-Verbb. eintreten, die eine HS-Gruppe enthalten.

Der Red.-Vorgang bei der Bldg. von Nitrosnickel(I)-thiosulfat. (Nach Verss. von **Hans Schmid**.) Bei der früher (l. c.) beschriebenen Darst. von *Nitrosnickel(I)-thiosulfatkalium* aus Nickel(II)-acetat, NO u. Thiosulfat konnte das Auftreten von Tetra-

thionsäure nachgewiesen werden. Dadurch wird der Rk.-Mechanismus, entsprechend den Gleichungen:



aufgeklärt. — Aus Gründen der Analogie hat wahrscheinlich auch bei der Entstehung der entsprechenden Verb. des einwertigen Fe u. Co im Prinzip der gleiche Vorgang statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2175—80. München, Techn. Hochsch.) BUSCH.

W. Manchot und J. König, Über Silbersulfat-Kohlenoxyd. (Vgl. MANCHOT etc., C. 1924. II. 928.) Vff. haben Verss. angestellt, um das stöchiometr. Verhältnis zwischen Ag_2SO_4 u. CO bei der Bindung von CO durch Ag_2SO_4 zu bestimmen. — Der Betrag der CO-Bindung wird am stärksten durch Steigerung des Anhydridgeh. der Lsg., nächst dann durch Erniedrigung der Rk.-Temp. u. Erhöhung des CO-Druckes, am wenigsten, da man zweckmäßig gleich von verd. Lsgg. ausgeht, durch die Ag-Konz. gesteigert. — Der Grenzwert der CO-Bindung bedeutet $\frac{1}{2}$ Mol. CO auf 1 Ag, läßt sich also durch die Beziehung $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CO}$ formulieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2183—84. München, Techn. Hochsch.) BUSCH.

A. Hettich, Über die Natur von Silbersubfluorid. Die bisher in der Literatur vorliegenden Angaben über die Existenz des *Silbersubfluorids*, Ag_2F , sind sehr widerspruchsvoll. Darst. nach WÖHLER: konz. wss. *Silberfluoridlsg.* wird in einem Platintiegel mit *Silbergranalien* bei 60° langsam eingedampft. Auf der Flüssigkeitsoberfläche entsteht eine messinggelbglänzende Haut aus Ag_2F ; auf den Granalien bilden sich kleine grünlich metallglänzende kompakte Krystalle u. gelbe Blättchen dieser Verb. Darst. durch Elektrolyse: konz. Silberfluoridlsg. wird in einem Silbergranalien enthaltenden Platintiegel (Anode) mit einem Silberstab als Kathode elektrolysiert (LECLANCHÉ-Element, 200 Ohm Vorschaltwiderstand, Temp. 60°). An der Kathode setzen sich kleine Krystalle ab, auf der Flüssigkeitsoberfläche gelbe Tafeln. Es wurde beobachtet, daß das Ag_2F nur bei geringer Stromdichte entsteht, bei hoher Stromdichte erhält man Silber. — Ag_2F : Zerfällt beim Eintragen in W. oder wss. NH_3 unter Bldg. von Ag. Ist beständig gegen absol. A. u. sd. ges. AgF-Lsg. Schäumt bei starkem Erhitzen auf unter Bldg. von Ag. Erhitzt man auf Weißglut, so wird kein Gas entwickelt, erst beim Abkühlen tritt plötzliches Aufsieden ein. D. 8,57. Die elektrolyt. dargestellte Verb. zeigt elektr. Leitvermögen u. bei Anlegung einer Silberspitze Detektoreigg. — Es werden chem. u. physikal. Vorstellungen über die Natur von Subverb. entwickelt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167. 67—74.) LANGER.

H. Steinmetz und A. Hettich, Krystallographische Untersuchung des Silbersubfluorids. (Vgl. vorst. Ref.) Trigonal; $a : c = 1 : 1,880$; $\alpha = 71^\circ 52'$. Krystallbilder u. weitere Einzelheiten s. im Original. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167. 75—76.) LANGER.

Mathias G. Raeder, Die Fällung des Kupfers mit Natriumthiosulfat. (Vgl. C. 1927. II. 1740.) Es werden analyt. Belege gegeben. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 7. 105—07. Norwegens Techn. Hochsch.) W. WOLFF.

Edgar F. Smith, Beobachtungen an löslichen Metawolframaten. Vf. hat die verschiedenen in der Literatur vorhandenen Angaben über Metawolframate zusammengestellt u. einzelne Angaben experimentell nachgeprüft. Aus konz. Lsgg. äquivalenter Mengen Na-Metawolframat u. Bleinitrat entstand das komplexe Salz $2 \text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (vgl. ROSENHEIM, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 119. 251). Normales l. Pb-Metawolframat wird aus Bleinitrat oder -acetat u. NH_4 -Metawolframat bei langsamem Eindampfen des Filtrats erhalten, seidige Nadeln, $\text{PbO} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. (Chem. News 135. 113—15. 129—31. Philadelphia [Penns.], Univ.) E. JOSEPHY.

W. Manchot und W. Pflaum, Über die chemische Äquivalenz von Kohlenoxyd und Stickoxyd. Bei der Einw. von NO auf die von MANCHOT u. KÖNIG (C. 1926. I. 612) dargestellte CO-Verb. des Rh bei 60 — 70° entsteht die *Stickoxydverb. eines bas. Chlorids des 2-wert. Rhodiums*, $\text{RhCl}_2 \cdot \text{RhO} \cdot 3 \text{NO}$; fast schwarzes mikrokrystallin. Pulver; u. Mk. mit violetter Farbe durchscheinende Prismen; swl. in W.; in k. H_2SO_4 beständig, gibt beim Kochen eine braune Lsg.; mit KCN entsteht intensiv braune Lsg.; zers. sich im h. Reagenrohr unter Entw. von NO, desgl. beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 . — Durch Darst. der Verb. ist ein weiterer Beleg für die Existenz von zweiwert. Rh gewonnen. — Bei Einw. von CO auf die NO-Verb. bei 75° , deutlicher bei 130 — 140° , wird die CO-Verb. zurückgebildet, die Rk. ist also rückläufig: $\text{RhCl}_2 \cdot \text{RhO} \cdot 3 \text{CO} + 3 \text{NO} \rightleftharpoons \text{RhCl}_2 \cdot \text{RhO} \cdot 3 \text{NO} + 3 \text{CO}$.

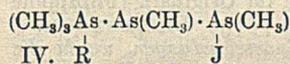
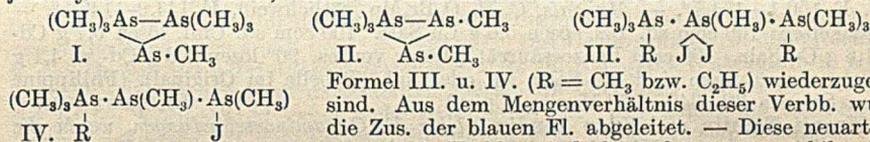
Während CO u. NO nach der Anzahl der ungesätt. Hauptvalenzen, die sie enthalten, nicht als äquivalent angesehen werden können, sind sie in ihren Metallverb.

einander völlig äquivalent. — In den Metallcarboxyden u. -nitrosylen erscheinen sie mit Nebervalenzen an das Metallatom gebunden, ohne für die Wertigkeit (Elektrovalenz) des Metallatoms mitzuzählen. — Durch Absättigung von Hauptvalenzen dagegen erleiden die Radikale CO u. NO Bindungen ganz anderer Art, nämlich solche, bei denen eine Ketogruppe oder eine einwertige Nitrosogruppe entsteht unter Absättigung von Hauptvalenzen, wie z. B. im Nitrosobenzol etc. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2180—82. München, Techn. Hochsch.) BUSCH.

D. Organische Chemie.

Avery A. Ashdown, *Die früheste Geschichte der Friedel-Craftsschen Reaktion*. Mit Rücksicht auf die Wiederkehr des 50. Jahrestages der Bekanntmachung der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. (11. VI. 1877), deren einer Entdecker (CRAFTS) Amerikaner war u. die in den letzten Jahren auch ausgedehnte prakt. Verwendung (Cracken von Petroleum zu Gasolin mit AlCl_3) gefunden hat, werden die biograph. Daten von CRAFTS mitgeteilt, zugleich mit einer Übersetzung der 1. Publikation über diese Rk. (Ind. engin. Chem. 19. 1063—64. Cambridge, Mass. Inst. of Techn.) HERZOG.

Amand Valeur und **P. Gailliot**, *Untersuchung der in Cadets Flüssigkeit enthaltenen hochsiedenden Produkte*. (Vgl. C. 1927. II. 912.) Dest. man größere Mengen roher CADETScher Fl. in CO_2 -at, so erhält man zuerst $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ (Kp. 50—52°, D.¹⁵ 1,144), dann ein Gemisch von Kakodyloxyd u. Kakodyl (Kp. 150—165°, D.¹⁵ 1,462), schließlich einen Rückstand, aus dem sich durch Vakuumdest. eine blaue Fl. isolieren läßt. Kp.₅ 115—120°, D.¹⁵ 1,647, von starkem Knoblauchgeruch, an der Luft nicht selbstentzündlich, bei —80° äußerst viscos, aber nicht krystallisierend, unl. in W., in jedem Verhältnis 1. in A., Ä., Bzl., ll. in konz. HCl, daraus durch W. fällbar, stabil gegen Alkalien. Kryoskop. Mol.-Gew. in CO_2 -gesätt. Bzl. = ca. 300. [Zum Vergleich untersuchtes reines Kakodyl zeigte Kp. 163°, F. —5°, D.¹⁵ 1,447, Mol.-Gew. = ca. 200.] Mol.-Gew. u. Analysen führen zur Formel $(\text{CH}_3)_6\text{As}_3$, aber das Verh. gegen Alkyljodide zeigt, daß ein nicht trennbares Gemisch von 57,4% $(\text{CH}_3)_7\text{As}_3$ u. 42,6% $(\text{CH}_3)_5\text{As}_3$ vorliegt. Diese Verb., in denen die Gruppen $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ u. $(\text{CH}_3)_5\text{As}$ nachgewiesen wurden, dürften Formel I. u. II. besitzen. Mit CH_3J bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ liefert die blaue Fl. je 2 krystallisierte Verb., welche durch Addition von 2 bzw. 1 R_J entstanden u. durch



Formel III. u. IV. (R = CH_3 bzw. C_2H_5) wiederzugeben sind. Aus dem Mengenverhältnis dieser Verb. wurde die Zus. der blauen Fl. abgeleitet. — Diese neuartigen organ. As-Verb. sind bemerkenswert stabil. Ihre

Synthese auf anderem Wege als mittels der CADETSchen Rk. ist bisher nicht gelungen. In CADETS Fl. sind sie zu 1—2% enthalten. Die blaue Farbe hält sich unter Luftabschluß auch am Licht jahrelang, verschwindet aber schon, wenn man die Fl. an der Luft in ein anderes Gefäß gießt. Sie rührt nach Ansicht der Vff. daher, daß ein während der Dest. gebildetes Oxyd von I. bzw. II. in der Fl. äußerst fein verteilt ist u. bei stärkerer Oxydation auf den Boden des Gefäßes herabsinkt. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 779—81.) LINDENBAUM.

Shunji Tsurumi, *Darstellung von Methyl-n-alkylketonen*. Im Laufe der Synthesen der Zingeronhomologen (NOMURA u. TSURUMI, C. 1927. II. 2186) hat sich Vf. auch mit der Darst. der *Methyl-n-alkylketone* durch Ketonspaltung der n-Alkylacetessigester beschäftigt. Das Verf. von COHEN u. NORRIS — Kochen des Esters mit 10%_{ig} NaOH u. folgende Dampfdest. — liefert nur im Falle des Methyl-n-butylketons ca. 70% Ausbeute, ist aber für die höheren Homologen unbrauchbar. Das Verf. von BOUVEAULT u. LOCQUIN — Ester in 4—5 Teilen konz. H_2SO_4 von 85—90° lösen, 5 Min. erhitzen, in W. gießen, mit Dampf dest. — gibt immer 70—80% Ausbeute. Spaltung mit sd. alkoh. KOH nach JOURDAN u. GUTHZEIT liefert zwar bis 80% Ausbeute, ist aber wegen der notwendigen Entfernung des A. zeitraubend u. mit Verlust verknüpft. Am besten erhitzt man 20 g Ester mit 140 g 20%_{ig} oder 150 g 15%_{ig} NaOH 6 Stdn. auf Wasserbad, sättigt mit NaCl, äthert aus u. wäscht die äth. Lsg. mit NaCl-Lsg. Ausbeuten meist 83—93%_{ig}. — n-Propylacetessigester. Aus Na-Acetessigester u. n-C₃H₇J in wenig sd. A. (6 Stdn.). Kp.₂₁ 103—105°. — Methyl-n-butylketon, Kp. 127—130°. Semicarbazon, F. 121—122,5°. — n-Butylacetessigester, Kp.₂₅ 120

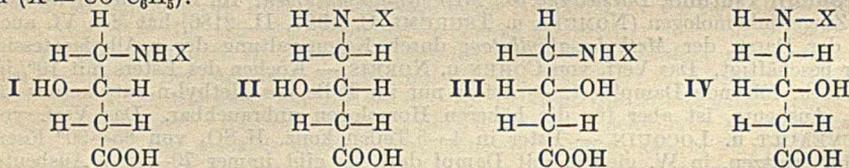
bis 122°. — *Methyl-n-amylketon*, Kp. 149—155° (Hauptmenge 151°). *Semicarbazon*, F. 120—122°. — *n-Hexylacetessigester*, Kp.₁₅ 136—138°. — *Methyl-n-heptylketon*, Kp.₅₆ 112—113°. *Semicarbazon*, F. 118—119,5°. — *n-Heptylacetessigester*, Kp.₂₁ 154 bis 157°. — *Methyl-n-octylketon*, Kp.₂₃ 105—106°. *Semicarbazon*, F. 124—125°. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16. 677—85. Sendai, Univ.) LINDENBAUM.

Yoshiyuki Toyama, *Über die chemische Konstitution der Cetoleinsäure*. Wie Vf. früher (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34. 19; C. 1927. I. 3201. u. frühere Arbeiten) gezeigt hat, kommt die mit der Erucasäure isomere *Cetoleinsäure*, C₂₂H₄₂O₂, in den Ölen zahlreicher Seetiere vor. Die für vorliegende Unters. benötigte Säure wurde aus Spitzkopf-Finnwalöl isoliert. Der Methylester lieferte, mit KMnO₄ in Aceton oxydiert, *Undecansäure* u. *n-Nonan-1,9-dicarbonsäure* u. bei der Ozonisierung außer genannten Säuren *Undecanal* u. wahrscheinlich auch den *Halbaldehyd der n-Nonan-1,9-dicarbonsäure*. *Cetoleinsäure* ist demnach eine Δ^{11,12}-*Dokosensäure*, CH₃·[CH₂]₉·CH:CH·[CH₂]₉·CO₂H. (Journ. chem. Soc. Japan 30. 154.) LINDENBAUM.

Yoshiyuki Toyama, *Über die chemische Konstitution der Zoomarinsäure*. Die von BULL entdeckte u. auch vom Vf. (Zitat vgl. vorst. Ref.) aufgefundene *Zoomarinsäure*, C₁₆H₃₀O₂, kommt in den Ölen vieler Seetiere vor u. wurde für vorliegende Unters. aus Spitzkopf-Finnwalöl isoliert. Ihr Methylester lieferte mit KMnO₄ in Aceton *Heptan*-u. *Azelainsäure*, mit Ozon außerdem *Onanthol*. *Zoomarinsäure* ist demnach eine Δ^{9,10}-*Hexadecensäure*, CH₃·[CH₂]₅·CH:CH·[CH₂]₅·CO₂H, u. zweifellos ident. mit der von ARMSTRONG u. HILDITCH (Journ. Soc. chem. Ind. 44. T. 180; C. 1925. II. 575) in einem Waltran aus Südgeorgien aufgefundenen *Palmitoleinsäure*. (Journ. chem. Soc. Japan 30. 155—56. Yoyohata, Imp. Industr. Labor.) LINDENBAUM.

Ceferino M. Jovellanos und Augustus P. West, *Salze des α-Linolsäuretetrabromids (Cadmium-, Kobalt-, Kupfer-, Magnesium- und Mangan-) aus philippinischem Lumbangöl*. (Vgl. ORETA u. WEST, C. 1927. II. 1939.) Einige weitere Salze des α-*Linolsäuretetrabromids* wurden dargestellt. 5 g K-Salz in 150 ccm sd. CH₃OH oder A. lösen, filtrierte Lsg. mit methylalkoh. oder alkoh. Lsg. des betreffenden Metallsalzes (meist Chlorid, geringer Überschuß) versetzen, bis zur völligen Klärung der über dem Nd. stehenden Fl. kochen, Nd. mit h. CH₃OH oder A., dann A. waschen. — *Cd-Salz*, C₃₆H₆₂O₄Br₄Cd, weiß, F. 135,7—137,8°. — *Co-Salz*, C₃₆H₆₂O₄Br₄Co, blaßrot, F. 156,5°. — *Cu-Salz*, C₃₆H₆₂O₄Br₄Cu, blaugrün, aus Chlf., F. 142,4—145,4°. — *Mg-Salz*, C₃₆H₆₂O₄Br₄Mg, weiß, F. 150,1—151,7°. — *Mn-Salz*, C₃₆H₆₂O₄Br₄Mn, rötlichweiß, F. 144,9—147,5°. — Löslichkeiten: 100 ccm sd. Bzl. lösen 5,6 g Cu-Salz. 100 ccm sd. Chlf. lösen 6,7 g Cd- u. 11,6 g Cu-Salz. 100 ccm Benzoessäureäthylester von ca. 90° lösen 5,3 g Cd- u. 4,1 g Mn-Salz. Im übrigen sind die Salze wl. oder unl. (Tabelle im Original). (Philippine Journ. Science 33. 349—56. Manila, Univ.) LINDENBAUM.

Masaji Tomita und Yuzo Sendju, *Über die Oxyaminverbindungen, welche die Biuretreaktion zeigen*. III. *Spaltung der γ-Amino-β-oxybuttersäure in die opt.-akt. Komponenten*. (II. vgl. C. 1926. II. 2424.) Das von TOMITA aus der *γ-Amino-β-oxybuttersäure* durch erschöpfende Behandlung mit CH₃J u. Alkali erhaltene *γ-Tri-methyl-β-oxybutyrobetain* wurde einer erneuten Untersuchung unterzogen. Mit Hilfe der Brucinsalze der Benzoylverb. gelang die Spaltung des rac. Körpers in seine opt. Komponenten. Merkwürdigerweise erhielten Vf. aus jedem Brucinsalz zwei verschiedene akt. Verbb. Nach VAN SLYKE wurde festgestellt, daß freie NH₂-Gruppen nicht vorhanden sind. Demnach kommen den so dargestellten Prodd. folgende Formeln zu (X = CO·C₆H₅):



Aus den vier opt.-akt. Benzoylverb. konnten die vier akt. Aminosäuren in reinem Zustande u. mit befriedigender Ausbeute dargestellt werden; da nun die *methylierte, linksdrehende γ-Amino-β-oxybuttersäure* in allen Eigg. mit dem natürlichen *Carnitin* übereinstimmt, wird die natürliche Aminosäure, obwohl sie im freien Zustande noch nicht gefunden worden ist, als l-Verb. bezeichnet.

Versuche. *Rac. γ -Benzoylamino- β -oxybuttersäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$, aus *d,l*- γ -Amino- β -oxybuttersäure u. Benzoylchlorid, aus h. W. Nadeln, F. 176° (unkorr.). Die Abwesenheit freier NH_2 -Gruppen wurde festgestellt. — *Brucinsalz der l- γ -Benzoylamino- β -oxybuttersäure*, aus W. farblose Krystalle, F. 87° (unkorr.). *Brucinsalz der d- γ -Benzoylamino- β -oxybuttersäure*, farblose Nadeln, F. 41° (unkorr.). — *l- γ -Benzoylamino- β -oxybuttersäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$, Nadeln, F. 172° (unkorr.). Wegen der Schwerlöslichkeit in k. W. wurden die opt. Bestst. in alkal. Lsg. vorgenommen; $[\alpha]_D^{20} = -7,59^\circ$. Aus der Mutterlauge der l-Verb. vom F. 172° wurden nach weiterem Einengen Prismen einer 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Substanz isoliert, aus wenig W. F. 80–81°, $[\alpha]_D^{20} = -11,84^\circ$; die krystallwasserfreie Verb. schm. bei 114°. — *d- γ -Benzoylamino- β -oxybuttersäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$, F. 178° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = +4,08^\circ$; aus der Mutterlauge wurde beim Antipoden eine um 1 Mol. Krystallwasser reichere isomere Verb. gewonnen, aus wenig W. Nadeln, F. 78–80° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = +10,0^\circ$; die krystallwasserfreie Verb. schm. bei 116°. — *l- γ -Amino- β -oxybuttersäure*, $C_4H_9O_3N$ (I bzw. II, X = H), aus der l-Benzoylverb. vom F. 172° durch 4-std. Kochen mit HBr, aus W. Krystalle, F. ca. 213° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = -3,40^\circ$. Die Anwesenheit einer freien NH_2 -Gruppe wurde durch die Best. nach VAN SLYKE festgestellt. Die Substanz zeigte die Biuretrk. Die isomere Verb. aus dem Benzoylderiv. vom F. 80 bis 81° wurde in analoger Weise dargestellt, aus W. farblose Prismen, F. ca. 212° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -21,06^\circ$. Ninhydrin- u. Biuretrk. positiv; nach VAN SLYKE wurde auch hier eine freie NH_2 -Gruppe festgestellt. — *d- γ -Amino- β -oxybuttersäure*, $C_4H_9O_3N$ (III bzw. IV, X = H), aus der d-Benzoylverb. vom F. 178° in analoger Weise wie beim Antipoden, F. 214° (unkorr.), sie zeigt die Biuretrk., $[\alpha]_D^{20} = +3,21^\circ$; durch die Best. nach VAN SLYKE wurde die Anwesenheit einer NH_2 -Gruppe auch hier nachgewiesen. Die entsprechende Verb. aus der d- γ -Benzoylamino- β -oxybuttersäure vom F. 78–80° schm. bei 214° (unkorr., Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +18,30^\circ$; Substanz enthält 1 freie NH_2 -Gruppe u. zeigt die Biuretrk. — Geschmack der d-Aminosäuren u. der Antipoden ist fade, die rac. Aminosäure ist geschmacklos. — Zur Klärung der Frage, ob das Carnitin mit dem akt. γ -Trimethyl- β -oxybutyrobetain ident. ist, wurden die akt. γ -Amino- β -oxybuttersäuren erschöpfend methyliert. — Das aus l- γ -Amino- β -oxybuttersäure vom F. 212° erhaltene Goldsalz des γ -Trimethyl- β -oxybutyrobetains, $C_7H_{16}O_3NCl_4Au$, krystallisiert aus W. in orangegelben Nadeln, F. 155° (unkorr.) u. ist ident. mit dem Goldchloriddoppelsalz des Carnitins. Das Filtrat des mit H_2S zersetzten Goldsalzes ergab $[\alpha]_D^{20} = -20,98^\circ$. Das Chloroplatinat (F. 220° [unkorr.]) u. das Hg-Salz des γ -Trimethyl- β -oxybutyrobetains (F. 204° [Zers.]) ähneln in so hohem Maße den von KRIMBERG dargestellten Salzen des Carnitins, daß an der Identität der beiden Körper wohl kaum mehr zu zweifeln ist. Auf Grund der ausgeführten Unterss. schreiben Vf. dem Carnitin die Formel V zu. Eine tabellar. Übersicht zeigt, daß die aus den anderen Isomeren der γ -Amino- β -oxybuttersäure in gleicher Weise erhaltenen Körper sich sehr deutlich vom Carnitin unterscheiden. (Ztschr. physiol. Chem. 169. 263–77. Nagasaki, Physiol.-chem. Inst.)

HILLGER.

Fritz Rosendahl, *Einiges über das Problem des Lignins*. Vf. bespricht Methoden zur Isolierung des Lignins, den Abbau des Lignins, daran anschließend einige Konstitutionsbilder. (Metallbörse 17. 2273–74. 2329–30. 2386–87.)

EISNER.

Taku Uemura und Shozo Tabei, *Spektrochemische Untersuchungen von Oxyazoverbindungen*. V. (IV. vgl. C. 1927. II. 2285.) Die Unterss. über den Einfluß des CH_3 werden fortgesetzt. — *o*-, *m*- u. *p*-Toluolazophenol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4(OH)^1$. Neutrale Lsgg. gelb, alkal. Lsgg. tiefer, besonders bei der *p*-Verb. Im Vergleich mit *p*-Oxyazobenzol (1. Mitt.) zeigt sich deutlich die hyperchrome Wrkg. des CH_3 , selbst noch bei der *p*-Verb., obwohl deren Absorptionskurve etwas hypochromer ist. — *o*-, *m*- u. *p*-Toluolazoresorcin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH)_2^4$. Alkali verändert die Farbe der neutralen Lsgg. kaum, wirkt aber stark hyperchrom. Im Vergleich mit Benzolazoresorcin (1. Mitt.) hyperchrome Wrkg. des CH_3 . — *Benzolazo-o-kresol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH)^1$, u. *Benzolazo-m-kresol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2(OH)^4$. Neutrale Lsgg. hellgelb, alkal. Lsgg. orangegelb. Die Kurven (1 Band) sind ganz verschieden von der des Benzolazo-*p*-kresols (2 Bänder; 1. Mitt.), zweifeln infolge der anderen Stellung des OH. Im Vergleich mit *p*-Oxyazobenzol hyperchrome Wrkg. des CH_3 . — Bei den *p*-Nitroderiv. der beiden vorigen Verb. sind die neutralen Lsgg. gelb, die alkal. Lsgg. tiefrot. Im Vergleich mit *p*-Nitrobenzolazophenol (1. Mitt.) hyperchrome Wrkg. des CH_3 . — *o*- u. *m*-Nitrobenzolazo-*p*-kresol, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2(OH)^2$. Wegen des *o*-ständigen OH 2 Bänder. Neutrale Lsgg. gelb, alkal. Lsgg. rot, u. zwar wirkt das

Alkali nur bathochrom, nicht hyperchrom, wahrscheinlich weil o-ständiges OH schwächer wirkt als p-ständiges. NO₂ wirkt in p bathochromer als in o u. m, wie der Vergleich mit p-Nitrobenzolzolo-p-kresol (1. Mitt.) zeigt. (Bull. chem. Soc. Japan. 2. 249—57. Tokio, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Yoshikiyo Oshima und Takeo Takahashi, *Bromierung der Kresole*. Vff. haben die Faktoren untersucht, welche bei der Analyse eines Kresolgemisches nach dem Verf. von DITZ (Bromierung in wss. Lsg.) in Frage kommen. Unter folgenden Bedingungen gibt das Verf. gute Resultate: 1. Verluste an Br u. J soweit wie möglich verhindern. 2. Bromierung bei 18—20° in 1 bis höchstens 1,5 Min. ausführen. 3. Die DITZsche Gleichung ist zu korrigieren. $X + Y = A$; $2,86 Br_2 \times X + 2 Br_2 \times Y = B \times 108,2$. Darin ist B = angewandtes Br, A = Kresolgemisch, Y = o- + p-Kresol, X = m-Kresol, alles in g. (Journ. chem. Soc. Japan 30. 163—66. Tokio, Univ.)

LINDENBAUM.

J. Beisgault, *Ein Beispiel eines Ketonhydratoxyds. Benzalphenyläthylbernsteinsäuren und Benzylphenyläthylmaleinsäuren*. (Vgl. C. 1927. II. 558.) Die 4. der 1. c. erwähnten Säuren, Säure D, wurde inzwischen ebenfalls untersucht. Sie entsteht besonders bei längerer Einw. des Alkalis u. unterscheidet sich von A u. B durch die größere Löslichkeit ihres Ca-Salzes. Säure C, deren Ca-Salz auch ll. ist, wird bei längerer Einw. des Alkalis völlig in die Isomeren umgewandelt. Am besten kocht man B 10 Stdn. mit verd. NaOH u. trennt mittels der Ca-Salze. D zeigt F. 194°, unl. in W., Bzl., Chlf., zl. in Ä., l. in A. Liefert mit Acetanhydrid (100°, 30 Min.) das Anhydrid von B, mit sd. Acetanhydrid (3 Stdn.) wie die anderen Säuren das Anhydrid I. (l. c.). Wird mittels Na-Amalgam nicht hydriert. Besitzt demnach ebenfalls Formel III. u. ist wahrscheinlich das *trans*-Isomere von B. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 717 bis 718.)

LINDENBAUM.

Julius v. Braun und Ludwig Tauber, *Haftfestigkeit organischer Reste*. VI. (V. vgl. C. 1926. II. 2698.) Durch Vers. mit zwei tertiären Basen, dem Propargyl- γ -amylpropargylanilin (I), C₈H₁₁·C≡C—CH₂—N(C₆H₅)·CH₂C≡CH, u. dem γ -Phenylpropargylcinnamylanilin (II), C₆H₅C≡C—CH₂—N(C₆H₅)·CH₂·CH=CH·C₆H₅, wird festgestellt, daß die Endalkylierung oder Endarylierung des Propargylrestes eine ähnliche Schwächung wie beim Allylrest hervorruft; der Amylpropargylrest bei Base I erwies sich als der leichter ablösbare. — Die zweite Frage, ob das Verhältnis der Bindungsfestigkeit von CH≡C—CH₂— u. CH₂—CH—CH₂— bei gleicher Endsubstitution, d. h. bei zwei Resten RC=C—CH₂— u. RCH=CH—CH₂— gleichsinnig bleibt, d. h. daß bei Übergang vom Allyl- zum Propargylrest die Bindungsfestigkeit zunimmt, konnte mittels Vers. mit II nicht ganz so eindeutig beantwortet werden. Doch ist sie anscheinend so zu beantworten, daß das Bindungsverhältnis von Allyl u. Propargyl an N auch bei einer γ -Substitution der beiden Reste im wesentlichen erhalten bleibt.

Versuche. γ -Amylpropargylbromid, C₈H₁₃Br = C₅H₁₁·C≡C·CH₂Br, aus Amylpropargylalkohol (3 Moll.) in 50%_{ig} Chlf.-Lsg. + 1,2 Moll. PBr₃; Kp.₁₂ 95°; hellgelb, leicht beweglich; greift die Schleimhäute an; wird von W. ziemlich leicht unter HBr-Bldg. hydrolysiert; gibt mit Trimethylamin bei 0° in Ä. ein festes, sehr hyroskop., quartäres Bromid. Daneben entsteht anscheinend das HBr-Anlagerungsprod. C₈H₁₄Br₂, gelb, spezif. schwer, Kp.₁₄ 120—125°. — γ -Phenylpropargylbromid, C₉H₉Br, aus Phenylpropargylalkohol + PBr₃; Kp.₁₅ 135°. — Die höher übergehenden Teile enthalten das HBr-Anlagerungsprod.; das mit (CH₃)₃N erhaltene, quart. Bromid C₁₂H₁₆NBr schm. bei 200°. — β -Bromamylanilin, C₉H₁₀NBr, aus 1 Mol. β -Bromamylbromid + 4 Moll. Anilin bei Wasserbadtemp.; schwach gelbliche Fl., Kp.₁₅ 147°; riecht an Anilin erinnernd; Chlorhydrat, aus A.-Ä., F. 165°; Benzoylverb., aus Ä. + PAe., F. 79°. — Gibt mit 2 Moll. KOH in sd. wss.-alkoh. Lsg. ein Gemisch von Anilin u. Propargylanilin, C₉H₉N; Kp.₁₅ 121°; fast farblos, riecht schwach nach Anilin; Chlorhydrat, F. 141°; Phenylthioharnstoff, F. 93°. Gibt mit ammoniakal. Ag-Lsg. in wss. A. eine farblose, am Licht dunkel werdende Ag-Verb., die beim Erwärmen verpufft. — Gibt mit BrCN (1/2 Mol.) in äth. Lsg. das Bromhydrat, F. 118°, u. das Cyanamid C₈H₉N(CN)CH₂C≡CH, aus Ä.-PAe., F. 48—49°. — Cinnamylanilin, C₁₅H₁₅N, aus 4 Moll. Anilin + 1 Mol. Cinnamylbromid in Ä. u. Behandlung mit HCl, Kp.₁₂ 200—202°; Kp.₃ 178°; fast farblos; schneeweiße Krystalle, F. 21°. Chlorhydrat, F. 185°; Pikrat, F. 137°; Nitroverb., F. 68—69°; Cyanverb. C₁₆H₁₄N₂ = C₈H₅N(CN)CH₂CH=C·CH₂·C₆H₅, F. 82—83°. — Phenylpropargylanilin, C₁₅H₁₃N, aus Anilin (3 Moll.) + 1 Mol. Phenylpropargylbromid bei Wasserbadtemp. + HCl + Alkali; Kp.₁₅ 206°, fast farblos, Krystalle, F. 29°. — Chlorhydrat, C₁₅H₁₄NCl, aus A. + Ä., F. 166°. — Pikrat, F. etwas über 200° (Zers.). — Cyan-

amid $C_{16}H_{12}N_2$, $C_6H_5N(CN)CH_2C\equiv CC_6H_5$, Nadeln, aus Ä. + PAe., F. 94°. — *Propargyl-amypropargylanilin*, $C_{17}H_{21}N$ (I), aus 2 Moll. Propargylanilin + 1 Mol. Amylpropargylbromid, neben dem Bromhydrat des Propargylanilins; Kp. 163°, leicht beweglich, fast geruchlos; sehr schwach bas.; fast unl. in verd. Säuren; l. in w. konz. Säuren; mit $AgNO_3$ weiße, sich schnell zers. Fällung. Gibt mit 1 Mol. BrCN reines *Phenylpropargylcyanamid*, $C_{16}H_8N_2$, F. 48°, u. eine Fraktion, Kp. 150—200° unter Zers., in der das *Amylpropargylphenylcyanamid* nur in untergeordneter Menge vorhanden sein dürfte. — *Cinnamylphenylpropargylanilin*, $C_{22}H_{21}N$ (II), aus 2 Moll. Cinnamylanilin + 1 Mol. Phenylpropargylbromid neben *Cinnamylanilindibromhydrat*, F. 156°; Verb. II, aus w. Ä. + w. PAe., farblose Kristalle, F. 60°; sehr schwach bas., nicht merklich l. in verd. Säuren. Die bei der Umsetzung mit BrCN auftretenden Prodd. sind schwer aufzuarbeiten. Es konnte daraus das *Phenylpropargylcyanphenylcyanamid*, F. 81—94°, in geringer Menge erhalten werden. Die leichter kristallisierende Cinnamylverb. konnte nicht nachgewiesen werden. (LIEBIGS Ann. 458. 102—11. Frankfurt a. M., Univ.) BU.

Emil Fromm, *Über cyclische Thioketone. Cyclopentanon, Cyclohexanon* u. dessen *p*-Methylderiv. werden durch $H_2S + HCl$ in die entsprechenden trimolekularen Thioketone übergeführt, welche gut kristallisieren u. widerlich, aber schwach riechen. Von $KMnO_4$ werden dieselben hauptsächlich zu *Disulfonsulfiden* oxydiert. — *Pulegon* liefert mit $H_2S + HCl$ kein Thiopulegon, sondern *Trithio-m-methylcyclohexanon*, indem die Gruppe $C(CH_3)_2$ zweifellos als *Trithioacetone* abgespalten wird. Letzteres wurde an seinem üblen Geruch erkannt, aber nicht isoliert. — Diese cycl. Thioketone stellen Kombinationen eines zentralen S-haltigen mit je 3 peripheren S-freien Ringen dar. — Die hydroaromat. Ketone sind auch zur Bldg. von *Mercaptolen* fähig, u. diese können zu *Sulfonolen* oxydiert werden. Das vom Cyclohexanon abgeleitete hat bereits RËCSEI (C. 1927. II. 561) beschrieben; es wirkt auf Menschen ähnlich wie Sulfonal. Auch das *p*-Methylderiv. wirkt schwach einschläfernd.

Versuche. *Trithiocyclopentanon*, $[C_5H_8S]_3$. Alkoh. Lsg. von Cyclopentanon erst mit HCl-Gas, dann H_2S sättigen, in Kälte stehen lassen. Kristalle aus A., F. 99°. — *Trisulfon*, $[C_5H_8O_2S]_3$. Gesätt. Lsg. des vorigen in Bzl. mit gesätt. $KMnO_4$ -Lsg. u. wenig H_2SO_4 schütteln, bis Färbung 5 Min. bestehen bleibt, mit SO_2 entfärben. Aus Eg., F. 172°. — *Trithiocyclohexanon*, $[C_6H_{10}S]_3$, aus Chlf. + A., F. 101—102°. — *Disulfonsulfid*, $C_{18}H_{30}O_4S_3$, nach öfterem Umfällen aus Chlf. + A. F. 175,5—176,5°. — *Dicyclohexanmercaptopol des Cyclohexanons*, $C_{18}H_{26}S_2$. Durch Erhitzen von Trithiocyclohexanon unter Rückfluß auf 160° (8 Stdn.), wobei H_2S entweicht. Braune, widerlich riechende Fl., Kp. 182°. Entfärbt Br u. $KMnO_4$. — *Äthylmercaptopol des Cyclohexanons*. In Gemisch von Cyclohexanon u. C_2H_5-SH bis zur Trübung HCl einleiten, in Kältemischung stellen, weiter schwach HCl durchleiten, mit W. fällen, Öl mit Lauge waschen. — *Diäthylsulfonocyclohexan*, $C_{10}H_{20}O_4S_2$. Aus vorigem mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4 (ca. 7 Stdn.), ausäthern. Nadeln aus A., F. 118—119°. — *Trithio-p-methylcyclohexanon*, $[C_7H_{12}S]_3$, aus Ä. + A. (Kältemischung), F. 94,5—95,5°. — *Disulfonsulfid*, $C_{21}H_{36}O_4S_3$, nach Reinigung mit Ä. Nadeln aus Chlf. + A., F. 253—254°. — *Diäthylsulfon-p-methylcyclohexan*, $C_{11}H_{22}O_4S_2$. Über das überreichende ölige Mercaptopol. Aus A., F. 112—113°. — *Trithio-m-methylcyclohexanon*, $[C_7H_{12}S]_3$, aus Chlf. + A., F. 182—183°. — *Disulfonsulfid*, $C_{21}H_{36}O_4S_3$, aus Chlf. + A., F. 266—267°. — *Diäthylsulfon-m-methylcyclohexan*, $C_{11}H_{22}O_4S_2$. Aus *Pulegon*, C_2H_5-SH u. HCl über das Mercaptopol. Aus Chlf. + PAe., F. 107—108°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2090—94. Wien, Univ.) LINDENBAUM.

H. Simmich, *Synthetisches Menthol*. Beschreibung der bekannten Darstellungsweisen von Menthol aus Thymol u. *Pulegon*. Zur Darst. aus letzterem führte Vf. folgende Verss. aus. 1. Lsg. von 350 g unreinem *Pulegon* in der 5-fachen Menge 96%ig. A.; Gießen der Lsg. über Na im Autoklaven, Schließen desselben u. Rühren. Nach 15 Min. betrug die Temp. 120°, der Druck 10 at. Nach 1 Stde. bestand das Rk.-Prod. aus einer rotbraunen, dickfl. M. von arom. Geruch u. einem gelbten Öl, das durch Zusatz von W. abgeschieden wurde. Bei fraktionierter Dest. gingen 30% des Ausgangsmaterials bei 200—220° über, Rest bestand aus niedrig sdd. Körpern u. Harz. Mittlere Fraktion hatte $d_{20} = 0,908$ u. $[\alpha]_D = -14^\circ$. Keine Erstarrung in Eis-NaCl-Mischung. — 2. Gleicher Vers. im offenen Gefäß u. Wasserkühlung. $\frac{2}{3}$ des A. wurden durch Ä. ersetzt, das Na allmählich zugesetzt u. Temp. nur bis 20° gesteigert. Die Fraktion zwischen 200 u. 220° hatte $d_{20} = 0,900$ u. $[\alpha]_D = -12,8^\circ$; erhebliche Harz-bldg. war vorhanden. 3. Lsg. wie in Vers. 2, Gießen der Lsg. über Na u. $NaHSO_4$, rühren im verschlossenen Autoklaven. Temp. 60—70° durch Kühlung, Druck 4,5 at. Nach 10 Stdn. bestand Rk.-Prod. aus gelbgrauer M.; das abgeschiedene Öl gab 40%

Ausbeute, weil durch das Bisulfat Verharzung verhindert worden war. Fraktion zwischen 200 u. 220° hatte $d_{20} = 0,911$ u. $[\alpha]_D = -12,4^\circ$; sie enthält noch unverändertes Pulegon. 4. Wie Vers. 3. nur ohne Kühlung. Temp. 140°, Druck 25 at. Fraktion zwischen 205 u. 220° hatte $d_{20} = 0,903$, $[\alpha]_D = -12,0^\circ$, Ausbeute 45%. Durch wiederholtes vorsichtiges Fraktionieren u. Umkrystallisieren des Krystallbreis aus A. wurde Ausbeute von 10% Menthol mit F. 34° u. $[\alpha]_D = -33,5^\circ$ erhalten. 5. Erhöhte Ausbeute durch Verarbeitung reinen Pulegons u. Zusatz eines Ni-Katalysators. Temp. 130°, Druck 8 at. 75% destillierten bei 208—216°, $d_{20} = 0,902$, $[\alpha]_D = -16^\circ$. Das Prod. erstarrte ohne weiteres Fraktionieren in der Kältemischung u. wurde durch Abnutschen in einen festen u. einen fl. Anteil getrennt. (Pharmaz. Ztg. 72. 1305—07. Berlin.) L. JOS.

Madhay Balaji Bhagvat und **John Lionel Simonsen**, *Die Konstitution der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Campherchinon entstehenden Säure*. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 10. 43—55. — C. 1927. I. 1956.) LINDENBAUM.

P. P. Shukla, *Einfluß des Schwefelatoms auf das optische Drehungsvermögen*. Nach FORSTER, SINGH u. Mitarbeitern (C. 1921. III. 953. 1922. I. 961 u. frühere Arbeiten) besitzen Derivv. des Iminocampfers ein besonders hohes opt. Drehungsvermögen. Daher hat Vt., um den Einfluß des S auf diese Eig. kennen zu lernen, einige Thioderivv. jener Körperklasse dargestellt, in denen der S zweiwertig ist. Es hat sich gezeigt, daß der S — allerdings in sehr verschiedenem Grade — das Drehungsvermögen vermindert. Z. B. werden die $[M]_D$ -Werte (in Chlf.) des p,p'-Diphenylen- u. p,p'-Ditolylbisiminocampfers (SINGH) durch Einschlebung eines S um ca. 600° bzw. 1750° herabgedrückt. Diese Wrkg. kann dadurch verursacht sein, daß der S die Reihe der konjugierten Doppelbindungen unterbricht. Da andererseits nach HILDITCH (Journ. chem. Soc., London 93. 1618 [1908]) der ungesätt. zweiwertige S das opt. Drehungsvermögen beträchtlich erhöht, so ist anzunehmen, daß bei den Iminocampfern diese erhöhende Wrkg. jene erniedrigende Wrkg. nicht übertrifft. — In präparativer Hinsicht ist zu bemerken, daß die Leichtigkeit, mit welcher verschiedene Diamine sich mit Campherchinon kondensieren, vom ungeschwefelten über das einfach zum zweifach geschwefelten Diamin abnimmt. Wasserfreies Na_2SO_4 ist ein gutes Kondensationsmittel.

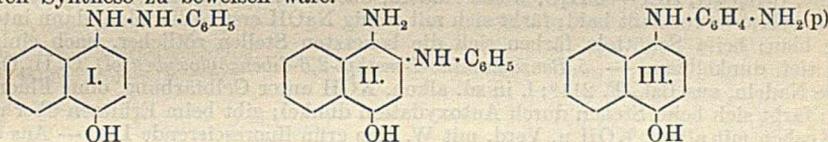
Versuche. Darst. des *Thioanilins* wurde zu verbessern gesucht. Ausbeute aus Anilin u. S äußerst gering. Besser kondensiert man p-Chlornitrobenzol mit Na_2S nach KEHRMANN u. BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2364 [1896]) zu p,p'-Dinitrodiphenylsulfid, reduziert dieses mit Zinkstaub u. Eg., löst überschüssiges Zn in HCl, alkalisiert u. extrahiert mit Chlf. — p,p'-Thiodiphenylbisiminocampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus Campherchinon, Thioanilin u. Na_2SO_4 in sd. A. Nadelchen aus Bzl., F. 215°. In Chlf.: $[\alpha]_D = 947^\circ$, $[M]_D = 4848^\circ$. — *Methylbenzothiazolbenzyliminocampher*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} < \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$. Mit Dehydrothio-toluidin in sd. A. (12 Stdn.) oder besser Amylalkohol. Aggregate aus Bzl., F. 182°. In Chlf.: $[\alpha]_D = 564,8^\circ$, $[M]_D = 2756^\circ$. — *Dithioanilin*. Lsg. von p,p'-Dinitrodiphenylsulfid (F. 182°, dann bei 145° erstarrend u. bei 100° explodierend) in sd. Eg. vorsichtig mit der berechneten Menge SnCl_2 -Lsg. versetzen. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 85°. — p,p'-Dithiodiphenylbisiminocampher, $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}]_2$. Aus Campherchinon u. vorigem in sd. A. (12 Stdn.). Gelbe Nadelchen aus Bzl., Rotfärbung ab 160°, F. 201—202°. In Chlf.: $[\alpha]_D = 820^\circ$, $[M]_D = 4460^\circ$. — *Thio-p-toluidin* u. *Dithio-p-toluidin*. In Gemisch von 107 g p-Toluidin, 32 g S u. 9,5 g Na_2CO_3 bei 140° allmählich 112 g PbO eintragen, mit sd. A. ausziehen, A. entfernen, mit NaOH alkalisieren, Dampf durchblasen, Rückstand mit h. HCl (1:4) ausziehen, einengen, zuerst ausfallendes Thio-p-toluidinhydrochlorid (30 g) mit NH_4OH zerlegen, Base aus verd. A. umkrystallisieren. Gelblichgrüne Nadeln, F. 104°. Mutterlauge obigen Hydrochlorids liefert bei weiterem Einengen Dithio-p-toluidinhydrochlorid (10 g), gelbe Nadeln aus W. + HCl. Daraus abgeschiedene Base bildet nach Reinigung über das Sulfat (Fällung in Ä.-A. mit verd. H_2SO_4 ; Nadeln aus W.) hellgrüne Nadeln aus verd. A., F. 89°. — p,p'-Thioditolylbisiminocampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus Campherchinon, Thio-p-toluidin u. Na_2SO_4 in sd. 90%ig. A. (7 Stdn.). Undeutliche orangefarbene Gruppen aus Bzl., F. 216°. In Chlf.: $[\alpha]_D = 407,6^\circ$, $[M]_D = 2201^\circ$. — Mit Dithio-p-toluidin wurde auch bei 200° kein Kondensationsprod. erhalten. (Journ. Indian Inst. Science Serie A. 10. 33—41. Bangalore, Inst. of Science.) LB.

D. F. J. Lynch und **John T. Scanlan**, *Naphthalinsulfonsäuren*. VIII. *Hydrolyse der 1,5-Naphthalindisulfonsäure*. (VII. vgl. C. 1927. II. 1831.) Vff. beschreiben die Darst. der 1,5-Naphthalindisulfonsäure I als Tetrahydrat durch Sulfonierung von

Naphthalin mit 30% SO_3 enthaltender H_2SO_4 bei 60° (vgl. EWER u. PICK, D. Ann. E. 2619 [1889]) u. Reinigung über das Na- u. Ba-Salz. Die Hydrolyse wurde durchgeführt in verschlossenen Röhren mit H_2SO_4 in Konz. von 1—85% in einem Temp.-Bereich von 100—220° (Tabellen). Es erwies sich auch hier die Gültigkeit der für die 1,6-Naphthalindisulfonsäure (l. c.) abgeleiteten Regel, daß die (etwas weniger stabile) Verb. I beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 direkt zu Naphthalin hydrolysiert wird, während bei höheren Konz. an H_2SO_4 das so gebildete Naphthalin durch Resulfonierung in jene isomeren Disulfonsäuren verwandelt wird, die auch bei direkter Sulfierung von Naphthalin unter gleichen Bedingungen erhalten werden. (Ind. engin. Chem. 19. 1010—1012.)

HERZOG.

Walter Fuchs und Ferdinand Niszel, Über die Tautomerie der Phenole. X. Phenylhydrazin und Naphthole der α -Reihe. (IX. vgl. C. 1927. I. 1468.) 1,4-Dioxynaphthalin liefert mit Phenylhydrazin u. H_2SO_3 oder NaHSO_3 in 1. Stufe zweifellos 4-Benzolhydrazo- α -naphthol (I.), welches jedoch nicht als solches gefaßt werden konnte, da es unter den Rk.-Bedingungen wahrscheinlich Semidinumlagerung erleidet. Für die Konst. dieser „Umlagerungsbasis“, welche als Benzoylderiv. isoliert wurde, ist es wichtig, daß dieselbe auch durch Red. von 4-Benzolazo- α -naphthol in alkal. Lsg. erhalten wird, wie aus der Identität der Benzoylderiv. hervorgeht. Denn das von GOLDSCHMIDT u. BRUBACHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 2314 [1891]) beschriebene Benzoylderiv. von I. ist trotz fast gleicher FF. verschieden vom dem Benzoylderiv. der Umlagerungsbasis. Letztere ist in verd. HCl l. u. liefert mit oxydierendem Agentien kein Chinon, kann also nicht Formel II. besitzen. Dagegen läßt sich dem Benzoylderiv. durch Diazotrk. leicht die Hälfte des N entziehen. Der Umlagerungsbasis kommt also wahrscheinlich Formel III. zu, u. das Entaminierungsprod. würde 4-Anilino- α -naphthol sein, was durch Synthese zu beweisen wäre.



Versuche. Benzoylderiv. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (nach III.?). 1. In Suspension von 3,9 g Phenylhydrazin in 40 ccm W. SO_2 bis zur Lsg. einleiten, nach Zusatz von 5 g 1,4-Dioxynaphthalin 30 Stdn. auf Wasserbad erhitzen, öliges Prod. abfiltrieren (Filtrat enthält ca. 20% des Phenylhydrazins in Form von Anilin u. NH_3), in Lauge lösen, mit Benzoylchlorid schütteln. 2. 4-Benzolazo- α -naphthol in 10%ig. NaOH mit Mischung von 2 Teilen Zinkstaub u. 1 Teil Al-Spänen reduzieren, grüne Lsg. benzoylieren. Rötliches Krystallpulver aus A., F. 163°. — Die grüne Lsg. gibt mit Säure Nd., im Überschuß rot l. Daraus mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ weiße, sehr oxydable Flocken der Base. Rote, blau fluoreszierende äth. Lsg. gibt mit HCl -Gas hygroskop. Hydrochlorid, dieses bei sofortiger Benzoylierung obiges Benzoylderiv. — Benzoylderiv. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Durch Einleiten von N_2O_3 in die alkoh. Lsg. des obigen Benzoylderiv. u. Aufkochen, F. 202°. — Benzoyl-4-benzolhydrazo- α -naphthol (nach I.). 4-Benzolazo- α -naphthol in alkal. Lsg. benzoylieren, erhaltenes Prod. (F. 116°) mit Al-Amalgam in A. reduzieren, F. 162° (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2058—62.)

LINDENBAUM.

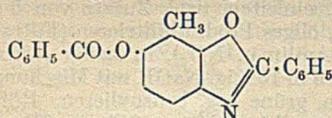
R. Weißgerber und Chr. Seidler, Über die Aufspaltung heterocyclischer Verbindungen des Steinkohlenteers. Zur Verwandlung der sich unter den Bestandteilen des Steinkohlenteers findenden heterocycl., einfachen oder kondensierten Fünfringe in brauchbare, von den KW-stoffen leicht zu trennende Umwandlungsprodd. wird die Einw. von Ätzkali bei hohen Temp. benutzt. Aus den neben dem Fünfring einen Phenylkern enthaltenden, heterocycl. Verb. entsteht so ein in o-Stellung substituiertes Toluol. — Diese teils als Hydrolyse, teils als Oxydation auffaßbare Rk. läßt sich nur unter Annahme der Bldg. von Ameisensäure formulieren, die unter den Versuchsbedingungen in CO_2 übergehen durfte.

Versuche. Thionaphthen gibt mit KOH bei 300—310° o-Thiokresol, anscheinend nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}_2\text{H}_2 : \text{S} + 2 \text{KOH} = \text{H} \cdot \text{COOK} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SK}$; Kp. 192—194°; man kann so Roh-naphthalin entschwefeln. — Cumaron gibt mit KOH bei 300—310° reines o-Kresol, Inden bei derselben Behandlung neben geringen Mengen hochschm. Körper (Chrysen u. Truxen?) eine schwarze amorphe M. neben KW-stoffen, o-Xylol u. Hydrinden. — Indol gibt mit KOH bei 200° o-Toluidin. — Mit rein aromat., heterocycl. Verb. des Steinkohlenteers, Biphenylenoxyd, Biphenylsulfid u. Carbazol,

desgl. mit Thiophen verliefen die Verss. ergebnislos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2088 bis 2090. Duisburg, Meiderich, Ges. f. Teerverwertung.) BUSCH.

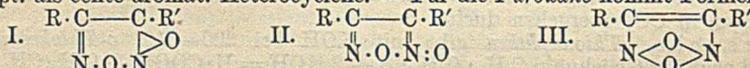
F. Henrich und Walter Herold, *Über Farbstoffe und andere Verbindungen aus 1-Methyl-2,6-dioxybenzol*. Das 1-Methyl-2,6-dioxybenzol kann bei der Oxydation in schwach alkal. Lsg. wie das Orcin orcein- u. lackmusähnliche Farbstoffe bilden. — Bei Derivv. dieses Phenols konnte auch die Gesetzmäßigkeit (vgl. HENRICH etc., Ber. Dtsch. chem. Ges. 55. 3911; C. 1923. I. 440) bestätigt werden, daß in alkal. Lsg. dem Auge deutlich sichtbare Fluoreszenz auftritt, wenn sich die OH-Gruppe im Kern in p-Stellung zum N-Atom befindet u. gleichzeitig die sogen. μ -Stellung (nach neuerer Nomenklatur 2-Stellung) direkt mit einem Arylrest verbunden ist. Keine Fluoreszenz in alkal. Lsg. tritt auf, wenn sich in 2-Stellung eine CH_3 -Gruppe befindet.

Versuche. 1-Methyl-2,6-dioxybenzol, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, aus Toluol oder Bzl.; gibt in absol. A. mit KOH in A. u. Amylnitrit das K-Salz $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NK}$, Krystalle, aus A. + W. Seine wss. Lsg. gibt mit den Salzen von Cu, Co, Ni, Pb, U, Zn Ndd., mit AgNO_3 eine gallertige, in W. l. Fällung, mit Ba u. Mg keinen Nd. — Gibt in wenig W. + konz. HCl das 5-Nitroso-1-methyl-2,6-dioxybenzol bzw. 5-Oxy-6-methyl-1,4-benzochinon-4-oxim, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, gelbe Nadelchen, aus Bzl.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer; dunkelbraune Nadeln, aus stark verd. A., beginnt bei 127° zu erweichen, bei 136° tritt dunklere Färbung ein, bei 147° ganz dunkel u. vermutlich geschm.; der aus Bzl. umkrystallisierte Körper zeigte, ohne vorher dunkler zu werden, den scharfen F. 147° , l. in konz. HCl mit rotgelber Farbe; geht, in Ä. suspendiert, mit trockener HCl mit roter Farbe in Lsg.; nach Verdunsten des Ä. dunkelgefärbter Rückstand, enthält Cl, l. in Alkali mit violetter Farbe; das Ausgangsmaterial ist darin l. mit rotgelber Farbe. — Das Nitrosoderiv. gibt mit SnCl_2 in konz. HCl bei 60° 5-Amino-1-methyl-2,6-dioxybenzol, Chlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, HCl + $2\text{H}_2\text{O}$, weiße Nadeln, aus konz. HCl, ll. in W.; färbt sich + FeCl_3 rotbraun, verblaßt bald; färbt sich mit wenig NaOH erst rötlichblau, dann intensiver blau; beim Schütteln färben sich die benetzten Stellen rötlicher, nach einiger Zeit tief dunkelblau. — 5-Benzoylamino-1-methyl-2,6-dibenzoyloxybenzol, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, weiße Nadeln, aus Bzl., F. 211° ; l. in sd. alkoh. KOH unter Gelbfärbung, ohne Fluoreszenz; färbt sich beim Stehen durch Autoxydation dunkel; gibt beim Erhitzen über den F., Kochen mit alkoh. KOH u. Verd. mit W. eine grün fluoreszierende Lsg. — Aus der Mutterlauge des Benzoylderiv. konnten leicht zwei o-Kondensationsprodd. dargestellt werden. — Die abgesaugte, benzoyl-chloridhaltige Fl. gibt bei der Dest. das nebenst. 2(μ)-Phenyl-6-benzoyloxy-7-toluoxazol, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$; Krystalle, aus A., F. 176° . — Wird durch sd. alkoh. KOH verseift. Die Fl. zeigt nach Verd. mit W. gelbe Farbe mit grüner Fluoreszenz; + CO_2 Abscheidung von



2-Phenyl-6-oxy-7-toluoxazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$; weiße Nadeln, aus Bzl., F. 206° ; l. in k. konz. H_2SO_4 mit schwacher Fluoreszenz; nach wiederholter Behandlung mit Alkali weiße Krystalle, aus Bzl., l. in Alkali mit grüner Fluoreszenz. — Das 2,6-Dioxy-3-amino-1-methylbenzol erleidet in schwach alkal. Lsg. Autoxydation u. geht allmählich in eine blaue Fl. über, die beim Stehen rotbraun wird. Die blaue Lsg. zeigt mit Säure lackmusartigen Umschlag. — Durch Autoxydation einer größeren Menge des Aminophenols in schwach alkal. Lsg., Verd. mit W. u. Ansäuern wurde ein in A. wl. Farbstoff erhalten, l. in Alkali mit intensiv blauer Farbe, mit Säure Umschlag in rot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2053—58. Erlangen, Univ.) BUSCH.

K. v. Auwers, *Vermischte spektrochemische Beobachtungen*. Furazane u. Furoxane. Die Analogie der Furazane mit den Isoazolen (diese vgl. v. AUWERS u. ERNST, C. 1926. II. 2305), aus denen sie durch Austausch eines CH gegen N hervorgehen, kommt auch im spektrochem. Verh. zum Ausdruck. Die Depressionen der Furazane sind womöglich noch stärker wie die der Isoxazole. Beide Klassen erweisen sich opt. als echte arom. Heterocyclene. — Für die Furoxane kommt Formel I. nicht



in Betracht, denn für eine solche würden sich hohe Exaltationen ergeben, während der Dreiring aus C, O u. N nicht derartig exaltierend wirken kann (vgl. dazu v. AUWERS u. OTTENS, C. 1924. I. 2351). Formel II. u. III. sind gleichermaßen möglich. In II. wirkt der O wie ein störender Substituent, hebt die Depressionen der Refraktion fast auf u. verwandelt die der Dispersion sogar in kleine Überschüsse. Die für III. sich

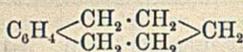
ergebenden Exaltationen sind ebenfalls erklärlich, da die Doppelbindung mit den unverbrauchten Valenzen der N-Atome eine Konjugation bildet. — Isonitrile u. Nitrile. Legt man den Berechnungen den von SCHEIBLER (C. 1926. I. 3532) für zweiwertigen C u. den von v. AUWERS u. OTTENS (l. c.) für $C-N^{\ominus}C$ errechneten

Name	i°	D_4^t	n_{D}^t	$E \Sigma_D$	$E \left(\frac{\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}}{\text{in } \%} \right)$
Dimethylfuran	14,4	1,0528	1,42829	-1,77	- 28
Dimethylfuroxan (Formel III.)	15,6	1,1877	1,48552	+1,62	+ 37
Methylcarbylamin	17,9	0,7337	1,34393	—	—
Äthylcarbylamin	17,0	0,7423	1,36321	—	—
Phenylcarbylamin	18,1	0,9823	1,52828	—	—
Acetonitril	21,9	0,7781	1,34186	—	—
Propionitril	21,8	0,7758	1,36368	—	—
n-Butyronitril	16,2	0,7951	1,38588	—	—
n-Valeronitril	18,9	0,8018	1,39715	—	—
Isovaleronitril	19,4	0,7925	1,39179	—	—
asymm. Phthalylchlorid	100,0	1,3313	1,52949	+1,14	+ 33
Benzochinon (in Chinolin)	15,9	1,1068	1,61950	+2,18	—
Toluchinon	77,9	1,0830	1,51108	+1,93	—
m-Xylochinon	78,1	1,0479	1,50740	+1,94	—
m-Xylochinon (in Chinolin)	15,2	1,1025	1,60933	+1,31	—
Thymochinon	99,6	0,9727	1,48250	+1,75	—
α -Methyl- β -äthylacrolein	22,1	0,8548	1,44872	+1,35	+ 43
2-Methylbuten-(1)-on-(3)	20,1	0,8484	1,42327	+0,43	+ 17
Δ^1 -Menthenon	14,5	0,9376	1,48678	+0,61	+ 26
Isophoroncarbonsäureäthylester	15,5	1,0342	1,48126	+0,59	+ 34
α -[o-Formylphenoxy]-propionsäureäthylester	18,5	1,1372	1,51746	+0,81	+ 55
o-Isobutyro-symm. m-xylenolmethyläther	16,7	1,0116	1,51823	+0,72	+ 34
o-Allylacetophenolmethyläther	10,9	1,0525	1,53903	+0,73	+ 38
β -p'-Methylchalkon	100,6	1,0258	1,61715	+3,31	+145
α -p'-Methylchalkon	99,6	1,0317	1,61905	+3,20	+145
α -Methylbenzoylessigsäureäthylester	16,1	1,0895	1,51355	+0,60	+ 28
o-Methoxybenzoylessigsäureäthylester	13,1	1,1634	1,53968	+1,15	+ 77
Furfuralaceton	57,0	1,0496	1,58197	+4,45	+255
Furfuralmethyläthylketon	17,1	1,0823	1,59047	+3,35	+219
Furfuraldiäthylketon	18,0	1,0573	1,57593	+3,00	+198
Furfuralpinakolin	15,6	1,0088	1,55263	+3,04	+207
Difurfural- γ -methylcyclohexanon	100,1	1,1181	1,68812	+6,29	—
α -Bromisocrotonsäure	99,7	1,5809	1,48546	+0,33	+ 25
α,β -Dibromocrotonsäure	100,1	1,9963	1,53522	+0,42	+ 31
α -Cyclohexyldenpropionsäuremethylester	18,0	0,9989	1,48483	+0,51	+ 22
p-Kresotinsäureäthylester	21,1	1,1035	1,52123	+0,97	+ 60
2,2-Diäthylhydrinden	13,4	0,9295	1,51820	+0,22	+ 10
2,2,5-Triäthylhydrinden	16,2	0,9178	1,51473	+0,32	+ 13
2,2,5,6-Tetraäthylhydrinden	14,35	0,9246	1,51998	+0,36	+ 15
2,2,4,5,6-Pentaäthylhydrinden	14,1	0,9234	1,52115	+0,42	+ 17
2,2,4,5,6,7-Hexaäthylhydrinden	14,3	0,9263	1,52265	+0,36	+ 19
Phenheptamethylen	16,2	0,9683	1,54856	+0,53	+ 20
1-Methyl-3-äthyl-4-isopropylbenzol	15,7	0,8756	1,50227	+0,41	+ 15
Chlorameisensäuremethylester	16,95	1,2240	1,38882	-0,08	- 9
Chlorameisensäureäthylester	15,05	1,1418	1,39861	+0,03	- 3
Chlorameisensäureisobutylester	17,9	1,0425	1,40711	+0,05	- 2
Chlorameisensäureisoamylester	15,0	1,0321	1,41916	+0,01	+ 2
O-Bezoat des Benzoylmalonsäurediäthyl- esters	99,3	1,1129	1,52818	+1,48	+ 54

Wert zugrunde, so bleiben die für *Methyl-* u. *Äthylcarbylamin* gefundenen Werte hinter den berechneten weit zurück. Aber dies wäre erklärlich, weil die überschüssige Valenz des endständigen C sich mit der des ebenfalls ungesätt. N ausgleichen kann, was beim $C(OC_2H_5)_2$ von SCHEIBLER nicht möglich ist. Die Refraktionsäquivalente für $N^{\equiv C}$ sind nicht bekannt. Aus den Beobachtungen des Vfs. würden sich Werte ableiten, welche sich mit den sonst gefundenen Atomrefraktionen des N wohl vertragen. Aber einer derartigen Bindung steht der Verlauf der Anlagerungsreakt. bei den Isonitrilen entgegen. Der endständige C in den Isonitrilen ist anscheinend weder ausgesprochen zwei- noch vierwertig. Dafür sprechen auch die für *Phenylcarbylamin* gefundenen Werte. — Aus den für eine Anzahl einfacher *Nitrile* ermittelten opt. Daten ergeben sich für $N^{\equiv C}$ folgende Refraktionsäquivalente: $H_\alpha = 2,974$, $D = 2,997$, $H_\beta - H_\alpha = 0,058$, $H_\gamma - H_\alpha = 0,075$. Für CN: $H_\alpha = 5,389$, $D = 5,415$, $H_\beta - H_\alpha = 0,083$, $H_\gamma - H_\alpha = 0,132$. Aus den beiden aliph. Isonitrilen für NC: $H_\alpha = 6,097$, $D = 6,136$, $H_\beta - H_\alpha = 0,129$, $H_\gamma - H_\alpha = 0,211$. Um die Differenz der Werte für CN u. NC unterscheiden sich also die Mol.-Refr. u. -Dispersionen isomerer Nitrile u. Isonitrile. Letztere sind ungesättigter, aber der Unterschied ist recht gering, was ebenfalls gegen zweiwertigen C spricht. — *Asymm. Phthalylchlorid*. Dasselbe wurde nach OTT (LIEBIGS Ann. 392. 273 [1912]) dargestellt. Sein opt. Verh. ist ungewöhnlich, denn einerseits bleibt es, obwohl es nur ein e, noch dazu gestörte, akt. Konjugation besitzt, in seiner Refraktion u. Dispersion nur wenig hinter dem n. Chlorid mit 2 akt. Konjugationen zurück, u. andererseits sind seine Konstanten höher, als nach denen des Phthalids zu erwarten war. Der von OTT angegebene Wert D_{20}^{20} , 1,4668 ist unrichtig; er berechnet sich aus den bei höherer Temp. ausgeführten Bestst. zu 1,4185.

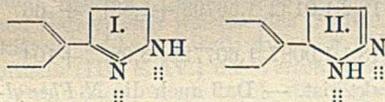
Chinone. m-Xylochinon wurde im Schmelzfluß u. in Chinolin untersucht. Die $E\epsilon$ -Werte zeigten nach Anbringung der erforderlichen Temp.-Korrektur einen Unterschied von ca. 0,4. Die Dispersion der Chinone konnte nicht bestimmt werden, da die Schmelzen das Licht der blauen u. violetten H-Linie absorbieren. Legt man die Superoxydformeln zugrunde, so würde sich im Mittel eine spezif. Exaltation der Brechung von rund 1,5 ergeben, weshalb diese Formeln ausgeschlossen sind. Entweder sind 2 gekreuzte Konjugationen oder eine gehäufte Konjugation O:C:C:C:C:O mit einer Äthylenbindung anzunehmen. Die hohen Exaltationen deuten auf einen stark ungesätt. Charakter hin. — *Aldehyde u. Ketone*. Hier ist wenig zu bemerken. Die hohen Exaltationen der beiden *p'-Methylchalkone* sind im Einklang mit ihrer Struktur. Die Ansicht von WEYGAND u. MATTHES (C. 1926. II. 1635), daß hier eine Isomerie wie bei den cis-Zimtsäuren vorliege, wird durch das opt. Verh. beider Verb. gestützt, denn die Mol.-Refr. u. -Dispersionen fallen fast zusammen. Dagegen sind D.- u. n-Werte deutlich verschieden. — Aus den stark voneinander abweichenden $E\epsilon$ -Werten des α -*Methyl-* u. *o-Methoxybenzoylessigesters* folgt, daß ersterer sehr wenig, letzterer stärker enolisiert ist. — *Furfuralketone*. Aus den Unterss. von KASIWAGI (C. 1926. II. 892) ergeben sich stärkere Unregelmäßigkeiten der $E\epsilon$ -Werte. Daher wurden die Verb. nachgeprüft. Das Deriv. des Methylisopropylketons wurde jedoch nicht genügend rein erhalten. Auch *Furfuralaceton* verändert sich schnell. Die neuen, vergleichbareren Werte zeigen, daß die Verb. opt. den Cinnamylidenessigsäuren mit einem konjugierten System von 4 Doppelbindungen entsprechen. Der bekannte deprimierende Charakter des 5-gliedrigen Heterocyclens ist hier nicht zu bemerken. Die hohen Exaltationen rühren daher, daß die eine Doppelbindung des Furanringes an einer Konjugation beteiligt ist u. der anderen daher die Möglichkeit einer Kompensation fehlt. Die besonders hohen Exaltationen des Anfangsgliedes fallen auf. — Anschließend bespricht Vf. die Unterss. von WOLFF (C. 1924. I. 2363). Die Zahlen für das Brechungsvermögen der Furfural- u. Difurfuralderiv. dürften annähernd richtig sein, obwohl eine Kontrollbest. am *Difurfural- γ -methylcyclohexanon* einen ziemlich stark abweichenden Wert lieferte. Aber die Dispersionswerte schwanken derartig, daß Versuchsfehler vorliegen müssen. Es wurde offenbar in zu verd. Lsgg. gearbeitet. — *Säuren u. Ester*. Bei der α -*Bromisocrotonsäure* u. α,β -*Dibromcrotonsäure* vernichtet das Br die ziemlich hohen Exaltationen der Stammsubstanzen. — Die schon früher (LIEBIGS Ann. 387. 230 [1912]) beschriebene α -*Cyclohexylidenpropionsäure*, $C_9H_{14}O_2$, wurde jetzt rein gewonnen. F. 83—84°. Der *Methylester* (Kp.₂₁ 112°) weist trotz des störenden CH_3 deutliche Exaltationen auf, während die Ester mit endocycl. Doppelbindung opt. n. sind. Die l. c. geäußerte Vermutung, daß sich beide Körperklassen auf opt. Wege unterscheiden lassen würden, wird dadurch be-

stätigt. — KW-stoffe. LEVY (Dissert., Frankfurt [1920]) hat bei mehreren äthylirten Hydrindenen auffallend hohe Depressionen der Mol.-Refr. gefunden. Es hat sich indessen gezeigt, daß die D.D. unrichtig bestimmt worden sind. Die KW-stoffe verhalten sich opt. wie analog gebaute Benzolhomologe; die etwas niedrigeren Exaltationen werden durch die gem. $(C_2H_5)_2$ -Gruppe verursacht. — Das Phenheptamethylen (nebenst.) weist etwas höhere



EΣ-Werte auf als o-Xylol. Der 7-Ring scheint schwach exaltierend zu wirken. — 1-Methyl-3-äthyl-4-isopropylbenzol, $C_{12}H_{18}$. Δ^1 -Menthenon mit C_2H_5MgBr umsetzen, Carbinol in den KW-stoff überführen. Kp. 209—213°. Entspricht opt. dem Pseudocumol. — Chlorameisensäureester. Bieten keine opt. Anomalien. — Eine irrtümlich als „Dibenzoylmalonester“ angesehene Verb. erwies sich nach der opt. Unters. als O-Benzoylderiv. des Benzoylmalonsäurediäthylesters (Enolform), $C_6H_5 \cdot C(OCOC_2H_5)_2$: $C(CO_2C_2H_5)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2122—42.) LINDENBAUM.

K. v. AUWERS und P. HEIMKE, Zur Spektrochemie der Pyrazoline. Die in der Tabelle aufgeführten Verbb. wurden teils nach Literaturangaben, teils von Vff. (nachst. Ref.) dargestellt. Da stets im H-Strom dest. wurde, fielen die Kpp. teilweise etwas tiefer als angegeben aus. Eine 2. Tabelle im Original enthält die auf 20 bzw. 100° umgerechneten Werte für D_{20} , n_{He} u. EΣ_D. — Daß die einfachsten Pyrazoline geringere Depressionen aufweisen als die Pyrazole (v. AUWERS u. ERNST, C. 1926. II. 2305) u. daß diese Depressionen durch Eintritt von Alkylen verschwinden oder in leichte Exaltationen übergehen, entspricht bekannten Erfahrungen. Das 3,5,5-Trimethylpyrazolin bildet wegen der gem. $(CH_3)_2$ -Gruppe eine Ausnahme. Ob die Unterschiede in den Konstanten des 1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazolins bei den Homologen wiederkehren, ist noch fraglich. — Alle 3-Phenylpyrazoline weisen hohe Exaltationen auf, während die 5-Isomeren opt. n. sind. Die Unterschiede sind so bedeutend, daß sich



die Zugehörigkeit eines Phenylpyrazolins zur 3- oder 5-Reihe sicher entscheiden läßt. Die Ursache ergibt sich aus den Formelbildern I. u. II. Nur I. enthält eine echte Konjugation, welche durch die Restvalenzen des N noch verstärkt wird. Die Unterschiede bei den entsprechenden Phenylpyrazolen sind viel geringer, weil beide Isomeren eine Konjugation besitzen, welche im einen Fall durch die Restvalenzen des N verstärkt wird. — Ferner haben die 3-Phenylpyrazoline höhere n- u. Kp.-Werte, was ebenfalls ver-

Name	Kp. ^o	t ^o	D. _t	n _{He} ^t	E Σ _D	E (Σ _β - Σ _α) in %
Pyrazolin	144	17,2	1,0200	1,47962	-0,20	- 11
3-Methylpyrazolin	58—59 (19'')	17,2	0,9742	1,47090	-0,16	-
5-Methylpyrazolin	50 (16'')	15,8	0,9755	1,47188	-0,18	- 6
3,5-Dimethylpyrazolin	49—50 (11'')	19,4	0,9292	1,45941	+0,01	- 2
3,5,5-Trimethylpyrazolin	56 (12'')	16,8	0,9147	1,45302	-0,32	- 1
1,3-Dimethylpyrazolin	126	16,2	0,8979	1,45472	+0,59	+ 10
1,5-Dimethylpyrazolin	122	16,0	0,8948	1,44941	+0,39	+ 5
5-Methylpyrazolin-1-carbon- säuremethylester	126—127 (14'')	14,5	1,1490	1,48793	+0,12	+ 5
3-Phenylpyrazolin	164—165 (17'')	56,9	1,0839	1,60539	+1,86	+ 73
5-Phenylpyrazolin	144 (13'')	15,8	1,1046	1,57963	+0,18	+ 6
3-Phenyl-5-methylpyrazolin	162—163 (15'')	21,1	1,0675	1,59840	+1,77	+ 76
3-Methyl-5-phenylpyrazolin	143—144 (12'')	19,1	1,0625	1,56127	+0,29	+ 9
1-Methyl-3-phenylpyrazolin	140 (17'')	14,3	1,0480	1,58743	+1,77	+ 84
1-Methyl-5-phenylpyrazolin	137—138 (30'')	12,4	1,0386	1,55173	+0,44	+ 10
1,5-Dimethyl-3-phenylpyrazolin	147—148 (15'')	20,4	1,0220	1,57768	+1,94	+ 91
1,3-Dimethyl-5-phenylpyrazolin	129—130 (15'')	21,5	1,0074	1,53797	+0,53	+ 12
1-Allyl-3-methyl-5-phenylpyr- azolin	154 (16'')	24,0	1,0308	1,56364	+0,60	+ 39
1-Benzyl-3-methyl-5-phenyl pyr- azolin	197 (9'')	16,2	1,1071	1,59055	+0,68	+ 25

Name	Kp. ^o	t ^o	D. ₄ ^t	n _{He} ^t	E Σ _D	E (Σ _B -Σ _D) in %
1-Acetyl-3-phenyl-5-methylpyrazolin	181 (11'')	99,6	1,0417	1,56019	+2,39	+109
1-Acetyl-3-methyl-5-phenylpyrazolin	184 (13'')	99,5	1,0477	1,52858	+0,76	+ 18
3-Phenylpyrazolin-1-carbonsäureäthylester	—	99,7	1,1038	1,55770	+1,88	+ 91
5-Phenylpyrazolin-1-carbonsäureäthylester	—	99,4	1,0924	1,51962	+0,50	+ 8
5-Phenylpyrazolin-1-carbonsäuremethylester	—	100,0	1,1347	1,53159	+0,37	+ 10
3-Phenyl-5-methylpyrazolin-1-carbonsäuremethylester	—	100,0	1,1016	1,54872	+1,55	+ 75
3-Phenyl-5-methylpyrazolin-1-carbonsäureäthylester	—	100,3	1,0679	1,54187	+1,81	+ 88
3-Methyl-5-phenylpyrazolin-1-carbonsäureäthylester	—	99,9	1,0651	1,51089	+0,47	+ 14
1-Nitroso-5-phenylpyrazolin	—	78,2	1,1797	1,58043	+0,79	+ 30
1-Phenylpyrazolin	151 (17'')	57,5	1,0689	1,60153	+2,01	+ 82
1-Phenyl-3-methylpyrazolin	148–150 (15'')	99,8	1,0024	1,56717	+2,28	+ 86
1-Phenyl-5-methylpyrazolin	140 (12'')	16,7	1,0644	1,60318	+1,96	+ 86
1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolin	145 (11'')	13,2	1,0520	1,58506	+1,34	+ 56
1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazolin	142–144 (11'')	17,2	1,0344	1,58691	+1,96	+ 76
1-Phenyl-3,5,5-trimethylpyrazolin	139 (11'')	18,2	1,0132	1,56798	+1,58	+ 66
1-Phenyl-3-isobutenyl-5,5-dimethylpyrazolin	176–178 (11'')	18,1	1,0087	1,60772	+3,08	+104

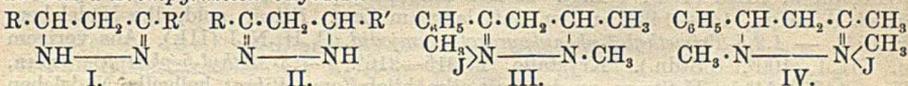
wertet werden kann. Die D.D. sind weniger charakterist. — Daß auch die *N*-Phenylpyrazoline hohe Exaltationen aufweisen, ist auf die Konjugation zwischen einer Doppelbindung des C₆H₅ mit den Restvalenzen des N zurückzuführen. Nur das 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolin fällt etwas aus der Reihe. (LIEBIGS Ann. 458. 175–86.) LB.

K. v. Auwers und P. Heimke, Über Pyrazoline. In sämtlichen bisher bekannten Pyrazolinen scheint die Doppelbindung zwischen C u. N zu liegen. Folgende Fragen sind daher zu beantworten: Sind Verbb. von der Form I. u. II. beständig u. isomerisierbar, u. wie läßt sich ihre Struktur bestimmen? Nach FREUDENBERG u. STOLL (C. 1924. II. 2753) scheint diese Art von Isomerie eine ziemlich allgemeine Erscheinung zu sein. Selbst die Existenz der beiden isomeren Methylpyrazoline konnten jene Autoren nachweisen, während ihnen die Darst. nur eines Phenylpyrazolins gelang. Sind beide Isomere bekannt, so ergibt sich ihre Konst. aus ihren Bildungsweisen. Ist aber nur ein Isomeres bekannt, so ist dessen Konst. nicht ohne weiteres ersichtlich. Genannte Autoren formulierten ihr Phenylpyrazolin ohne Beweis als 3-Deriv., weil dieses eine Konjugation enthält. — Vff. fanden nun im spektrochem. Verf. einen Weg, auf dem sich die Konst. der C-Arylderivv. einwandfrei ermitteln läßt. Die beiden 3,5-Methylphenylpyrazoline, deren Struktur aus ihren Synthesen folgt, verhalten sich opt. gänzlich verschieden, u. dasselbe gilt für ihre N-Alkyl- u. N-Acylderivv. (vgl. vorst. Ref.). Als nun daraufhin die Frage des Phenylpyrazolins geprüft wurde, zeigte sich, daß auch hier beide Isomere existieren. Die aus Vinylphenylketon oder besser β-Chlorpropionphenon entstehende Verb. ist nach Synthese u. opt. Verh. das 3-Deriv. Sie kristallisiert leicht u. bildet das schon bekannte Nitrosoderiv. Dagegen wird die aus Zimtaldehyd erhaltliche Verb., welche nach Synthese u. opt. Verh. das 5-Deriv. darstellt, nicht fest, liefert ein anderes Pikrat u. bei vorsichtigem Arbeiten auch ein anderes Nitrosoderiv., während unter den von genannten Autoren angegebenen Bedingungen infolge Verschiebung der Doppelbindung meist das Nitrosoderiv. des Isomeren erhalten wird. 5-Phenylpyrazolin ist recht beständig u. verträgt z. B. ½-std. Sieden im Vakuum u. H-Strom. — Beiläufige Verss., Zimtaldehydacylhydrazone zu 1-Acyl-5-phenylpyrazolinen zu cyclisieren, waren erfolglos. Auch von der Benzal-brenztraubensäure aus konnte 5-Phenylpyrazolin nicht erhalten werden.

Während sich bekanntlich die 2-Acylindazole leicht zu den stabileren 1-Derivv.

isomerisieren, sind die *Acetyl*deriv. der beiden 3,5-Methylphenylpyrazoline durchaus beständig, vielleicht weil die Acetylc hier sehr fest sitzen u. erst durch mehrstd. Kochen mit alkoh. Lauge abgespalten werden. Wenn man aber 5-Phenylpyrazolin oder sein 3-Methylderiv. mit ClCO_2CH_3 kocht, so bilden sich neben den Deriv. der Ausgangssubstanzen auch die der isomeren 3-Phenylpyrazoline. Geht man von letzteren aus, so erfolgt keine Isomerisierung. Die konjugationsfreien Pyrazoline sind also doch die labileren, obwohl auch sie unter mildernden Bedingungen ausschließlich die zugehörigen Deriv. liefern. Eine nachträgliche Isomerisierung der N-Ester von 5-Phenylpyrazolinen gelingt unter keinen Umständen. — Da die Gruppe $\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ besonders leicht wandert, wurden einige Pyrazoline in ihre *N*-Carbonamide übergeführt u. diese umzulagern versucht. Sie erwiesen sich jedoch als völlig beständig. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß die von NEF u. später von STEPANOW u. SCHTSCHUKIN (C. 1927. I. 1167) als „Pyrazolin-1-carbonamid“ u. dessen „5-Methylderiv.“ beschriebenen Verb. nichts anderes sind als die *Semicarbazone des Acroleins* u. *Crotonaldehyds*, während die wahren Carbonamide ganz andere Bigg. haben. Übrigens verhindert auch bei anderen Acylhydrazonen dieser beiden Aldehyde der negative Substituent im Hydrazinrest den Ringschluß; Eg. ist ohne Wrkg., Mineralsäuren wirken spaltend.

Bei der Methylierung der beiden 3,5-Methylphenylpyrazoline liefert jedes Isomere nur ein, u. zwar das zu erwartende *N*-Methylderiv., dessen Konst. jeweils aus Synthese u. opt. Verh. einwandfrei hervorgeht. Benzilylierung u. Allylierung verlaufen ganz entsprechend. Die Alkylierung der Pyrazoline erfolgt also zunächst nur am NH, u. Bindungsverschiebungen treten nicht ein. — Die aus den beiden Dimethylphenylpyrazolinen durch Addition von CH_3J gebildeten *quartären Salze* sind verschieden, u. jedes derselben liefert bei der therm. Zers. ausschließlich die Ausgangsbasis zurück, während die Verhältnisse bei den entsprechenden Dimethylphenylpyrazolen ganz anders liegen (v. AUWERS u. STUHLMANN, C. 1926. I. 3545). Eine Formulierung jener Salze, nach welcher das J an den ganzen Komplex gebunden ist, würde nicht erklären, weshalb jeweils nur ein CH_3 abgespalten wird; vielmehr werden die alten Formeln (III. u. IV.) der Verschiedenheit der Salze u. ihrer Spaltung besser gerecht. — Schließlich wurde noch die Oxydation der Pyrazoline zu den Pyrazolen untersucht. Br in Chlf. ist bei freiem NH ein gutes Mittel, wirkt allerdings gleichzeitig substituierend. So überführt es 3-Methyl-5-phenylpyrazolin in 3,5-Methylphenyl-4-brompyrazol (F. 97°). Zum Vergleich wurde das Isomere mit kernständigem Br dargestellt. Besser ist HgO , welches in sd. Bzl. ca. 60% 3,5-Methylphenylpyrazol als Pikrat (F. 159°) liefert. Mercuriacetat ist weniger günstig; PbO_2 verharzt völlig. Umgekehrt ist PbO_2 in Eg. das beste Oxydationsmittel für N-Alkylpyrazoline u. oxydiert z. B. 1,3-Dimethyl-5-phenylpyrazolin glatt zum entsprechenden *Pyrazolderiv.* (F. 21°). CrO_3 ist hier ebenfalls brauchbar. Gegenüber N-Acylpyrazolinen sind alle Agentien wirkungslos. 1,3- u. 1,5-Dimethylpyrazolin werden durch PbO_2 in Eg. zu den *Pyrazolen*, durch Br zu den *4-Brompyrazolen* oxydiert.



Versuche. *Pyrazolin-1-carbonamid*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}_3$. Pyrazolin in Ä. mit HCl-Gas behandeln, Hydrochlorid in k. Eg. mit 1 Mol. K-Cyanat versetzen, nach 2 Stdn. in W. gießen, verdampfen, mit absol. A. ausziehen. Nadeln aus Aceton, F. 157,5—158°, II. in W. — *Acroleinsemicarbazone*. Darst. nach NEF. F. 171°. — *Acroleinbenzoylhydrazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, F. 175—177°, wl., I. in Säuren u. Laugen. — *5-Methylpyrazolin-1-carbonsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus 5-Methylpyrazolin u. ClCO_2CH_3 (2 Stdn. kochen). Kp. 126—127°. — *1-Carbonamid*, $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_3$. Wie oben. Nadelchen aus Bzl., F. 167—168°, II. in W. — *Crotonaldehydsemicarbazone*, $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_3$, F. 198—199°. — *Formylhydrazon*, $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_2$. Aus den Komponenten in Ä. Nadeln aus Bzl., F. 91—92°. II. in W. — *Carbäthoxyhydrazon*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Mit Hydrazincarbonsäureester in Bzl. Aus Bzl. + PAe., F. 124—125°. — *Benzoylmethylhydrazon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Darst. in verd. Essigsäure. Zähes, gelbliches Öl. — *1,5-Dimethylpyrazolin*. Aus β -Chlorbutyraldehyd u. Methylhydrazin in Ä. oder nach v. AUWERS u. BROCHE (C. 1923. I. 436), über das Pikrat reinigen, dieses mit h. konz. HCl zerlegen, im H-Strom dest. — *1,3-Dimethylpyrazolin*. Wie I. c. oder aus β -Chloräthylmethylketon in Eg. u. wss. Lsg. von Methylhydrazinsulfat + Na-Acetat. Reinigung wie vorst. — *3,5-Dimethylpyrazolin*,

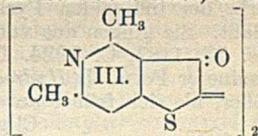
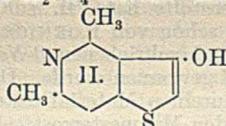
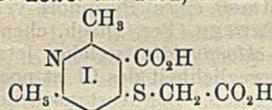
$C_9H_{10}N_2$. Aus Äthylidenaceton u. N_2H_4 -Hydrat in CH_3OH . Kp.₁₁ 49–50°, charakterist. riechend. — *2-Methyl-3-ketobutanol-(1)-phenylhydrazon*, $C_{11}H_{16}ON_2$, Nadeln aus verd. A., F. 107°. — *1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolin*, $C_{11}H_{14}N_2$. Aus vorigem in sd. Eg. Kp.₁₁ 145–146°. Mit $FeCl_3$ oder Nitrit dunkelviolett. — *3-Phenylpyrazolin*, $C_9H_{10}N_2$. Aus β -Chlorpropionphenon u. N_2H_4 -Hydrat in sd. CH_3OH . Kp.₁₇ 164°, zu Nadeln erstarrend, F. 44–45°, meist ll. An der Luft nach 20 Min. völlig zers. *Pikrat*, aus A., F. 142–143°. — *1-Nitrosoderiv.*, F. 152,5–153,5°. — *1-Carbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Mit $ClCO_2CH_3$. Nadeln aus A., F. 123–124°. — *1-Carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus Bzn., F. 72°. — *5-Phenylpyrazolin*, $C_9H_{10}N_2$. Aus Zimtaldehyd u. N_2H_4 -Hydrat in sd. CH_3OH . Kp.₁₅ 152,6–152,8° im H-Strom, D.^{15,3} 1,1068, $n^{15,8}_{He} = 1,58371$, EZ für D = +0,29, für $\beta - \alpha = +13\%$. *Pikrat*, F. 117–118°. — *1-Nitrosoderiv.*, $C_9H_9ON_2$. Mit $NaNO_2$ in Eg. unter starker Kühlung oder in HCl (1:1) bei –15°. Nadelchen aus CH_3OH , F. 74,5°. Wird von h. Mineralsäure zers. — *1-Carbonsäuremethylester*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$. In Pyridin. Nadelbüschel aus Bzn., F. 88–89°. Spaltet bei ca. 250° CO_2 ab. — *1-Carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus Bzn., F. 67–68°. — *1-Carbonamid*, $C_{10}H_{11}ON_3$, Nadeln aus CH_3OH , F. 182–183°. — *Zimtaldehydformylhydrazon*, $C_{10}H_{10}ON_2$. In sd. Ä. Aus A. gelblich, krystallin., F. 155–156°. Wird von k. alkoh. HCl nicht verändert, von h. in die Komponenten zerlegt. — *Carbäthoxyhydrazon*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$. Mit Hydrazincarbonsäureester in Eg. Nadelchen aus verd. A., F. 196°. Verh. gegen alkoh. HCl wie vorst. Wird von sd. alkoh. Lauge nicht verseift, im Rohr bei ca. 140° zers. — *Benzalprenztraubensäuresemicarbazon*, $C_{17}H_{11}O_2N_3$, F. 192° (Zers.), wl. Wird von sd. Eg. nicht verändert. — *Benzalprenztraubensäureketazin* (?), $C_{26}H_{16}O_4N_2$. Mit N_2H_4 -Hydrat in wenig A. Nach Umfällen aus alkal. Lsg. F. 69–73°, nicht ganz rein. — Benzalprenztraubensäures Na wird von N_2H_4 -Hydrat in W. zerlegt, so daß beim Ansäuern Benzalazin ausfällt. Nur bei einem Vers. wurde aus der Mutterlauge etwas *5-Phenylpyrazolin-3-carbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, erhalten, Schuppen, F. 128° (Zers.). — *1-Methyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{10}H_{12}N_2$. Aus Zimtaldehyd u. Methylhydrazin in sd. CH_3OH . Kp.₃₀ 137–138°. *Pikrat*, citronengelbe Nadeln aus A., F. 125°. — *1,5-Diphenylpyrazolin-3-carbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Aus Benzalprenztraubensäurephenylhydrazon (F. 158°) in sd. Eg. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 192–193°. — *1,5-Diphenylpyrazolin*. Voriges im Vakuum über den F. erhitzen. Kp.₁₃ 202–204°, aus A., F. 137–138°.

3-Phenyl-5-methylpyrazolin. Nach FREUDENBERG u. STOLL. Kp.₁₅ 162–163°. Bildet kein *Pikrat*. — *1-Nitrosoderiv.*, $C_{10}H_{11}ON_3$. In HCl-Lsg. bei –15°. Täfelchen aus CH_3OH , F. 93,5–94°. — *1-Carbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, Nadelchen aus Bzn., F. 75–77°. — *1-Carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus PAe., F. 50,5 bis 51°. — *1-Acetylderiv.*, $C_{12}H_{14}ON_2$. Mit CH_3COCl (Wasserbad). Kp.₁₁ 181°, aus Bzn., F. 62–63°. Gibt mit HCl-Gas in Bzl. das *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{15}ON_2Cl$, krystallin., F. 89–91°, Zers. an der Luft. — *1-Carbonamid*, $C_{11}H_{15}ON_3$, Blättchen aus A., F. 161,5 bis 162,5°. — *1,5-Dimethyl-3-phenylpyrazolin*, $C_{11}H_{14}N_2$. 1. Aus 3-Phenyl-5-methylpyrazolin u. CH_3J (100°, 1 Tag). 2. Aus α -Propenylphenylketon u. Methylhydrazin in sd. Ä. Kp.₁₄ 148–149°, an der Luft langsam Zers. *Pikrat*, goldgelbe Nadelchen, F. 154°. — *1,2,5-Trimethyl-3-phenylpyrazoliniumjodid*, $C_{12}H_{17}N_3J$ (III.). Aus vorigem u. CH_3J (100°, 8 Std.). Krystalle, F. 215–216°. — *3-Methyl-5-phenylpyrazolin*, Kp.₁₂ 143–144° im H-Strom, an der Luft allmählich Zers. *Pikrat*, hellgelbe Nadelchen aus A., F. 142–143°. — *1-Nitrosoderiv.*, $C_{10}H_{11}ON_3$, gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 96,5–97,5°. — *1-Carbonsäuremethylester*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$. In Pyridin unter Kühlung. Nadelbüschel aus Bzn., F. 133–133,5°. Wird von HCl in Ä., sd. A. oder Eg. nicht angegriffen, von w. alkoh. Lauge verseift (die freie Säure spaltet sofort CO_2 ab). Beginnt bei ca. 245° CO_2 abzuspalten. — *1-Carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus Bzn., F. 87–87,5°, sonst wie voriges. CO_2 -Abgabe beginnt bei ca. 270°. — *1-Acetylderiv.*, $C_{12}H_{14}ON_2$, Kp.₁₃ 184°, aus Bzn., F. 76°. Gibt mit HCl-Gas in Bzl. kein Hydrochlorid. — *1-Carbonamid*, $C_{11}H_{13}ON_3$, Blättchen aus A., F. 167–167,5°. — *1,3-Dimethyl-5-phenylpyrazolin*. 1. Aus 3-Methyl-5-phenylpyrazolin u. CH_3J für sich oder mit 1 Mol. $NaOCH_3$ in sd. CH_3OH . Kp.₁₄ 128,5–129,3°. *Pikrat*, aus CH_3OH , F. 129 bis 130°. Vgl. v. AUWERS u. KREUDER (C. 1926. I. 661). — *1,2,3-Trimethyl-5-phenylpyrazoliniumjodid*, $C_{12}H_{17}N_3J$ (IV.). Prismen aus absol. A., F. 216–216,5°, wl. in organ. Solventien. — *1-Benzyl-3-methyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{17}H_{18}N_2$. 1. Durch Benzilylierung von 3-Methyl-5-phenylpyrazolin in Ggw. von Alkali. 2. Aus Benzalacetone, Benzylhydrazinhydrochlorid u. konz. wss. NaOH in sd. A. Kp.₁₁ 202–203°, in fl. Luft erstarrend. Hydrochlorid ölig. Mit CH_3J (100°, 3 Tage) entstand IV. — *1-Allyl-*

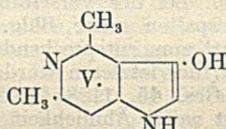
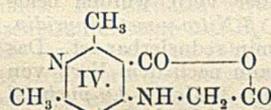
3-methyl-5-phenylpyrazolin, $C_{13}H_{16}N_2$. Durch Allylierung in Ggw. von Alkali. Kp.₁₆ 154°, an der Luft rasch Zers. Hydrochlorid ölig. — *p*-Brombenzoylacetone, $C_{10}H_9O_2Br$. Aus *p*-Bromacetophenon, Essigester u. Na. Nadeln aus A., F. 92,5°. — 3,5-Methyl-*[p*-bromphenyl]-pyrazol, $C_{16}H_{16}N_2Br$. Aus vorigem u. N_2H_4 -Hydrat in sd. CH_3OH . Nadeln aus CH_3OH , F. 152°. (LIEBIGS Ann. 458. 186—220. Marburg, Univ.) LB.

Adam Konopnicki und Edwin Płazek, Über die Darstellung des 2,3-Diaminopyridins durch Aminierung des 3-Aminopyridins. 3-Aminopyridin, aus β -Aminopicolinsäure bei 250°. — 2,3-Diaminopyridin, aus 10 g 3-Aminopyridin, 12 g Na-Amid u. 30 ccm *p*-Cymol unter Rückfluß bei 210°; weiße Krystalle, aus Bzl., F. 113°; ziemlich luftbeständig, färbt sich an der Luft etwas grau; die Salze sind meist in W. ll. — Pikrat, dunkelgelbe Nadeln, F. 262—264°, wl. — Bei der Rk. entsteht zunächst das Na-Deriv. — Bei der Aminierung nach TSCHITSCHIBABIN tritt bei besetzter 3-(β)-Stellung die Aminogruppe anscheinend nur in die 2-(α)-, nicht aber in die 6-(α')-Stellung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2045—47. Lemberg, Techn. Hochsch.) BUSCH.

Ernst Koenigs und Herbert Kantrowitz, Über einen neuen Thiopyridino und ein Pyrindoxyl. Als Ausgangsmaterial diente der von MICHAELIS u. HANISCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3156 [1902]) beschriebene γ -Chlorlutidin- β -carbonsäureester. Derselbe wurde verseift u. das Cl gegen SH ausgetauscht. Kondensation mit Chloressigsäure liefert sodann die Säure I., welche durch Acetanhydrid unter CO_2 -Abspaltung zum 4,6-Dimethyl-3-oxy- γ,β -pyridothiophen (II.) cyclisiert wird. Oxydation desselben zum 4,6,4',6'-Tetramethyl- γ,β -thiopyridino (III.) gelang nach anfänglichen Schwierigkeiten einigermaßen unter Verwendung von Pt-Mohr. Viel bequemer gelangt man direkt zu III., wenn man nach einem neueren Verf. von PLÁČEK u. SUCHARDA (C. 1926. II. 2431) I. mit konz. H_2SO_4 erhitzt. III. ist eine schwache Base, u. zur



Verwendung als bas. Farbstoff ist die Löslichkeit in HCl zu gering. Jedoch läßt sich III. glatt verküpen. — Erneute Vers., das von KOENIGS u. GEISLER (C. 1925. I. 387) beschriebene 3-Oxy- α,β -pyridothiophen zum Indigo zu oxydieren, waren erfolglos. — Um den III. analogen Pyrindigo zu erhalten, wurde obiger Ester mit Aminoacetonitril kondensiert. Es entstand das Anhydrid IV. u. daneben wenig der freien Dicarbonsäure. Beide können in 4,6-Dimethyl- γ,β -pyrindoxyl (V.) übergeführt werden, aber dessen Oxydation zum Indigo gelang nicht.

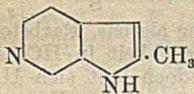


Versuche. 2,6-Dimethyl-4-mercaptopyridin-3-carbonsäure, $C_8H_9O_2NS$. Chlorlutidincarbonsäureester mit KOH in 70%ig. A. im Autoklaven 12 Stdn. auf 130° erhitzen, nach Einengen wss. KSH-Lsg. zugeben, 24 Stdn. auf 160—170° erhitzen, nach Einengen mit HCl fällen. Nadeln, F. 235°, ll. in h. W., A., starken Säuren. — 2,6-Dimethylpyridin-4-[thioglykolsäure]-3-carbonsäure, $C_{10}H_{11}O_4NS + H_2O$ (I.). Voriges in verd. NaOH mit Chloressigsäure 24 Stdn. stehen lassen, mit HCl ansäuern. Kryställchen, F. 247°, swl. in W., A., sonst unl., zl. in starken Säuren. Hydrochlorid, $C_{10}H_{12}O_4NClS$, Prismen, F. 221°. — 4,6-Dimethyl-3-oxy- γ,β -pyridothiophen, C_8H_9ONS (II.). 1. mit Acetanhydrid 3 Stdn. kochen, W. u. verd. NaOH bis zur schwach sauren Rk. zusetzen. Gelbrote Nadeln aus A., F. 49°, unl. in W., wl. in A., Bzl., ll. in Säuren, ferner in h. Laugen unter Zers. Hydrochlorid, $C_8H_{10}ONClS$, hellrote Nadeln, F. 94°, leicht hydrolysierbar. Chloroplatinat, $(C_8H_{10}ONS)_2PtCl_6$, carminrote Nadeln, Zers. oberhalb 300°. — Semicarbazone, $C_{10}H_{12}ON_3S$, roserote Kryställchen aus CH_3OH , Zers. oberhalb 300°. — Farbstoff $C_{16}H_{15}ON_3S$. HCl-Lsg. von II. mit diazotiertem *p*-Toluidin versetzen, nach 1 Stde. alkalisieren. Dunkelbraune Kryställchen aus A., F. 98°. Zieht aus verd. HCl-Lsg. auf Wolle u. gebeizte Baumwolle rotbraun auf. — 4,6,4',6'-Tetramethyl- γ,β -thiopyridino, $C_{15}H_{14}O_2N_2S_2$ (III.). 1. Durch die alkal., mit etwas Pt-Mohr versetzte Lsg. von II. bei ca. 75° 10 Stdn. Luft saugen, Nd. im App. mit Chlorbzl. extrahieren. 2. I. mit konz. H_2SO_4 5 Min. auf 210—215° erhitzen, nach

Erkalten mit A. verd., Prod. wie vorst. extrahieren. Orangerote Prismen mit rotem, metallglänzendem Strich, unter 15 mm bei 360° sublimierend, l. in Anilin, Nitroblz., 2-n. HCl. *Hydrochlorid*, Nadeln, Zers. oberhalb 300°, im Vakuum über KOH teilweise HCl verlierend, durch W. hydrolysiert. *Chloroplatinat*, $(C_{18}H_{15}O_2N_2S_2)_2PtCl_6$, rote Krystalle, Zers. oberhalb 300°. III. wird durch alkal. Hydrosulfit oder Sn u. HCl reduziert; mit der erwärmten, schwach gelben Lsg. behandelte Baumwolle wird an der Luft matt rosafarben. — *N*-[2,6-Dimethylpyridyl-(4)]-glycin-3-carbonsäureanhydrid, $C_{10}H_{10}O_5N_2$ (IV.). Konz. wss. Lsg. von Aminoacetonitrilsulfat schnell mit wss.-alkoh. NaOH, Chlorlutidincarbonäureester u. A. versetzen, 12 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzen, Filtrat mit HCl ansäuern, ausäthern, wss. Lsg. nach Einengen im Vakuum alkalisieren, ausäthern. Gelbliche Nadeln aus der stark konz. äth. Lsg., F. 100—101°, swl. in W. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl$, rote Nadeln, F. 221°. — *Freie Dicarbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$. Obige alkal. Lsg. mit CO_2 gesätt., verdampft, mit absol. A. extrahiert, Prod. in das Ag-Salz übergeführt, dieses mit H_2S zerlegt. Braune Nadeln, F. 184°, ll. in W., A., sonst unl. *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{13}O_4N_2Cl$, braune Nadeln aus W., F. 282°. — 4,6-Dimethyl- γ,β -pyridoxyl, $C_9H_{10}ON_2$ (V.). Aus IV. oder vorigem mit sd. Acetanhydrid, mit NaOH neutralisieren, 2 Tage bei 0° stehen lassen. Nadeln aus A., F. 67°, wl. in W., kaum l. in Ä., Bzl. *Hydrochlorid*, $C_9H_{11}ON_2Cl$, gelbliche Nadeln, F. 243°. *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}ON_2)_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, Zers. oberhalb 300°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}ON_6$, Nadeln aus CH_3OH , F. 63°. — *Farbstoff* $C_{16}H_{16}ON_4$. Aus V. u. diazotiertem p-Toluidin wie oben. Braune Krystalle aus A., F. 92°. Zieht aus verd. HCl-Lsg. auf Wolle u. tannierte Baumwolle rotbraun auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2097 bis 2105.)

LINDENBAUM.

Ernst Koenigs und Alfred Fulde, Über das 2-Methyl- β,γ -pyridinol. Das anormale Verh. der indigenen Pyridinfarbstoffe hat Vff. zur Synthese eines Pyridinols veranlaßt. Sie gingen aus von dem schon von KOENIGS u. FRETER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 57. 1187; C. 1924. II. 980) beschriebenen β -Nitro- γ -chlorpyridin, welches jetzt in reinerer Form als *Hydrochlorid* gewonnen wurde. Die Beweglichkeit des Cl ist noch größer, als sich früher an dem unreinen Material feststellen ließ. Der Austausch des Cl gegen den Malonesterrest gelang erst mittels des Dinatriummalonesters. Bei der Verseifung dieser Verb. wurden beide CO_2H abgespalten unter Bldg. von β -Nitro- γ -methylpyridin, welches glatt zum entsprechenden Amin reduzierbar ist. Das Acetylderiv. des letzteren wurde sodann nach dem Verf. von



MADELUNG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45. 1128 [1912]) zum 2-Methyl- β,γ -pyridinol (nebenst.) cyclisiert. Dieses zeigt wenig Ähnlichkeit mit dem 2-Methylindol.

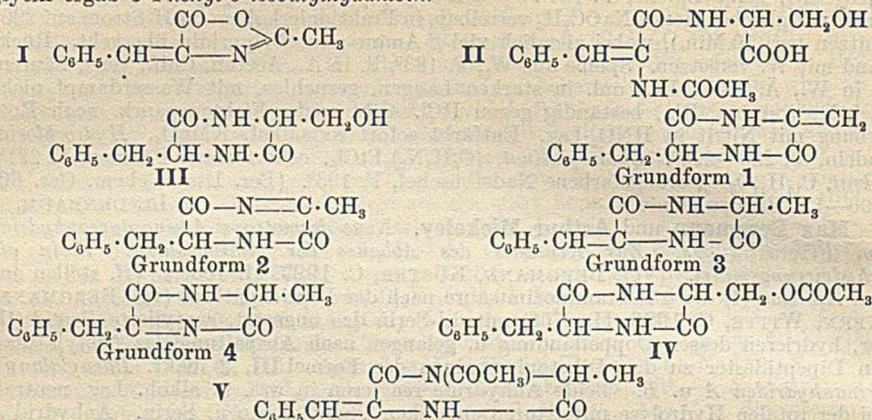
Versuche. β -Nitro- α -oxyppyridin. Wurde jetzt durch vorsichtiges Arbeiten frei von Dinitroverb. erhalten. F. 280—281°. — β -Nitro- γ -chlorpyridinhydrochlorid, $C_6H_4O_2N_2Cl_2$. Rk.-Prod. nicht wie früher mit A., sondern mit Chlf. versetzen, Filtrat der l. Fällung mit wenig A. oder A.-Chlf. verd. Prismen aus Essigester, F. 156°, an der Luft zu braunem Öl zerfließend. Wird von sd. absol. A. in Nitrooxyppyridin, von k. $NaOC_2H_5$ -Lsg. (2 Moll.) in Nitroäthoxyppyridin (F. 49—50°) übergeführt. — β -Nitro- γ -pyridylmalonester. $NaOC_2H_5$ -Lsg. (2 Moll.) mit 1 Mol. Malonester versetzen, nach Ausscheidung der Dinatriumverb. 0,5 Mol. des vorigen zugeben, nach 1 Stde. mit Ä. u. stark verd. NaOH schütteln, rote wss. Schicht vorsichtig mit HCl versetzen, ausäthern. Gelbrotes Öl. *Na-Salz*, $C_{15}H_{15}O_6N_2Na$; aus der Lsg. in 2-n. NaOH; tiefrote Prismen oder Rhomboeder aus Aceton + Ä., Dunkelfärbung bei ca. 80°, Zers. gegen 250°, ll. in W., A., Essigester, Aceton, unl. in Ä.; leitet sich wahrscheinlich von der aci-Nitroform ab. — β -Nitro- γ -methylpyridinhydrochlorid, $C_6H_7O_2N_2Cl$. Voriges mit 20%_{ig} HCl auf Wasserbad erhitzen, bis eine Probe von NaOH nicht mehr gerötet wird, mehrfach mit W. verdampfen, mit Aceton verreiben. Prismen aus h. A. + Lg., F. 178°. Freie Base äußerst hygroskop. *Pikrat*, $C_{12}H_9O_9N_5$, goldgelbe Blättchen, F. 118°. *Chloroplatinat*, $(C_6H_7O_2N_2)_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, F. 267°. — β -Amino- γ -methylpyridin, $C_6H_8N_2$. Aus vorigem Hydrochlorid mit $SnCl_2$ u. HCl, Doppelsalz mit Lauge zerlegen, oder mit H_2S in h. ammoniakal.-alkoh. Lsg. Prismen aus Bzl. + Lg., F. 106°, Kp.₇₃₅ 254°, meist ll. *Hydrochlorid*, Prismen, F. 180°, hygroskop. *Chloroplatinat*, $(C_6H_8N_2)_2PtCl_6$, orangefarbene Prismen, F. 227°. *Pikrat*, $C_{12}H_{11}O_9N_5$, gelbe Prismen aus A., F. 179—180°. — *Acetylderiv.*, $C_8H_{10}ON_2$. Mit Acetylchlorid + K_2CO_3 in Ä. Nach Isolierung mit Chlf. Blättchen aus Aceton + Lg., F. 84°. *Pikrat*, $C_{14}H_{13}O_8N_5$, hellgelbe Prismen, F. 194°. — *Benzoylderiv.*, $C_{13}H_{12}ON_2$. Analog in Bzl., gebildetes *Benzooat* (F. 124°) durch Schütteln mit verd. NaOH zerlegen. Tafeln aus Aceton + Lg.,

F. 81°. *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{13}ON)_2PtCl_6$, ockergelb, feinkrystallin., F. 240°. *Pikrat*, $C_{19}H_{15}O_8N_5$, gelbe Spieße, F. 164°. — 2-Methyl- β,γ -pyrindol, $C_8H_8N_2$, Obiges Acetyl-deriv. mit gleicher Menge $NaOC_2H_5$ verreiben, in Fraktionierkolben im H-Strom auf 290° erhitzen (ca. 10 Min.), wobei ziemlich viel β -Amino- γ -methylpyridin übergeht. Rückstand mit W. versetzen. Spieße aus W., F. 183°, ll. in A., Aceton, Chlf., verd. Säuren, zl. in W., Ä., Bzl., Lg., unl. in starken Laugen, geruchlos, mit Wasserdampf nicht flüchtig, von bas. Rk., beständig gegen HCl. Gibt weder Fichtenspanrk. noch Rotfärbung mit Nitrit in HNO_3 -Lsg. Entfärbt sofort sodaalkal. $KMnO_4$. *Hydrochlorid*, Nadeln, F. 225—226°. *Chloroplatinat*, $(C_8H_9N)_2PtCl_6$, ockerfarbene Prismen, F. 221°. *Pikrat*, $C_{14}H_{11}O_7N_5$, orangefarbene Nadelbüschel, F. 193°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2106—114. Breslau, Univ.)

LINDENBAUM.

Max Bergmann und **Arthur Miekeley**, *Neue desmotrope Aminosäureanhydride vom Piperazintypus. Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren. Serin als Dehydrierungsmittel.* (Vgl. BERGMANN, KÖSTER, C. 1927. II. 1032.) Vff. stellen aus dem Azlacton (I) der α -Acetaminosäure nach der Peptidsynthese (vgl. BERGMANN, STERN, WITTE, C. 1926. II. 2706) mit d,l-Serin das ungesätt. acetylierte Peptid (II) dar, hydrieren dessen Doppelbindung u. gelangen nach Abspaltung des Acetyls über den Dipeptidester zu den Diketopiperazinen der Formel III, 2 inakt. *Phenylalanylserinanhydriden A u. B.* Beide Anhydride reagieren in wss. u. alkoh. Lsg. neutral. Bei der totalen Hydrolyse mit Säuren entstehen Phenylalanin u. Serin. Anhydrid A gibt bei der Hydrolyse mit $\frac{1}{5}$ -n. $Ba(OH)_2$ Phenylalanylserin A'. — Aus den Phenylalanylserinanhydriden A u. B resultieren unter Wasserabspaltung je nach den Vers.-Bedingungen drei verschiedene Dehydroalanylphenylalaninanhydride. Ein viertes Isomeres wurde auf anderem Wege gewonnen. Vff. bezeichnen die 4 Isomeren mit „*Dehydroanhydride A, B, C u. D*“ u. leiten ihre Formeln von einer der vier Grundformen 1, 2, 3 u. 4 ab. — Behandelt man Phenylalanylserinanhydrid A mit starkem NH_3 in der Kälte, so bleibt es unverändert. Wird es dagegen zuerst mit Pyridin u. Essigsäure acetyliert, so entsteht unter Aufnahme einer Acetylgruppe Prod. IV, das nach der Behandlung mit NH_3 in der Kälte unter Essigsäureabspaltung in der Hauptsache *Dehydroanhydrid A*, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, u. ca. 20—25% *Phenylalanylserinanhydrid B* bildet. Die Struktur wird festgelegt durch Verkochen mit HCl, wobei Phenylalanin, Brenztraubensäure u. NH_4Cl entstehen, danach käme Grundform 1 oder 2 in Betracht. Die Ozonoxydation führt zu Benzyltrioxopiperazin, wodurch die Konst. im Sinne der Grundform 1 sichergestellt ist. Bei der katalyt. Hydrierung des Dehydroanhydrids A entsteht ein *Alanylphenylalaninanhydrid*. — Beim kurzen Kochen des Dehydroanhydrids A mit n. NaOH u. sofortigem Ausfällen mit n. HCl resultiert das isomere *Dehydroanhydrid B*. Zur Gewinnung dieses Prod. kocht man Phenylalanylserinanhydrid A oder B kurz mit n. Alkali u. säuert an. Das resultierende Dehydroanhydrid B reagiert mit Pyridin u. Acetanhydrid in der Kälte u. beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Aufnahme von 2 Acetylgruppen, welche durch Alkali, Säuren u. h. verd. NH_3 unter Rückbildg. von Dehydroanhydrid B abgespalten werden. Bei der Hydrolyse mit HCl resultiert Alanin, Phenylbrenztraubensäure u. NH_3 . Daraus folgt, daß die B-Form sich von den Grundformen 3 oder 4 ableitet. Die Einw. von H_2 in Ggw. eines Katalysators führt zu einem *Alanylphenylalaninanhydrid*. — Glycylalaninanhydrid gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd, Na-Acetat u. Acetanhydrid 1-Acetyl-3-benzal-6-methyl-2,5-diketopiperazin (V) (vgl. SASAKI, HASHIMOTO, C. 1921. I. 450) u. daraus mit wss. NH_3 unter Acetylspaltung *Dehydroanhydrid C* vom Zers.-Punkt 260° (korr.). Reagiert nicht mit Pyridin-Acetanhydrid. Bildet mit h. Acetanhydrid das Monoacetat zurück. Bei der Hydrolyse mit HCl entsteht Alanin, Phenylbrenztraubensäure u. NH_4Cl . Daraus folgen für die Konst. die Formeln der Grundform 3 oder 4. Durch Auflösen in h. Alkali u. Ausfällen mit Säure resultiert die B-Form. — Aus den beiden isomeren Formen des Phenylalanylserinanhydrids resultiert mit Acetanhydrid u. Na-Acetat (vgl. BERGMANN, ENSSLIN, C. 1926. II. 568) oder durch Erwärmen mit einer verd. wss. Lsg. von Arginin (vgl. C. 1927. I. 1024) das *Dehydroanhydrid D*. Die katalyt. Hydrierung ergab kein Alanylphenylalaninanhydrid, die Hydrolyse mit HCl lieferte keine α -Ketosäure. Vff. zweifeln daher, ob das Dehydroanhydrid D als ein Abkömmling der einfachen Grundformen 1—4 aufzufassen sei. — Zur Strukturbest. des Phenylalanylserins führten Vff. Phenylisocyanat in die freie Aminogruppe des Dipeptids ein u. hydrolysierten die Peptidbindung durch Kochen mit Säure, wobei gleichzeitig die Umwandlung der in Freiheit gesetzten Phenylureido-säure ins entsprechende Phenylhydantoin stattfindet. — Glycylserin lieferte hierbei

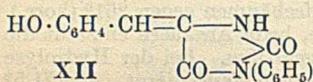
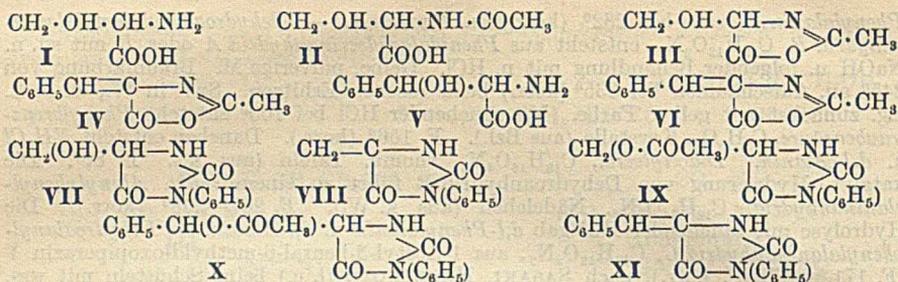
3-Phenylhydantoin; Glycyl-d,l-leucin lieferte 3-Phenylhydantoin u. d,l-Leucin, d,l-Leucyl glycyl ergab 3-Phenyl-5-isobutylhydantoin.



Versuche. Synthet. d,l-Serin wird in n. NaOH gel., Aceton u. dann α -Acetaminosäureazlacton (I) (vgl. BERGMANN, STERN, C. 1926. II. 566) hinzugefügt. Auflösung nach 2—3 Stdn. bei Zimmertemp. u. dauerndem Schütteln. Nach Zugabe von n. HCl u. Dest. resultiert *O,N*-Di-(α -acetaminocinnamoyl)-d,l-serin, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$ (II), Nadelchen (aus wss. A.). F. 201—202° (korr.). Swl. in W., zll. in h. A. u. h. Eg. — Aus dem wss. Anteil der vorhergehenden Verb. entsteht *N*-(α -Acetaminocinnamoyl)-d,l-serin, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadeln (aus W.). Aufschäumen bei 179° (korr.). Zll. in h. W., Eg. u. A. — Die Hydrierung in Ggw. von Palladiummohr gibt offenbar ein Gemisch isomerer *Acetylphenylalanylserine* als Sirup, der mit n. HCl gekocht, zur Trockne eingedampft, mit Methylalkohol unter Einleiten von HCl bei -10° verestert, wieder verdampft u. mit bei -10° bis -15° gesätt. methylalkoh. NH_3 -Lsg. 12 Stdn. bei 20° im verschlossenen Gefäß aufbewahrt wurde. Hierbei entsteht *Phenylalanylserinanhydrid A*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (III), Nadeln (aus W.). Bräunen von 233° an. schm. gegen 244 — 246° (korr.). Swl. in h. W., fast unl. in abs. A. u. den meisten organ. Mitteln. Daneben entsteht noch ein Gemisch von *Phenylalanylserinanhydrid B* (III) u. *Phenylalaninamid*. Bei der Hydrolyse mit HCl entstehen *salzsaures Phenylalanin* u. *Serin*. Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid u. Pyridin resultiert ein *Monoacetat A*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Rhomb. Tafeln, sintern von 202° an, bei $214,5^\circ$ (korr.) geschmolzen. Erstarren dann wieder. Swl. in k. W., A. u. Essigäther. — Das oben erwähnte Gemisch gibt beim Acetylieren *Monoacetat B* (*Monoacetylphenylalanylserinanhydrid B*), Nadeln, F. 234° (korr.), werden beim weiteren Erhitzen fest, u. *Monoacetylphenylalaninamid*, F. $161,5^\circ$ (korr.). Zur Darst. von reinem *Phenylalanylserinanhydrid B*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (III), wurde aus dem Gemisch Phenylalaninamid mit Benzaldehyd entfernt. Nadeln, F. 233 — 235° (korr.). Ll. in W., l. in A. Bei der Hydrolyse mit HCl entsteht *salzsaures d,l-Phenylalanin* u. *d,l-Serin*. — *Inaktives Phenylalanylserin A'*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, entsteht aus Phenylalanylserinanhydrid A mit $\frac{1}{2}$ -n. Ba(OH)₂ bei Zimmertemp. unter Ausschluß von CO₂. Nadelchen (aus 95%_{ig.} A.), sintern bei 166° , Aufschäumen bei 171° . — *Phenylisocyanatdipeptid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$, Nadeln (aus 50%_{ig.} Essigsäure). F. 209° (korr.). Ll. in A., Eg., l. in Essigäther u. Aceton. Bei der Spaltung mit sd. n. HCl entsteht das *Phenylhydantoin des d,l-Phenylalanins*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, Prismen (aus verd. A.). F. 171 — 172° (korr.) (vgl. MOUNEYRAT, C. 1900. II. 857). — *Dehydroalanylphenylalanin*anhydrid A (*3-Methylen-6-benzyl-2,5-dioxopiperazin*), $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, entsteht aus Monoacetat A oder B mit NH₃. Nadelchen (aus W.). Bräunung von 265° an, Zers. bei ca. 335° . Zwl. in k. W., noch schwerer in A., leichter in Eg. Dasselbe Prod. entsteht aus dem Monoacetat A durch Schütteln mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bei Zimmertemp. Hydrolyse mit sd. 5-n. HCl gab *Brenztraubensäure*, nachgewiesen als Phenylhydrazon vom F. 193 — 194° (korr.), *d,l-Phenylalanin*, Zers. bei 231 — 232° (korr.) u. *NH₄Cl*. Die Hydrierung in Ggw. von Palladiumschwarz ergab ein *Alanylphenylalanin*anhydrid, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadeln (aus W.). Zers. bei 267 — 268° (korr.). Swl. in k. W. Die Spaltung mit Ozon lieferte *6-Benzyl-2,3,5-trioxopiperazin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$, Nadeln (aus A.). F. 265° (korr.). Liefert bei der Hydrolyse mit 5-n. HCl *salzsaures*

Phenylalanin, Zers. bei 232° (korr.) u. *Oxalsäure*. — *Dehydroalanylphenylalanin-anhydrid B*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, entsteht aus *Phenylalanylserin-anhydrid A* oder *B* mit sd. n. NaOH u. folgender Behandlung mit n. HCl. Gelbe, pulverige M. Braunfärbung von 245° an, Aufschäumen bei 335° (korr.) beim raschen Erhitzen. Swl. in W., ll. in h. Eg. zunächst mit gelber Farbe. Mit rauchender HCl bei 100° entsteht *Phenylbrenztraubensäure*, $C_9H_8O_3$, Krystalle (aus Bzl.). F. 156° (korr.). Daneben entsteht NH_4Cl u. *d,l-Alanin*. *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, rhomb. Tafeln (aus A.). F. 88°. Die katalyt. Hydrierung von Dehydroanhydrid *B* führt zu einem *inakt. Alanylphenylalanin-anhydrid*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, Nadelchen (aus k. W.). F. 267—268° (korr.). Die Hydrolyse mit rauchender HCl gab *d,l-Phenylalanin* u. *d,l-Alanin*. — *Dehydroalanylphenylalanin-anhydrid C*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, aus 1-Acetyl-3-benzal-6-methyldioxopiperazin V (F. 171,5—172,5°, korr.), nach SASAKI, HASHIMOTO (l. c.) beim Schütteln mit wss. NH_3 bei 20°. Blättchen aus A. Bräunung von 255°, Aufschäumen gegen 261° (korr.). Swl. in W. u. h. A. In h. n. NaOH ll. mit gelber Farbe, beim Ansäuern entsteht die gelbe B-Form. Das C-Isomere wird von Ozon kaum angegriffen. Bei der Hydrolyse entsteht *Phenylbrenztraubensäure*, NH_4Cl u. *d,l-Alaninäthylesterpikrat*, F. 171,5° (korr.). Bei der Hydrierung entsteht ein *Alanylphenylalanin-anhydrid* vom Zers.-Punkt 267—268° (korr.), ident. mit dem Prod. aus Dehydroanhydrid *B*. — Das oben erwähnte Monoacetat von SASAKI, HASHIMOTO gibt beim Erhitzen mit n. NaOH u. folgendem Ansäuern das B-Isomere. — Vff. bezeichnen als *Dehydroalanylphenylalanin-anhydrid D*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, Präparate, die erhalten wurden beim Erwärmen von Phenylalanylserin-anhydrid A oder B in wss. Lsg. mit Arginin oder sehr verd. NH_3 oder Guanidin u. anderen Basen; oder beim Erhitzen der Anhydride mit wenig Acetanhydrid u. wasserfreiem Na-Acetat, oder beim Acetylieren der Anhydride u. Erhitzen der Acetylverb. über den Schmelzpunkt. Bräunen von 270°, Schäumen gegen 335° (korr.). — Glycylserin (vgl. E. FISCHER, ROESSNER, C. 1910. II. 1205) in n. NaOH u. Phenylisocyanat gibt *Phenylisocyanatpeptid*, $C_{12}H_{15}O_5N_3$, Prismen (aus W.). Ll. in W. u. A., schwerer in Essigester, Ä. u. PAe. Beim Kochen mit 5-n. HCl entsteht *Phenylhydantoin*, $C_9H_8O_2N_2$, Prismen, F. 157° (korr.). Aus dem Filtrat entsteht *Serin*. — Glycylleucin (E. FISCHER, WARBURG, LIEBIGS Ann. 340. 157 [1905]) u. Phenylisocyanat gibt das entsprechende *Phenylisocyanatpeptid*, $C_{15}H_{21}O_4N_3$, Tafeln (aus A.) vom F. 176,5° (korr.). Ll. in abs. A., schwerer in W., Ä., Chf. Spaltung mit 5-n. HCl gibt *Phenylhydantoin* vom F. 156° (korr.) u. *d,l-Leucin*. Aus Leucylglycin (E. FISCHER, BRUNNER, LIEBIGS Ann. 340. 144 [1905]) u. Phenylisocyanat resultiert ein *Phenylisocyanatpeptid*, $C_{15}H_{21}O_4N_3$, vom F. 190—191° (korr.). Gibt mit 5-n. HCl *Phenylisobutylhydantoin*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$ (MOUNEYRAT, l. c.; E. FISCHER, SKITA, Ztschr. physiol. Chem. 33. 177 [1901]), F. 125°, u. *Glykokoll*. (LIEBIGS Ann. 458. 40—75. K. W. I. f. Lederforsch.) BEREND.

Max Bergmann und Demetrius Delis, *Umwandlung von α -Amino- β -oxysäuren in α -Ketosäuren. Verwandlung ihrer Hydantoine in Ketosäuren und Harnstoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwärmt man *Serin* einige Min. mit Acetanhydrid u. zerlegt dann mit verd. Phosphorsäure unter Erwärmen, so kann man die entstandene *Brenztraubensäure* nach dem Überdestillieren mit Wasserdämpfen als Phenylhydrazon ausfällen. Vff. nehmen an, daß bei diesen Rkk. *Serin* (I) zuerst acetyliert u. dann sofort aus dem gebildeten *N-Acetylserin* (II) unter Wasserabspaltung das *Azlacton* (III) resultiert. Hieraus entsteht dann unter Wasserabspaltung das *ungesätt. Azlacton* (IV), das leicht hydrolyt. unter Bldg. von Brenztraubensäure (neben Essigsäure u. NH_3) zerlegt wird. — *Phenylserin* (V) gibt schon beim Schütteln mit Acetanhydrid in der Kälte in guter Ausbeute *Azlacton* (VI), das bekanntlich mit h. Alkalien *Phenylbrenztraubensäure* liefert. — Acetyliert man das Hydroxyl des *Phenylhydantoin*s des *Serins* (VII) u. läßt dann eine verd. wss. k. Pyridinlsg. einwirken, so resultiert das *Phenylhydantoin der α -Aminoacrylsäure* (*5-Methylen-3-phenylhydantoin*) (VIII), das leicht in Brenztraubensäure gespalten werden kann. Beim Phenylserin führt dieselbe Rk.-Folge zum *Benzalhydantoin*. — In alkal. Lsg. zerfällt das Phenylhydantoin des *Serins* teilweise unter Abspaltung von Phenylharnstoff. Brenztraubensäure konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Die entsprechende *Monoacetylverb.* (IX) u. *Methylenphenylhydantoin* (VIII) werden mit k. 2-n. NaOH fast augenblicklich in *Phenylharnstoff* u. *Brenztraubensäure* zerlegt. — Ähnlich verlaufen die Spaltungen des *acetylierten Phenylhydantoin*s von *Phenylserin* (X) u. des *5-Benzal-3-phenylhydantoin*s (XI) in *Phenylbrenztraubensäure* u. *Phenylharnstoff*, sowie jene des *5-p-Oxybenzal-3-phenylhydantoin*s (XII) in *p-Oxyphenylbrenztraubensäure* u. *Phenylharnstoff*.



Versuche. 1 g Phenylserin (V) wird mit 20 ccm Acetanhydrid 24 Stdn. geschüttelt, nach ca. 20 Stdn. völlige Lsg. Nach dem Verdampfen unter geringem Druck hinterbleibt das *Azlacton*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ (IV), Nadeln (aus A.). F. 151°. Ausbeute 75% der Theorie. Bei 70° vollzieht sich die Umwandlung in ca. 15 Min. Gibt α -Acetaminozimtsäure vom F. 193 bis 194° (korr.). — Erhitzt man 3 g Serin mit 30 ccm Acetanhydrid 8 Min. im Wasserbad, so tritt Lsg. unter starker Braunfärbung ein. Man kühlt sofort auf 20° ab, versetzt mit 100 ccm Phosphorsäure von 2,5% u. erwärmt 45 Min. im sd. Wasserbad. Nach der Dest. wird die *Brenztraubensäure* als Phenylhydrazon vom F. 192° (korr.) abgeschieden. — Löst man d,l-Serinphenylhydantoin in k. 4-n. NaOH u. bewahrt die Lsg. 4 Stdn. bei 20° auf, so scheidet sich *Phenylharnstoff* ab. F. 148° (korr.). — 3-Phenyl-5-acetoxymethylhydantoin, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (IX), entsteht aus d,l-Serinphenylhydantoin (VII) mit Acetanhydrid u. Pyridin. Zuerst aus Essigester + PAe., dann aus W. umkrystallisiert. F. nach geringem Sintern bei ca. 110° (korr.). L. in h. W. u. h. A., zll. in k. Essigäther. — 5-Methylen-3-phenylhydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (VIII), resultiert aus der Pyridinlsg. des acetylierten Hydantoins beim Aufbewahren mit W. bei 5°. Prismen (aus A.). Sintern bei ca. 180°, Braunfärbung von ca. 270° an. Swl. in k. u. w. W., zll. in h. Methyl- u. Äthylalkohol u. Essigester. — Zur Umwandlung des Phenylhydantoins des Serins in jenes der α -Aminoacrylsäure ist die Isolierung der Acetylverb. nicht erforderlich, sondern man versetzt die das Methylderiv. enthaltende Lsg. mit W. u. läßt bei 5° stehen. Die Spaltung des Methylenphenylhydantoins mit Alkali ergab Phenylharnstoff. Aus der Mutterlauge des Phenylharnstoffs entsteht nach dem Ansäuern mit sehr verd. HCl u. Versetzen mit Phenylhydrazin *Brenztraubensäurephenylhydrazon*. — *N-Phenylloxalylharnstoff*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, aus Methylenphenylhydantoin in Eg. u. Behandeln mit verd. Ozon. Aus W. vom F. 214° (korr.). — Die Hydrierung des Methylenphenylhydantoins in Ggw. von Palladiummohr führt zu 5-Methyl-3-phenylhydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, Nadelchen aus absol. A. F. 168—169° (korr.). — *Phenylserinphenylisocyanat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, aus Phenylserin in n. NaOH bei 0°. Phenylisocyanat nach Zusatz von HCl. Blättchen (aus A.). F. 194—195° (korr.). Gibt beim Kochen mit 5-n. HCl *Phenylhydantoin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, vom F. 220° (korr.). Swl. in k. W., l. in w. A., Essigester u. Eg. Mit 4-n. NaOH bei 70° entsteht kaum Phenylharnstoff. Geringe Mengen Benzaldehyd wurden als Phenylhydrazon vom F. 156° nachgewiesen. Das *Monoacetylderiv. des Phenylserinphenylhydantoins*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (X), entsteht nach dem Pyridinverf. Prismen (aus A.), F. 166—167°. Gibt beim Schütteln mit wss. NH_3 *Benzalphenylhydantoin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (XI), F. 255° (korr.). Bei der Hydrierung in Ggw. von Palladiummohr entsteht in fast quantitativer Ausbeute das *Phenylhydantoin des d,l-Phenylalanins* (3-Phenyl-5-benzylhydantoin), F. 173—174° (korr.). — X gibt mit 4-n. NaOH beim kurzen Erwärmen auf 70° Phenylharnstoff u. Phenylbrenztraubensäure. — XI wurde ferner erhalten aus Phenylhydantoin, Benzaldehyd, Na-Acetat u. Acetanhydrid beim 6-std. Erhitzen auf 170°. Mikroskop. Krystalle (aus Eg.). F. 255° (korr.). Gibt mit 4-n. NaOH bei 70° u. folgendem 3-std. Stehen bei 20° Phenylharnstoff. Das Filtrat hiervon gab beim Ansäuern mit 5-n. HCl Phenylbrenztraubensäure, F. 155° (korr.). — 5-p-Acetoxybenzal-3-phenylhydantoin, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$, aus 3-Phenylhydantoin, p-Oxybenzaldehyd, Acetanhydrid u. wasserfreiem Na-Acetat beim Erhitzen auf 175 bis 180°. Nadeln (aus Eg.). F. 260° (korr.). Beim 2-std. Kochen mit gleichen Raumteilen A. u. wss. HCl (D. 1,12) resultiert p-Oxybenzalphenylhydantoin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (XII), Nadelchen. F. 303—304° (korr.). Swl. in W., A., Essigester. Gibt bei der Spaltung mit 4-n. NaOH bei 70° Phenylharnstoff. Das Filtrat hiervon gab beim Ansäuern u.

Ausäthern *p*-Oxyphenylbrenztraubensäure, $C_9H_8O_4$, rhombenförmige Tafeln (aus W.). F. 218° (korr.). Daraus Phenylhydrazon vom F. 161—162° (korr.). — Ganz ähnlich verläuft die Spaltung beim *p*-Acetoxybenzalphenylhydantoin. (LIEBIGS Ann. 458. 76—92. Dresden, K. W. I. f. Lederforsch.) BEREND.

Max Bergmann, Ewald Knehe und Ernst von Lippmann, *Bemerkungen zur kryoskopischen Untersuchung acetylierter Kohlenhydrate.* (Vgl. vorst. Ref.) Um die Anwendbarkeit der kryoskop. Methode zur Best. des Mol.-Gew. acetylierter Kohlenhydrate zu prüfen, haben Vff. Verss. mit *Acetylinulin* u. *Acetylamylose* in Eg. angestellt. *Acetylinulin* in Eg. gab in 0,085°/g. Konz. Depressionen, aus welchen sich eine mittlere Teilchengröße von 158 errechnet, in Konz. über 1°/o wuchs die scheinbare mittlere Teilchengröße stark an; bei gleichen Konz. waren nicht immer dieselben Werte reproduzierbar. Noch größere Schwankungen wurden für *Acetylinulin* in Phenollsg. beobachtet. *Acetylamylose* ergab in Eg. (0,11°/o) Werte bis herunter zu 100. Ähnlich verhielt sich das *phosphorfreie Kohlenhydrat*, das aus Amylopektin (Kartoffel) nach dem Barytverf. bereitet worden war. — Bessere Ergebnisse wurden bei der kryoskop. Unters. von *Acetylinulin*, *Acetylamylose* u. *Acetyllichenin* im hohen Vakuum erzielt (vgl. auch HESS u. Mitarbeiter, C. 1926. II. 387. 1927. II. 555). Vff. erhielten bei der kryoskop. Unters. des *Acetylinulins*, der *Acetylamylose* u. des acetylierten, phosphorfreien Kohlenhydrats ($[\alpha]_D^{17} = +175,1^\circ$ in Chlf.) aus Amylopektin in Eg.-Lsg. u. im hohen Vakuum regelmäßige u. konstante Werte der Teilchengröße, die hinreichend nahe um 288 lagen (Fehlergrenze $\pm 10\%$). Alle Bestst. sind bei der gleichen Raumtemp. vorzunehmen. Analoge Verss. mit *Acetyllichenin* (aus Lichenin aus *Citraria islandica*, mit Pyridin u. Acetanhydrid acetyliert), $[\alpha]_D^{20} = -35,2^\circ$ (Chlf.), ergaben eine mittlere Teilchengröße von etwa 310. Die erhaltenen Werte bleiben während mehreren Wochen hinreichend konstant. Mit der Möglichkeit, reproduzierbare u. zeitbeständige Werte der mittleren Teilchengröße zu erhalten, ist jedoch noch keine definitive Entscheidung über die Natur der letzten strukturellen Bausteine der untersuchten Stoffe erbracht. (LIEBIGS Ann. 458. 93—101. Dresden, K. W. I. f. Lederforsch.) BEREND.

N. D. Zelinsky, *Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls.* Es wird der Beweis erbracht, daß Cholesterin als Ausgangsmaterial für alle das natürliche Rohöl charakterisierenden KW-stoffe zu dienen vermag. — Bei der therm. Zers. des Cholesterins in Ggw. von $AlCl_3$ wurde ein kompliziertes Gemisch von KW-stoffen erhalten, das als ein künstliches Erdöl anzusprechen ist, im besonderen, da die höheren Leucht- u. Schmierölfractionen sich als opt.-akt. erwiesen. Danach ist Cholesterin diejenige Substanz, die im Laufe der Jahrtausende in sich u. in ihren nächsten Zers.-Prodd. die durch eine von der Natur geschaffene Asymmetrie der Molekel bedingte opt. Aktivität aufrecht erhielt. — Die trockene Dest. des *Sapropelits* (vgl. C. 1926. I. 2640) ermöglichte die Darst. eines Destillats, aus dem sich für das Erdöl charakterist. KW-stoffe u. schwere Öle ausscheiden ließen. — Letztere erlitten durch $AlCl_3$ eine weitere Zers. u. gaben hierbei leichtere KW-stoffe. — Charakterist. für die Rk. der Mineralöle mit $AlCl_3$ ist der Umstand, daß sie einerseits die komplizierte KW-stoffmolekel in einfachere Bruchstücke spaltet, dieselben aber hierbei gleichzeitig mit H sättigt, d. h. sie bis zur Grenze hydrogenisiert, daß aber gleichzeitig auch polymerisierte, an H bedeutend ärmere Dehydrogenisationsprodd. gebildet werden. — Der Prozeß verläuft also nach 2 Seiten: Zerfall u. Kondensation.

Versuche. Je 20 g *Cholesterin* geben beim Erwärmen mit 4 g $AlCl_3$ im WÜRTZSCHEN Kolben unter HCl-Entw. eine dunkle Fl. mit starker, blaugrüner Fluorescenz dem rohen *Erdöl* sehr ähnlich. Das gesamte blaugrüne Destillat wurde zur Trennung der leichten, flüchtigen KW-stoffe mit Dampf in Ggw. von Alkali destilliert. Der Rückstand, ein Öl, wurde von neuem mit $AlCl_3$ bearbeitet. Bei 2 Zerss. wurden 200 g Destillat gewonnen, die 66,6°/o des verarbeiteten Cholesterins entsprechen; von diesen gingen 102 g nach Dest. mit Wasserdampf über. Aus dieser Menge wurden ca. 50 g leicht flüchtige KW-stoffe ausgeschieden, von denen der größte Teil zwischen 60 u. 150° übergang unter Verlust leichter flüchtiger KW-stoffe. — Das Bzn.-Destillat 60 bis 150° reagierte nur schwach mit Permanganat u. zeigte D_{20}^4 0,7416; $n_D^{22} = 1,4154$. Verhält sich nach Red. im H_2 -Strom in Ggw. von Pd-Asbest bei 170° völlig passiv gegen Permanganat: Kp. 60—150°; $n_D^{21} = 1,4136$. Die der Red. unterworfenen KW-stoffe waren also sehr arm an ungesätt. Formen. In der Gesamtmasse der Bzn.-KW-stoffe herrschen nach der Analyse die cycl. Formen vor; riecht angenehm; Analyse der einzelnen Fraktionen: Kp. 70—72°, ein von cycl. Formen freies Gemisch von *Hexan*- u. *Heptan*-KW-stoffen; Fraktion 119—121° enthält einen cycl. KW-stoff,

D.²⁰₄ 0,7464; das Gleiche gilt auch von der Fraktion 126°; D.²⁰₄ 0,7572; n_D²³ = 1,4209; die Zus. dieser Fraktion entspricht der eines *Dimethylcyclohexans*; steht dem Okta-naphthen aus Erdöl sehr nahe; enthält wie dieses eine Beimengung von Paraffin-KW-stoffen. — Daß die Fraktionen 119—121° u. 126° tatsächlich *1,4-Dimethylcyclohexan* enthalten, erhellt auch aus ihrem Verh. gegen Br u. AlCl₃. Beide Fraktionen ergaben ein arom. *Perbromid*, F. 254—255°, das dem *Tetrabrom-p-xylol* entspricht. — Fraktion 100—102° enthält *Methylcyclohexan*; sie gibt *Pentabromtoluol*, F. 283—284°. — Alles, was über 150° überging, wurde mit dem schweren Öl vereinigt u. unter gewöhnlichem Druck dest.; die Hauptmasse ging ohne Zers. bei 150—320°, der Rückstand ohne Zers. bei 320—400° über. — Das Öldestillat hatte D.¹⁸₄ 0,8561; diese u. die Analyse entsprechen der Zus. mehrerer O-haltiger natürlicher Erdöle verschiedener Provenienz. Die über 150° sd. Cholesterinöle wurden in einzelne Fraktionen zerlegt: Fraktion 150 bis 250° reagiert schwach mit Permanganat; D.²⁰₄ 0,8436; die Fraktion 250—300° ist ein grünblau fluoreszierendes Öl, D.²⁰₄ 0,9030; [α]_D = +0,91 oder 2,62 (VENTZKE-Saccharometergrade). Die Fraktion 300—340° war ein noch stärker fluoreszierendes Öl, vaselineartig, D.²⁰₄ 0,9618; [α]_D = +4,54° oder +13,09° (VENTZKE). Die Fraktion 340—390° ist ein fluoreszierendes, dickfl. Öl, in der Kälte schwache, krystallin. Trübung; [α]_D = +9,04° oder 26,07° (VENTZKE), in Ä. — Die opt. Daten der aus Rohölen verschiedener Provenienz gewonnenen Öle werden mit den bei den Cholesterinölen festgestellten verglichen. Das bei 340—390° (760 mm) gewonnene Cholesterinöl entspricht den im Vakuum gewonnenen Erdölfraktionen. — Linksdrehendes Cholesterin liefert also rechtsdrehendes Erdöl. — Die Cholesterinöle weisen in den entsprechenden Fraktionen eine höhere D. auf, die jedoch durch Behandlung mit H₂SO₄ eine Verminderung erleidet. — In einer 2. Versuchsreihe wurden 180 g Cholesterin, je 20 g mit 6 g AlCl₃ in Kk. gebracht. Es wurden 100 g Destillat erhalten, denen noch ca. 10 g gasförmige KW-stoffe hinzuzufügen ist, die sich bei -70° kondensierten. Mit Wasserdampf dest. 53 g über, von denen mehr als die Hälfte bis 145° überging; die wieder zusammengezogenen Fraktionen zeigten n_D²¹ = 1,4104. — Das Bzn. wurde mit konz. H₂SO₄ raffiniert, war nach Dest. über Na (60—145°) passiv gegen KMnO₄ u. zeigte n_D²⁰ = 1,4086; riecht wie das an Cycloparaffinen reiche Bakuer Bzn. — Die höher sd. Fraktionen reagieren langsam mit KMnO₄ u. wurden ebenfalls mit H₂SO₄ raffiniert; aus der Fraktion 145—250° wurden 32 g Öl gewonnen. — Aus 30 g von 250—300° wurden nach Raffination mit H₂SO₄ 28 g erhalten; D.²⁰₄ 0,8620; n_D²⁰ = 1,4763. — Aus den Fraktionen 300—340° u. 340—360° wurden 12 g Öl, Kp. 300—360°, erhalten; D.²⁰₄ 0,9376; n_D²⁰ = 1,5186. — Die Behandlung mit H₂SO₄ erniedrigt die D. der höheren Fraktionen der Cholesterinöle ganz beträchtlich, inaktiviert sie opt. fast vollständig u. beseitigt die Fluorescenz, ebenso wie bei den Ölen aus natürlicher Naphtha. — Die Ggw. von Cholesterin läßt sich in den dargestellten Ölen mittels Farbenrkk. nicht nachweisen; allerdings beeinträchtigen diese Öle stark die Empfindlichkeit der Rkk. — Der kohlige Dest.-Rückstand des Cholesterins ist sehr H-arm. — Die Resultate der Unters. führen zu dem Schluß, daß Cholesterin unter geeigneten Bedingungen im Kontakt mit einem bestimmten Stoff in ein Gemisch verschiedener KW-stoffe zerfällt, die mit denen des Erdöls ident. oder ihnen sehr ähnlich sind. — Cholesterin kann also als Muttersubstanz der verschiedensten KW-stoffe dienen, deren Anfangsglieder sich bei -70° kondensieren, während die Endglieder bei 400° (760 mm) sieden. — Der KW-stoffrest des Cholesterins gab bei der Zers. mit AlCl₃ 66—70% KW-stoffe vom Kp. 60—400°, 6% gasförmige KW-stoffe, die sich bei -70° kondensieren, 2% eines in Bzl. l. Harzes u. 7% kohligter Massen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1793—1800. Moskau, I. Univ.)

BUSCH.

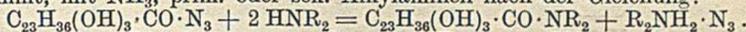
Hans v. Euler und Allan Bernton, *Phosphorderivate von Sterinen*. I. Um zu erfahren, ob Sterine selbst durch Bldg. von Phosphorsäureestern am Phosphatgleichgewicht beteiligt sein können, wurden *Cholesterinester* der *Phosphorsäure* u. der *phosphorigen Säure* hergestellt. — Von den untersuchten Phytosterinen gibt das *Sitosterin* (aus Weizenkeimlingen, F. 137°) das *Sitosterylphosphit*, F. 153°. — Das *Monocholesterylphosphat* ruft nach Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen Wachstumswrkgg. an jungen Ratten hervor, während das unbestrahlte Phosphat keinen Zuwachs der A-frei ernährten Tiere hervorbrachte. — A bezeichnet das *Wachstumsvitamin*, D das *antirachitische Vitamin*. — Auch das *Ergosterin* ruft Wachstumswrkgg. hervor, u. zwar in noch kleineren Mengen. — Bestrahltes, ungerinigtes *Cholesterylacetat* verhält sich bzgl. seiner antirachit. u. seiner Wachstumswrkgg. wie das betr. Cholesterin.

Versuche. *Cholesterin* gibt mit PCl₃ u. W. *Cholesterylphosphit* C₂₇H₄₇PO₃;

weiß, aus Ä. + Bzl., F. 158—159°; l. in Chlf., Bzl., A., Äthylacetat; verseifbar durch methylalkoh. Kali; wird durch sd. konz. HNO₃ gespalten. — Gibt in Bzl. mit Anilin das *Anilinsalz*, C₃₃H₅₂NPO₃, Nadeln, aus A. + Anilin, F. 170°. — *Dibromverb. des Cholesterylphosphites*, C₂₇H₄₇Br₂PO₃, aus Cholesterylphosphit in Bzl. + 10%ig. Br-Lsg. in Essigsäure oder aus Cholesterin + Br + PCl₃; Nadeln, aus Äthylacetat, F. 148°; l. in A. — Cholesterylphosphit gibt mit der 10-fachen Menge sd. Essigsäureanhydrid Cholesterylacetat; die P-Gruppe ist also an der sek. Alkoholgruppe des Cholesterins gebunden. — Cholesterin gibt mit POCl₃ in sd. Bzl. u. Umkrystallisieren aus A. + Bzl. lediglich *Dicholesterylester* vom F. 195—199°. — Cholesterin in Pyridin gibt beim Eintropfen in eine Lsg. von POCl₃ in Pyridin (Kältemischung) *Monocholesterylphosphat*, C₂₇H₄₇PO₄; aus Chlf., F. 195—196°; l. in Bzl., Chlf. — Umgekehrt, beim Eintropfen von POCl₃ in eine Lsg. von Cholesterin in Pyridin, entsteht *Dicholesterylphosphat*, C₅₄H₉₁PO₄, F. 186°; l. in Bzl., Chlf. — Die Monoverb. ist l. in w. A., die Diverb. unl. Die alkoh. Lsg. der Monoverb. gibt beim Eintragen in W. eine opalescente Lsg., die zu einem Gel erstarrt. Aus alkoh. Lsg. wird die Monoverb. durch CdCl₂ als weißer Nd. gefällt, in A. mit NaOH entsteht ihr Na-Salz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1720 bis 1725. Stockholm, Univ.)

BUSCH.

W. Borsche und A. Schwarz, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren*. XII. *Über Cholamin, Cholsäure- und Desoxy-cholsäureamide*. (XI. vgl. C. 1927. II. 833.) Das von CURTIUS u. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39. 1389 [1906]) erhaltene *Cholamin* konnte nicht erhalten werden. — *Cholsäureazid* reagiert, in W. aufgeschwemmt, mit NH₃, prim. oder sek. Alkylaminen nach der Gleichung:

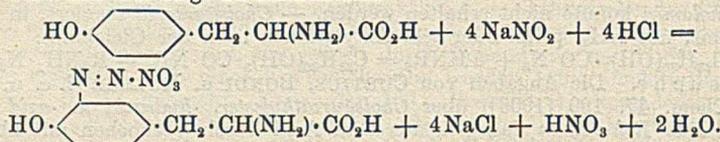


Versuche. Die Angaben von CURTIUS, BONDI u. MÜLLER (l. c. u. Ztschr. physiol. Chem. 47. 199 [1906]) über *Cholsäureäthylester, -hydrzid u. -azid* wurden bestätigt. Das *Rohurethan* dagegen, aus dem Azid durch Verkochen mit absol. A., war nicht vollkommen l. in Essigester; Rückstand, aus Eg. + W., farblose Nadeln, F. 189°, sintert vorher; der reine Stoff C₂₆H₄₅O₂N: farblose Prismen, F. 173°, sintert vorher, wird wieder fest u. schm. bei 210° (Zers.). — Das rohe u. das gereinigte Urethan gibt bei der Dest. mit Ätzkalk bei 15 u. 3 mm leichtflüchtige Anteile, eine nach NH₃ riechende wss. Fl. u. ein gelbes Harz, das zum größten Teil in Ä. l. ist; der unl. Rückstand, weißes, amorphes Pulver, war N-frei, der gel. Anteil schwach N-haltig. — *Cholsäureamid*, C₂₃H₃₆(OH)₃ · CO · NH₂ + 3 H₂O, aus Cholsäureazid, feucht, + konz. wss. NH₃ beim Schütteln; farblose Nadeln, aus Eg. + wenig W.; F. 136°, wird gegen 180° fest, schm. erneut bei 220°. — *Cholsäuremethyramid*, C₂₅H₄₃O₄N + H₂O, farblose Nadeln, aus verd. CH₃OH, F. 186°. — *Cholsäuredimethyramid*, C₂₈H₄₅O₄N, weiße Nadeln, F. 179°. — *Cholsäureäthylamid*, C₂₆H₄₅O₄N, Prismen, aus Aceton, F. 159°. — *Cholsäurepropylamid*, C₂₇H₄₇O₄N, Nadeln, aus Aceton, F. 146°. — *Cholsäureallylamid*, C₂₇H₄₅O₄N, farblose Nadeln, aus Aceton, F. 144°. — *Cholsäurebenzylamid*, C₃₁H₄₇O₄N, Nadelchen, aus Aceton, F. 240°. — *Cholsäurepiperidid*, C₂₉H₄₉O₄N, Nadeln, aus verd. A., F. 246°. — *Desoxycholsäuremethylester*, (C₂₅H₄₂O₂)₂ + CH₄O, glasklare Prismen, aus CH₃OH, F. 110°, sintert vorher. — *Hydrzid*, weiße Nadeln, aus CH₃OH, F. 212°. — *Desoxycholsäureamid*, C₂₃H₄₁O₃N, aus Desoxycholsäureazid + konz. wss. NH₃; farblose Nadeln, aus Essigester, sintert bei 162°, F. 186°. — *Desoxycholsäuremethyramid*, C₂₅H₄₃O₃N, Nadeln, aus verd. CH₃OH oder Aceton, F. 168°. — *Desoxycholsäuredimethyramid*, C₂₈H₄₅O₃N, Nadeln, aus Aceton, F. 203°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 1843—46. Göttingen, Univ.)

BUSCH.

A. Morel und P. Sisley, *Über die Azoderivate des Fibroins der Seide und ihre Konstitution*. RICHARD hat 1888 entdeckt, daß Wolle u. Seide bei Behandlung mit HNO₃ langsam citronengelbe Färbung annehmen, welche am Licht oder durch Alkalien in gelbbraun übergeht. Mit alkal. Lsgg. von Phenolen gibt die gelbgefärbte Faser beständige orangene bis rote Färbungen. RICHARD war der Ansicht, daß es sich um Diazotierung einer NH₂-Gruppe u. Bldg. von Azofarbstoffen handele. Spätere Autoren haben angenommen, daß Nitrosierung vorliegt. Die Verss. der Vf. mit Seide haben jedoch ergeben, daß die Färbungen tatsächlich auf der Bldg. von Azofarbstoffen beruhen. Man beläßt das Fibroin unter Abschluß von Licht u. Luft u. bei nicht über 10—12° 18—24 Stdn. in einer Lsg., welche im Liter 4—5 g NaNO₂ u. 10—15 cem HCl enthält, wäscht es schnell u. taucht es im Dunkeln in die k. Lsg. des Phenols oder Amins, je nachdem in Ggw. von NH₄OH, NaHCO₃, Na-Acetat oder Säure: Die Kupplung vollzieht sich oft sehr langsam, z. B. mit β-Naphthol in 12—24 Stdn., mit Resorcin schneller, mit gewissen Komponenten unvollkommen oder gar nicht, so daß sich dann

nur die braunen Zers.-Prodd. der Diazoverb. bilden. Bei vollkommener Kuppelung sind die Färbungen glänzend u. lebhaft, von gelb über rot bis schwarz, sehr wasch- u. seifenecht, nach Lichtfestigkeit vergleichbar den mit Primulin erhaltenen. In einer Tabelle im Original sind zahlreiche Kuppelungen u. ihre Rkk. mit Säuren u. Alkalien aufgeführt. Man erkennt, daß diese Färbungen den entsprechenden aus einem arom. Amin hergestellten Azofarbstoffen durchaus analog sind. Besonders charakterist. ist, daß die mit α -Naphthylamin erzielte Färbung nochmals diazotier- u. kuppelbar ist. Desgleichen werden die Färbungen durch Sn, Zinkstaub oder Sulfoxylat entfärbt. — Von den im Fibroin enthaltenen Aminosäuren besitzen nur Phenylalanin, Tryptophan u. Tyrosin einen aromat. Kern. Von diesen 3 Verb. gibt nur *Tyrosin* die oben beschriebene Rk. Behandelt man es im Dunkeln mit überschüssiger HNO_2 in stark saurer Lsg., so resultiert eine gelbe Lsg., welche, in alkal. β -Naphthollsg. + NH_3 (zur Zers. der HNO_2) gegossen, rotviolette Färbung erzeugt. Säure fällt einen roten Azofarbstoff, dessen Färbung auf Seide der aus Fibroin u. β -Naphthol wie oben erhaltenen völlig gleicht. Die Erklärung dieser Erscheinung gelang auf Grund einer alten Beobachtung von HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 1654 [1877]), nach welcher ein Nitrosophenol HNO_2 zu HNO_3 zu oxydieren vermag, indem es selbst in ein Diazophenolnitrat übergeht. In der Tat erhielten Vf. aus Phenol u. überschüssiger HNO_2 u. nachfolgender Kuppelung mit β -Naphthol 80% Phenolazo- β -naphthol. Die Einw. von HNO_2 auf Tyrosin wäre also wie folgt zu formulieren:



Daß wirklich o-Oxyazofarbstoffe vorliegen, geht auch daraus hervor, daß die Färbungen Metallsalze fixieren. — Durch Red. von diazotierter Seide wird die Diazogruppe in NH_2 übergeführt. Dasselbe *Aminofibroin* erhält man schneller durch Nitrirung u. Red. von Seide. Es ist sehr leicht diazotierbar. — Obige Rk. ist auf alle *Proteine* anwendbar, welche Tyrosin enthalten. Wie Vers. zeigten, bleibt das Tyrosin dabei mit dem Proteinmol. verbunden. (Bull. Soc. chim. France [4] 41. 1217—24.) LB.

Claude Rimington, *Phosphorylierung von Proteinen*. (Compt. rend. Lab. Carlsberg 17. Nr. 2. 1—13. — C. 1927. II. 442.) LOHMANN.

E. Biochemie.

E₂. Pflanzenchemie.

Joaquin Marañon, *Über den Bitterstoff von Makabuhay, Tinospora rumphii Boerlage*. Die auf den Philippinen weit verbreitete u. daselbst Makabuhay genannte Pflanze *Tinospora rumphii* Boerlage ist ein Weinrebengewächs u. enthält einen Bitterstoff. Zur Gewinnung des letzteren werden die frischen, zerschnittenen Stengel mit W. ausgekocht, Lsg. verdampft, brauner schleimiger Rückstand mit A. ausgekocht, A. im Vakuum entfernt, Prod. mit viel w. W. behandelt, Filtrat mit Pb-Acetat gefällt, Nd. entfernt, überschüssiges Pb mit Soda gefällt, Filtrat mit Tierkohle gekocht, letztere mit sd. W. gewaschen, getrocknet, mit absol. A. ausgezogen, nach Entfernung des A. Prod. mit etwas Chlf. befeuchtet, verdampft u. im Vakuum bei 60° getrocknet. Ausbeute 0,17%. Weißes, anscheinend krystallin. Pulver, F. 154—155°, l. in A., langsam l. in W. zu opalisierender Fl., sonst swl., stark u. nachhaltig bitter schmeckend. Alkoh. Lsg. lackmusneutral, linksdrehend. H_2SO_4 -Lsg. braun, Lsgg. in anderen Säuren farblos. Reduziert FEHLINGsche Lsg. erst nach Behandlung mit Säuren. Ist N- u. halogenfrei. Enthält 41,15% C u. 11,67% H. Die Prodd. der sauren Hydrolyse riechen aromat. u. liefern Glykosazon. Es liegt demnach ein Glykosid vor. (Philippine Journ. Science 33. 357—61. Manila, Univ.) LINDENBAUM.

L. Rosenthaler, *Über Arbutin*. II. (I. vgl. C. 1926. II. 1957.) Unters. weiterer Sorten von *Arctostaphylos uva ursi* ergaben, daß es 2 biochem. verschiedene Gruppen gibt. Die eine (Tirol, Wallis) erzeugt neben Arbutin reichlich Methylarbutin, die andere (Spanien, Polen, Finnland-Skandinavien) erzeugt nur Arbutin. — Blätter des Erdbeerbaumes, *Arbutus unedo* L., enthalten kein Arbutin. In ihnen wurden Spuren freien Hydrochinons nachgewiesen. (Pharmac. Acta Helv. 2. 181—82. Bern, Univ.) L. JOS.

Gordon A. Alles und Robert W. Lamson, *Darstellung und Reinigung von Pollenextrakten*. Benutzt wurden Pollen von *Ambrosia psilostachya*, *Artemisia tridentata*, *Atriplex polycarpa*, *Cynodon dactylon*. Standardextrakte wurden in der Weise hergestellt, daß 4 g trockener Pollen mit 100 cem m/0,3 Natriumphosphatpufferlösung ($p_H = 7,4$) 24 Stdn. extrahiert wurden. Danach Filtration, Zusatz von Glycerin im Verhältnis 1:50, zum Gebrauch weitere Verdünnung auf 1:1000. Zur Reinigung der Extrakte wurden 4 g Pollen 2-mal je 2 Stdn. mit 80%_{ig}. A. extrahiert u. danach so lange mit A. gewaschen, bis 100 cem Filtrat erhalten waren. Danach wurde der Pollen wie oben weiter behandelt. Durch diese Extraktion nahm Gesamt-N u. Rest-N erheblich ab; die Standardextrakte hatten z. B. 0,26—0,54 mg Gesamt-N u. 0,14—0,22 Rest-N, die gereinigten 0,04—0,2 bzw. 0,003—0,02. Die gereinigten Extrakte waren nur unwesentlich schwächer wirksam im klin. Vers., woraus sich ergibt, daß mindestens die Hälfte des vorhandenen N immunolog. indifferenten Stoffen angehört. (Journ. Immunology 14. 181—87. Los Angeles, Med. Office Build.) SCHNITZER.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Albert F. de Groat, *Methode zur Isolierung des Bakteriophagen*. 36 cem einer 24-std. Colikultur werden auf 4 cem konz., 5 cem *Colilysin* zugefügt u. 3 Stdn. im Eischrank gehalten. Danach 15 Min. langes Erhitzen auf 60° im Wasserbad, Abkühlen u. Abschleudern der Bakterien bei hoher Tourenzahl. Die überstehende Fl. wird abgossen u. die Bakterien 3-mal mit k. NaCl-Lsg. gewaschen. Dann werden sie in 10 cem W. aufgeschwemmt, 24 Stdn. bebrütet u. passieren ein BERKEFELD-Filter; das erhaltene Filtrat stellt den „reinen“ Bakteriophagen dar. (Journ. Immunology 14. 175 bis 179. Dallas (Texas), Baylor Univ.) SCHNITZER.

Harry Clark, *Die Titration des Bakteriophagen und die Teilchenhypothese*. Eine rechner. Betrachtung über die Bedeutung der Serienverdünnungsmethode auf Grund der Experimente von **Bronfenbrenner**. Es besteht eine deutliche Differenz zwischen Berechnung u. den Ergebnissen paralleler Versuchsreihen über die lyt. Wrkg. der Lysinverdünnungen. Nach den Beobachtungen liegt 85% Übereinstimmung vor (beim Verdünnungsfaktor 1), was wesentlich höher ist, als nach der Teilchenhypothese erwartet werden dürfte. Die Wahrscheinlichkeitsberechnungen des Vf. erlauben keine Erklärung der Differenz zwischen Beobachtung u. Berechnung. (Journ. gen. Physiol. 11. 71—81. New York, ROCKEFELLER Inst.) SCHNITZER.

Kurt Maurer, *Über die biochemische Überführung von Oximinobrenztraubensäure in Alanin*. Aus einer Lsg. von 800 g Rohrzucker in 3200 cem Leitungswasser (40°) u. 800 g abgepreßter Unterhefe konnten bei Eintragen von 20 g Brenztraubensäureoxim in 400 cem W. nach 60 Stdn. 3 g Alanin (F. 284°) erhalten werden. Brenztraubensäureoxim konnte aus der Lsg. nicht zurückgewonnen werden. (Biochem. Ztschr. 189. 216 bis 219. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) HESSE.

E₅. Tierphysiologie.

Preston Kyes und John Hays Bailey, *Zelldurchdringung mit Schlangengift*. 0,075 g trockenes *Cobragift* wurden in 1,5 cem W. gel., 1,2 g aktivierte Tierkohle zugefügt u. die bröcklige M. im Vakuum getrocknet. Nach Pulverisierung wurden 0,025 g in 2,5 cem NaCl-Lsg. aufgeschwemmt (entsprechend einer 0,005%_{ig}. Giftlg.), die Fl. nach der Extraktion 10-mal verd. u. mit abgestuften Dosen gegen Schaffblutkörperchen ausgewertet (5%_{ig}. Suspension). Die Hälfte des wirksamen hämolyt. Giftes geht durch Bindung an die Kohle verloren, dagegen ändert sich die physikal. Beschaffenheit des Giftes in dem Sinne, daß es nun imstande ist, ohne extracelluläre Aktivierung (Lecithinzusatz) direkt in die roten Blutzellen einzudringen u. sie aufzulösen. Das *Cobragift* verhält sich also wie ein cytolyt. Toxin. (Journ. Immunology 14. 117—21. Chicago, Laborat. of prevent. Med.) SCHNITZER.

Matthew Walzer, *Studien über Absorption unverdauter Proteine beim Menschen*. I. *Eine einfache direkte Methode, die Absorption unverdauten Proteins festzustellen*. Zu diesen Verss. braucht man das Serum spezifisch überempfindlicher Kranker. Vf. besaß Serum von einer gegen *Eiereiweiß* überempfindlichen Kranken u. Sera von Menschen, die gegen *Fischeiweiß* überempfindlich waren. Normalen Versuchspersonen werden diese Sera in der Menge von 0,05 cem intradermal am Unterarm injiziert, meist in einer Verdünnung 1:10. Wenn man nun nach 6—8-std. Hungern ein rohes *Eiereiweiß* oder 50 g rohen Hering essen läßt, so entwickelt sich an den durch die Injektion passiv sensibilisierten Hautstellen eine charakterist. Entzündungsrk. Diese beruht auf dem Kreisen

unveränderten Proteins u. läßt sich auch nach rektaler u. intravenöser Einführung nachweisen. Abgebautes Protein ist unwirksam. Die Rk. ist streng spezif. (Journ. Immunology 14, 143—73. New York, Cornell Univ. u. New York Hosp.) SCHNITZER.

A. Verda, *Über die chemische Natur der Vitamine*. Besprechung der bisher bekannten Rkk. auf Vitamine. Die Rk. nach BESSONOFF ist nach Ansicht des Vf. nichts anderes als die Rk. der Phosphomolybdänsäure mit verschiedenen organ. u. anorgan. Reduktionsmm., wie Pyrogallol, Formaldehyd, Amine usw., wobei Zers. eintritt unter Bldg. von blaugefärbten Oxydationsprodd. des Mo. (Pharmac. Acta Helv. 2, 168—74. 174—79. Lugano.) L. JOSEPHY.

Fred W. Gaarde und **Charles K. Maytum**, *Weitere Beobachtungen über die Behandlung des Heufiebers mit Ephedrin*. Günstige symptomat. Wrkg. vorübergehender Natur. (Journ. Lab. clin. Med. 12, 1203—04. Rochester Minnesota.) MEIER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Gfeller, *Über Feuchtigkeitsgehalt der Folia digitalis*. Der Feuchtigkeitsgeh. der Digitalisblätter verschiedener Apotheken schwankte zwischen 7,5% u. 18,5%. Vf. empfiehlt, die Droge so zu trocknen, daß der vom D. A. B. 6 vorgeschriebene Wassergeh. von 3% nicht überschritten wird. Aufbewahrung soll in hermet. geschlossenen Gefäßen über Kalkkästen erfolgen. (Pharmac. Acta Helv. 2, 179—80. Basel.) L. JOSEPHY.

Edward Kremers, *Eine Verordnungsunverträglichkeit, die eine klassische geworden ist*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß bei der in vielen Vorschriftenbüchern enthaltenen Verordnung einer Lsg. von Strychninsulfat u. KBr in W. nach einiger Zeit unl. Strychninbromid ausfällt. Das ausgefällte Alkaloid wurde mit dem Rest der Medizin auf einmal eingenommen u. führte zum Tode. — Vf. warnt vor Aufnahme dieser Vorschrift in Verordnungsbücher. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16, 840 bis 842.) L. JOSEPHY.

H. Thoms und **F. A. Heynen**, *Über Polytamin, ein Aminosäurepräparat*. Polytamin, ein Aminosäurenpräparat aus Fleischextrakt ähnlichem Geruch u. Geschmack, das angeblich aus den *Puppen des Seidenspinners* erhalten wird, wurde mit rauchender HCl hydrolysiert. Die als Äthylester erhaltenen u. daraus isoliert gewogenen Aminosäuren waren Leucin (24,4%), Alanin (10,6%), Glutaminsäure(chlorhydrat) (14,0%), Phenylalanin (3,6%), Tyrosin (2,9%), Valin (1,8%) u. Asparaginsäure (1,0%). Aus dem Vergleich mit den Unterss. von ABDERHALDEN u. DEAN bzw. WEICHARDT (Ztschr. physiol. Chem. 59, 170. 174 [1909]) geht hervor, daß bereits die Puppe die Hauptmenge des von ihr im Raupenzustand aufgespeicherten Glykokoll, Alanin u. Tyrosin beim Spinnen des Kokons abgegeben hat. (Apoth.-Ztg. 42, 1078. Berlin, Univ.) HARMS.

Eberhard Wieland, Pforzheim, Deutschland, *Verfahren zum Härten von natürlichen oder künstlichen Harzen*. Die Harze werden erst längere Zeit in einem geschlossenen Gefäß bei etwa 70° erwärmt, bis die Harzmasse dickfl. geworden ist, die Harze sind dann formbar u. werden auf die zu überziehenden Gegenstände usw. gebracht, man erhitzt dann allmählich von 50 auf 70°. Das Verf. eignet sich zur Herst. von Zahnersatz. (A. P. 1 639 475 vom 18/9. 1924, ausg. 16/8. 1927. D. Prior. 23/7. 1924.) FRANZ.

Maude Agnes Mingus Wheeler, Oakland, California, *Haarfarbe*. Das Pulver besteht aus einer Mischung einer schwachen organ. krystallinen. Säure, wie Weinsäure, u. einem organ. Farbstoff; zum Gebrauch wird in W. gel. (A. P. 1 636 341 vom 31/12. 1924, ausg. 19/7. 1927.) FRANZ.

G. Analyse. Laboratorium.

—, *Jenaer Kantkolben, eine neue Kolbenform*. Der Kantkolben ist ein Stehkolben mit vollkommener Standfestigkeit auf dem Tisch u. im Ring beim Erhitzen. Die im unteren Kegelstumpf angebrachte ebene Fläche ermöglicht das Sammeln von Ndd. Die Form des Kolbens gewährt Sicherheit gegen Umkippen. (Apoth.-Ztg. 42, 1140.) L. Jo.

F. M. Poole, *Automatische Temperaturkontrolle*. Die Einstellung der Temp. bei Crackanlagen, Fraktionierkolonnen u. dgl. empfiehlt Vf. mit Pyrometern vorzunehmen, die auf elektr. Wege (automat.) die Zufuhr von Heizöl zu den Brennern u. in ähnlicher Weise die Temp. der Fraktionierkolonnen regeln. Nachteile der Thermometer-

kontrolle u. Vorteile des automat. Verf. werden durch Diagramme belegt. (Oil Gas Journ. 26. Nr. 21. SS. 34. 39. 145.)

NAPHTALI.

—, *Elektrische Distanzthermometer und -pyrometer*. Hinweis auf die von der Firma SIEMENS BROTHERS and Co., Ltd., in Woolwich verfertigten Apparate zum Ablesen der Temp. an einer von dem erwärmten Raum entfernten Stelle. (Journ. scient. Instruments 4. 425—26.)

BÖTTGER.

R. Kattwinkel, *Neuer Extraktionsapparat*. Bei dem App. (Hersteller: Laboratoriumsbedarf-Ges., Essen) ist das Meßrohr des W.-Best.-App., vgl. KATTWINKEL, C. 1927. I. 930) durch einen Extraktionszylinder zur Aufnahme der Hülsen ersetzt. (Chem.-Ztg. 51. 826.)

JUNG.

W. E. Honsinger, *Anwendung des Moness- und Giesyviscosimeters zur Prüfung des Saybolt-Universalviscosimeters*. Viscositätsmessungen nach dem Verf. von MONESS u. GIESY wurden mit denen des SAYBOLT-Viscosimeters bei gleicher Temp. verglichen. Der Vorteil des MONESS- u. GIESY-App. liegt darin, daß die Fl. sich dauernd unter konstantem Druck befindet, u. daß absolute Viscositätsmessungen gemacht werden können. Im Falle des vom Vf. untersuchten Petrolöls gab das SAYBOLT-Instrument sehr genaue Werte. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. 828—29. SQUIBB u. SONS, Analytical Laboratories.)

L. JOSEPHY.

Martin Knudsen, *Das Hitzdrahtmanometer*. Der App. beruht auf der Tatsache, daß die Stromstärke, die einem Draht zugeführt werden muß, um ihn zum Glühen zu erhitzen, von dem Druck des den Draht umgebenden Gases abhängt u. um so kleiner ist, je geringer dieser Druck ist. Vf. entwickelt die Theorie des auf dieser Grundlage konstruierten App. u. beschreibt seine Herst. unter Verwendung eines äußerst dünnen Wollastondrahtes (Durchmesser 0,0002 cm). Man sendet durch den Draht einen Strom u. vergrößert ihn, bis der Widerstand des Drahtes einen bestimmten Wert r erreicht hat. Dann hat auch seine mittlere Temp. einen bestimmten Wert T angenommen, u. die entwickelte Wärme ist $r \cdot i^2$, wenn i die Stromstärke ist. Wird also i gemessen, so ist $r \cdot i^2$ bekannt, dessen Wert innerhalb eines beträchtlichen Bereiches sich linear mit dem Druck ändert. (Kong. Danske Vidensk. Selskabs 7. Matematisk-fysiske Meddelelser Nr. 15. 3—18.)

BÖTTGER.

Philip Blackman, *Eine neue Methode zur Messung von Dampfdichten*. Vf. beschreibt verschiedene einfach herzustellende App., mit deren Hilfe aus der Verschiebung des Hg-Niveaus die DD. von Substanzen, deren D. bekannt ist, bestimmt werden kann. (Chem. News 135. 97—100. London, Hackney Technical Inst.)

E. JOSEPHY.

Hans Fränzl, *Ein Meßinstrument für starke α -Strahlenpräparate*. Vf. mißt nicht die Gesamtintensität der ausgesandten α -Strahlen, sondern ihre Teilintensität in geeigneter Entfernung vom Ende der Reichweite. Der eingehend beschriebene App. zeigt verschwindend kleinen Nulleffekt u. geringe Empfindlichkeit gegen γ -Strahlen. Man kann damit auch Reichweiten u. Luftäquivalente sowie den Homogenitätsgrad einer α -Strahlung bestimmen. (Ztschr. Physik 44. 757—61. Charlottenburg, Phys.-techn. Reichsanstalt.)

R. K. MÜLLER.

W. T. Heys, *Die Messung der Polarisationskapazität von Platinblechen in Schwefelsäure*. Quer durch die Zelle, die die Pt-Elektroden in verd. H_2SO_4 enthält, wird ein Kondensator von bekannter Kapazität gelegt u. das System kurz geschlossen. Dann wird der Kurzschluß unterbrochen u. ein zweiter Kondensator von bekannter Kapazität bis auf ein bestimmtes Potential geladen, worauf man ihn in das System entlädt. Der erste Kondensator wird dann von der elektrolyt. Zelle u. dem zweiten Kondensator getrennt u. nunmehr durch ein ballist. Galvanometer entladen, so daß man die Potentialdifferenz der elektrolyt. Zelle, die der des ersten Kondensators gleich ist, berechnen kann. Sie aus der Entladung des 2. Kondensators herzuleiten, ist wegen der Residualwrkkg. unzuverlässig. Die Depolarisation der Zelle erfolgt rasch, u. die Potentialdifferenz unmittelbar nach der Entladung des 2. Kondensators in das System wird dadurch abgeleitet, daß man diskontinuierlich die Zeit ändert, während deren die Zelle mit dem ersten Kondensator verbunden ist. Die verschiedenen Verb. u. Unterbrechungen erfolgen mittels einer herabfallenden Vulcanitplatte, auf der besonders gestaltete Messingplatten befestigt sind, die beim Herabfallen der Platte mit passend angebrachten leitenden Bürsten in Berührung gelangen. (Journ. scient. Instruments 4. 401—09. London, Univ.)

BÖTTGER.

W. A. Taylor, *Die Kontrolle der Wasserstoffionenkonzentration in industriellen Prozessen*. (Vgl. C. 1927. II. 960.) Es wird auf elementarer Grundlage die Methodik der Best. der $[H^+]$ mit verschiedenen Indicatoren dargelegt u. auf die Bedeutung einer

Kontrolle für zahlreiche Zweige der Industrie hingewiesen. (Ind. engin. Chem. 19. 999—1004.) HERZOG.

Edmund B. R. Prideaux und Frank L. Gilbert, *Die Anwendung der Wasserstoffelektrode auf organische Basen: Piperidin und sein Gebrauch als alkalischer Puffer*. Die p_H bei der Neutralisation von Piperidin durch HCl wird potentiomet. u. colorimetr. bestimmt. Beide Methoden geben übereinstimmende Resultate. K ist niedriger als der aus den Leitfähigkeitsmessungen von HANTZSCH u. SEBALDT (Ztschr. physikal. Chem. 33. 129 [1900]) abgeleitete Wert u. bis 50% Neutralisation gut konstant; zwischen 15 u. 50% Neutralisation kann p_H aus $p_K = 3,00 \pm 0,02$ berechnet werden. Später nimmt p_K etwas zu; dies beruht jedoch nicht auf einem Salzeffekt. Im mittleren Teil der Neutralisation ist Piperidin ein ausgezeichnete alkal. Puffer; Vff. empfehlen die p_H ($11,10 \pm 0,05$) einer durch 0,5-n. HCl zu 50% neutralisierten $\frac{1}{10}$ -n. Piperidinlg. als Bezugspunkt. (Journ. chem. Soc., London 1927. 2164—68. Notting-ham, Univ.) KRÜGER.

W. Geilmann und R. Höltje, *Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse. I*. Der erste Teil enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen Typen von Mikrobretten u. ihre Handhabung u. Angaben über das Unterteilen u. Absaugen von Lsgg. Im zweiten Teil wird der Einfluß der Konzentration der Lsgg. auf die Resultate untersucht. Es wird die Streuung einer Anzahl möglichst gleichmäßig ausgeführter Parallelbestst. um ihren Mittelwert gemessen u. graph. dargestellt. Bei jeder der untersuchten Lsgg. wurde diese Streuungsmessung sowohl für kleine wie für größere Flüssigkeitsmengen vorgenommen. Jodometrie, Kaliumpermanganattitration u. Alkalimetrie wurde untersucht. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167. 113—27.) LANGER.

W. Geilmann und R. Höltje, *Beiträge zur mikrochemischen Maßanalyse. II*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Eine maßanalyt. Trennung kleiner Mengen Calcium u. Barium*. 1. Es wird ein Verf. zur indirekten Best. von Ca beschrieben, nach welchem Ca mit überschüssigem Natriumoxalat gefällt u. die vom Nd. abgeheberte Lsg. zurückeritriert wird. — Die direkte Best. des Ca durch Auflösen des ausgefallenen Calciumoxalates in 5%ig. H_2SO_4 u. nachfolgende Titration mit Permanganat lieferte bessere Werte. Nach dieser Methode läßt sich Ca in Mengen von 5 mg abwärts auf $\pm 0,015$ mg genau bestimmen. Die Ergebnisse zahlreicher Bestst. nach beiden Methoden sind graph. dargestellt. — 2. Barium läßt sich indirekt bestimmen durch Fällen der betreffenden Lsg. mit Kaliumpyrochromat, abhebern vom Nd. u. Titration der abgeheberten Lsg. Bariummengen unter 5 mg lassen sich nach diesem Verf. auf $\pm 0,01$ mg genau bestimmen. Dieses Verf. ist jedoch nur anwendbar, wenn außer Ba kein anderes Element mehr in der Lsg. bestimmt werden soll. — Die direkte Best. des Ba durch Fällung als Chromat, Lösen des Nd. in Säure u. Titration der Lsg. liefert etwas zu niedrige Werte, weil beim Waschen des Bariumchromat-Nd. infolge seiner Löslichkeit Verluste eintreten. — Kombinierte direkte u. indirekte Best. des Ba mit Chromat. Man fällt das Ba wie bei der indirekten Best. mit einer bekannten Menge Chromat, hebert möglichst viel von der zentrifugierten Lsg. ab u. wiegt Gesamtlsg. u. abgeheberten Teil. Das Bariumchromat wäscht man nun nicht aus, sondern behandelt es mitsamt dem bei ihm verbliebenen restlichen Chromat mit HCl u. titriert das Ganze. Diese Methode liefert gute Resultate, 5 mg Ba u. weniger lassen sich auf $\pm 0,01$ mg genau bestimmen, u. hat den Vorteil, daß sich nun in der abgeheberten Chromatlg. das Ca als Oxalat fällen u. bestimmen läßt. Die Werte sind für eine Trennung befriedigend, sie gelingt für 5 mg Ba u. Ca bei wechselndem Mengenverhältnis auf $\pm 0,02$ mg Ba bzw. Ca genau. Der genaue Arbeitsgang der einzelnen Methoden ist aus dem Original ersichtlich. Auch hier sind die Ergebnisse zahlreicher Bestst. graph. dargestellt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167. 128—36.) LANGER.

H. Strache und H. Löffler, *Das Strache-Klingsche Explosionscalorimeter, Modell Dr. Löffler*. Vff. beschreiben eingehend das Explosions-Calorimeter „Kaloriskop“ von STRACHE u. KLING in seiner von LÖFFLER wesentlich verbesserten Form, seine bequeme Handhabung u. leichte Transportmöglichkeit. Das Instrument beruht auf der genauen Messung der durch die Explosion des Prüfgases bedingten Temp.-Steigerung mittels Hg-Thermometer in der Explosionspipette, wobei Ausstrahlungsverluste durch DEWARsches Vakuum verhindert werden. Die große Genauigkeit der Messungen mit dem mittels H_2 geeichten App. wird durch Beleganalysen von H_2 , CO, CH_4 , Wiener Stadtgas u. Doppelgas nachgewiesen u. dabei die für jedes Gas individuelle Höhe der Luftmenge begründet. (Gas- u. Wasserfach 70. 1073—77. Wien.) WOLFFRAM.

J. Tausz und K. Jungmann, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Jodpent-oxyd*. Vf. haben die bei der Best. von CO mittels J_2O_5 besonders bei Ggw. von H_2 bestehenden Ungenauigkeiten durch die Feststellung beseitigt, daß HJO_3 erst bei 195° völlig in J_2O_5 übergeht. Apparatur u. Ausführung werden genau beschrieben. Die Erwärmung des J_2O_5 -Röhrchens erfolgt in der „Granate“ von PREGL ohne Asbestbekleidung mit Anilin als Füllung, dessen Kp. durch Zutropfen von Spindelöl genau auf 195° erhöht wird; die Dämpfe des sd. Anilins hält ein Aufsatz mit akt. Kohle zurück. Ungesätt. KW-stoffe sind vorher durch akt. Kohle zu entfernen, ebenso auch saure u. bas. Gase, ferner W. restlos, zuletzt durch P_2O_5 ; CH_4 u. H_2 reagieren nicht mit J_2O_5 . Ist das CO nicht mit Luft gemischt, so wird zuerst das Gasgemisch bei 120 – 130° durchgeschickt, dann mit Luft nachgespült u. nach 3 Min. die Temp. auf 195° erhöht. Zur Absorption des freiwerdenden J dient ein Perlenrohr nach PREGL nach Durchspülen mit 1 ccm 10% ig. KJ-Lsg., in welchem das J restlos, größtenteils krystallin., zurückbleibt u. nachher im Titrierkölbchen mit 5 ccm KJ-Lsg. von 10% u. 1 ccm $CHCl_3$ herausgel. wird. Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. $Na_2S_2O_3$ in der Mikrobürette von PREGL. (Gas- u. Wasserfach 70. 1049–51. Karlsruhe i. B., Erdölforschungs-Labor. d. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochsch.) WOLFFRAM.

—, *Die Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes in den Abgasen von Gasverbrauchsapparaten*. Best. des CO in den Abgasen von Gasverbrauchsapp. nach dem Verf. von TAUSZ u. JUNGSMANN (vgl. vorst. Ref.). Ersatz der Hg-Bürette für 50 ccm durch eine solche für 1000 ccm Inhalt mit Sperrfl. aus 22 Gew.-% NaCl u. 78 Gew.-% W., die CO kaum löst. Erzeugung des Luftstroms zur Trocknung des J_2O_5 u. zum Nachspülen des freigewordenen J auch durch ein MARIOTTESCHES System. Genaue Best. des CO_2 - u. O_2 -Gehalts in Hg-Bürette zwecks Umrechnung der CO-Best. auf theoret. (luftfreies) Abgas. Rechnungsbeispiel. (Gas- u. Wasserfach 70. 1052. Karlsruhe i. B., Gasinstitut.) WOLFFRAM.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Harry Baines, *Notiz über die Bestimmung von Jod in Halogengemischen*. Verss. über die Best. von Jod in Ggw. von Brom führten im wesentlichen u. unabhängig zu der von CHICK (vgl. S. 1738) beschriebenen Methode der Titration der angesäuerten Lsg. mit $AgNO_3$ u. Tüpfeln auf Kaliumnitrit-Stärkepapier. (Journ. Soc. chem. Ind. 46. T 381–82.) SIEBERT.

H. Ginsberg, *Elektrolytische Alkalibestimmung in der Apparatur nach Drossbach*. Eine Nachprüfung der Apparatur von DROSSBACH (C. 1927. II. 2086) zur elektrolyt. Alkalibest. ergab ihre völlige Brauchbarkeit, vorausgesetzt, daß die im Original angegebenen Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167. 183–84.) LANGER.

M. v. Schwarz, *Schnellbestimmung des Siliciumgehaltes von Ferrosilicium durch Dichtebestimmung*. Vf. berichtet über Nachprüfung an neueren Proben mit der „Dichtebestimmungswaage“ (vgl. C. 1915. I. 518; Hersteller: Firma A. DRESDNER, Merseburg a. S.). Die Angaben von SCHLUMBERGER (C. 1926. I. 754) decken sich nicht mit den früher ermittelten Werten des Vf. (C. 1914. I. 1123). (Chem.-Ztg. 51. 815. München.) JUNG.

A. Quartaroli, *Schnellbestimmung von Mangan in Stahl*. Man stellt durch Behandeln mit möglichst wenig HNO_3 eine Lsg. von 1:5000 her, fällt aus 100 ccm durch Aufkochen mit 0,25 g Na-Acetat das Fe u. filtriert. 20 ccm Filtrat versetzt man mit 4–8 Tropfen NH_3 (D. 0,95), ca. $\frac{1}{2}$ g Glaspulver u. 2 ccm H_2O_2 u. fängt den bei Ggw. von Mn frei werdenden O_2 im Eudiometerrohr auf. Beobachtungsdauer 20 Min. Beigegebene Tabellen gestatten die ziemlich genaue Schätzung des Mn-Geh. (Annali Chim. appl. 17. 375–78. Pisa.) GRIMME.

N. Tananajew, *Bleinachweis nach dem Trüpfelverfahren*. (Vgl. C. 1925. I. 552.) Auf ein Blatt Filtrierpapier wird ein Tropfen verd. H_2SO_4 aufgetragen. Auf die gleiche Stelle bringt man einen Tropfen der auf Pb zu prüfenden Lsg. Es bildet sich $PbSO_4$, alle anderen Substanzen werden mit verd. H_2SO_4 ausgewaschen. Man betupft mit einer $SnCl_2$, KJ u. $Cd(NO_3)_2$ enthaltenden Lsg. Bei Anwesenheit von Pb entsteht eine orangefarbene Verb. Auf diese Weise kann das Pb an u. für sich oder in Gemischen mit Al, Cr, Fe (3), Co, Ni, Zn, Mn, Hg, Ag, Bi, Cd u. Cu (2) nachgewiesen werden. Bzgl. weiterer Einzelheiten, eines Bleinachweises mit $KBiJ_4$ u. eines Nachweises mit Na_2S muß auf das Original verwiesen werden. — Zum Schluß folgt eine Widerlegung

der Angriffe von KOMAROWSKY u. OWETSCHKIN (Ztschr. analyt. Chem. **71**, 55 [1927] bzw. C. 1927. I. 3021). (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **167**, 81—86.) LANGER.

Organische Substanzen.

H. A. Cassar, *Bestimmung von Isopropylalkohol in Gegenwart von Aceton und von Methyläthylketon in Gegenwart von sekundärem Butylalkohol*. Die Best. von Isopropylalkohol in Ggw. von Aceton beruht auf Oxydation des ersteren in H_2SO_4 -Lsg. mit überschüssiger n. Bichromatlg. (innerhalb 10 Min. bei 25°) unter Schütteln u. Zurückmessung des letzteren in einem aliquoten Teil mit KJ u. Thiosulfat in Ggw. von aktivierter (mit sehr verd. HCl behandelter u. längere Zeit bei 100° getrockneter) Stärke. Die Fehler halten sich in den Grenzen $-0,5$ bis $+0,5\%$. Die Ggw. von 40% Aceton beeinflusst das Resultat nicht. 1 ccm n. Bichromatlg. = 0,03003 g Isopropylalkohol. — Die Best. von Methyläthylketon in Ggw. von sek. Butylalkohol geschieht nach MESSINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3366 [1888]) durch Zusatz überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. zu einer n. Sodalslg. der Probe u. Rückmessung des nicht verbrauchten J (nach Ansäuerung) mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat (Stärke). Da aber die Best. von reinem Methyläthylketon wegen Konkurrenz der Rkk.: $CH_3CH_2COCH_3 + 3 J_2 + 3 NaOH \rightleftharpoons CH_3J + CH_3CH_2CO_2H + 3 NaJ + 2 H_2O$ u. $CH_3CH_2COCH_3 + 5 J_2 + 4 NaOH \rightleftharpoons 2 CH_3J + CH_3CO_2H + 4 NaJ + 3 H_2O$ stets um 10,2% zu hohe Werte ergeben hatte, entspricht unter Berücksichtigung dieses Faktors 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. 0,001089 g Methyläthylketon. Da außerdem die Ggw. von sek. Butylalkohol, der wie Isopropylalkohol mit Bichromat bestimmt wird (1 ccm n. Bichromatlg. = 0,03705 g sek. Butylalkohol), das Resultat etwas beeinflusst (Kurve), sind von der für das Keton erhaltenen Zahl 2,6% pro g sek. Butylalkohol abzuziehen, das neben 1 g des Ketons vorhanden ist (Berechnung). (Ind. engin. Chem. **19**, 1061—62.) HERZ.

Salvador del Mundo, *Bemerkungen zur Analyse des Phenols (Carbolsäure)*. Vf. hat die quantitative Best. des Phenols nach dem alten volumetr. Verf. von KOPPE-SCHAAR einer eingehenden Prüfung unterzogen. Nach demselben wird die wss. Phenollsg. mit einer KBr-KBrO₃-Lsg. von bekanntem Geh. versetzt, konz. HCl zugefügt, öfters geschüttelt, nach $\frac{1}{2}$ Stde. KJ-Lsg. u. etwas Chlf. zugesetzt, mit Thiosulfat titriert. In dem Handbuch von SUTTON befindet sich die unrichtige Angabe, daß das KJ sofort nach der HCl zugegeben werden soll. Dadurch fallen die Resultate viel zu niedrig aus. Das Verf. ist bei Raumtemp. bis zu 20° recht brauchbar, während bei höheren Temp. (wie auf den Philippinen) Br-Dämpfe entweichen. Dieser Übelstand läßt sich vermeiden, wenn man die HCl durch sirupöse H₃PO₄ ersetzt, welche das Br viel langsamer in Freiheit setzt. Man arbeitet am besten in Kolben, wie sie speziell für die Jodzahlbest. benutzt werden. Die gefundenen Werte kommen den berechneten sehr nahe. — Die gravimetr. Best. mittels Bromwasser gibt keine genauen Resultate, weil stets Gemische von C₆H₂Br₃(OH) u. C₆H₂Br₃(OBr) erhalten werden. Als Vf. das Bromwasser durch KBr-KBrO₃ + H₃PO₄ oder HCl ersetzte, war der erhaltene Nd. zwar rein weiß u. offenbar frei von dem gelben C₆H₂Br₃(OBr). Trotzdem fielen die Werte, auf C₆H₂Br₃(OH) berechnet, viel zu niedrig aus, obwohl nachweislich alles Phenol ausgefällt war. Vielleicht hatten sich Verb. von niederem Mol.-Gew. gebildet. (Philippine Journ. Science **33**, 363—73. Manila, Bureau of Science.) LB.

R. Fosse und A. Hieulle, *Über eine Mercuriverbindung der Allantoinsäure, welche dieses Ureid in der grünen Hülsenfrucht von Phaseolus vulgaris zu identifizieren gestattet*. (Vgl. FOSSE u. BOSSUYT, C. 1927. II. 1740.) Da die Krystallisierung der Dixanthylallantoinsäure aus Pyridin unbequem ist, haben Vf. sich bemüht, die Allantoinsäure in Form einer Hg-Verb. von konstanter Zus. zu identifizieren. Nach zahlreichen Mißerfolgen wurde ein Hg-Allantoat von der Formel $2(NH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H + HgO$ oder $[(NH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO_2]_2Hg + H_2O$ aufgefunden, welches mkr. Krystallbüschel bildet. Darst.: 1. Lsg. von 0,1 g K-Allantoat in 20 ccm 0,1-n. HNO₃ unter Eiskühlung mit 15 Tropfen einer Lsg. von 20 g Hg(NO₃)₂ in 90 ccm W. u. 10 ccm HNO₃ versetzen, nach 30 Min. Nd. absaugen, mit wenig 0,1-n. HNO₃, dann A. u. Ä. waschen, bei 50° trocknen. — 2. Suspension von 0,2 g roher Dixanthylallantoinsäure in 2,3 ccm absol. Ä. mit 40 Tropfen HCl-gesätt. absol. Ä. durcharbeiten (Kältemischung), nach Zusatz von 15 ccm Ä. zentrifugieren, 3-mal mit Ä. behandeln, Rückstand mit 3 ccm Eiswasser u. 0,1-n. KOH bis zur alkal. Rk. verreiben, zentrifugieren, filtrieren, Lsg. mit 6 Tropfen n. HNO₃ u. etwas Hg(NO₃)₂-Lsg. versetzen, Nd. wie oben behandeln. — 3. Preßsaft der grünen Bohne mit Soda schwach alkalisieren, einige Min. im sd. Wasserbad erhitzen, Filtrat mit gleichem Vol. Eg., dann methylalkoh. Xanthydrollsg. (1:10)

versetzen (im Verhältnis 2,5:100 Voll.), über Nacht im Eisschrank gebildeten Nd. wie unter 2 weiter verarbeiten. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 800—02.) LB.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

George L. Keenan, *Die optische Identifizierung von Alkaloiden*. Beschreibung eines Verf. zur Identifizierung krystallin. Alkaloide mit Hilfe des polarisierenden Mikroskops u. der Immersionsmethode. Die Bestst. wurden ausgeführt an Brucinsulfat, Morphinsulfat, Atropin, Heroin, Codeinsulfat, Morphin, Chininsulfat u. Cocainchlorid. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. 837—40. Washington, U. S. Department of Agriculture.)

L. JOSEPHY.

M. Wagenaar, *Mikrochemische Reaktionen auf Papaverin*. Besprechung der Rkk. (Grenzempfindlichkeit 1:) durch Sublimation, Krystallisation (500), mit HgCl₂ (1000), HgBr₂ (2000), HgJ₂ (10 000), CdCl₂ (1000), CdBr₂ (2000), CdJ₂ (2000), ZnCl₂ (500), ZnBr₂ (1000), ZnJ₂ (2000), PtCl₄ (1000), AuCl₃ (1000), K₄Fe(CN)₆ (1000), K₃Fe(CN)₆ (500), KJ₃ (200). (Pharmac. Weekbl. 64. 1085—89. Rotterdam.)

GROSZFELD.

Haywood M. Taylor, *Die Anwendung der U. S. P. X Hefegärungsprobe auf kolloidale Silberverbindungen*. Auf zahlreiche Silberpräparate wurde die Gärprobe des U. S. P. X angewendet u. danach folgende Klassifizierung aufgestellt: Starke Präparate = Protargentum, Protargol, mittelstark = Proganol, milde = Kollargol, Argyrol, Solargentum, Silvol, Neosilvol, Cargentos, Novargentum. Die minimale Dosis, die erforderlich ist, um Hefewachstum zu verhindern, wurde festgestellt u. mit den Phenolkoeffizienten u. den Werten für keimtötende Wrkg. verglichen. Eine Beziehung zwischen beiden Werten besteht nicht; so hat z. B. Novargentum geringe Hefewrkg., dagegen starke Wrkg. auf Staphylococcus aureus u. einen ziemlich hohen Phenolkoeffizienten. Es ist also aus der Hefewrkg. keinerlei Schluß auf die keimtötende Wrkg. der Präparate zu ziehen. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 16. 820—24. Brooklyn Research Laboratories, SQUIBB u. SONS.)

L. JOSEPHY.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Hch. Doeven speck, *Zur Systematik der Dampfkesselfeuerungen*. Die Arbeit versucht in theoret. Ableitungen ein Schema der Feuerungssysteme für feste, fl. u. gasförmige Brennstoffe aufzustellen. (Wärme 50. 719—23. Berlin.)

SPLITTGERBER.

Sonsortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Wolfram Haehnel** und **Willy O. Herrmann**), München, *Herstellung und Stabilisierung von dispersen Systemen verschiedener Dispersitätsgrade*, dad. gek., daß man polymerisierten Vinylalkohol als Schutzkolloid verwendet. (D. R. P. 451 113 Kl. 12g vom 18/7. 1925, ausg. 21/10. 1927.)

KAUSCH.

Leopold Godniewski, *Warschau, Rührwerk*. Einrichtung an Flüssigkeitsrührern oder -mischern mit in der Höhe verstellbaren Strombrechern (Führungsleisten, Schwimmkörpern usw.), 1. dad. gek., daß die Strombrecher als im Behälter frei hängendes System ausgebildet u. zweckmäßig an Stangen, Seilen oder Ketten angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß die Strombrecher zu einem starren System zusammengebunden sind. — 3. dad. gek., daß die Stangen, Seile oder Ketten an der Behälterwand, dem Deckel oder oberhalb desselben frei hängend angeordnet sind. — 4. dad. gek., daß die Stangen, Seile oder Ketten an den Strombrechern in der Höhe beliebig verstellbar sind. (D. R. P. 451 112 Kl. 12e vom 30/1. 1926, ausg. 21/10. 1927.)

KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. (Erfinder: **Carl Hahn**), Berlin-Siemensstadt, *Elektrische Gasreinigungsanlage für die Reinigung von Hochofengasen* mit netz- oder siebförmigen, ketten- oder drahtförmigen Niederschlagsselektroden, 1. dad. gek., daß die Niederschlagsselektroden in dem Staubsack eines Hochofens nach Art eines mechan. Filters quer zur Strömungsrichtung angeordnet u. über den ganzen Raum des Staubsackes verteilt sind. — 2. dad. gek., daß die Maschenweite der Siebe oder der Abstand der Drähte oder Ketten voneinander höchstens 1 cm beträgt. (D. R. P. 448 630 Kl. 12e vom 7/7. 1922, ausg. 21/10. 1927.)

KAUSCH.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., *Elektrische Gasreinigungsanlage*, gek. durch elektr. Heizvorr., welche die Gasreinigungskammer in einem solchen Wärmezustand zu erhalten gestatten, daß keine Kondensation der durchströmenden Gase

entsteht. — Weitere 4 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Anlage, (D. R. P. 451 227 Kl. 12e vom 24/2. 1924, ausg. 22/10. 1927.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Reinigung teer- und wasserhaltiger Gase*, bei der die Teernebel in einer ersten Stufe oberhalb des Wassertaupunktes u. nach erfolgter Kühlung in einer zweiten Stufe die ölhaltigen Wassernebel ausgeschieden werden, dad. gek., daß die Abscheidung der Nebel in beiden Stufen durch das an sich bekannte elektr. Niederschlagsverf. erfolgt. (Oe. P. 107 016 vom 19/3. 1926, ausg. 10/8. 1927. D. Prior. 26/3. 1925.) KAUSCH.

Erwin Falkenthal, Berlin-Dahlem, *Mischen von Gasen*. Man schickt wenigstens einen der Komponenten der Mischung durch ein dünnes Sieb mit kleinen scharfkantigen Öffnungen, deren geringster Durchmesser 10mal so groß als die Siebdicke ist. Die Fläche der Öffnungen ist gleich der des nicht geteilten Teiles. Es bilden sich hinter dem Siebe Wirbel u. wird das andere Gas alsdann dem Siebe mit gleicher Geschwindigkeit zugeführt. (A. P. 1 643 065 vom 4/10. 1923, ausg. 20/9. 1927. D. Prior. 23/4. 1921.) KAUSCH.

Dr. Ing. Siller & Rodenkirchen G. m. b. H., Rodenkirchen a. Rh., *Verflüssiger für Kältezeugungsanlagen*, 1. dad. gek., daß derselbe in der Enthitzungs- u. Verflüssigungszone als Berieselungs-, in der Nachkühlzone als Tauchverflüssiger ausgebildet ist. — Weitere 2 Ansprüche betreffen Ausführungsformen des Verflüssigers. (D. R. P. 451 289 Kl. 17a vom 24/6. 1926, ausg. 24/10. 1927.) KAUSCH.

George T. Walker, Minneapolis, *Krystallisieren von Flüssigkeiten*. (A. P. 1 644 161 vom 28/11. 1921, ausg. 4/10. 1927. — C. 1924. I. 225.) KAUSCH.

Aktieselskapet Krystal, Oslo, *Raffinieren löslicher Stoffe*. Man treibt ein mit dem zu raffinierenden Stoff übersättigtes Lösungsm. (NaCl-Lsg.) durch Schichten von grobkörnigem Material (NaCl) im Kreislauf. (N. P. 42 593 vom 12/1. 1925, ausg. 22/3. 1926.) KAUSCH.

Vereinigte Schweizerische Rheinsalinen, Schweizerhalle b. Basel, *Austragevorrichtung für Salzpflanzen mit hin- und hergehenden, aushebbaren Kratzern*. (Oe. P. 107 319 vom 20/9. 1926, ausg. 26/9. 1927.) KAUSCH.

Aktiengesellschaft Brown Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Kocher für periodisch wirkende Absorptions-Kälteapparate*. (D. R. P. 451 288 Kl. 17a vom 12/9. 1924, ausg. 19/10. 1927.) KAUSCH.

Murray Raney, Chattanooga, Tennessee, *Katalytisches Material*. Um katalyt. wirkendes Ni zu erzeugen, legiert man Ni u. Si, pulverisiert das Prod. u. löst das Si mit NaOH heraus, worauf man das Ni von der Lsg. trennt. (Can. P. 266 469 vom 23/2. 1926, ausg. 7/12. 1926.) KAUSCH.

Société Lyonnaise des Réchauds Catalytiques (Soc. An.), Caluire, übert. von: **Joseph Gritte**, Lyon, *Katalytischer Heizapparat*. (Can. P. 266 571 vom 14/6. 1926, ausg. 7/12. 1926. — C. 1927. I. 2588.) KAUSCH.

Paul Girard und Joseph Dreyfus, Frankreich, *Katalytische Reaktionen* zwischen gasförmigen Prodd. u. Metallen, deren Oxyden, Carbonaten oder Oxalaten, dad. gek., daß man die Gase nicht von den Katalysatorgiften, z. B. S-, P-, As- oder Halogenverb. befreit, sondern daß man in den Kreislauf der Rk.-Masse ein elektromagnet. Feld einschaltet, wodurch die intermediär entstandenen Verb. zwischen Katalysator u. Gift dissoziiert werden u. das Metall wieder wirksam wird. (F. P. 621 353 vom 7/1. 1926, ausg. 10/5. 1927.) M. F. MÜLLER.

III. Elektrotechnik.

Clarence G. Stoll, *Die Beiträge der chemischen Wissenschaft zu der elektrischen Nachrichtenindustrie*. (Ind. engin. Chem. 19. 1132—35. New York [N. Y.], Western Electric Co., Inc.) WILKE.

W. Demuth, *Die festen Isolierstoffe der Elektrotechnik*. Besprochen werden die Naturstoffe: Glimmer, Holz, Kautschuk, Marmor, Schiefer u. die Kunststoffe aus Asbest, Glimmer, Lack u. Silicaten als Glas, Porzellan, Steatit usw. Ferner Werkstoffe aus Papier, Faserstoffen, Gummi usw. Viele Abbildungen solcher Isolierstücke. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 1561—65. Berlin-Friedrichshagen.) SALMANG.

W. Demuth, *Steatit*. Vork., Verarbeitung u. Verwendung als Speckstein, Steatit u. Melalith. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 1566—68. Berlin-Friedrichshagen.) SALM.

Werner Esch, *Die Bewertung von Kabelhüllen nach Kautschuk-Volumprozenten*. Vf. schlägt vor, in Kabelmischungen statt 33 $\frac{1}{3}$ Gewichts-% Kautschuk 57 Vol.-%

Kautschuk festzusetzen. Er gibt einige Rezepte für weiße u. schwarze Mischungen an. Ferner ist der Gebrauch von Regenerat, Faktis u. Mineralrubber zuzulassen, da sich zeigt, daß die Volumenpreise der Mischungen nicht teurer werden, u. doch der Forderung nach Haltbarkeit, gutem Abnutzungswiderstand u. 57 Vol.-% Kautschukgeh. Genüge getan werden kann. Die Preise für das Volumen fertiger Mischung sind nicht höher als von solchen Mischungen, die frei von diesen Stoffen sind. Auch bieten die drei Stoffe bei der Analyse keine Schwierigkeiten, so daß man die richtige Zusammensetzung kontrollieren kann. (Gummi-Ztg. 42. 80—81. Hamburg-Uhlenhorst.) EVERS.

Gustav Schuchardt, *Die Entwicklung der Elektrodenindustrie*. Beschreibung der Fortschritte zur Herst. von Kohle-, Stahl- u. Aluminiumelektroden. (Zentralblatt Hütten- u. Walzwerke 31. 597—99.) ENSZLN.

—, *Die Geschichte der Glühlampe*. Illustrierte Darst. des Werdegangs. (Glass Ind. 8. 213—16. 242—43.) SALMANG.

W. L. Reinhardt, *Die Akkumulatorenbatterie für Automobile*. Es werden besprochen: Konstruktion, Anpassung an verschiedene Bedingungen, Normierung der Materialien (Bleioxyde, Pb-Sb-Legierung), Herstellungsverf. (Mischen der Paste, Überführung dieser Paste in das aktive Material, Trocknen usw.) u. chem. Probleme der Zukunft. (Ind. engin. Chem. 19. 1124—26. Cleveland [Ohio], Willard Storage Battery Co.) WILKE.

Nordiske Fabriker De-No-Fa. Aktieselskap, Oslo (Erfinder: Carl Fred, Homboe), *Elektrolysator*. In dem App. sind senkrecht angeordnete Platten vorgesehen, die die wagerechten Elektroden tragen. (N. P. 42 078 vom 29/8. 1923, ausg. 12/7. 1926.) KAUSCH.

Albert Hiorth, Asker, *Kontinuierliche Behandlung von Stoffen unter Druck*. Die Behandlung von Fl. mit elektr. Entladungen findet im unteren Teile eines offenen, U förmigen Rohres statt, in das die Fl. einfließen. (N. P. 42 519 vom 25/5. 1925, ausg. 1/3. 1926.) KAUSCH.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Leuchtkörper von Nernst- und Bogenlichtlampen*. Die Leuchtkörper bestehen ganz oder teilweise aus Hafniumoxyd. (E. P. 276 176 vom 7/10. 1926, ausg. 15/9. 1927.) KÜHLING.

Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. (Erfinder: G. Berthold, Berlin-Siemensstadt, und Erwin Reimann, Neu Finkenkrug), *Entfernen der Restgase aus dem Metallmantel von Entladungsgefäßen*, 1. dad. gek., daß man den Metallmantel mit einem Gas oder einer Fl., z. B. fl. bzw. gasförmige Alkalimetalle, wie Na oder K umgibt, welche die Restgase leichter aufnimmt als das Metall, aus dem der Mantel hergestellt ist. — 2. dad. gek., daß das Gas oder die Fl. als Kühlmittel dient. — Zweckmäßig setzt man Gas bzw. Fl. unter einen geringen Druck. (D. R. P. 451 054 Kl. 21g vom 29/8. 1925, ausg. 19/10. 1927.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Godskalk Berge und Harry Spurrier, Chicago, *Zersetzen unlöslicher Mineralien*, um die darin enthaltenen Basen zu gewinnen, mit H₂BO₃ unter Erhitzen zwecks Bldg. von Boraten, die mit verd. HNO₃ behandelt werden, wodurch Nitrate u. freie H₂BO₃ erhalten werden. (A. P. 1 642 667 vom 4/12. 1925, ausg. 20/9. 1927.) KAUSCH.

Steatit-Magnesia Akt.-Ges., Berlin-Pankow, *Einrichtung zur Herstellung von nitroser Schwefelsäure bei der Schwefelsäurefabrikation*, bei der die H₂SO₄ mittels einer Düse zu einem Nebel zerstäubt wird, durch den die salpetrigen Gase im Gegenstrom geführt werden, dad. gek., daß die Zerstäubungsdüse oder die Zerstäubungsdüsen für die H₂SO₄ aus keram. Stoff, zweckmäßig Speckstein, bestehen. (D. R. P. 451 345 Kl. 12i vom 27/3. 1926, ausg. 21/10. 1927.) KAUSCH.

Olaf Jensen, Holmenkollen b. Oslo, *Absorption nitroser Gase* in Türmen, die Kühlelemente enthalten, die die Türme auf Temp. zwischen 0 u. 10° halten. (N. P. 42 212 vom 15/4. 1924, ausg. 7/12. 1925.) KAUSCH.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Regenerieren der bei der elektrolytischen Herstellung von Perborat verwendeten Elektrolytlösungen* nach D. R. P. 431 075, dad. gek., daß man die Lsgg. mit *Silicagel* bei Überdruck aufkocht u. für die Aufwirbelung des Gels in der sd. Lsg. Sorge trägt. (D. R. P. 451 344 Kl. 12i vom 10/3. 1927, ausg. 25/10. 1927. Zus. zu D. R. P. 431 075; C. 1926. II. 1088.) KAUSCH.

Canadian National Carbon Co., Ltd., Toronto, Ontario, übert. von: **Arthur B. Ray**, Bayside, N.-Y., **Ernest G. Doying**, New York, und **John J. Butkovsky**, Elizabeth, N. J., *Aktive Kohle*. Cellulose oder Holzkohle wird mit einem wasserentziehenden Mittel imprägniert, erhitzt u. ausgelaut. (Can. P. 266 507 vom 12/2. 1926, ausg. 7/12. 1926.) KAUSCH.

A. Rosenheim, Berlin-Charlottenburg, *Adsorptionsmittel*. Man extrahiert den bas. Geh. von natürlichen oder künstlichen Zeolithen o. dgl. (Glaucanit, Tuffe oder natürliche Gläser) ganz oder teilweise mittels Säuren oder saurer Salze. Das dabei entstehende Prod. ist zur Adsorption von Gasen oder Dämpfen, zum Entfärben oder Desodorisieren von Fll. (Zuckerlsgg., Öle) geeignet. (E. P. 275 203 vom 12/7. 1927; Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 30/7. 1926.) KAUSCH.

Raymond Hommet, Frankreich, *Verarbeitung von Meeresalgen* in einem beständig arbeitenden Ofen mit einer Vielzahl von Kammern, die die feuchten Algen aufnehmen u. in dem ihre Verbrennung von einer zur nächsten Kammer fortschreitet. In diesem Ofen werden J, Br, K-Salze, Na₂CO₃ usw. gewonnen. (F. P. 626 615 vom 22/12. 1926, ausg. 15/9. 1927.) KAUSCH.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Georg Kränzlein** und **Arthur Voss**, Hoechst a. M., *Magnesiumchromat*. (Can. P. 266 540 vom 4/6. 1926, ausg. 7/12. 1926. — C. 1927. I. 2125.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

R. Wigginton, *Gasförmige Brennstoffe für Ofenheizung*. (Journ. Soc. Glass Technol. 11. 293—300. Sheffield, Univ.) SALMANG.

P. R. Sollied, *Die Begründung der norwegischen Glasindustrie*. Ein histor. Überblick. (Tidskr. Kemi Bergvaesen 7. 97—100. 116—19.) W. WOLFF.

W. E. S. Turner, *Die Entwicklung der Glasschmelzöfen in den letzten Jahren*. Schilderung der Entw. in Bau u. Wärmewirtschaft u. der noch zu lösenden Aufgaben. (Journ. Soc. Glass Technol. 11. 303—31. Sheffield, Univ.) SALMANG.

F. W. Preston, *Die Durchschießung von Glas mit einer Flinte*. Bei dickem Glas bildet sich um den Einschub eine Rosette. Das Loch ist vorne klein, auf der Rückseite breit. (Journ. Soc. Glass Technol. 11. 283—86. Butler, Pa.) SALMANG.

Walter Mindt, *Schleifen und Polieren von Glas mit losen Schleifmitteln*. Beim Schleifen werden keine Rillen in das Glas gegraben, sondern nur Sprünge verursacht. An sich kreuzenden Sprüngen bricht dann etwas Glas aus. Die Beseitigung der stehbleibenden Erhöhungen erfolgt durch Feinschleifen u. Polieren. Es ist ungewiß, ob die Hochpolitur durch Einebnen der buckeligen Fläche oder ein „Fließen“ derselben hervorgerufen wird. (Glas u. Apparat 8. 183—84. Berlin.) SALMANG.

—, *Rundschreiben des Bureau of Standard über ultraviolett durchlässiges Glas*. Die Absorptionskoeffizienten verschiedener Gläser werden angegeben. Allerdings sind die günstigen Daten einiger neuer Gläser nur für geringe Glasdicken angegeben. (Glass Ind. 8. 240—41.) SALMANG.

F. F. S. Bryson, *Die elektrische Leitfähigkeit von Gläsern bei hohen Temperaturen*. Die Leitfähigkeitskurven von 4 Soda-Silicagläsern, 3 Soda-Magnesia-Silicagläsern, u. 3 Soda-Tonerde-Silicagläsern werden ermittelt von 500—1200°. Die höhere Leitfähigkeit bei hohen Temp. wird nicht auf Vermehrung der Ionen, sondern auf deren größere Beweglichkeit zurückgeführt. Die Abnahme des spez. Widerstands geht ungefähr der Abnahme der Viscosität parallel. Durch Vers. an einem Glasofen wurde gezeigt, daß durch Messung der Leitfähigkeit Schlüsse auf die Viscosität gezogen werden können. (Journ. Soc. Glass Technol. 11. 331—47.) SALMANG.

G. Gehlhoff und **M. Thomas**, *Die Sprödigkeit von Opalglas*. Die Sprödigkeit kann durch Messung der Schlagfestigkeit u. der Beständigkeit gegen Temp.-Wechsel bestimmt werden. An mehreren Opalgläsern wird gezeigt, daß sie oberhalb der Ausscheidungstemp. von Krystallen verarbeitet werden müssen. Unterhalb dieser Temp. wird das Glas spröde. (Journ. Soc. Glass Technol. 11. 347—62. Weißwasser O/L.) SALM.

S. English, **W. E. S. Turner** und **F. Winks**, *Die Eigenschaften einiger Soda-Bleioxyd-Silicagläser*. Die Analysen, Kühltemp., Ausdehnungskoeffizienten u. D.D. von 8 solcher Gläser werden mitgeteilt. (Journ. Soc. Glass Technol. 11. 300—03. Sheffield, Univ.) SALMANG.

H. Handrek, *Porzellan als Werkstoff*. Die Eigg. des Porzellans werden knapp u. erschöpfend in Wort, Bild u. graph. Darst. geschildert: Herst., Vergleich mit den

Metallen, Zusammenhang von Konst. u. Eigg., mechan., chem. u. physikal. Prüfung u. Verwendung. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 1553—60. Hermsdorf, Thür.) SALMANG.

Ernst Jänecke, *Bemerkung zu den „Studien über das System Kalk-Kieselsäure-Tonerde“*. (Vgl. C. 1926. II. 1567.) Vf. erklärt die Beobachtungen von HANSEN, DYCKERHOFF, ASHTON u. BOGUE (C. 1927. II. 318) über den Zerfall der beim Zusammenschmelzen von $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bei hoher Temp. entstandenen nadelförmigen Krystalle bei tiefer Temp. durch seine Annahme unvollständiger oder metastabiler Gleichgewichte (l. c.). Ferner wird vermutet, daß die oben genannten Autoren bei der röntgenograph. Unters. einen bereits zers. Prod. benutzt haben. (Ztschr. Elektrochem. 33. 477. Tonind.-Ztg. 51. 1456—57.) EISNER.

Haegermann, *Die Eigenschaften des Portlandzements*. (Tonind.-Ztg. 51. 1561 bis 1564. Karlshorst.) SALMANG.

H. Vierheller, *Hochwertiger Zement und kaltes Wasser*. Große Betonblöcke aus hochwertigem Zement binden auch mit k. W. gut ab, da die Wärme der Abbinderk. nicht schnell abfließt. (Zement 16. 998—999.) SALMANG.

Otto Graf, *Über wichtige Voraussetzungen zur derzeitigen Zementprüfung*. (Tonind.-Ztg. 51. 1504—65. Stuttgart.) SALMANG.

Haegermann, *Über die Methoden zur Gütebewertung von Zement*. Ergebnisse der Prüfungen in den Laboratorien verschiedener Länder. (Zement 16. 991—98. Tonind.-Ztg. 51. 1577—80. Karlshorst.) SALMANG.

—, *Kohlensäure im gebrannten Kalk*. Schilderung der Methoden durch Zers. mittels HCl u. Auffangen in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. u. Titration oder Auffangen in titrierter NaOH-Lsg. (Glass Ind. 8. 219.) SALMANG.

Herbert Brintzinger u. **Erwin Brintzinger**, *Korrosion von Beton durch Abgabe einer Kläranlage*. H_2S bildete Sulfide im Beton, die sich zu Sulfaten oxydierten u. den Beton sprengten. Die Beschädigungen ließen sich nach Entfernung der lockeren Stellen durch Ba-Salze verhindern. (Tonind.-Ztg. 51. 1546—47.) SALMANG.

Louis N. Rancke, *Feuerfeste Baustoffe: Ihre Eigenschaften und Verwendungsarten*. Zus. u. Eigg., sowie Verwendungsarten der feuerfesten Baustoffe saurer, halb-bas., bas. u. neutraler Natur. Tonsorten von Maryland u. New Jersey. Aufgaben der Feuerbrücken. Erforderliche Ausgaben für feuerfeste Baustoffe. Carburator- u. Überhitzerfutter. Feuerbrücken für Dampfkessel. Versagen ohne Verschulden der Baustoffe. Einige Winke für die Verwendung feuerfester Baustoffe. Beseitigung von auf der Oberfläche abgeschiedenem C. Steigende Lebensdauer von Feuerungen. Verwitterung entfernt unl. Salze. Verwendung von Spezialzementen. (Amer. Gas Journ. 127. 35—39. Washington, D. C., Washington Gas Light Co., East Station.) WOLFFRAM.

E. Steinhoff, *Über neuzeitliche Untersuchungsverfahren feuerfester Stoffe und deren Bedeutung für den Gaswerksofenbau*. (Gas- u. Wasserfach 70. 989—93. 1019—23. — C. 1927. II. 1386.) WOLFFRAM.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Erich Simon, *Wie beeinflusst die Aufnahmezeit bei der Düngung die Wirkung der Nährstoffe?* Die Ausnutzung des N war von der Zeit der Gabe ziemlich unabhängig. Bei Hafer lieferte früh verabreichter die höchsten Mehrerträge. Bei Kartoffeln wirkte N am besten 3 Wochen nach dem Auflauf. Bei Hafer wanderte der größte Teil des zu spät gegebenen N in die Halme, hatte also keine Nutzwirk. K_2O wurde am besten ausgenutzt, wenn es mittelspät gegeben wurde. Bei Kartoffeln wirkte die K_2O -Gabe am besten 3—4 Wochen nach dem Auflauf, 6 Wochen nach dem Auflauf blieb sie auf den Knollenertrag fast ohne Wrkg. P_2O_5 leistete früh gegeben am meisten. Alle Nährstoffe wurden schnell nach ihrer Gabe aufgenommen. Frühe Düngung ist also am meisten zu empfehlen. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B 6. 433—72.) HELLMERS.

René Dubrisay und **Jean Bravard**, *Einfluß adsorbierender Stoffe auf die chemischen Gleichgewichte in Lösung*. Vf. untersuchen das für die Düngerwirkung wichtige Gleichgewicht $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$, indem sie überschüssiges gefälltes CaCO_3 mit Lsgg. bekannter Mengen NH_4Cl zusammenbringen mit oder ohne Ggw. adsorbierender Stoffe wie Kieselgur, Sand, gefällte SiO_2 , Ton, Kaolin usw. Die Einführung adsorbierender Stoffe bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne stärkerer Lsg. des Ca^{++} . Die Wrkg. ist bei höherer Temp. schwächer. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 385—86.) R. K. MÜLLER.

A. Lebediantzew, *Änderungen der Löslichkeit der Phosphorsäure und der biologischen Eigenschaften des Bodens beim Trocknen an der Luft und nachfolgendem Brachliegen.* (Vgl. C. 1927. II. 2096.) Im Brachboden (mit 30% Feuchtigkeit) steigt unter dem Einfluß der Trocknung der P₂O₅-Geh.; nach 25 Tagen ist die in W. l. Phosphorsäure in getrocknetem u. ungetrocknetem Boden gleich, während die Zunahme des citronen- u. oxalsäurelöslichen P₂O₅ noch länger anhält. Die Bakterienzahl nimmt anfangs ab u. bleibt auch nach 2—3 Monaten unter dem Wert der nicht getrockneten Erde. Die CO₂-Abgabe ist beim getrockneten Boden stärker. **Schloesing** weist in einer Bemerkung zu vorliegender Arbeit darauf hin, daß bei seinen Verss. (C. 1927. II. 860) die Zunahme der in W. l. P₂O₅ auch nach 3 Monaten noch ausgeprägt war, er auf die Verschiedenheit der angewendeten Böden u. der Best.-Methoden zurückführt. (Compt. rend. Acad. Sciences 185. 397—400.) R. K. MÜLLER.

Adolf Reifenberg, *Die Bodenbildung im südlichen Palästina in ihrer Beziehung zu den klimatischen Faktoren des Landes.* Angabe von Analysen verschiedener Böden Palästinas, wie von LÖB- u. Salzböden, Rot-, Gelb- u. Schwarzerden. (Chemie d. Erde 3. 1—27. Jerusalem.) ENSZLIN.

H. Stremme und **K. Schlacht**, *Über Steppenböden des Rheinlandes.* Morpholog. Unters. mit Angabe von einigen Analysen. (Chemie d. Erde 3. 28—43.) ENSZLIN.

Fritz Giesecke, *Die Hygroskopizität in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Bodenbeschaffenheit.* Die Hygroskopizität eines Bodens setzt sich aus den Hygroskopizitätswerten der einzelnen Bodenarten zusammen u. zwar erweist sie sich hierin als stark abhängig vom Geh. an Fe₂O₃ u. Al₂O₃ u. deren Bindung durch SiO₂. (Chemie d. Erde 3. 98—136. Göttingen, Agrikulturchem. u. bodenk. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

E. Blanck und **F. Giesecke**, *Über die Entstehung der Roterde im nördlichsten Verbreitungsgebiet ihres Vorkommens.* Unter Mitwirkung von **A. Rieser** und **F. Scheffer**. Vff. versuchen an Hand von Bodenprofilen der Norditalienischen Roterden, deren Entstehung zu erklären. Die rote Bodenfarbe tritt nur dort auf Kalk auf, wo der unterlagernde Kalkstein diese Farbe schon besitzt. Die Farbe kann aber auch dann noch verdeckt werden, wenn genügend organ. Stoffe im Boden vorhanden sind. Diese roten Böden sind häufig das Restprod. der Verwitterung nach Fortfuhr der Carbonate. Die eigentliche Roterde entsteht häufig durch Zufuhr von Fe-haltigen Lsgg. (Chemie d. Erde 3. 44—90.) ENSZLIN.

A. Quartaroli, *Neue Methode zur leichten Bestimmung von Mangan in Ackerböden.* (Vgl. S. 2696.) 2 g Boden werden mit sd. konz. HCl ausgezogen, aus der Lsg. verjagt man den größten Teil der HCl u. füllt auf 250 ccm auf. 100 ccm Lsg. benutzt man zur Fe-Best., den Rest verd. man zu 1 Fe: 20 000. 100 ccm der verd. Lsg. versetzt man mit 4 Tropfen NH₃ (D. 0,95), 1/2 g Glaspulver u. 2 ccm H₂O₂ u. berechnet aus der Menge des in 20 Min. gebildeten O₂ den Geh. an Mn. (Annali Chim. appl. 17. 379—83. Pisa.) GRIMME.

Azogeno Soc. an. per la Fabricazione dell' Ammoniaca Sintetica e Prodotti Derivati, **C. Toniolo** und **B. Tanzi**, Mailand, *Düngemittel.* (NH₄)₂SO₄ u. Ca(NO₃)₂, zweckmäßig in äquimolekularem oder im Verhältnis von 1 Mol. Ca(NO₃)₂ zu weniger als 2 Moll. (NH₄)₂SO₄ werden bei Ggw. von 2 Moll. W. ohne Erwärmen oder 4 Moll. W. unter Verjagen überschüssigen W. durch Erwärmen gemischt. Im letzteren Fall kann kristallisiertes Ca(NO₃)₂·4H₂O verwendet u. (NH₄)₂SO₄ zu dem geschmolzenen kristallwasserhaltigen Salz gegeben werden. An Stelle von (NH₄)₂SO₄ kann NH₄H₂PO₄ oder (NH₄)₂HPO₄ verwendet u. es können den Mischungen Kaliumsalze, NH₄NO₃ oder Harnstoff zugefügt werden. Die Erzeugnisse sind weniger hygroskop. als Ca(NO₃)₂. (E. P. 276 350 vom 18/8. 1927, Auszug veröff. 12/10. 1927. Prior. 19/8. 1926.) KÜHL.

L. Adelantado, Barcelona, *Phosphatdüngemittel.* Fein gemahlene Rohphosphate werden mit dem 1 1/2-fachen der äquivalenten Menge von (NH₄)₂SO₄ oder K₂SO₄ u. H₂SO₄ behandelt. Die filtrierten Lsgg. werden neutralisiert, gegebenenfalls mit geeigneten l. Chloriden, Sulfaten oder Phosphaten versetzt, eingengt u. kristallisieren gelassen oder in Torf aufgesaugt. Die Mutterlaugen werden bei der Behandlung weiterer Mengen von Rohphosphat verwendet. (E. P. 276 297 vom 17/1. 1927, Auszug veröff. 12/10. 1927. Prior. 19/8. 1926.) KÜHLING.

A/S. Malmindustri, Oslo, *Lagerbeständiges Superphosphat.* Rohphosphat wird mit in üblicher Weise gewonnenem Superphosphat, z. B. Doppelsuperphosphat, gemischt u. der Mischung die zum Aufschluß des Rohphosphats erforderliche Menge H₂SO₄ zugesetzt. (N. P. 41 889 vom 10/12. 1924, ausg. 21/9. 1925.) KÜHLING.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Oslo, *Düngemittel*. CN_2Ca wird mit Harnstoffnitrat gemischt u. die Mischung bei Temp. von 50—80° bis zur vollendeten Umsetzung des CN_2Ca zu Harnstoff erhitzt. Man kann CN_2Ca auch mit einer Lsg. behandeln, welche Harnstoffnitrat u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ enthält u. durch Behandeln von CN_2Ca mit HNO_3 erhalten worden ist. (N. P. 41 802 vom 5/3. 1924, ausg. 31/8. 1925.) KÜHLING.

Eisenwerk-Ges. Maximilianshütte, Rosenberg, *Düngemittel*. (D. R. P. 451 409 Kl. 16 vom 2/4. 1921, ausg. 26/10. 1927. — C. 1922. IV. 1101.) KÜHLING.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

C. A. Edwards und K. Kuwada, *Der Einfluß des Kaltwalzens und des darauf folgenden Anlassens auf die Härte von Flußeisen*. Der Stahl hatte 0,10% C, Spuren Si, 0,045% S, 0,04% P u. 0,43% Mn u. wurde als Blech untersucht, so wie es das Walzwerk verläßt. Durch Eintauchen in verd. H_2SO_4 wurde die Oxydhaut entfernt u. die einzelnen Stücke anschließend — unter Ausschluß der Oxydation — auf 950° erhitzt u. dann abgekühlt. Die einzelnen Probestücke wurden dann entweder in einem Gange oder in zwei gleichen Stufen auf verschiedene Stärken heruntergewalzt. Aus den Verss. lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen: Die Temp., bei der die Härtewrk. der Kaltbearbeitung anfängt zu verschwinden, wird mit steigender Kaltbearbeitung erniedrigt, dasselbe gilt von der Härte. Es ist eine deutliche Neigung der Härte von kaltbearbeitetem Stahl festzustellen, bei 500° sich etwas zu erhöhen. Der zur Entfernung der Kräfte aus der Kaltbearbeitung wirksamste Temperaturbereich liegt zwischen 550 u. 650°; er erniedrigt sich bei größerer Kaltbearbeitung. Interessant ist folgender Fall: Beim Anlassen auf 650° oder auf 750° von Untersuchungsstücken, die 11,6—19,5% Red. erhalten haben, fällt die Härte auf Werte, die unterhalb derjenigen im unbearbeiteten Zustande liegen; sie liegen auch unterhalb derjenigen von Metallen in wenig oder sehr stark bearbeitetem Zustande, wenn diese auf dieselbe Temp. angelassen wurden. Unters. über die Mikrostruktur beschließen die Arbeit. (Iron Coal Trades Rev. 115. 496—98. Univ. Coll., Swansea.) WILKE.

W. Stahl, *Verwitterungsprozesse zur Extraktion von Kupfer*. Das Kupfer wird durch HCl u. einen Zusatz von 6—12% Alkalichlorid rascher aus seinen Erzen zur Verwitterung gebracht als ohne Alkalichlorid. Verwendet man anstatt des Alkalichlorids MgCl_2 , so wird der Verwitterungsprozeß erheblich verzögert. (Metall u. Erz 24. 497.) ENSZLIN.

S. Kloumann, *Die leichten Metalle*. Beschreibung der Gewinnung u. Anwendungs-möglichkeiten. (Tekuisk Ukeblad 74. 279—84. 289—93.) W. WOLFF.

G. I. Taylor, *Die Verzerrung von Aluminiumkristallen bei der Kompression*. II. u. III. Mitt. II. *Verdrehung durch Doppelgleitung und Orientierungsänderungen der Krystallachsen während der Kompression*. — III. *Messung der Kraft*. (I. vgl. C. 1926. II. 1364.) Die Änderungen in der Orientierung der Krystallachsen bei der Kompression einer Scheibe, die aus einem Al-Einkristall geschnitten worden ist, werden besprochen. Sie sind in Übereinstimmung mit der Voraussage, der die Annahme zugrunde liegt, daß die Krystalle so gleiten wie durch Torsionsmessungen bestimmt wird. Bei den Zugproben nehmen die Krystallachsen immer eine Lage ein, daß 2 symmetr. Gleitflächenrichtungen zum Zug entwickelt werden, aber im vorliegenden Falle ist die Orientierung der Krystallachsen ganz anders geartet. Nachdem die Achsen die symmetr. Lage eingenommen haben, zeigen die Lauephotographien, daß sie so bleiben, auch wenn die Verdrehung sehr groß wird. Die Verss. wurden fortgesetzt, bis die Proben nur 0,28% ihrer ursprünglichen Stärke hatten. Verdrehung in der Periode, wo die Krystallachsen in der symmetr. Lage bleiben, ist auf ein Gleiten auf 2 symmetr. Gleitflächen zurückzuführen. Die Struktur gewalzter Metalle wird besprochen u. die Verdrehung kub. Blöcke, durch verschiedene Arten der Doppelgleitung veranlaßt, werden verglichen, um den wahrscheinlichsten Fall herauszufinden. — Einige Unterss. wurden ausgeführt, um festzustellen, ob es möglich sei, die inneren Scherkräfte in einer gedrückten Scheibe festzustellen u. die Bedingungen zu der Ausführung einer solchen Best. zu ermitteln. Gleichungen werden entwickelt, um die Scherkräfte parallel zu den Gleitflächen u. die Verdrehung auf 1 oder 2 Gleitflächen zu analysieren. Die Beziehung zwischen Scherkraft u. Höhe dieses Betrages wird für Zug u. Druck gefunden, wenn das Gleiten auf eine Gleitrichtung beschränkt bleibt. Die experimentellen Ergebnisse sind in beiden Fällen gleich. Beim 2-fachen Gleiten

steigt der Scherwiderstand für ein bestimmten Gleitbetrag schneller an, als wenn die Gleitung nur in einer Gleitebene stattfände. Der Scherwiderstand wächst bis zu den größten angewandten Verdrehungsbeträgen. (Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. 116. 16—60.)

WILKE.

Kurt Illig, *Herstellung und Verwendung des Leichtmetalles Beryllium*. Die für die Elektrolyse erforderlichen Be-Verbb. werden direkt aus dem Rohberyll hergestellt, wobei Al u. SiO₂ sowie die Verunreinigungen entfernt werden. Das abgeschiedene Be wird durch Umschmelzen auf 99,95—99,98% Be gereinigt. Be hat eine bedeutende Härte u. ist sehr spröde. F. 1285°. D. 1,8. Das reine Be hat wegen seiner Sprödigkeit bisher nur sehr beschränkte Verwendungsmöglichkeiten. Nur kleine runde Plättchen von 10—30 mm Durchmesser u. 1—2 mm Dicke konnten bisher hergestellt werden, die als Austrittsfenster für Röntgenstrahlen in Röntgenröhren verwendet werden. Das Be läßt die Röntgenstrahlen etwa 17-mal so stark hindurchtreten als die Al-Plättchen gleicher Schichtdicke. Das Hauptanwendungsgebiet wird das Be als Legierungsmetall finden. Die Erwartung, daß ein Zulegieren zum Al eine Härtung des Al bewirkt, hat sich nicht erfüllt. Be härtet aber Fe sehr stark; durch einen Zusatz von nur 2% steigert sich die Härte von etwa 100 auf 300; durch therm. Vergütung läßt sie sich auf 500—600 steigern. Be-Fe-Legierungen mit 4% Be lassen sich nicht mehr kalt oder heiß walzen, aber vergüten. Besonders wertvoll als Ersatz für Bronze sind die Legierungen mit Cu u. Ni. Die Festigkeitseigg. dieser Legierungen mit 2—3% Be sind im unvergüteten Zustande ungefähr denjenigen einer hochwertigen ausgeglühten Bronze gleich. Durch eine geeignete Vergütung erhält man solche Festigkeiten, die weit über derjenigen einer doppelfederharten gewalzten oder gezogenen Bronze liegen. Die Überlegenheit dieser Legierungen über Bronze besteht darin, daß sie im unvergüteten Zustande beliebig bearbeitet werden können u. dann durch Vergütung gehärtet werden. Die Be-Cu- u. -Ni-Legierungen sind sehr korrosionsbeständig. Die Legierungen des Be mit anderen Schwermetallen zeichnen sich durchweg durch auffallende Härte aus. (Ztschr. angew. Chem. 40. 1160—63. Berlin-Wilmersdorf.)

WILKE.

—, *Ein Pendelapparat zur Härteprüfung*. Wie bei dem Brinellverf. wird die Oberfläche des zu prüfenden Materials durch den Druck einer kleinen Stahl- oder Diamantkugel deformiert, um so mehr, je geringer dessen Härte ist. Der Druck wird von einem 4 kg schweren Metallbügel ausgeübt, der schwingende Bewegungen um die an seiner Unterseite befindliche kleine Metallkugel ausführen kann. Wegen der Reibung an der Wand der von ihr erzeugten napfförmigen Vertiefung ist die Zahl der in einer bestimmten Zeit ausgeführten Schwingungen um so kleiner, je weniger hart das untersuchte Material ist, so daß auf dessen Härte aus der Zahl der Schwingungen geschlossen werden kann. Der von der Firma EDWARD H. HERBERT, Ltd., Atlas Works, Levenshulme, Manchester verfertigte App. ist im Original abgebildet. (Journ. scient. Instruments 4. 423—24.)

BÖTTGER.

A. Bolzinger, *Eine Studie über die Erscheinungen der elektrolytischen Zerstörung von Rohren*. Vf. gibt eine vollständige Monographie über die elektrolyt. Zerstörung von Rohrleitungen u. die damit zusammenhängenden Erscheinungen. I. Die Wrkkg. elektrolyt. Korrosion u. chem. Agenzien auf Rohrleitungen u. Zubehör; Wesen der Elektrolyse selbst, ihre Gesetze, die Art ihrer zerstörenden Wrkg. auf erdgetettete Rohre. Wechselströme. II. Bldg. u. Begründung vagabundierender Ströme: Städt. Leitungen einschließlich privater u. häuslicher Installationen. Elektr. Bahnen. Induktionswrkkg. Wege der vagabundierenden Ströme. III. Der Schutz von Rohrleitungen gegen vagabundierende Ströme: a) Direkter Schutz durch Farbanstriche u. isolierende Beläge. b) Indirekter Schutz durch Vernichtung der vagabundierenden Ströme. IV. Erforderliche Maßnahmen der Gasbetriebe u. anderer Benutzer unterird. Anlagen: 1. Schutz der Rohre durch Überwachung der elektr. Vorgänge. Instrumente u. Messungen. Ermittlung der Potentialdifferenz. Messung der Stromstärke. Kartierung der vagabundierenden Ströme u. Verwendung der Ergebnisse. Period. Bestst. 2. Techn. Unterrs. zwecks Überwachung. Schadenersatzpflicht der elektr. Unternehmungen. (Gas Journ. 179. 499—501. 551—53. 628—29. 754—56. Nantes, European Gas Company.) WFM.

Hermann Bollmann, Hamburg, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen und Entnebeln von Luft und Gasen, insbesondere Hochofengasen*. 1. Verf., bei dem die Gase durch tangentialen Eintritt in einen zylindr. Behälter in rasch kreisende Bewegung versetzt werden u. nach Abscheidung der Verunreinigungen durch ein inmitten des

Behälters angeordnetes Filterrohr abziehen, dad. gek., daß man die Gase mit unter Druck stehendem W. durch einen Strahlapp. zerstäubt in den Behälter einführt. — 2. Vorr., bestehend aus einem z. B. zylindr. Behälter, an welchem ein Zerstäuber tangential angebracht ist. (D. R. P. 451 729 Kl. 12e vom 9/3. 1926, ausg. 25/10. 1927.) KAUSCH.

A/S. Norsk Staal (Elektrisk Gas-Reduktion), Trondhjem, *Reduktion von Eisenerzen*. Die möglichst angereicherten Erze werden vor der Red. so hoch erhitzt, daß die feinpulvrigen Bestandteile zusammensintern. (N. P. 42 290 vom 5/8. 1924, ausg. 4/1. 1926.) KÜHLING.

A/S. Norsk Staal (Elektrisk-Gas-Reduktion), Trondhjem, *Reduktion von Eisenerzen*. Bei im Drehofen o. dgl. ausgeführten Gasredd. von Eisenerz wird dem Gut Sand, gemahlene Schamotte o. dgl. zugesetzt, um Zusammenbacken zu verhindern u. es wird das Erzeugnis von den Zusätzen durch magnet. Scheidung getrennt. (N. P. 42 213 vom 5/8. 1924, ausg. 27/6. 1927.) KÜHLING.

Linwood M. Brown, Pittsburgh, V. St. A., *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten außer Fe als Hauptbestandteil 0,4—1% C, 0,5—1,5% Mn, 1,5—2,5% Si, 0,15—1,5% Mo, 0,15—0,5% V u. gegebenenfalls 0,15—0,5% U. Von P u. Schwefel sollen höchstens 0,04% zugegen sein. Die Legierungen zeichnen sich durch große Härte u. Festigkeit aus, sie dienen zur Herst. von Werkzeugen, besonders Felsbohrern. (A. P. 1 643 054 vom 14/2. 1927, ausg. 20/9. 1927.) KÜHLING.

Cammell, Laird & Co., Ltd., J. M. Allan und A. P. Hague, Sheffield, England, *Stahllegierungen*, enthaltend 46,45—57,05% Fe, 26—30% Ni, 16—22% Cr, 0,35—0,55% C u. je 0,3—0,5% Si u. Mn. Die Legierungen eignen sich zur Herst. von Geräten, welche bei hohen Temp. gebraucht werden. (E. P. 276 249 vom 26/2. 1927, ausg. 15/9. 1927.) KÜHLING.

F. Krupp, Akt.-Ges., Essen, *Stahllegierungen*, enthaltend 15—25% Cr, 15—25% Ni u. weniger als 0,2% C. Die Legierungen sind hitzebeständig. (E. P. 276 317 vom 25/7. 1927, Auszug veröff. 12/10. 1927. Prior. 23/8. 1926.) KÜHLING.

Albert Wittig, Berlin, *Phosphor- und arsenfreie Eisenlegierungen*. (N. P. 41 205 vom 8/4. 1924, ausg. 14/4. 1925. — C. 1924. II. 2078.) KÜHLING.

E. Breuning und O. Schneider, Hagen, *Metallblätter*. Dünne Blätter aus Ni, Co, Fe oder anderen Metallen werden erzeugt durch elektrolyt. Niederschlagen der Metalle auf geeigneten Elektroden, Waschen der Beläge u. Passivieren mittels konz. HNO₃ oder CrO₃-Lsg. oder elektrolyt. Behandlung in einer 5%ig. Lsg. von NaOH. Die Ablösung der Beläge geschieht durch Behandeln mit verd. H₂SO₄ u. wird durch den bei dieser Behandlung entwickelten H₂ bewirkt. (E. P. 275 221 vom 22/7. 1927. Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 27/7. 1926.) KÜHLING.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

A. Nowak, *Beitrag zur Geschichte des Indanthrenblau-Reserve-Artikels und zur Kenntnis der Manganreserve*. Salze von Mn u. Zn wirken mit geeigneten Verdickungsmitteln aufgedruckt u. getrocknet als Reserven gegen Küpenflotten wie Salze anderer Schwermetalle, indem sie die Löslichkeit u. Quellbarkeit des Verdickungsmittels herabsetzen, es also erhärten, das Alkali der Flotte neutralisieren u. mehr oder minder alkalilösliche Hydroxyde in fein verteilter, innerhalb des Verdickungsmittels dicht gelagerter u. verkitteter Form bilden. Die Alkaliunlöslichkeit des Mn(OH)₂ u. seine Neigung zur Bldg. größerer Molekülkomplexe von höherer Oxydationsstufe läßt Mn-Salze als Reservierungsmittel besonders geeignet erscheinen. Vielleicht wirkt MnO₂ auch in der Weise, daß es den Farbstoff selbst zur Mitbeteiligung am Reservierungsvorgang zwingt. MnO₂ wirkt in der Reserve besonders leicht unter der oxydierenden Einw. mitanwesender Chromate u. bildet dann je nach deren Menge Komplexverb. verschiedener aber jeweils konstanter Zus. Niemals jedoch, selbst nicht bei den geringer fügigsten Zusätzen an Chromat verläuft dieser Oxydationsvorgang vollständig in der einen Richtung, es stellt sich stets ein Gleichgewichtszustand ein, so daß dann innerhalb der Reserve neben Cr₂O₃ stets CrO₃ vorhanden ist, welches teils an der erwähnten Komplexbldg. teilnimmt, teils als l. Chromat vorliegt. Nur CrO₃ wirkt ausschließlich vermöge seiner oxydierenden Eigg. reservierend. Organ. Nitroverb. wie Ludigo dienen wegen ihrer oxydierenden Eigg. als wirksame Reserven u. zeigen die wenig angenehmen Begleiterscheinungen des CrO₃ nicht. Bei ihrer Verwendung kann von

dem Zusatz anorgan. Salze zu den Reserven abgesehen werden. (Melliands Textilber. 8. 861—64.) SÜVERN.

J. Wilson, *Anthrachinonküpenfarbstoffe*. Neue Anwendungsweisen, z. B. in der Seide-, Wolle, Papier-, Öl- u. Firnisfärberei werden besprochen. (Chem. Trade Journ. 81. 399—400.) SÜVERN.

—, *Die Leuchtfarben*. Aus den Unterr. der letzten Jahre ergibt sich, daß die Leuchterscheinungen der Phosphoreszenzkörper an den kristallisierten Zustand gebunden sind, alle Leuchtfarben müssen daher zu ihrer Entstehung einen Schmelz- oder Sinterungsprozeß bei 900—1200° durchmachen. Phosphoreszenzträger u. Schmelzzusätze geben nach dem Glühen noch kein leuchtendes Prod., kleine Mengen Schwermetallzusätze machen erst das Glühprod. zum Phosphor. Hochgradige Reinheit von Sulfid u. Schmelzmittel ist Bedingung, das zu Fällungen u. zum Waschen verwendete W. muß rein sein. Beim Trocknen u. Lagern darf keine Verunreinigung der verwendeten Stoffe erfolgen. Einzelheiten über das Schmelzen werden mitgeteilt, ferner die Theorien über den Vorgang des Leuchtens. Beim Anfärben von Leuchtfarbenanstrichen sind Körperfarben zu vermeiden, bei Verwendung von Anilinfarben ist auf das Absorptionsspektrum zu achten. Bei den Verwendungsarten der Leuchtfarben wird besonders die Bühnentechnik berücksichtigt. Als Bindemittel für Leuchtfarben wird gut transparenter, wasserheller Lack empfohlen. Grundstoff für die radioakt. Leuchtmassen ist das grün phosphoreszierende ZnS. (Farben-Ztg. 33. 24—25. 87—88.) SÜVERN.

Eugene L. Maupai, New York, *Färben von Seide*. Man färbt Seide mit chromierbaren Azofarbstoffen u. Indigosol, behandelt dann mit oxydierend wirkenden Metallsalzen, wie Kaliumdichromat u. kocht mit konz. Seifenlg. Die erhaltenen Färbungen sind echt gegen sd. Seifen u. Wasserstoffsuperoxydbleiche. (A. P. 1 635 761 vom 1/2. 1926, ausg. 12/7. 1927.) FRANZ.

Celanese Corp. of America, übert. von: George Holland Ellis, Spondon b. Derby, England, *Färben von Cellulosederivaten*. (A. P. 1 641 965 vom 27/9. 1924, ausg. 13/9. 1927. E. Prior. 8/10. 1923. — C. 1925. I. 2727 [E. P. 227185].) FRANZ.

Poupard Simone, Seine, Frankreich, *Verzierungen*. Man verwendet zum Verzieren von Stoffen, Möbeln usw. plast. knehbare Massen aus gefärbtem oder ungefärbtem Wachs, Paraffin, Harzen usw. (F. P. 625 888 vom 17/3. 1926, ausg. 22/8. 1927.) FR.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Monoazofarbstoffe*. Man vereinigt diazotierte 2.5.6-Trichlor-3-aminotoluol-4-sulfonsäure mit 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon, die in 3-Stellung durch Methyl, Carboxyl, Carboxylester substituiert sein können; man erhält Farbstoffe, die Wolle in licht-, wasser- u. sodaechten gelben Tönen färben; man verwendet z. B. 1,3'-Sulfo-6'-chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. 1-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure. 2.5.6-Trichlor-3-aminotoluol-4-sulfonsäure erhält man durch Chlorieren von p-Toluolsulfosäure, o-Chlorotoluol-p-sulfosäure oder 2,6-Dichlorotoluol-4-sulfosäure, Nitrieren u. Reduzieren des Prod. (E. P. 276 353 vom 19/8. 1927, Auszug veröff. 12/10. 1927. Prior. 19/8. 1926.) FR.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., übert. von: Wilhelm Herzberg, Berlin-Wilmersdorf, und Heinrich Ohlendorf, Berlin-Friedenau, *Azofarbstoffe*. (A. P. 1 640 657 vom 4/10. 1926, ausg. 30/8. 1927. D. Prior. 9/6. 1925. — C. 1927. I. 1224.) FRANZ.

Grasselli Dyestuff Corp., New York, V. St. A., übert. von: Wilhelm Neelmeier, Leverkusen, Theodor Nocken, Wiesdorf, und Werner Rebner, Köln-Mühlheim, Deutschland, *Chromierbare braune Disazofarbstoffe*. (A. P. 1 643 222 vom 22/4. 1926, ausg. 20/9. 1927. D. Prior. 28/4. 1925. — C. 1927. I. 1225 [E. P. 251637].) FRANZ.

Rostschutz-Farbwerke Dr. Liebreich Ges., Berlin, *Rostfreie Ölanstriche*, die eine Alkali- oder eine Erdalkaliverb. enthalten, deren D. geringer als die des angewendeten Farbstoffs ist. Man verwendet z. B. MgO, Mg(OH)₂, MgCO₃, bas. MgCO₃ oder Gemische dieser. (E. P. 275 234 vom 26/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 27/7. 1926.) KAUSCH.

Johann Oesch, Glockenthal, Schweiz, *Anstreichen von Pissoirflächen*. (D. R. P. 450 842 Kl. 75c vom 15/10. 1926, ausg. 14/10. 1927. Oe. Prior. 29/10. 1925. — C. 1926. II. 2853.) KAUSCH.

Jules Dreher, Basel, *Flüssiges Bindemittel für Anstrichfarben*, bestehend aus 40% Harzlack, 50% Trichloräthylen u. am besten 10% Hexalin oder Tetralin. (Schwz. P. 121 349 vom 8/7. 1926, ausg. 1/8. 1927.) KAUSCH.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

E. Kindscher, *Fortschritte der Chemie und der chemischen Prüfung des Kautschuks*. Vff. bringt eine Zusammenfassung der in der letzten Zeit gewonnenen Erkenntnisse über die physikal. u. chem. Natur des Kautschuks, der Vulkanisate u. der Analyse der Vulkanisate. (Gummi-Ztg. 42. 77—79.) EVERS.

Rudolf Pummerer und **Hermann Miedel**, *Die Methoden zur Reindarstellung des Kautschuk-Kohlenwasserstoffs*. (Vgl. dazu S. 1403.) Krit. Zusammenstellung der verschiedenen Löse- u. Reinigungsverf. des Kautschuks. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2148—52. Chem. Laboratorium der Univ. Erlangen.) EVERS.

Rudolf Pummerer und **Hans Pahl**, *Über die Reindarstellung von Reinkautschuk aus Latex mittels Alkalien und seine Zerlegung in Sol- und Gelkautschuk*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben eingehend ihre Methode zur Entfernung von Eiweiß u. Verunreinigungen aus Kautschuk durch Behandeln von Latex mit Alkali. Weiter wird die Trennung von Totalkautschuk in Sol- u. Gelkautschuk erläutert. Die drei Arten Kautschuk sind analysenrein. An Deriv. werden hergestellt die Hydrochloride u. die Additionsprodd. mit Tetranitromethan. Die Hydrochloride werden analysenrein erhalten. Die Additionsprodd. von Tetranitromethan an Solkautschuk enthalten die Komponenten im Verhältnis 1:6, die an Gelkautschuk u. Totalkautschuk im Verhältnis 1:5. Doch läßt sich darauf keine quantitative Methode zur Best. von Sol- u. Gelkautschuk gründen. Durch Vulkanisationsverss. wird festgestellt, daß die Qualitäten des techn. Weichgummis dem reinen KW-stoff zu danken sind. Mischungen aus Total-, Sol- u. Gelkautschuk mit S vulkanisieren langsamer als n. Mischungen. Hartgummi mit 30% S ist gewöhnlichem Hartgummi, der aus Crêpe erhalten wurde, in elektr. Hinsicht dreimal überlegen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2152—63. Chem. Laboratorien d. Univ. Erlangen u. Greifswald.) EVERS.

Günter Scheibe und **Rudolf Pummerer**, *Die Absorption des Kautschuks und der Guttapercha im ultravioletten Spektralgebiet*. (Vgl. S. 1403.) Vff. messen die Absorption des Kautschuks in Lsg. im ultravioletten Gebiet. Es zeigt sich, daß die opt. Messungen mit der Formel von HARRIES am besten übereinstimmen. Es kommen auf 1 C₆H₈ 1 Doppelbindung u. auf 1000 Doppelbindungen höchstens eine konjugierte Bindung. 3-wertiger C nach STAUDINGER ist mit dem opt. Befund nicht vereinbar. — Die Lsgg. von Kautschuk in Hexahydrotoluol gehören dem BEERSCHEN Verdünnungsgesetz. Daher ist es wenig wahrscheinlich, daß sich in nicht hydrierbarem Kautschuk labile Vierringe oder Ähnliches finden. — Gereinigte Guttapercha ergibt dieselbe Absorptionskurve wie Kautschuk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2163—67. Inst. f. angew. Chem. u. chem. Laboratorium, Univ. Erlangen.) EVERS.

Rudolf Pummerer, **Hilde Nielsen** und **Wolfgang Gündel**, *Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen des Kautschuks*. (Vgl. S. 1403.) Vff. schildern ausführlich ihre Verss. der Mol.-Gew.-Best. von Kautschuk in seinen verschiedenen Reinheitsstufen. In Campher wird ein Mol.-Gew. von 1100—1600 gefunden, ebenso, aber etwas höher in Benzylidencampher u. Menthol bei Konz. > als 1%. Bei Lsgg., die 1% Kautschuk u. weniger enthalten, wird ein Mol.-Gew. von rund 600 gefunden. — Gleiche Verhältnisse trifft man auch beim Cyclo- u. Hydrokautschuk. Vff. ziehen daraus den Schluß, daß, im Gegensatz zu STAUDINGER, bei diesen Veränderungen kein Abbau der Molekülgröße stattfindet, sondern nur eine Verringerung der Assoziationsmöglichkeit. — Zum Schluß wird auf die Tatsache hingewiesen, daß H₂ beim Hydrieren von Kautschuk durch Pt oft sehr festgehalten wird, ohne daß die Hydrierung einsetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60. 2167—75. Chem. Inst. der Univ. Erlangen.) EVERS.

D. F. Twiss, *Kautschuklösungsmittel*. Vf. definiert zuerst, daß Kautschuklösungsm. folgende Eigg. haben sollen: 1. Widerstandsfähigkeit gegen Kautschuk, O₂, Feuchtigkeit u. S₂Cl₂; 2. enger Destillationsbereich; 3. schwacher Geruch; 4. keine physiolog. Wrkgg. Anschließend beschreibt Vf. dann eine Reihe Kautschuklösungsm. nach Herkunft u. Eigg., wie Petroleum-KW-stoffe, Schieferschwelprodd., Teerprodd. (Bzl., Solventnaphtha), Hydrierungsprodd. von Naphthalin, CS₂, halogenierte KW-stoffe: Die Quellungs-fähigkeit einiger Lösungsm. geht parallel mit ihrer Lösefähigkeit. In ähnlicher Weise ist die Viscosität von Kautschuklsgg. mit der Quellungs-fähigkeit verknüpft. Ferner ist für die Viscosität maßgebend die chem. Anziehung zwischen Kautschuk u. dem Lösungsm. Je stärker diese ist, desto viscoser werden die Lsgg. Die Trübung der Lsgg. hängt mit dem Zweiphasensystem des Kautschuks u. den Brechungs-exponenten der Phasen u. des Lösungsm. zusammen. Zum Schluß behandelt Vf. einige

physikal. Eigg. der Lösungsm., wie Dampfdruck, Verluste durch freiwillige Verdampfung, Brennbarkeit u. Explosionsverhütung, Löslichkeit in W., Löslichkeit von S, Verdampfungswärme. (India Rubber Journ. 74. 573—75. 739—41. 773—76.) EVERS

Philip Schidrowitz, *Vergleichende Untersuchungen mit Gasschwarz und Lampenschwarz*. Vf. vergleicht drei Proben von amerikan. Gasschwarz mit drei Proben v. europäischem Lampenschwarz. Er benutzt dazu eine mit Diphenylguanidin u. eine mit PbO beschleunigte Mischung. Beide enthalten 36 Gewichtsteile Schwarz. Es ergibt sich, daß in den mit Diphenylguanidin beschleunigten Mischungen die amerikan. Sorten Gasschwarz höhere Festigkeitsprodd. ergeben als die europäischen Sorten. Der Widerstand gegen Abreibung ist bei Zusatz von amerikan. Gasschwarz im allgemeinen höher, besonders nach 70-std. Altern im Georfen. Ferner haben nach 70-std. Altern die Gasschwarz-mischungen höhere Festigkeitswerte als die Lampenschwarz-mischungen, nach 140-std. Altern sind beide Mischungen gleich. — Die Versuchsergebnisse der mit PbO beschleunigten Mischungen entsprechen genau den mit Diphenylguanidin beschleunigten Mischungen. Auch hier sind die amerikan. Sorten Gasschwarz den europäischen Sorten Lampenschwarz überlegen. (India Rubber Journ. 74. 569—72.) EVERS.

W. B. Wiegand, *Stearinsäure als Zusatz zu Kautschukmischungen*. (India Rubber Journ. 74. 488—489. — C. 1927. II. 2239.) EVERS.

Ford Motor Co., Detroit, übert. von: **Clarence W. Avery**, Detroit, und **Dan O. Moody**, Highland Park, Michigan, V. St. A., *Gegenstände aus Kautschuk*. Der Kern besteht aus einer Mischung von Kautschuk, regeneriertem Kautschuk, Bitumen, gelöschtem Kalk, Schwefel, Faserstoffen, wie gemahlenem Stroh, u. indifferenten Füllstoffen, wie Ton. Um den geformten Kern legt man eine Mischung aus Kautschuk, regeneriertem Kautschuk, Bitumen, zerkleinertem Abfallkautschuk, gelöschtem Kalk, Bleiglätte, Schwefel, indifferenten Füllmitteln, Bleioleat, gemahlenem Asbest u. Ruß, nach dem Formen wird vulkanisiert. Das Verf. eignet sich zur Herst. der Radkränze von Steuerrädern für Kraftwagen. (A. P. 1 642 666 vom 13/9. 1920, ausg. 20/9. 1927.) FRANZ.

John Schwab jr., Winnipeg, Manitoba, Canada, *Mittel zum Verschließen von Luftreifen aus Kautschuk*. Es besteht aus einer Mischung von geschmolzenem Kautschuk, Kautschuk Kitt, Honig, das man längere Zeit erwärmt hat. (A. P. 1 639 861 vom 24/6. 1925, ausg. 23/8. 1927.) FRANZ.

XV. Gärungsgewerbe.

K. Schutt, *Notiz über ein bisher unbekanntes Vorkommen des Propandiols-(1,2)*. Vf. fand, daß ein wss. Vorlauf der Gärungsglycerindest. (Fermentol-Süßwasser) neben Glycerin u. Trimethylenglykol (Propandiol-1,3) flüchtigere Substanzen enthielt, die sich bei mehrfach wiederholter Dest. im Vakuum in einem Vorlaufe ansammelten. Die Unters. von 64 g dieser dicken, süßlichen Fl., die aus 30 l Süßwasser gewonnen waren, ergab die Ggw. von Propandiol-1,2. Das Rohprod. wurde in ein Diacetat übergeführt, das noch keine eindeutige Identifizierung zuließ; diese gelang durch Weiterbehandlung der Acetylverb. mit HBr. Nach entsprechender Reinigung wurde ein Dibromid vom Kp. 141—143,6° erhalten, ident. mit dem 1,2-Dibrompropan. — Vf. nimmt aus der Tatsache, daß das Gärungstrimethylenglykol der Protolgärung vom isomeren Glykol begleitet wird, an, daß das in der techn. Protolmaische wiederholt aufgefundene Propandiol-1,3 seine Entstehung nicht der Hefe, sondern einer nach der Glycerinbildg. einsetzenden Nebengärung verdankt. (Österr. Chemiker-Ztg. 30. 170 bis 171. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) SIEBERT.

D. Schenk, *Malzextrakte. Verzuckerungszeit und diastatische Kraft: Hemmungserscheinungen bei der Bestimmung*. Das Verhältnis der Verzuckerungszeit zur diastat. Kapazität ist von zahlreichen Unters. in einer Tabelle dargestellt. Man kann aus der Verzuckerungszeit annähernd die diastat. Kapazität voraussagen. Hemmungen bei der Best. der diastat. Kapazität hatten ihre Ursache in minimalen Cu-Spuren im dest. W., während die Verzuckerungszeit nicht störend beeinflußt wurde. (Chem.-Ztg. 51. 814—15. Krefeld.) JUNG.

Arthur Peregrine, Henry Desborough, Aage Christian Thaysen und Brian Michael Green, *Holton Heath, Gewinnung von n-Butylalkohol und Aceton durch*

Vergärung einer Lävulose u. Glucose enthaltenden Maische, die durch Inversion von Kohlehydraten aus den Knollen der Jerusalem-Artischocken (*Helianthus tuberosus*) gewonnen wird. (E. P. 259 631 vom 6/5. 1925, ausg. 11/11. 1926.) M. F. MÜLLER.

Émile Augustin Barbet, Frankreich (Seine), *Gewinnung von Glycerin* bei der alkoh. Gärung zuckerhaltiger Prodd., dad. gek., daß man 1—2 g SO₂ auf 1 l Gärfl. als Reduktionsmittel zusetzt u. daß man zugleich einen Luftstrom in die Masse einleitet. Bei der Aufarbeitung des Rk.-Prod. durch Dest. wird dieses über eine mit Aufsatz versehene Kolonne dest., wobei die SO₂- u. CO₂-Gase abgeleitet werden, während der A. in die Kolonne zurückfließt u. von dort durch einen Dephlegmator u. Kondensator zur Rektifikation geleitet wird, während das Glycerinwasser aus der Kolonne abgelassen u. für sich aufgearbeitet wird. (F. P. 611 880 vom 13/6. 1925, ausg. 13/10. 1926.) M. F. MÜLLER.

Northwestern Yeast Co., übert. von: **Charles B. Hill** und **Maurice H. Givens**, Illinois, *Herstellung von getrockneter Hefe* aus Roggen- u. Maismehl unter Zusatz von Hefe, Hopfenextrakt, Malz u. Salzen, wie (NH₄)₂SO₄, Ca₃(PO₄)₂, CaSO₄·2H₂O, dad. gek., daß man diese Prodd. in geeigneter Weise mischt, bei geeigneten Temp. gären läßt u. den Zusatz an Salzen u. Malz derart regelt, daß nach dem Trocknen das Endprod. mit 10—14% W. noch einen Überschuß an Salzen u. Malz enthält, die bei Verwendung der Hefe zum Backen als Hefenährmittel dienen, einen späteren Zusatz dieser Prodd. erübrigen u. eine schnellere Gärung des Teiges herbeiführen. (A. P. 1 641 676 vom 4/3. 1926, A. P. 1 641 677 vom 25/5. 1926, ausg. 6/9. 1927.) M. F. MÜLLER.

Arnold K. Balls, Philadelphia (Pennsylvanien), *Gewinnung von Hefe* durch Züchtung von *Saccharomyces disjunctus* in westind. Rohrzuckermelasse, die durch Verdünnen mit W. u. Erhitzen auf 70° u. event. Filtrieren vorgereinigt wurde. Die Hefe wird zu etwa 15% der Melassemenge zugesetzt, außerdem noch (NH₄)₂PO₄ u. (NH₄)₂SO₄. Durch die Maische wird ein kräftiger Luftstrom geleitet u. eine verdünnte Ammoniaklg. zugetropft, um den Säuregehalt herabzusetzen. Nach 15—20 Stdn. wird die Hefe abgetrennt. Die rohe Rohrzuckermelasse kann auch durch Raffinade- oder Rübenzuckermelasse ersetzt werden oder auch durch andere Prodd., die ein gutes Nährmaterial zur Züchtung von Hefe liefern, wie Träber, Malz, Mais, N₂-haltige Abwässer von Schlachthäusern, saure Extrakte von Knochen etc. (A. P. 1 642 192 vom 18/7. 1923, ausg. 13/9. 1927.) M. F. MÜLLER.

Fleischmann Co., übert. von: **Elmer B. Brown**, New York, *Geschmacksverbesserung von Hefe*, dad. gek., daß man Preßhefe mit einer 33%_{ig}. Lsg. von Rohrzucker, Glucose, Maltose, Zuckersirup, Malzextrakt, Melasse oder einer Lsg. von NaCl oder KCl unterhalb 30° mehrere Stdn. lang behandelt, ohne daß eine Gärung oder Zers. der Hefe eintritt. Durch zweimaliges Verdünnen mit W. u. Abtrennen der Hefe wird der Überschuß der Zusätze entfernt, oder nach dem ersten Auswaschen der Hefe wird diese nochmals mit W. verrührt u. der enthaltene Rest an Zucker vergoren u. dann die Hefe abgepreßt. (A. P. 1 642 537 vom 12/3. 1925, ausg. 13/9. 1927.) M. F. MÜ.

Hermann Suida, Mödling, Niederösterreich, *Herstellung konzentrierter Essigsäure*. (D. R. P. 451 179 Kl. 12o vom 17/1. 1925, ausg. 22/10. 1927. Oe. Prior. 8/3. 1924. — C. 1927. II. 501.) SCHOTTLÄNDER.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

E. Berliner und **J. Koopmann**, *Die Backfähigkeit der Weizenmehle und ihre Ermittlungsmöglichkeiten*. (Vgl. S. 1768.) Behandlung der Elektrolyte in Mehl u. Teig. Die Asche von Weizen beträgt etwa 2%, von hellstem Mehl 0,3, von Kleie 5%, Zus. der Weizenasche: 50% P₂O₅, 30% K₂O, 10% MgO, 5% CaO. Mit steigendem Ausmahlungsgrade wächst P₂O₅ am schnellsten, CaO am langsamsten. Die Aschenbestandteile scheinen in organ. Bindung vorzuliegen, einseitige Anreicherung durch Düngung ohne Aussicht. Die in wss. Mehllsgg. bzw. im Teige vorhandenen anorgan. Salze (vorwiegend Phosphate) entstehen durch hydrolyt. enzymat. Vorgänge u. sind auf das Verh. der Hefeteige von großer Bedeutung. Der einfachen Säuretitration zur elektrol. Kennzeichnung des Mehles ist die Stufentitration überlegen. Ein gutes Gebäck verlangt einen spezif., optimalen pH im Teige, bestimmt durch Charakter des Mehles u. des Gebäcks u. abhängig von der Pufferungsfähigkeit. (Ztschr. ges. Mühlenwesen 4. 119—25.) GROSZFELD.

R. Grassberger, *Über Milch und Milchverfälschung*. Zusammenhängende Ausführungen über Milchkontrolle in Österreich, deren Mängel, Forderung besserer bak-

teriolog. Überwachung u. eines Befähigungsnachweises für Milchhändler. (Wien. med. Wchschr. 77. 1451—53. 1483—88.) GROSZFELD.

G. D. Eldson und **J. R. Stubbs**, *Das Eintauchrefraktometer und sein Wert für die Milchuntersuchung*. Bericht über eine umfassende Unters. der Handhabung des Eintauchrefraktometers, des Verf. der Best. des Brechungsexponenten von Milchserum damit u. des Wertes dieser Best. im gesamten Analysenbild. Danach gestattet der App. eine schnelle Unters. von Milch auf Wässerung, auch im Vergleich mit Stallproben. Zur Prüfung einer Einzelmilch auf Wässerung ist das Eintauchrefraktometer indes nicht von größerem, wenn überhaupt von gleichem Werte als die Best. des fettfreien Trockenrückstandes. (Analyst 52. 193—214. Liverpool.) RÜHLE.

C. S. Mudge, *Einige Vorschläge zu den Einheitsverfahren der Milchanalyse*. Bemerkungen zu den amerikan. Vorschriften zur bakteriolog. Milchunters. (Amer. Journ. publ. Health 17. 1034—36. Davis, Univ. of California.) GROSZFELD.

Margaret Beattie, *Anwendung einer Differentialfärbung bei der direkten Bakterienzählung in pasteurisierter Milch*. Die Bakterienfärbung nach PROCA (1909) ermöglicht Unterscheidung lebender u. toter Bakterien. In dünnen Ausstrichen kann direkt gezählt werden. In pasteurisierter Milch erhält man nach PROCA niedrigere Zahlen als mit Methylenblau, das auch lebende Bakterien färbt. Bei direkten Zählungen sind die Schwankungen geringer als nach dem Plattenverf., doch stehen die Ergebnisse miteinander in Beziehung. (Amer. Journ. publ. Health 17. 1031—34. Berkeley, Univ. of California.) GROSZFELD.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

R. Dieterle, *Gedanken über die Einrichtung einer modernen Ölraffinerie*. Es wird die „Fließbarkeit“ für die einzelnen Etappen einer Pflanzenölraffinerie befürwortet. Im übrigen werden die bekannten Raffinationsmethoden beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 54. 743—44. 760—61.) SCHWARZKOPF.

W. Manecke und **F. Volbert**, *Spektroskopische Konstitutionsbestimmungen der Holzölfettsäuren*. Übersicht über die bisherigen Unterss. der Eläostearinsäure, soweit sie deren Konstitution als Isomeres der Linolensäure betreffen. Zur Stützung dieser Ergebnisse ziehen Vff. die Absorption der Säure im Ultraviolett heran. Die Methodik der Aufnahme, die nach der quantitativen Methode von V. HENRI mittels STEINHEILSchen Quarzspektrographen erfolgte, ist beschrieben. Aufnahmen der Linolensäure scheiterten an der Unmöglichkeit, ein reines Präparat darzustellen. α - u. β -Eläostearinsäure zeigen fast übereinstimmende selektive Absorption, deren Maximum bei $\lambda = 2650$ bzgl. 2750 liegt. Hingegen zeigt die Linolensäure weit schwächere Absorption, die kaum zwei flache Bänder erkennen läßt u. derjenigen der Ölsäure ganz ähnlich ist. Aus diesem ausgeprägten Unterschied im opt. Verh. ist zu folgern, daß die Eläostearinsäure, wie anderweitig schon erwiesen, in der Tat nicht 2, sondern 3 Doppelbindungen enthält, also der Linolensäure isomer ist. (Farben-Ztg. 32. 2829 bis 2831. 2887—89. Barmen, Dr. KURT HERBERTS & Co.) HELLER.

John W. M. Bunker, *Klarstellung des vermeintlichen Nährwertes von Fetten*. Die Speisefette besitzen keinen konstanten Vitamingeh. Bei vielen fehlt das Vitamin völlig, bei den besten ist dessen Menge sehr schwankend. Ihr Nährwert ist also reiner Calorienwert. (Amer. Journ. publ. Health 1927. 997—1006. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technology.) GROSZFELD.

H. B. Stocks, *Das Verhalten von Seifen verschiedener Öle bei Verdünnung*. Durch Verdünnen wss. Lsgg. von Alkaliseifen tritt Hydrolyse ein. Der Grad der Hydrolyse ist stark abhängig von der Säure, deren Seife vorliegt. Bis einschließlich Laurinsäure ist die Hydrolyse sehr gering, nämlich höchstens entsprechend 0,82% freiem Na₂O, auf das Gesamt-Na₂O bezogen. Von der Myristinsäure aufwärts ist unter gleichen Bedingungen der Grad der Hydrolyse jedoch entsprechend 50% u. mehr. Hierauf basiert Vf. einen Nachweis von Ricinusöl, dessen Hydrolyse 4,3% beträgt: 5 g Öl werden w. mit geringem Überschuß von alkoh. KOH verseift, mit HCl gegen Phenolphthalein genau neutralisiert u. der A. abgedampft. Rückstand zu 100 ccm lösen, abkühlen lassen u. 10 ccm der Lsg. mit ausgekochtem dest. W. auf 250 ccm verd. Die verd. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl titrieren, zunächst gegen Phenolphthalein, dann gegen Methylorange. Ricinusöl benötigt 0,5—0,8 ccm, die meisten anderen Öle u. Fette 8—9 ccm Säure, wie eine Tabelle der wichtigsten Öle zeigt. Ausnahmen: Butter, Cocos- u. Palmkernfett, die niedrigere Prozentzahlen aufweisen. (Journ. Oil Fat Ind. 4. 315—19.) HELLER.

R. Krings, *Die Seifenunterlaugen und ihre Aufarbeitung bis zum Rohglycerin*. Übersichtliche Zusammenstellung der schon häufiger beschriebenen Arbeitsweise der Aufarbeitung der Seifenunterlaugen. (Seifensieder-Ztg. 54. 742—43. 759—60. Berlin.) SCHWARZKOPF.

G. S. Meloy, *Bewertung von Baumwollsaat nach reinem Kern- und Fettsäuregehalt*. An Hand zahlreicher Analysenergebnisse wird die Berechtigung dieser Methode nachgewiesen. Der Geh. einer Tonne Baumwollsaat an reinen Kernen ist der beste, einwandfreieste Maßstab für die Güte der Saat. Als „Basis“ schlägt Vf. 52% reinen Kerngehalt vor. — Ein Diagramm zeigt ferner die fast exakte umgekehrte Proportionalität zwischen dem Geh. der Baumwollsaat an Öl einer- u. Protein andererseits. (Journ. Oil Fat Ind. 4. 307—14.) HELLER.

Wallace H. Dickhart, *Das Verhalten von Fischölen gegen Urannitrat und Pyrogallussäure*. In einem Reagensglas werden 10 mg gepulvertes Urannitrat u. 3 ccm des zu prüfenden Öles vermischt u. unter gelegentlichem Schütteln 20 Min. im Wasserbad gehalten. Es sollen dann folgende Färbungen zu beobachten sein: In Ggw. von *Lebertran* (U. S. P.): bernsteinfarbig, grünlicher Schein in der Durchsicht; norweg. *Spermöl*: wie vorstehend, aber kein Unterschied in Durchsicht; *Menhadenöl*: carminrot; *Pilchardöl*: hellrot; *Waltran*: leicht bräunliches Rot; *Heringsöl*, *Neufundlandkabeljar-* u. *Sardinenöl*: blutrot. Das Ausbleiben einer roten Verfärbung kann also als Zeichen für reinen Lebertran genommen werden, der den U. S. P.-Vorschriften entspricht. Bei hohem Geh. an Unverseifbarem verfärbte sich auch solcher Lebertran innerhalb 6 Min. rot. — Im Textteil der Abhandlung wird die Rk. ausnahmslos unter Zugabe von ca. $\frac{1}{10}$ g *Pyrogallol* ausgeführt! (Journ. Oil Fat Ind. 4. 326—28.) HELLER.

M. F. Lauro, *Der Nachweis von extrahiertem Olivenöl*. Er beruht darauf, daß die immer vorhandenen Spuren von S u. CS₂ als AgS zu identifizieren sind. Besonders empfindlich ist die Rk. mit *Ag-Benzoat*: in das auf 150° erhitzte Öl wird eine Prise des Salzes gegeben u. geschüttelt. Selbst die in raffiniertem Öl vorhandenen Spuren von S lassen sich an der charakterist. Verfärbung erkennen. Mit *Tri* extrahierte Öle geben die *BEILSTEINS*che Cu-Drahtprobe u. hellen bei der Benzoatrk. auf! Die durch Aldehyde u. andere Stoffe eintretende Verfärbung infolge Red. ist deutlich verschieden von der Sulfidfärbung, die mit 0,02 g *Ag-Benzoat* u. 5 ccm Öl zur quantitativen colorimetr. Best. dienen kann. (Journ. Oil Fat Ind. 4. 324—25.) HELLER.

Alphonse Mailhe und **Marcel Mallet**, Frankreich, *Apparatur zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch trockne Destillation von Ölen u. Fetten*, bestehend aus einem Gasbeheizten u. zur Entfernung des Koks mit Mannloch versehenen Rührwerkskessel, der mit den zu dest. Prodd. u. event. mit einem Katalysator beschickt wird. Darüber ist eine Rückflußkolonne u. ein mit Öl gekühlter Rückflußzylinder angeordnet u. anschließend ein mit Öl u. ein mit W. gekühlter Schlangenkühler, der die niedriger sd. KW-stoffe niederschlägt, die nach dem Trennen von nicht kondensierbaren Gasen in einem Abscheider gesammelt werden. Die Ölkühlung dient gleichzeitig zum Vorwärmen der Öle, mit denen das Rk.-Gefäß beschickt wird. (F. P. 620 059 vom 18/12. 1925, ausg. 14/4. 1927.) M. F. MÜLLER.

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

F. Pichler, *Über den Gewichtsverlust beim Veredeln von Baumwollwaren*. Bei der Veredlung von Baumwollware ist immer mit einem bestimmten Verlust zu rechnen, der in jedem Falle besonders bestimmt werden muß. (Melliands Textilber. 8. 853 bis 855.) SÜVERN.

Walther Herzog, *Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation in der Industrie plastischer Massen*. Zusammenfassende Darst. der Patentliteratur dieses Gebietes. (Metallbörse 17. 2217—18.) HERZOG.

Hans Fikentscher, *Die technologischen Unterschiede der jetzt hauptsächlich handelsüblichen Rohbaumwollen unter besonderer Berücksichtigung der Untersuchungsmethoden*. Nach einem Überblick über das gesamte Baumwollwesen, botan. u. systemat. Angaben, Angaben über die handelsübliche Klassierung sowie die Baumwollproduktion der Erde werden kurz 48 Handelssorten besprochen. Danach ist die Stapelmessung u. die Bruchdehnung behandelt. (Melliands Textilber. 8. 521—24. 606—08. 685—88. 855—58.) SÜVERN.

Heberlein & Co., Akt.-Ges., Wattwil, St. Gallen, Schweiz, *Erzeugung von Woll-effekten.* Gewebe aus pflanzlicher Rohfaser werden mit Quellungsmitteln, wie Alkali, konz. Säuren, ZnCl₂, Calciumthiocyanat oder ammoniakal. Kupferoxydls. ohne Spannung behandelt; durch örtliche Anwendung der Quellungsmittel erhält man Krepp-effekte. Man kann zu diesem Zweck das Gewebe mit dem Quellungsmittel bedrucken oder man bedruckt das Gewebe mit einer Reserve, die einen Farbstoff enthalten kann u. trinkt dann das Gewebe mit dem Quellungsmittel, man kann ein gefärbtes Gewebe mit einer ein Ätzmittel enthaltenden Reserve bedrucken u. hierauf mit Quellungs-mitteln behandeln. (E. P. 276 352 vom 19/8. 1927, Auszug veröff. 12/10. 1927. Prior. 19/8. 1926.) FRANZ.

Société Anonyme des Usines de L'Espérance, Ardennes, *Reinigen und Car-bonisieren von Wolle.* Um ein völliges u. gleichmäßiges Durchtränken der pflanzlichen Anteile zu erreichen, verwendet man eine H₂SO₄ von 4° Bé, man trinkt in der Kälte u. erwärmt auf 80°. (F. P. 617 777 vom 18/6. 1926, ausg. 25/2. 1927.) FRANZ.

Henry Dreyfus, England, *Entbasten von Seide.* (F. P. 626 293 vom 5/10. 1926, ausg. 2/9. 1927. E. Prior. 30/10. 1925. — C. 1927. I. 3162 [E. P. 264936].) FRANZ.

Theodor Gomperz, Wien, *Beschweren von Filz, insbesondere Hutstumpen.* Als Beschwerungsmittel verwendet man gemahlene Faser, insbesondere tier. Faser, wie *Wollstaub*, *Haarstaub*. Hierdurch wird eine erhebliche Gewichtsvermehrung des Stumpens erzielt. Der Wollstaub kann dem Stumpen während des Walkens zugegeben werden, hierbei wird der Wollstaub mit der Wolle verfilzt. Beim Färben wird das Beschwerungsmittel u. Hutstumpen gleichmäßig angefärbt. (Oe. P. 107 104 vom 18/2. 1926, ausg. 25/8. 1927.) FRANZ.

Charles R. Felix, Hatfield, Pennsylvania, V. St. A., *Feuersichermachen von Papier, Pappe, Baumwolle usw.* Man verwendet eine Lsg. von Wasserglas, wolfram-saurem Na, Soda in W. (A. P. 1 643 116 vom 6/3. 1925, ausg. 20/9. 1927.) FRANZ.

Aktiengesellschaft der Vereinigten Asphalt- u. Baumaterialien-Werke (Otto Graefe's Nachf. N. Schefftel), Wien-Floridsdorf-Wopfung, und **Franz Schmid,** Wien, *Belegmasse für Dachpappe.* (Oe. P. 107 069 vom 12/1. 1924, ausg. 25/8. 1927. — C. 1926. I. 794.) KAUSCH.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis,** Montclair, und **Harry M. Weber,** Bloomfield, New Jersey, V. St. A., *Wiedergewinnen von Campher und Silber aus Celluloidabfällen, Nitrocellulosefilmen usw.* Man trägt in eine Lsg. von NaOH unter Rühren die Celluloid- oder Filmabfälle ein; der Campher wird dann durch Dampfdest. oder mit Hilfe von Lösungsm. gewonnen, das ausgeschiedene Silber wird durch Filtrieren usw. abgetrennt. (A. P. 1 637 990 vom 9/5. 1921, ausg. 2/8. 1927.) FRANZ.

British Celanese Ltd., London, übert. von: **G. Schneider,** Cumberland, Mary-land, und **C. Dreyfus,** New York, V. St. A., *Überziehen von Fäden, Geweben, Filmen usw. aus Cellulose oder ihren Estern oder Äthern.* Man überzieht die Gegenstände mit einer Lsg. von Celluloseestern oder -äthern in Lösungsm., die die zu überziehenden Stoffe nicht zu lösen vermögen. Man kann hiernach hygrokop. Celluloseoberflächen mit der Lsg. eines nicht hygrokop. Celluloseesters überziehen, die man mit Metallpulver, Pigmenten usw. vermischt kann. Gegenstände aus Nitrocellulose werden mit einer Lsg. von Methyl-, Äthyl- oder Benzylcellulose in einem die Nitrocellulose nicht lösenden Lösungsm., wie Bzl., Toluol, oder einer Lsg. von Cellulosebutyrat oder -propionat, überzogen. Man überzieht ein Gewebe, Filme, Leder, Holz usw. zunächst mit einer mittels Nigrosin schwarz gefärbten Lsg. eines acetonlöslichen Celluloseacetats, reibt die Oberfläche mit Krystallen von Antimon- oder Wismutoxychlorid ein u. überzieht dann mit einer Lsg. von Celluloseacetat in Chlf. oder Äthylacetat; man erhält ein metall. glänzendes Prod. Ein Gewebe aus Celluloseacetatseide wird mit einer verd. Lsg. eines Celluloseesters oder -äthers in Bzl., die mit Bronzepulver vermischt ist, überzogen. (E. P. 274 841 vom 1/7. 1927, Auszug veröff. 14/9. 1927. Prior. 23/7. 1926.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Riehm, *Praktische Apparate für Teerdestillation.* Vorzüge neuerer Bauarten von Blasen für Teerdest. mit aufgestülptem Boden u. in Sichelform, Anordnung der Blasen, Verwendung von Abhitze, Störungen bei Kleinbetrieb u. ihre Beseitigung, Löschung von Blasenbränden, Vermeidung von Explosionen, am besten durch Vakuum-füllung. (Chem. Apparatur 14. 181—83.) WOLFFRAM.

S. A. Wikner, *Bemerkungen über eine Teeranlage*. Beschreibung der Anlagen der Nebenproduktwerke der Newcastle and Gateshead Gas Company zur Dest. u. Verarbeitung von Teer. Dest.-Blasen, Bauart HIRD, für kontinuierlichen Betrieb mit Gasheizung. Verdoppelung der Leistung durch vorherige Entwässerung des Teers mittels Dampf. Gewinnung von Bzl., Naphtha (Leichtölen), Carbol- u. Kresolsäure, Pyridin, Kresosot, Straßenteer u. Pech. Reinigung der Öle mit Soda u. Wiedergewinnung der letzteren. Herst. von Straßenteer durch Mischen von dest. Teer mit von Säure u. Naphthalin befreiten Ölen, Trinidad-Asphalt u. Bitumen. (Gas Journ. 180. 255 bis 256.) WOLFFRAM.

E. Ott, *Über den Einfluß der Kühlung auf den Naphthalin Gehalt des Gases*. Berichtigung der Gastempp. nach den Kühlern bei den einzelnen Verss. (S. 1223). (Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 7. 280—81. Zürich-Schlieren.) WOLFFRAM.

—, *Der Teerwäscher von Smith. Ein einfacher und wirkungsvoller Apparat*. Die Wrkg. des App. beruht auf einem nur 9,5 mm dicken Diaphragma aus Glaswolle, durch welches das Rohgas mit einem Druck von 0,21—0,35 kg/qcm hindurchgepreßt wird. Die std. Leistung ist etwa 0,9 cbm/qcm, der Wrkg.-Grad über 99%. Die Koagulation der Teernebel geschieht hinter dem Diaphragma als gemeinsame Folge der Durchwirbelung u. der erzeugten geringen stat. elektr. Ladungen bei einer Temp., die bequeme Ableitung der erhaltenen Fl. gestattet. Das Diaphragma wird nur durch Geh. des Teers an Ruß u. freiem C verunreinigt, die daher zuvor entfernt werden müssen. Die Wäscher werden mit Diaphragmen von etwa 10—50 cm Durchmesser für ca. 70—1130 cbm std. Leistung gebaut. (Gas Journ. 179. 749.) WOLFFRAM.

Chr. Bolz, *Schwefel- und Cyanauswaschung und -gewinnung aus Kokereigasen*. Unter Befügung statist. Angaben über die verkokten Mengen Stein- u. Braunkohle seit 1900 u. die Erzeugung an Koks, Teer, Bzl. u. (NH₄)₂SO₄ beschreibt Vf. das Verf. der „Gesellschaft für Kohlentechnik“ in Dortmund-Eving zur Entfernung von H₂S aus dem Gas mittels einer sehr dünnen, wss. Aufschwemmung von Fe₃(OH)₆ vor dem Auswaschen von Bzl. u. NH₃, wobei letzteres sowohl die Bldg. des FeS wie seine Zers. mit Luft beschleunigt. Gleichzeitig wird das CN als NH₄CNS gewonnen. Infolge des über 99% betragenden Wascheffekts der Vers.-Anlage auf der Kokerei der Gewerkschaft „Mont Cenis“ wird jetzt eine Großanlage zum gleichen Zweck erbaut, in der auch das C₁₀H₈ gewonnen u. der rohe S nach einem Verf. der Gesellschaft gereinigt werden soll. (Wasser u. Gas 18. 65—68. München.) WOLFFRAM.

John H. Wolfe, *Selbsttätige Kontrolle der Dampf- und Luftmengen bei Wassergas-Anlagen*. Beschreibung von selbsttätigen Reglern zur genauen Anpassung der dem Wassergasgenerator bei wechselnden Betriebsverhältnissen zuzuführenden Dampf- u. Luftmengen, sowie von Hauptreglern für mehrere App. mit Hilfe von Dreiwegeventilen. An Hand von mit u. ohne Regelung aufgenommenen Registrierblättern der Dampf- u. Luftzufuhr werden die erheblichen Vorteile der selbsttätigen Kontrolle aufgeführt. (Amer. Gas Journ. 127. Nr. 8. 33—38. Baltimore, Consolidated Gas, Electric Light & Power Co.) WOLFFRAM.

O. Falck, *Im Inland produzierte Brennstoffe*. Es wird nachgewiesen, daß in Norwegen hergestellter Koks u. Birkenholz für Norwegen die billigsten Brennstoffe sind. (Teknisk Ukeblad 74. 359—61. 367—70.) W. WOLFF.

Leo Patrick Curtin, *Versuche der Holzkonservierung. II. Arsenite von Kupfer und Zink*. (I. vgl. C. 1927. II. 2252.) Vf. haben Kupferorthoarsenit (SCHEELS Grün), Kupferacetmetaarsenit (Pariser Grün), Zinkmetaarsenit, CuF₂ u. bas. Kupferchloride auf ihre konservierenden Eigg. gegenüber Holz geprüft u. die ersten 3, sowohl fungicid als insekticid wirkenden Verbb. als techn. wichtige Holzkonservierungsmittel erkannt. Es werden Rezepte ausgearbeitet für die Bereitung von Lsgg., in denen die Fällung der swl. Arsenite durch die Ggw. von Eg. zunächst hintangehalten u. mit denen das Holz in einem einmaligen Arbeitsprozeß imprägniert wird. Im Holze findet dann die Fällung der Arsenite statt (Prüfung der Eindringungstiefe), die schon durch Säurekonz. von p_H = 5, wie sie von Holzverrottungspilzen, z. B. Fomes annosus, erzeugt werden, in Lsg. gebracht werden. In Kochproben wird erwiesen, daß diese Arsenite gegen Auslaugung höchst widerstandsfähig sind u. weiter durch Feld- u. Laboratoriumverss. (auf Agar-Malz-Nährböden) die Giftigkeit (Tötungspunkte) dieser Verbb. in Übereinstimmung mit den theoret. Voraussetzungen gefunden (Tabellen u. Abbildungen). (Ind. engin. Chem. 19. 993—99.) HERZOG.

Leo Patrick Curtin, *Versuche der Holzkonservierung. III. Konservierende Eigenschaften basischer Substanzen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Mit Rücksicht auf die Fähigkeit

holzzerstörender Pilze, während ihres Wachstums schwache Säuren zu erzeugen, wurden die konservierenden Eigg. bas. Verbb. gegenüber dem Pilz *Fomes annosus* geprüft, wobei sich ganz allgemein ergab, daß bei Ggw. von die Neutralisationsfähigkeit der Pilze übersteigenden Mengen der Basen das Wachstum des Pilzes unterblieb, dessen Säureproduktion bei kleinen Überimpfungen in 14 Tagen 113 mg Eg. äquivalent war. Na_2CO_3 u. BaCO_3 erwiesen sich als 16-mal, SrCO_3 u. CaCO_3 als 3- bzw. 5-mal giftiger als die entsprechenden Chloride. Die „tödlichen Dosen“ der verschiedenen geprüften Verbb. gegen diesen Pilz waren: Na_2CO_3 0,33, CaCO_3 1,5, BaCO_3 0,625, SrCO_3 3, CaCl_2 8, BaCl_2 11, SrCl_2 10, ZnCl_2 0,35, Zn(OH)Cl 0,30 u. Zn(OH)_2 0,30%. Die wl. beiden letzteren Verbb. waren ebenso giftig wie das ll. ZnCl_2 , wegen der Lösungsfähigkeit durch die von dem Pilz erzeugte Säure. Na_2CO_3 von gleicher Giftigkeit ist wegen der leichten Auswaschbarkeit durch Regenwasser weniger geeignet. Hingegen erwies sich das wohlfeile BaCO_3 , das durch Tränkung des Holzes bei 52–57 mit Ba(OH)_2 -Lsg. u. folgende Einw. der CO_2 der Luft in fein verteilter Form erzeugt wurde, trotz seiner ca. nur halb so großen Giftigkeit wie das ZnCl_2 wegen seiner nicht korrodierenden Eigg. gegenüber dem Fe (Nägel, Bolzen), seiner Beständigkeit, der geringen elektr. Leitfähigkeit (wichtig bei Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen usw.) zu Verss. der Holzkonservierung geeignet. (Ind. engin. Chem. 19. 1159–61.)

P. Raßfeld, *Umpumpapparat für exakte Gasuntersuchungen*. Genaue Beschreibung der Bauart u. Handhabung des neuen Umpumpapp., der exakte Gasunterss. durch Verwendung größerer Gasmengen (250, 500 ccm u. mehr) erzielen will, wobei zugleich eine erheblich verfeinerte Volummessung, bis auf 0,01 ccm genau, dadurch erfolgt, daß die Gesamtmenge unterteilt wird u. die Meßstellen stets in Capillarrohren von nur 4 mm lichter Weite liegen. Die das Teilvolumen, z. B. 50 ccm, übersteigenden Restmengen werden in weiteren Capillarbüretten, stets unter Berücksichtigung von Druck u. Temp., z. B. auf 10, 5 u. 0,01 ccm genau ermittelt, wobei noch $\frac{1}{1000}$ geschätzt werden kann. (Gas- u. Wasserfach 70. 949–51. Aussig.)

WOLFFRAM.

Eugen Zbinden, Winterthur, Schweiz, *Kokskühlanlage mit Abgabe der Wärme an eine Verbrauchsstelle*. Es ist ein Speicher vorgesehen, der bei stoßweise auffallendem h. Koks den Ausgleich zwischen der un stetigen Wärmezufuhr u. dem Wärmebedarf der Verbrauchsstelle bewirkt. (Schwz. P. 121 769 vom 19/6. 1926, ausg. 16/7 1927.)

KAUSCH.

James Harris Sanders, Zürich, *Löschen von Koks unter Luftabschluß*. Man führt den aus dem Ofen austretenden h. Koks durch eine Zone kühler, O_2 -armer Gase hindurch. (Schwz. P. 121 770 vom 13/7. 1926, ausg. 16/7. 1927.)

KAUSCH.

F. Siemens Akt.-Ges., Berlin, *Reinigen von Gasgemischen*. Koksofen-u. Generatorgas mit H_2S -Geh. läßt man über einen Katalysator bei einer SO_2 -Bildungstemp. strömen. (E. P. 276 347 vom 18/8. 1927, Auszug veröff. 12/10. 1927. Prior. 19/8. 1926.)

KAUSCH.

Gaswerksbau- und Maschinen-Fabriks-Aktien-Gesellschaft Franz Manoschek, Wien, *Als Wasserverdampfer wirkender Wärmespeicher für Wechselbetriebsgeneratoren* mit als Speicherelementen dienenden, mit Rippen versehenen Platten, die parallel zur Strömungsrichtung der Abgase eingesetzt sind. (Oe. P. 107 330 vom 23/11. 1925, ausg. 26/9. 1927.)

KAUSCH.

Henry Spindler, Frankreich, *Verfahren und Apparatur zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen* durch Überleiten von Leuchtgas über glühenden Koks im elektr. Ofen, wobei C_2H_2 , H_2 u. CO erhalten werden, die in einem zweiten elektr. Ofen durch Nickelpulver, in Paraffin kolloidal verteilt, bei 200–300° katalyt. hydriert werden. Die KW-stoffe werden kondensiert u. die nicht kondensierten Gase in den elektr. Ofen zurückgeführt. (F. P. 620 653 vom 26/11. 1925, ausg. 27/4. 1927.) M. F. MÜLLER.

Société internationale des Procédés Prudhomme, Frankreich (Seine), *Herstellung synthetischer flüssiger Kohlenwasserstoffe* aus Generatorgas oder Gasen u. Fl., erhalten bei der trocknen Dest. von Braunkohle, Torf, Teer, Ölen etc. Die Prodd. werden durch einen auf 400° erhitzten Dephlegmator von den bei 400° nicht gasförmigen Anteilen befreit u. passieren nach der Reinigung u. Entschwefelung unter Zusatz von H_2 -haltigen Gasen, wie Wassergas etc., eine Reihe von Katalysatoröfen, wo zuerst eine Red. mit H_2 u. Desoxydation der O_2 -haltigen Prodd. stattfindet, wie die Umsetzung von CO zu CH_4 oder $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ zu C_2H_6 . Beim Passieren des zweiten Katalysators findet eine teilweise Aufspaltung der höher molekularen Verbb. u. im dritten Ofen

eine katalyt. Hydrierung der Spaltprodd. statt. Die insbesondere mit S vergifteten trocknen Katalysatoren werden mit organ. Säuren, wie $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$, $\text{H}\cdot\text{COOH}$ oder $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, behandelt, wobei unter Entw. von H_2S sich die Metallsalze bilden, die durch Erhitzen das reine Metall liefern. (F. P. 625 288 vom 9/3. 1926, ausg. 6/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Koppers Co., Pittsburgh, Pennsylvania, übert. von: **Albert Weston Grant jr.**, Wilmette, Illinois, *Carburirtes Gas*. Man erzeugt ein ständig gleichmäßiges Gas, verbrennt es teilweise, führt einen anreichernden Stoff ein u. verwendet die Verbrennungswärme zum Verdampfen des Anreicherungsstoffes. (Can. P. 266 545 vom 22/12. 1925, ausg. 7/12. 1926.) KAUSCH.

Koppers Co., Pittsburgh, Pennsylvania, übert. von: **Albert Weston Grant jr.**, Wilmette, Illinois, *Carburirtes Gas*. Man verwendet eine Vielzahl von Carburatoren. (Can. P. 266 546 vom 22/12. 1925, ausg. 7/12. 1926.) KAUSCH.

Soc. an. Hydrocarbures et Dérivés, Frankreich (Seine), *Gewinnung von Vanillin aus bituminösen Braunkohlen, Ölen etc.* durch Extraktion mittels eines flüchtigen Lösungsm. wie Benzol, Phenol, Kresol, Anilin, Chinolin etc. Der kakaobraune, staubfeine Rohextrakt wird mit dem 4—5-fachen Vol. A. bei 95° behandelt, wobei ein Teil insbesondere das Vanillin, in Lsg. geht. Beim Verdünnen des Filtrats mit W. fällt zunächst ein Wachs aus, das abgetrennt wird, u. nach dem Abtreiben des A. u. Filtrieren der h. Lsg. krystallisiert beim Abkühlen auf 10° das Vanillin aus. (F. P. 603 802 vom 23/12. 1924, ausg. 23/4. 1926.) M. F. MÜLLER.

Standard Development Co., New York, übert. von: **Frank Atherton Howard u. Nathaniel Edward Loomis**, Elizabeth, N. J., *Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen*. Man läßt das vorher auf die Umwandlungstemp. erhitzte Öl (KW-stofföl) durch eine erweiterte Kammer strömen, wo diese Temp. aufrechterhalten bleibt u. Koks sich absetzt. (Can. P. 266 576 vom 9/6. 1924, ausg. 7/12. 1926.) KAUSCH.

Standard Development Co., New York, übert. von: **Frank Atherton Howard und Nathaniel Edward Loomis**, Elizabeth, N. J., *Umwandlung von Kohlenwasserstofföl in Gasolin*. Man treibt das Öl durch eine beschränkte Leitung, worin es auf 800—850° F. erhitzt wird; hierauf gelangt es in eine weitere Kammer, wo es auf über 750° F. erhalten wird. Der Druck in dem App. beträgt über 150 Pfund. Dann werden die Umwandlungsprodd. abgekühlt u. getrennt. (Can. P. 266 575 vom 9/6. 1924, ausg. 7/12. 1924.) KAUSCH.

Standard Development Co., New York, übert. von: **Leon W. Parsons**, Cambridge (Massachusetts), und **Stewart P. Coleman**, Texas, *Reinigung von Kohlenwasserstoffen* durch Verrühren mit PbO oder CuO bis zu 10% zugeben bei höherer Temp. ca. 15—60 Min. lang u. nach dem Filtrieren durch Dest. über 2—10% Na_2CO_3 . Bei Ggw. von bitumen- oder teerhaltigen Ölen wird mit H_2SO_4 vorgereinigt. (A. P. 1 640 720 vom 10/11. 1922, ausg. 30/8. 1927.) M. F. MÜLLER.

Benzol-Verband G. m. b. H., Bochum, übert. von: **Walter Ostwald**, Bochum, *Alkohol, Alkohol enthaltende Mischungen und ähnliche Flüssigkeiten*. (A. P. 1 644 267 vom 10/12. 1925, ausg. 4/10. 1927. D. Prior. 4/9. 1925. — C. 1927. I. 677.) KAUSCH.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

Loriette und Jovinet, *Analyse von Mischungen aus Salpeter- und Schwefelsäure. Anwendung der Methode von Devarda zur Analyse von Tauchbädern*. Die Analyse von Mischsäure erstreckt sich im allgemeinen auf die titrimetrische Best. der Gesamtacidität, der HNO_3 u. HNO_2 mit Hilfe des Nitrometers u. der HNO_2 allein mit KMnO_4 -Lsg. Nach den Verss. des Vf. kann die Ermittlung von HNO_3 u. HNO_2 in der von der Best. der Gesamtacidität herrührenden Lsg. auch nach DEVARDA vorgenommen werden. Die Best. der Gesamtacidität erfolgt zweckmäßig, um Verluste an HNO_2 zu vermeiden, indirekt durch Einlaufenlassen der Säure in überschüssiges n-Alkali u. Zurücktiteren. Zur Entnahme der Mischsäure wird eine besondere Pipette ausführlich beschrieben (Abb. im Original). (Memorial Poudres 22. 174—79. 1926. Paris.) METZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Robert C. Moran**, Woodbury, *Beschleunigung der Gelatinierung von Nitrocellulose*. Es handelt sich um die Gelatinierung von nitrierter Cellulose mit Nitroglycerin unter Zusatz eines aliph. Alkohols, der sich in dem Nitroglycerin leichter löst als Glycerin. Der Zusatz erfolgt

jedoch in nur so geringer Menge, daß die Explosionsempfindlichkeit nicht leidet. (A. P. 1 640 712 vom 19/6. 1924, ausg. 30/8. 1927.) THIEL.

F. W. Guthke, Ludwigshafen, *Explosivstoff*. Nitrate höherer fester Alkohole u. Nitrate fl. höherer Alkohole werden gemischt; z. B. *Sorbitnitrat* u. *Äthylenglykolnitrat*. (E. P. 275 228 vom 25/7. 1927, Auszug veröff. 21/9. 1927. Prior. 28/7. 1926.) THIEL.

[russ.] S. Brouns, Die Technologie des Pulvers (Praktische Pulverfabrikation). 2. Tl. Das rauchlose Pyroxylpulver. Leningrad: Kriegs-Akademie 1927. (431 S.) Rbl. 5.—.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Fritz Baum, *Über Wassergehalt und Quellungsverlust bei Tafelleim. Ein Beitrag zur Leimuntersuchung.* (Kunstdünger- u. Leim-Ind. 24. 420—21. 431—33. — C. 1926. II. 3134.) SIEBERT.

W. Leibrock, *Festigkeitsprüfung für Holzkalleime.* Eine einfache Methode der Festigkeitsprüfung wird mitgeteilt. (Farbe u. Lack 1927. 535. Heidelberg.) SÜVERN.

Alexander Howard Tod, Glasgow, *Verfahren und Vorrichtung zum Vorbehandeln von Knochen für die Herstellung von Gelatine.* (D. R. P. 449 702 Kl. 22i vom 19/8. 1925, ausg. 21/9. 1927. — C. 1926. II. 317.) THIEL.

General Rubber Co., New York, *Flüssiges Klebmittel mit Kautschukgrundlage*, 1. bestehend aus Kautschukmilchsaft u. einer aus Kunst- oder Naturharz beispielsweise mittels Seifenlsg. hergestellten Emulsion, die zusammen eine unkoagulierte M. bilden, 2. gek. durch den Zusatz von sulfoniertem Öl o. dgl. zur Erhöhung des Durchdringungsvermögens, 3. dad. gek., daß der harzige Zusatzstoff aus dem emulgierten Polymerisationsprod. einer höheren (150—200°) Fraktion eines Reinkohlenteerdestillates besteht. (D. R. P. 450 561 Kl. 22i vom 14/8. 1925, ausg. 12/10. 1927. A. Prior. 18/9. 1924.) THIEL.

Ralph B. Smith, Endicott, *Klebmittel.* Nicht entfettete Kuhmilch läßt man sauer werden u. setzt Aufkochen von Flachs-, Weizen- u. Stärkemehl u. schließlich Lederstaub hinzu. (A. P. 1 640 136 vom 26/4. 1926, ausg. 23/8. 1927.) THIEL.

Société D'Exploitation De Brevets et Procédés P. N., Lyon, *Herstellung wässriger Harzlösungen in der Kälte.* Man läßt Sodalsg. auf das zerkleinerte Harz bis zur Lsg. des Harzes einwirken. Die erhaltenen Lsgg. sollen insbesondere zum Kleben von Papier o. dgl. dienen. (Schwz. P. 120 809 vom 14/6. 1926, ausg. 16/6. 1927. D. Prior. 10/4. 1926.) THIEL.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Bruno Walther, *Herstellen der Farben für Schreibmaschinenfarbbänder.* Angaben über Herst. der Farben, Tränken u. Fertigmachen der Bänder. (Farbe u. Lack 1927. 510—11. Köln-Lindenthal.) SÜVERN.

S. Horii, Tokio, *Vervielfältigungsblätter.* Man überzieht Faserschichten mit einem Gemisch von Estern von Polysacchariden (z. B. Cellulosenitrat), chloriertem Naphthalin u. gegebenenfalls Öl, Fett, Fettsäuren u. Wachs, die in einem Lösungsm. gel. sind. (E. P. 275 747 vom 25/5. 1926, ausg. 8/9. 1927.) KAUSCH.

Richter, Gutzwiller & Co., Schweiz, *Parkettreinigungsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von A. u. W., mit einem Prozentsatz Oxal-, Wein- u. Citronensäure sowie Terpentin. (F. P. 627 217 vom 2/11. 1926, ausg. 29/9. 1927.) KAUSCH.

J. O. Jordell, Oslo, *Imprägnierungsmittel für Skier*, bestehend aus Klebstoff, Öl (Terpentin) u. Teeröl. (N. P. 41 144 vom 9/4. 1924, ausg. 30/3. 1925.) KAUSCH.

N. S. T. Automobile Polish Mfg. Co., St. Louis, übert. von: Charles W. Trout, Overland, *Poliermittel.* Die Herst. erfolgt durch Vermischen von Zylinderöl, Firnis, Bienenwachs u. Gasolin. (A. P. 1 639 316 vom 10/1. 1927, ausg. 16/8. 1927.) THIEL.

Charles Walter Ebbert, Quincy, Illinois, *Putztuch zum Reinigen von Glas.* Man tränkt Tuch mit einer Lsg. von Terpentinöl, Tripel, ölsaures NH₃, wss. NH₃ u. W. Nach dem Trocknen stäubt man das Tuch mit einer Lsg. von Campher ein. (A. P. 1 644 053 vom 3/8. 1925, ausg. 4/10. 1927.) FRANZ.