

Chemisches Zentralblatt.

1932 Band I.

Nr. 1.

6. Januar.

Geschichte der Chemie.

- , *Friedrich Bergius*. Zur Verleihung des Nobelpreises. (Chem.-Ztg. **55**. 953. 12/12. 1931.) PANGRITZ.
- A. Mittasch**, *Carl Bosch*. Kurzer Lebenslauf u. Würdigung anlässlich der Verleihung des Nobelpreises. (Chem.-Ztg. **55**. 953—55. 12/12. 1931.) PANGRITZ.
- , *Geheimrat Professor Dr. Carl Bosch*. (Chemische Ind. **54**. 1094. 1931.) PANG.
- W. Langenbeck**, *Otto Warburg*. Kurzer Lebenslauf u. Würdigung der Arbeiten anlässlich der Verteilung des medizin. Nobelpreises. (Chem.-Ztg. **55**. 955. 12/12. 1931.) PANGRITZ.
- , *Carl Duisberg zu seinem 70. Geburtstage am 29/9. 1931*. (Ztschr. Elektrochem. **37**. 765. Okt. 1931.) ASCHERMANN.
- , *Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Duisberg. Zu seinem 70. Geburtstag*. (Farbe u. Lack **1931**. 438—40. 23/9. 1931.) WILBORN.
- J. Rosenberg**, *Zum 70. Geburtstage von Dr. Lazar Edleanu am 14. 9. 1931*. (Chem.-Ztg. **55**. 701. 12/9. 1931.) HELLRIEGEL.
- , *Zum 60. Geburtstage von Georg Lockemann am 17. Oktober 1931*. (Chem.-Ztg. **55**. 797—98. 17/10. 1931.) R. K. MÜLLER.
- , *Carl G. Schwalbe 60 Jahre alt*. (Chem.-Ztg. **55**. 817. 24/10. 1931.) HELLRIEGEL.
- A. Thau**, *Moritz Dolch*. Nachruf auf den am 6/9. 1931 verstorbenen Brennstofftechnolog. (Ztschr. angew. Chem. **44**. 869—70. 24/10. 1931.) R. K. MÜLLER.
- , *Thomas Alva Edison. Werdegang des fruchtbarsten Erfinders der Welt. Der amerikanische Genius, der das Leben um meisten bereicherte*. (Electrician **107**. 545. 23/10. 1931.) KLEVER.
- , *Der verstorbene T. A. Edison*. Kurze Lebensbeschreibung u. Würdigung seiner hauptsächlichsten Arbeiten. (Engineering **132**. 532. 23/10. 1931.) EDENS.
- Heinrich Menzel**, *Fritz Foerster zum Gedächtnis*. Nachruf. (Chem.-Ztg. **55**. 769—70. 7/10. 1931.) ELLMER.
- , *Fritz Foerster*. Nachruf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. Abt. A. 196—97. 11./11. 1931.) HELLRIEGEL.
- Otto Folin**, *Die wissenschaftliche Arbeit von P. A. Levene*. (Chem. Bulletin **18**. 99—101. 121. April 1931.) ELLMER.
- F. Foerster**, *Franz Mylius*. Nachruf auf den am 6. März 1931 verstorbenen Forscher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. Abt. A. 167—94. 11/11. 1931.) HELLRIEGEL.
- Richard Willstätter**, *Franz Oppenheim zum Gedächtnis*. Nachruf für den am 13. Febr. 1929 verstorbenen langjährigen Schatzmeister der Deutschen Chem. Gesellschaft u. Generaldirektor der Agfa. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. Abt. A. 133—49. 14/10. 1931.) LINDENBAUM.
- , *Emil Warburg*. Nachruf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. Abt. A. 195. 11./11. 1931.) HELLRIEGEL.
- W. H. Bragg**, *Faradays Tagebuch*. Auszüge aus dem Tagebuch FARADAYS mit Abdrucken aus demselben. (Rev. modern Physics **3**. 449—63. Okt. 1931. London, Royal Inst.) KLEVER.
- Lyman C. Newell**, *Faradays Beiträge zur Chemie*. (Chem. Age **25**. 241—42. 19/9. 1931. — C. 1931. II. 1961.) ASCHERMANN.
- Harold Hartley**, *Michael Faraday und die Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit*. Ausführliche Wiedergabe des C. 1931. II. 3073 referierten Vortrages. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. 807—14. 2/10. 1931.) KLEVER.
- Harold Hartley**, *Faraday und die Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit*. (Vgl. C. 1931. II. 3073 u. vorst. Ref.) (Chem. Age **25**. 263—65. 26/9. 1931.) KLEVER.

Robert Hadfield, *Untersuchungen an Faradays „Stählen und Legierungen“*. 1 Teil: Geschichtlicher Überblick. 2. Teil: Chem. u. physikal. Unterss. des Vf. an den Stahlproben der FARADAYSCHEN Schmelzen. Die Methoden u. Ergebnisse werden jeweils eingehend besprochen, bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Trans. Roy. Soc. London. Serie A. **230**. 221—92. 17/9. 1931.) EDENS.

W. F. Magie, *Joseph Henry*. Biographie des Zeitgenossen FARADAYS J. HENRY u. Würdigung seiner Verdienste um die Erforschung der elektromagnet. Induktion. (Rev. modern Physics **3**. 465—95. Okt. 1931. Princeton Univ.) KLEVER.

Max Planck, *James Clerk Maxwell in seiner Bedeutung für die theoretische Physik in Deutschland*. (Naturwiss. **19**. 889—94. 30/10. 1931. Berlin.) KLEVER.

Kurt Brand, *Der Einfluß von Justus von Liebig auf die Entwicklung der pharmazeutischen Chemie*. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **269**. 477—505. Okt. 1931.) SCHÖNFELD.

Max Speter, *Liebig oder Soubeiran? Zur 100jährigen Entdeckung des Chloroforms*. (Chem.-Ztg. **55**. 781—82. 10/10. 1931.) SCHULTZE.

Edmund O. von Lippmann, *Der Chemiker B. Higgins als Zuckerfabrikant um 1800*. (Dtsch. Zuckerind. **56**. 934. 12/9. 1931.) TAEGENER.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der angeblichen Entstehung von Wasser aus Luft*. (Chem.-Ztg. **55**. 681. 5/9. 1931.) EDENS.

P. Martell, *Antike Chemie*. Über Metallurgie, äth. Öle, Schminken u. andere Kosmetika, Färbetechnik usw. im Altertum. (Pharmaz. Presse **36**. Wiss.-prakt. Heft 52—53. April 1931. Berlin.) HERTER.

Charles Whitebread, *Einführung der chemischen Pharmakologie und der Heilmittel*. Die Anfänge der Materia medica sind mehr dem Eifer u. Fleiß der Araber als der Gelehrsamkeit der Griechen u. der Bldg. der Römer zu verdanken. ROGER BACON übernahm die arabischen Methoden u. begründete die chem. Wissenschaft Europas. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. **20**. 925—29. Sept. 1931.) TRÜPER.

Herzog, *Die neueren Arzneimittel im Wechsel der letzten 40 Jahre*. (Pharmaz. Monatshefte **12**. 60—61. März 1931.) SCHÖNFELD.

M. Bouvet, *Das Elixier des Garrus*. Lebensbeschreibung des Arztes JOSEPH GARRUS, geb. 1648 in Callas (Provence), gest. 1722 in Paris, u. Geschichte des nach ihm benannten Elixiers, eines mit Capillärsirup u. Pomeranzenblütenwasser versetzten Destillats aus Myrrhe, Safran, Aloe u. Gewürzen. (Bull. Sciences pharmacol. **38**. 252—60. 286—302. Mai 1931.) HERTER.

Leonard Dobbin, *Chlor: Eine Phase seiner Geschichte. II. Verbindung oder Element?* (I. vgl. C. **1931**. I. 734.) Histor. Bericht. (Chemist and Druggist **115**. 400—01. 26/9. 1931.) GRIMME.

James Brady, *Die Geschichte der Schwefelsäurefabrikation*. (Pharmaz. Journ. **126**. 542. 13/6. 1931.) ELLMER.

Albert Lütje, *Die Bedeutung und Geschichte des Salzes*. (Mineralwasser-Fabrikant **35**. 1094—96. 31/10. 1931.) GROSZFELD.

Hermann Klamfoth, *Allrömische Trinkgefäße*. Beschreibung mit Abbildungen. (Keram. Rdsch. **39**. 578. 8/10. 1931. Berlin.) SALMANG.

Herbert Kühnert, *Eine urkundliche Nachricht über die Glashütte Judenbach bei Sonneberg in Thüringen vom Jahre 1418*. (Glastechn. Ber. **9**. 549—551. Okt. 1931. Rudolstadt, Thür.) SALMANG.

Jan Barta, *Das Leben auf einer alten böhmischen Glashütte*. (Vgl. C. **1931**. II. 2.) Schilderung des alten Hüttenlebens. (Sprechsaal **64**. 649—51. 685—86. 704—06. 775—76. 15/10. 1931.) SALMANG.

A. Kleinogel, *Zur Geschichte der hochwertigen Zemente*. Die Werke der „Portlandzementwerke Heidelberg-Mannheim-Stuttgart A. G.“ in Blaubeuren, Ebingen u. Schelkingen stellten schon 1880 einen hochwertigen Zement her, der für Brückenbau Verwendung fand, dann aber wegen seines höheren Preises vom Markte verschwand. (Zement **20**. 921—22. 15/10. 1931.) SALMANG.

W. Miehler, *50 Jahre Wissenschaft in der feuerfesten Industrie*. Geschichtlicher Überblick. (Tonind.-Ztg. **55**. 1093—96. 1115—16. 1136—37. 28/9. 1931. Stettin.) SALM.

Otto Krasa, *Vorgeschichtliche Eisenschmelzen im Siegerland*. Nach einer Besprechung der frühesten Eisenerzverhüttung im Siegerlande wird über die Ergebnisse neuerer Ausgrabungen berichtet, die einen Einblick in die Bau- u. Arbeitsweise der alten Herde gewähren. (Stahl u. Eisen **51**. 1287—89. 15/10. 1931. Gosenbach.) EDENS.

- , *Fünfzig Jahre Lithopone*. (Farben-Chemiker 2. 457—60. Okt. 1931.) H. SCHMIDT.
Ladislaus von Szatmáry, *Aus der Vergangenheit der ungarischen Bierbrauerei*. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 71. 1044—45. 1047—48. 9/9. 1931. Budapest.) **KOLBACH**.
G. Kögel, *Die Erfindung der Photographie ein Forschungsergebnis?* Die übliche Anschauung, nach der die Erfindung der Daguerreotypie auf einen Zufall zurückzuführen gewesen sei, wird auf Grund einer Kritik der vorhandenen Quellen als unwahrscheinlich bezeichnet. Nach Ansicht des Vf. ist die Erfindung der Photographie als Ergebnis systemat. Forschung anzusehen. (Photogr. Korrespondenz 67. 225—27. Okt. 1931. Baden-Baden.) **LESZYNSKI**.

- Robert Hadfield**, *Faraday and his metallurgical researches: with special reference to their bearing on the development of alloy steels*. London: Chapman & Hall 1931. (349 S.) 8°. 21 s. net.
Jacob Herle und **Heinrich Gattineau**, *Carl Duisberg, ein deutscher Industrieller*. Hrsg. im Auftr. d. Reichsverbandes d. Dt. Industrie. Berlin: Dux-Verlag: 1931. (VIII, 167 S.) 4°. Lw. b. M. 6.—.
Norbert Schniderschitsch, *Die Geschichte der Pharmazie in Steiermark bis zum Jahre 1850*. Tl. 2. Mittenwald: Nemayer 1931. gr. 8°.
 2. Die einzelnen Apotheken. (148 S.) M. 6.—.
Paul Walden, *Maß, Zahl und Gewicht in der Chemie der Vergangenheit*. Ein Kapitel aus d. Vorgeschichte d. sogen. quantitativen Zeitalters d. Chemie. Stuttgart: Enke 1931. (106 S.) 4°. = Sammlung chem. u. chem.-technischer Vorträge. N. F. H. 8. M. 10.—; f. Abonn. M. 8.30.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. T. Birge und **D. H. Menzel**, *Die relative Häufigkeit der Sauerstoffisotopen und die Basis des Atomgewichtssystems*. Der von **MECKE** u. **CHILDS** (C. 1931. II. 534) angenommene Wert 630:1 des Häufigkeitsverhältnisses $O^{16}:O^{17}$ wird für besser gehalten als die früher von **BABCOCK** u. **NAUDE** bestimmten Werte. Die auf **ASTONS** Messungen mit $O = 16$ basierten At.-Geww. müssen deshalb um den Faktor $2,2 \cdot 10^{-4}$ größer sein als die chem. auf das Mischelement $O = 16$ bezogenen. Ein exakter Vergleich ist nur für Elemente möglich, die keine Isotopen haben; da deren Häufigkeitsverhältnis eine weitere Unbekannte einführt. Es ergeben sich im einzelnen durch die Korrektur für O^{17} („korr.“):

C^{12} : Chem.: 12,0025.	ASTON : 12,0036; „korr.“: 12,0010 exakte
Übereinstimmung für $C^{12}/C^{13} = 650$.	
N^{14} : Chem.: 14,008.	ASTON : 14,006 $N^{14}/N^{15} = 320$.
He : Chem.: 4,0018.	ASTON : 4,00216; „korr.“ 4,00127.
F : Chem.: $18,995 \pm 0,005$.	ASTON : 19,000; „korr.“ 18,996.
H : Chem.: $1,00777 \pm 0,00002$.	ASTON : $1,00778 \pm 0,00015$; „korr.“ 1,00756.

Die Diskrepanz beim **H** könnte nur durch ein Isotop H^2 in der Menge $1/4500 \cdot H^1$ erklärt werden. (Physical Rev. [2] 37. 1669—71. 1931. Univ. of California.) **BEUTLER**.

William D. Harkins und **David M. Gans**, *Die Masse von O^{17}* . In einer neuen Apparatur wird die Zertrümmerung der **N**-Atome durch α -Strahlen unter Bldg. von O^{17} -Atomen gemessen, um die von **UREY** (C. 1931. II. 1819) vermutete Existenz von 3 verschiedenen Energieniveaus im O^{17} -Atom nachzuprüfen. Die Unsicherheit im At.-Gew. des O^{17} (ΔM) wird für einen Fehler von 1% in der α -Strahlenergie $\Delta M = 1 \cdot 10^{-5}$, für 10% Fehler in dem Winkel zwischen α -Strahl u. O -Atom-Bahn $\Delta M = 12 \cdot 10^{-5}$. Es ergeben sich die Massen für das O^{17} -Atom ($14,00800 =$ Ruhemasse des N^{14}): 17,00508 (1 Zerfall); 17,00319 (3 Zerfallsakte); 17,00148 (durch 1 Zerfall belegt). Da die Differenzen ungefähr gleich sind (0,00189 u. 0,00171), wird die Existenz verschiedener Energieniveaus im O^{17} für wahrscheinlich gehalten. (Physical Rev. [2] 37. 1671—72. 1931. Univ. of Chicago.) **BEUTLER**.

J. Mazur, *Dichteänderung von Schwefelkohlenstoff mit der Temperatur*. Die bei -90° durch Aufnahme der Erhitzungskurve festgestellte Modifikationsänderung von fl. CS_2 (vgl. **WOLFKE** u. **MAZUR**, C. 1931. II. 986) wird durch Best. der D . zwischen -112 u. -70° bestätigt. Bei -90° zeigt die D -Temp.-Kurve einen Knick. (Nature 128. 673. 17/10. 1931. Warschau, Techn. Inst.) **SKALIKS**.

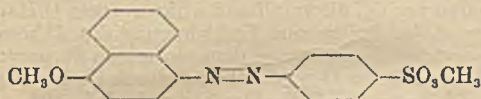
H. W. Thompson und **C. F. Kearton**, *Die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff*. (Vgl. C. 1931. I. 208.) Es wurde die Verbrennung von CS_2 mit O_2 unter-

sucht, indem mit verschiedenen Gasgemischen gefüllte Rohre in ein geheiztes Ölbad getaucht wurden. Eine Explosion erfolgt nur zwischen zwei Druckgrenzen, der unteren u. oberen Explosionsgrenze; bei der Explosion wird neben CO , CO_2 , SO_2 etwas S gebildet. Der Explosionsbereich erweitert sich mit steigender Temp., wobei die untere Grenze wenig temperaturabhängig ist, dagegen die obere stark mit der Temp. ansteigt. Unterhalb einer gewissen Temp. erfolgt überhaupt keine Explosion. Bei Verkleinerung des Rk.-Gefäßes verschiebt sich der Explosionsbereich zu höheren Temp. Die Explosion, offenbar eine Kettenrk., wird durch O_2 begünstigt, durch CS_2 gehemmt. Inerte Gase haben wenig Einfluß auf die Explosion, C_2H_4 u. Br_2 hemmen sie. Photochem. Verss. zeigen, daß ultraviolettes Licht keine Wrkg. auf die Rk. hat, somit die durch Lichtabsorption abgespaltenen S-Atome u. CS-Radikale nicht mit O_2 reagieren können. Wahrscheinlicher Rk.-Mechanismus: zunächst bildet sich an der Wand das Peroxyd $\text{CS}_2 \cdot \text{O}_2$, welches als Kettenträger wirkt. Die explosionshemmende Wrkg. von CS_2 beruht auf einer chem. Rk. zwischen CS_2O_2 u. CS_2 , wobei das CS_2 auch an der Wand adsorbiert sein kann. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 14. 359—70. Okt. Oxford.)

FARKAS.

Arnold Weissberger und Kurt Fasold, *Die Salzbildung von Dimethylaminoazobenzol mit Trichloressigsäure in indifferenten Medien und ihre Beeinflussung durch Zusätze. Über die Wirkungsweise von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 3427.) Um die Herabsetzung der Geschwindigkeit der Umsetzung von Trichloressigsäure mit Diazoessigester durch gewisse Zusätze zu erklären (vgl. I.), war angenommen worden, daß diese Zusätze, die zum Teil nach der klass. Auffassung keine Basen sind, mit der Säure Verb. bilden. Säure, Zusatz u. Verb. stehen im Gleichgewicht. Wird zu einer Lsg., in der ein solches Gleichgewicht besteht, eine Base gegeben, so muß das Gleichgewicht verschoben werden. Umgekehrt muß auch das Salz aus Säure u. Base durch den Zusatz zerlegt werden. Aus der Kenntnis der Salzbdg. mit u. ohne Zusatz ergibt sich die Verwandtschaft der Zusätze zu der Säure. — Bei den Indicatoren läßt sich das Ausmaß der Salzbdg. durch opt. Analyse ermitteln. Vff. untersuchen spektralanalyt. die Salzbdg. zwischen Dimethylgelb u. Trichloressigsäure u. ihre Beeinflussung durch verschiedene Zusätze. Die Absorption von Dimethylgelb zwischen 436μ u. 600μ in Bzl. u. HCCl_3 ist fast ident., die in Hexan etwas geringer. Es läßt sich zeigen, daß die Absorption in diesen Lösungsm. nur durch das freie Methylgelb bedingt ist. Bei Zusatz von Trichloressigsäure zu der benzol. Lsg. des Methylgelbs wird die Absorption stärker. Die Kurven gehen zunächst alle durch einen Punkt hindurch (den isobest. Punkt von THEIL), der für die benzol. Lsg. bei 462μ u. einem Extinktionskoeff. von 3,945 liegt. Ein solcher Schnittpunkt der Kurven liegt nach WEIGERT nur vor, wenn zwei absorbierende Stoffe, für die das BEERSche Gesetz gilt, im Gleichgewicht stehen. Bei einer Methylgelbkonz. von 0,0025 Mol./l u. einer Säurekonz. von über 0,05-n. verschieben sich die Kurven um ein Geringes parallel zu der letzten durch den isobest. Punkt hindurchgehenden Kurve. Diese stellt, wie sich zeigen läßt, die Grenzkurve des Dimethylgelbsalzes dar. In HCCl_3 liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Das Herausgehen über den isobest. Punkt kann an einer Umlagerung des chinoiden Salzes in das azoide liegen, oder an einer Assoziation, oder auch an einer Beeinflussung des Lösungsm. durch die Säure. All dies ist aber ohne Einfluß auf die anzustellenden Überlegungen. Zunächst wird nach einer von HÜTTIG (Ztschr. physikal. Chem. 88 [1914]. 172) gegebenen Formel $S = e_x - e_g / e_r - e_g$ (e_x der Extinktionskoeff. der Mischkurve, e_g u. e_r die der Grenzkurve der Base bzw. der Säure) der Salzanteil S des Indicators aus den innerhalb der Grenzkurven liegenden Extinktionskoeff. berechnet. In einer 0,0025-mol. Dimethylgelblsg. in Bzl. steigt der Salzgeh. von 5,1% bei 0,001-n. Säure auf 82,6% bei 0,01-mol. Säure. Die Werte von K der Gleichung $K = [\text{Indicatorsalz}] / [\text{Indicator}] [\text{Säure}]$ steigen sehr stark mit steigender Säurekonz. an, die Werte von K der Gleichung $[\text{Indicatorsalz}] / [\text{Indicator}]^2 [\text{Säure}]^2$ (unter der Annahme dimolarer Assoziation) fallen; das Indicator-salz dürfte also zum Teil assoziiert sein, wenn nicht die Verhältnisse noch komplizierter liegen. Die Ergebnisse für Lsgg. in HCCl_3 sind ähnlich; nur ist das Ausmaß der Salzbdg. größer; unter sonst gleichen Bedingungen werden in Bzl. 5,1% Salz, in HCCl_3 37% Salz gebildet. Die Zusätze beeinflussen die Extinktionskoeff. der Base u. des Salzes nicht, da die Kurven sämtlich durch den isobest. Punkt hindurchgehen, auch nicht bei 10-fachem Überschuß. Die Konz. des Methylgelbsalzes in benzol. Lsg. von 0,002 Mol./l Methylgelb, 0,002-n. Säure wird durch 0,002 Mol./l bzw. 0,02 Mol./l (zweite Zahl) der folgenden Stoffe verringert (in %): Anisol 6,2, 19,3; Phenol —, 20,0;

Diphenyläther 13,0, 21,0; Benzophenon 13,4, 39,5; Acetophenon 14,2, 39,5; Benzoesäure 14,9, 49,6; Aceton 15,4, 66,4; p-Chloranilin 18,0, 78,2; Äther 17,1, 80,7; Methylalkohol 24,8, 86,0. A. 22,4, 88,2; Diphenylamin —, 22,4; Tribromanilin —, 26,1; W. —, 33,6; Menthon —, 62,2; Anilin 51,8, 98,6. — Unter den untersuchten Aminen hat also, wie zu erwarten, Anilin die größte Wrkg.; negative Substitution in Anilin vermindert die Wrkg. Der Einfluß der O-haltigen Verb. ist geringer als der der analogen N-Verb., aber sonst ähnlich. — Die Menge der von einem Zusatz gebundenen Säure scheint nicht im Verhältnis 1:1 zu stehen; so ergibt sich z. B., daß 1 Mol. s-Kollidin 1,5 Mol. Säure — vermutlich durch Adsorption an das kolloide Salz — bindet. Die K-Werte nach $K = \frac{[\text{Säure, Zusatz}]}{[\text{Zusatz}][\text{Säure}]}$ sind aus diesem Grunde wohl nicht konzentrationsunabhängig. — Im ganzen zeigt sich, daß sich die Wrkg. der Zusätze bei der Rk. des Diazoessigesters (vgl. I.), bei der Salzbdg. von Methylgelb mit Trichloressigsäure u. bei der Inversion des l-Menthons (nicht veröffentlicht) in der gleichen Reihenfolge anordnet. Die Wrkg. der Zusätze ist bei allen drei Prozessen an die Bldg. von Verb. zwischen Säure u. Zusatz geknüpft. Diese Auffassung läßt sich durch Mol.-Gew.-Bestst. der Zusätze in 0,1-n. benzol. Lsg. von Trichloressigsäure belegen. Die Verb. dürften in allen Fällen Oniumsalze sein. — An Einzelheiten ist noch zu erwähnen: Legg. von Methylgelb u. Trichloressigsäure in Bzl. sind nicht phototrop (vgl. THIEL u. SPRINGMANN, C. 1929. I. 510). Die Lsgg. von HCCl_3 werden durch das Licht verändert, was auf einer Zers. des HCCl_3 beruht; die HCCl_3 -Lsgg. wurden daher nicht so eingehend untersucht. — Als Anmerkung zu einer kurzen Notiz über die Umlagerung von Indicatoren beim Farbumschlag teilen Vff. mit, daß die von SLOTTA u. FRANKE, C. 1931. I. 1609 dargestellte Verb., nicht die l. c. angegebene Konst. besitzen kann, da mit HJ 2 Methoxygruppen abgespalten werden. Nach dem spektrograph. Befund u. der konduktometr. verfolgten Verseifung kommt dieser Verb. die neben-



stehende Konst. zu. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 157. 65—95. Nov. 1931. Leipzig, Univ.)

LORENZ.

H. G. Grimm, M. Günther und H. Titus, *Zur Kenntnis der isomorphen Vertretbarkeit nichtpolar gebundener Atome und Atomgruppen*. Die isomorphe Vertretbarkeit der durch den Hydridverschiebungssatz zusammengehörigen Gruppen in organ. Bindung wurde an dem vorhandenen Material u. an folgenden Paaren organ. Substanzen neu untersucht: p-Nitrophenol—p-Nitranilin; 4-Oxyazobenzol—4-Aminoazobenzol; β -Naphthol— β -Naphthylamin; Diphenol—Benzidin; Tetramethyl-p-diaminotriphenylcarbinol—Tetramethyl-p-diaminotriphenylmethylamin; β -Naphthol— β -Methylnaphthalin; p,p'-Diphenol—p,p'-Ditolyl; p-Nitrophenol—p-Nitrochlorbenzol; Pikrinsäure—Pikrylchlorid; 5-Nitro-4-oxo-2-chlorbenzoesäure—5-Nitro-2,4-chlorbenzoesäure; 4-Oxyazobenzol—4-Chlorazobenzol; β -Naphthol— β -Chlornaphthalin; p,p'-Diphenol—p,p'-Dichlorodiphenyl; p-Nitranilin—p-Nitrotoluol; β -Naphthylamin— β -Methylnaphthalin; Benzidin—p,p'-Ditolyl; die Molekülverb. Naphthalin-Trinitroanilin u. Naphthalin-Trinitrotoluol; p-Nitroanilin—p-Nitrochlorbenzol; 4-Aminoazobenzol—4-Chlorazobenzol; β -Naphthylamin— β -Chlornaphthalin; 1-Amino-2-methylantrachinon—1-Chlor-2-methylantrachinon; Benzidin—p,p'-Dichlorbiphenyl; Molekülverb. Naphthalin-Trinitroanilin u. Naphthalin-Pikrylchlorid; p-Nitrotoluol—p-Nitrochlorbenzol; Trinitrotoluol—Pikrylchlorid; 4-Methylazobenzol—4-Chlorazobenzol; β -Methylnaphthalin— β -Chlornaphthalin; Ditolyl—Dichlorbiphenyl; Molekülverb. Naphthalin-Trinitrotoluol u. Naphthalin-Pikrylchlorid; p-Nitrochlorbenzol—p-Nitrobrombenzol; p-Nitrotoluol—p-Nitrobrombenzol; Diphenyläther—Diphenylamin; Phthalsäureanhydrid—Phthalimid; Bernsteinsäureanhydrid—Bernsteinsäureimid; Benzoylsuperoxyd—s-Dibenzoylhydrazin; Diphenyläther—Diphenylmethan; Benzoylsuperoxyd—Dibenzoyläthan; Diphenylamin—Diphenylmethan; s-Dibenzoylhydrazin—s-Dibenzoyläthan; Diphenyldisulfid—Dibenzyl; Azodibenzoyl—s-Dibenzoyläthylen (trans); Azodibenzoyl—s-Dibenzoyläthylen (cis); Maleinsäureanhydrid—Bernsteinsäureanhydrid; Maleinsäure—Bernsteinsäure; Anthracen—Dihydroanthracen. Der Vergleich mit den kristallograph. Daten der Substanzen zeigte, daß Mischkrystallbdg. bei denjenigen Substanzpaaren auftritt, bei welchen eine Zusammengehörigkeit durch die neue Systematik u. eine Analogie der kristallograph. Verhältnisse vorliegt. In einer Anzahl von Fällen konnte die isomorphe Vertretbarkeit durch Mischkrystallbdg. aus dem Schmelzfluß nachgewiesen werden, wobei drei verschiedene Methoden zur Anwendung kamen. Bei einer

Anzahl von Substanzpaaren blieb die Mischkristallbildung aus. — Das in der Literatur vorhandene Material wurde vom Standpunkt des Hydriderverschiebungssatzes u. der daraus abgeleiteten Systematik organ. Verbb. neu geordnet u. gemeinsam mit den neuen Ergebnissen diskutiert. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 14. 169—218. Okt. 1931. Würzburg, Univ., Chem. Inst.)

KLEVER.

F. Amelink, *Krystallisationsreize in der Mikrochemie*. Vf. gibt einen Überblick über die mechan. u. chem. Krystallisationsreize. (Pharmac. Weekbl. 68. 1086—88. 31/10. 1931.)

TRÜPER.

Harold E. Buckley, *Weitere Beispiele für Habitusänderungen an Kristallen von Kaliumpermanganat*. Die früheren Unterr. (vgl. C. 1931. II. 2829) werden fortgesetzt mit folgenden Ionen: CO_3'' , NO_3' , BrO_3' , B_4O_7'' , MnO_4'' , MoO_4'' , PO_4''' , HPO_4'' , H_2PO_4' , AsO_4''' , $HAsO_4''$, H_2AsO_4' . Von diesen Ionen sind nur B_4O_7'' u. BrO_3' ohne merklichen Einfluß auf den Habitus. NO_3' vergrößert die (001)-Flächen, weniger (100) u. (101). PO_4''' , AsO_4''' u. H_2AsO_4' vergrößern (100) u. (011) in gleichem Maße. H_2PO_4' u. CO_3'' vergrößern (100) stärker als (011). HPO_4'' , $HAsO_4''$ u. MnO_4'' vergrößern (011) mehr als (100). — Der Zusammenhang der Ergebnisse mit der Kristallstruktur u. mit dem Aufbau der Ionen wird besprochen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 80. 238—54. Okt. 1931. Manchester, Univ.)

SKALIKS.

A. Farkas, *Über die Parawasserstoffumwandlung an Wolfram und Nickel*. (Vgl. C. 1931. I. 567.) Es wurde die katalyt. Para- H_2 -Umwandlung an elektr. geheizten W u. Ni-Drähten im Druckintervall 10—400 mm Hg bei —184 bis 300° untersucht. Das Rk.-Gefäß, in dem die Drähte eingeschmolzen waren, wurde mit fl. Luft gekühlt. W ist außerordentlich empfindlich gegen Spuren von O_2 , die vergiftend wirken. Diese O-Haut, die bei tiefen Temp. eine Vergrößerung, bei hohen eine Verkleinerung des Akkomodationskoeffizienten von H_2 am O-bedeckten W gegenüber dem am reinen W hervorruft, läßt sich in 2 Stufen entfernen: ein Teil des O wird bei 300° durch H_2 beseitigt, der übrige Teil verdampft nur beim Erhitzen auf 2400°. Der Zeitverlauf der Rk. am W läßt sich durch eine Exponentialformel darstellen, die Temp.-Abhängigkeit der Halbwertszeit (= Zeit bis zum hälftigen Umsatz) entspricht der

$$\frac{3800}{RT}$$

Gleichung $H = \text{prop. } e^{\frac{RT}{3800}}$. Mit wachsendem Druck steigt die abs. Rk.-Geschwindigkeit etwas an. Bei der Ni-Katalyse zeigt sich in der Temp.-Abhängigkeit der Halbwertszeit ein deutlicher Knick, indem von einer gewissen Temp. aufwärts die Halbwertszeit weniger temperaturabhängig wird. Je höher der Druck, um so höher liegt die Temp., bei der dieser Knick auftritt. Wird die abs. Rk.-Geschwindigkeit gegen den Druck aufgetragen, so kann man im Verlauf dieser Kurve 3 Gebiete unterscheiden: bei den kleinsten Drucken steigt die Rk.-Geschwindigkeit mit dem Druck linear an, fällt dann plötzlich innerhalb eines engen Druckbereichs stark ab, um dann bei höheren Drucken mehr oder weniger wieder anzusteigen. Ähnliche Unstetigkeiten zeigen sich auch in der Wärmeabgabe des im H_2 erhitzten Ni-Drahtes. So steigt z. B. die Wärmeabgabe bei 10 mm H_2 -Druck mit der Drahttemp. monoton bis 0° an, fällt dann bei +10° um etwa 10% ab u. steigt bei höheren Temp. wieder an. O_2 wirkt bzgl. Katalyse u. Wärmeabgabe ähnlich wie bei W, doch ist die O-Haut vom Ni leicht durch Erhitzen in H_2 zu entfernen. Deutung: Die Ortho-Para- H_2 -Umwandlung erfolgt an W u. Ni nach demselben Mechanismus wie an Pt, indem der H_2 an diesen Metallen atomar adsorbiert u. bei der Desorption in der Zus. abgegeben wird, die dem Gleichgewicht bei der jeweiligen Temp. des Metalls entspricht. O_2 wirkt vergiftend, weil er die atomare Adsorption verhindert, u. erhöht den Akkomodationskoeffizienten bei tiefen Temp., indem der Wärmeaustausch durch die bei diesen Temp. maßgeblichen Reflexionsprozesse vollständiger am O-bedeckten Metall, als am blanken Metall erfolgt. Sobald aber bei hohen Temp. am reinen Metall auch die Adsorptions- u. Desorptionsprozesse zum Wärmeaustausch beitragen, bewirkt die adsorptionsverhindernde O-Haut eine Abnahme des Akkomodationskoeffizienten. Die Unstetigkeiten in der Katalyse u. Wärmeabgabe bei Ni lassen sich durch die Bildung eines Oberflächenhydrids erklären. Auf Grund der verschiedenen Unstetigkeitsstellen kann man die H_2 -Zers.-Kurve des Ni-Hydrids angeben. Die Hydridbildung hat den gleichen Einfluß auf den Akkomodationskoeff. wie eine O-Belegung. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 14. 371—86. Okt. 1931. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. phys. Chem.)

FARKAS.

Anton Kailan und Henriette Charlotte Hardt, *Die Geschwindigkeit katalysierter Hydrierungen*. I. In einer App., die der von THOMAS (Journ. Soc. chem. Ind. 39.

[1920]. 10) unter einigen Veränderungen nachgebildet ist, werden die Hydrierungsgeschwindigkeiten von Zimtsäure, ihres Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Benzyl- und Phenylesters sowie von Ölsäure u. Olivenöl mit Ni auf Kieselgur als Katalysator bestimmt. Die Konstanten einer monomolekularen Rk. werden berechnet; diese fallen bis auf wenige Ausnahmen stetig u. besonders anfangs stark ab u. sind in den verschiedenen Vers.-Reihen trotz scheinbar gleicher Bedingungen sehr verschieden. — Die Hydrierungsgeschwindigkeit des Äthylesters ist am geringsten, die des Benzylesters am größten u. ebenso wie die des Propyl- u. Phenylesters größer als die der Zimtsäure. Da aber die Konstanten stark schwanken, ist der Einfluß des Alkoholrestes der Ester auf die Hydrierungsgeschwindigkeit nicht mit Sicherheit festzustellen. — Bei Ölsäure nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit bei Steigerung der Rk.-Temp. von 250 auf 320° rasch, von da — und besonders von 460° — an aber so langsam zu, daß sie als fast konstant angesehen werden kann. Bei Steigerung der Katalysatormenge von 0,025 g auf 0,1 g auf 20 g Ölsäure wird die Hydrierungsgeschwindigkeit bedeutend vergrößert; eine weitere Steigerung bis auf 2 g ist ohne Einfluß. Die Geschwindigkeit der Hydrierung nimmt stark ab, wenn statt des Ni-Kieselgurkatalysators reines Ni verwendet wird; die Geschwindigkeit geht weiter zurück, wenn der Ni-Kieselgurkatalysator statt mit Na_2CO_3 mit NaOH bereitet wird, und noch weiter, wenn letzterer Katalysator durch Ni-Kieselsäure ersetzt wird. — Bei der Totalhydrierung werden etwas mehr als 1 Mol. H_2 verbraucht; dies ist auf H_2 -Verbrauch durch die COOH-Gruppe zurückzuführen, da auch Stearinsäure H_2 verbraucht (in 2 Stdn. etwa $\frac{1}{11}$ Grammatom auf 1 Mol. Stearinsäure). Ölsäure wird etwa gleich schnell wie Zimtsäure hydriert, aber viel schneller als Olivenöl. (Monatsh. Chem. 58. 307—68. Okt. 1931. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) LORENZ.

W. Walter Meissner, Chemischer Handatlas. Anorganische Chemie unter bes. Berücks. von Atomphysik u. Atomchemie. Graphische Darstellgn. d. Eigenschaften chem. Elemente u. ihrer Verbindg. nach d. Anordng. d. natürl. Systems der Elemente auf 60 Kt. mit Beschriftg. in dt., engl., franz., ital., span. Sprache. Braunschweig, Berlin, Hamburg: Westermann 1931. (XI S., 60 Taf., Sp. 61—64. S. 65—77.) Lw. M. 38.—

Ira Remsen, Einleitung in das Studium der Chemie. An introduction to the study of chemistry. Autor. dt. Ausg. Selbständig bearb. von Karl Seubert. 8. Aufl. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1932. [Ausg. 1931] (XIV, 347 S.) 8°. Lw. nn. M. 7.50.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

L. F. Bates, *Physik*. Bericht über neuere engl. u. deutsche Forschungsergebnisse. (Science Progress 26. 194—99. Okt. 1931.) LESZYNSKI.

George H. Shortley, *Das zentrale, umgekehrt der dritten Potenz proportionale Kraftfeld in der Quantenmechanik*. Die Bewegung eines Teilchens in einem zentralen Kraftfeld, das mit der dritten Potenz der Entfernung abfällt, wird nach der Quantenmechanik behandelt, u. die Ergebnisse werden mit denen der klass. Theorie verglichen. In der Lsg. treten BESSEL-Funktionen mit reellen u. imaginären Ordnungen u. Argumenten auf. (Physical Rev. [2] 38. 120—27. 1931. Princeton Univ., Palmer Physic. Lab.) BEUTLER.

C. Ramsauer und R. Kollath, *Die Winkelverteilung bei der Streuung langsamer Elektronen an Gasmolekülen*. (Vgl. C. 1931. II. 531.) In Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten haben die Vff. mit verfeinerter Apparatur Messungen der Winkelverteilung gestreuter Elektronen für einen Winkelbereich von 15—167° u. einen Geschwindigkeitsbereich von 1 V bis zu den Anregungsspannungen folgender Gase durchgeführt: He, Ne, Ar, H_2 , CO, CO_2 . Besonders interessant ist, daß H_2 bei kleinsten Elektronengeschwindigkeiten etwa doppelt so viel Elektronen nach rückwärts als nach vorwärts streut, u. daß in Ar Elektronen von 1 V Geschwindigkeit prakt. nur in senkrechter Richtung gestreut werden. (Naturwiss. 19. 688—89; Physikal. Ztschr. 32. 867—70. 1931. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. der AEG.) BRÜCHE.

W. D. Harkins, *Der Aufbau der Atome in Beziehung zur Häufigkeit und Stabilität der Kerne*. Die Kerne mit einer geraden Anzahl überschüssiger positiver Ladung sind stabiler — daher deren größere Häufigkeit. Weiterhin sind die stabilsten Kerne die, welche eine gerade Anzahl von Elektronen enthalten. Bei einer Einteilung der Atome nach Klassen gemäß geraden oder ungeraden Zahlen der Elektronen u. Protonen im Kern sind die stabilsten in Klasse I, für die beide Zahlen gerade sind. Der Kernspin aller untersuchten Elemente dieser Klasse ist null. Die Teile, die leicht in den Kern eingebaut werden, sind der Reihe nach: das α -Teilchen, das Proton, das „halbe α -Teilchen“ ($p_2 e^+$) u. möglicherweise das Neutron. Der Massenzuwachs beim Einbau eines

Elektrons kann negativ sein, wie aus dem Packungseffekt hervorgeht. (Physical Rev. [2]. 37. 105—06. 1931. Univ. of Chicago.)

BEUTLER.

E. C. Pollard, *Atomzertrümmerung ohne Einfangen*. Die allgemeinen Energie- u. Momentengleichungen werden für einen Zertrümmerungsprozeß untersucht, bei dem das α -Teilchen nicht eingefangen wird. Maximale Reichweite der hinausgeschleuderten Protonen wird erhalten, wenn α -Teilchen u. übrigbleibender Kern sich zusammen fortbewegen. Nach den Vorstellungen von GAMOW-GURNEY-CONDON wird ein einfaches Bild des Vorganges gegeben, wonach die Zertrümmerung möglich ist bei Bor, jedoch wesentlich unwahrscheinlicher bei Al. (Proceed. Leeds philos. literary Soc. 2. 206—16. 1931. Leeds, Univ., Physikal. Lab.)

SKALIKS.

W. L. Bragg, *Die Architektur des festen Zustandes*. Vortrag. (Journ. Institution electrical Engineers 69. 1239—44. Okt. 1931.)

SKALIKS.

M. v. Stackelberg, *Die Kristallstruktur einiger Carbide und Boride*. (Vgl. C. 1930. II. 2868.) Es werden die Strukturen u. die Eig. der „abnorm“ zusammengesetzten Verb. von Metallen mit Nichtmetallen, insbesondere der Carbide u. Boride der seltenen Erden diskutiert. Ein Überblick über die röntgenograph. Unters. der Carbide zeigt, daß die „Methanderiv.“ im Kristallgitter einzelne C-Atome haben, während bei den „Acetylderiv.“ C₂-Gruppen vorhanden sind. Von diesen ist das CaC₂-Gitter besonders verbreitet, wobei es von den größeren Metallatomen unabhängig von der n. Wertigkeit bevorzugt wird. Da die C₂-Gruppe zweiwertig ist, sind z. B. im LaC₂ ein, im ThC₂ zwei überzählige Valenzelektronen vom Metall vorhanden. Es ist daher anzunehmen, daß die Valenzelektronen für die metall. Eig. dieser Carbide verantwortlich zu machen sind. Die beiden an die C₂-Gruppe gebundenen Elektronen des La scheinen analog dem CaC₂ gebunden zu sein, da die röntgenograph. Unters. es wahrscheinlich macht, daß beide Carbide eine lückenlose Reihe von Mischkristallen geben. — Die röntgenograph. Unters. der Boride vom Typus MeB₃ ergab ein kub. Gitter mit CsCl-Typ aus Me-Atomen u. B₃-Gruppen, deren Aufbau besprochen wird. In einer Tabelle werden die Gitterkonstanten, die D.D. u. die Mol.-Voll. der folgenden Carbide u. Boride zusammengestellt: CaC₂, SrC₂, BaC₂, LaC₂, CeC₂, PrC₂, NdC₂, SmC₂, YC₂, ThC₂, NaHC₂, KHC₂, BeC₂, CaB₃, SrB₃, BaB₃, LaB₃ u. CeB₃. (Ztschr. Elektrochem. 37. 542—44. Aug.-Sept. 1931. Bonn, Univ., Chem. Inst. Physikal.-chem. Abt.)

KLEVER.

K. J. Kabraji, *Die Kristallstrukturen der Hydrate des Kupferformiats*. Teil I. *Kupferformiat-tetrahydrat*. Durch LAUE-Aufnahmen u. Messungen mit dem Ionisationspektrometer nach (0 0 1) wurde die Raumgruppe des Cu-Formiat-tetrahydrates zu C_{2h}³ mit 8 asymmetr. Moll. in der Zelle bestimmt. Das Gitter ist nach c phasen-centriert (I_m³). Die Zahl der Moll. in der kristallograph. Einheitszelle beträgt 2, wobei die Moll. eine 4-zählige Symmetrie besitzen. Die Gitterkonstanten betragen: a = 8,156, b = 8,128 u. c = 6,290 Å. Die Struktur der Formiatgruppen u. die Anordnung der W.-Moll. werden ausführlich besprochen. Das W.-Mol. besitzt eine Länge von 4,22 Å, die Summe der Durchmesser von O u. H beträgt 2,76 Å, wie im Eis. Die W.-Moll. besitzen eine lose Verb. mit dem Cu-Formiat, unter Bldg. von Mischkristallen. (Indian Journ. Physics 6. 81—114. 1931.)

KLEVER.

K. J. Kabraji, *Die Kristallstrukturen der Hydrate des Kupferformiats*. Teil II. *Kupferformiat-dihydrat*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Best. der Struktur des Kupferformiat-dihydrates ergab dieselbe Raumgruppe C_{2h}³, wie die des Tetrahydrates, in der Untergruppe sind jedoch 16 asymmetr. Moll. in der Zelle enthalten. Die kristallograph. Einheitszelle bilden 4 Moll. mit 4-zähliger Symmetrie. Die Gitterkonstanten betragen: a = 3,949, b = 6,726 u. c = 8,235 Å. Die Struktur der Symmetrieebenen u. die Anordnung der W.-Moll. werden ausführlich besprochen. (Indian Journ. Physics 6. 115—32. 1931.)

KLEVER.

O. Hassel, *Das Cyclohexanproblem*. (Vgl. C. 1931. I. 893.) Nach einer Besprechung der Ergebnisse der bisherigen Unters. über die Struktur des Cyclohexans u. des β -Benzolhexachlorids werden die Resultate der röntgenkristallograph. Unters. u. der Ermittlung der elektr. Momente der Dideriv. des Cyclohexans (nach Vers. gemeinsam mit Egil Halmöy): *Transchinit*, *1,4-Transdibromcyclohexan* u. *1,4-Transdiodocyclohexan* berichtet. Die kristallograph. u. röntgenkristallograph. Unters. ergab, daß die Transchinitkristalle monoklin prismat. mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 0,2997 : 1 : 0,3442 sind u. die Kantenlängen a = 6,36, b = 21,2 u. c = 7,31 Å betragen. Der Elementarkörper enthält 6 Moll. bei einer D. von 1,182. Die Raumgruppe ist mit größter Wahrscheinlichkeit C_{2h}². Die beiden Trans-1,4-dihalogenderiv. besitzen die gleiche monoklinprismat. Kristallklasse. Die Achsenverhältnisse be-

tragen für $C_6H_{10}Br_2$ $a : b : c = 2,144 : 1 : 1,090$, für $C_6H_{10}J_2$ $2,184 : 1 : 1,086$ u. die entsprechenden Identitätsperioden sind $a = 11,8$, $b = 5,51$ u. $c = 6,02 \text{ \AA}$, sowie $a = 12,5$, $b = 5,73$ u. $c = 6,22 \text{ \AA}$. Da die D.D. der beiden Substanzen gleich $2,01$ bzw. $2,34$ gefunden wurden, kommen 2 Moll. in die Elementarzelle. Die Raumgruppe ist für beide Krystalle C_{2h}^4 . Die Atomanordnungen werden diskutiert u. gefunden, daß bei den $1,4$ -Transderiv. das Kohlenstoffgerüst des Cyclohexans in der festen Phase die Treppenform bevorzugt. — Während beim Transchnitt die Best. des Dipolmomentes in einwandfreier Weise nicht erfolgen konnte, zeigten die beiden Transderiv. in Bzl. kein Dipolmoment, während das Moment eines (cis)- $1,4$ -Dijodcyclohexans (F. 67,5) zu etwa $2,4 \cdot 10^{-10}$ e. E. bestimmt werden konnte. (Ztschr. Elektrochem. 37. 540—42. Aug./Sept. 1931. Oslo, Univ., Mineralog. Inst.) KLEVER.

T. M. Hahn, *Ein Röntgenstrahlenapparat neuer Art für Pulveraufnahmen.* Die primäre Strahlung wird durch eine kon. Blende auf die Oberfläche eines Kreiskegels begrenzt (Spitze = Brennfleck, Strahlen = Kegelmantel). Die Substanz ist in Form eines Kreisrings auf der Basis des Kegels angebracht. Der Film befindet sich unmittelbar dahinter, plan, in Richtung der Kegellachse. Die zu derselben Netzebene gehörenden Interferenzstrahlen treffen sich auf dem Film in Punkten. — Die Expositionszeiten sollen verkürzt werden. Eine Aufnahme von Al-Folie (0,6 mm Dicke) mit Mo-Strahlung (Zirkonfilter) wurde bei 25 Milliamp. in 4 Stdn. erhalten. (Rev. scient. Instruments 2. 626—31. Okt. 1931. Lexington, Univ. of Kentucky.) SKALIKS.

Morris Muskat, *Die anomale Streuung von α -Strahlen.* (Vgl. C. 1931. II. 1104.) Es wird ein Ausdruck für das Potentialfeld eines streuenden Systems als Integral über die beobachtete Intensität der Streuung angegeben. Damit wird das Potentialfeld bestimmt, das die Anomalie der α -Streuung durch Mg bedingt (RUTHERFORD u. CHADWICK, C. 1926. I. 2168). Es ergibt sich, daß das Potentialfeld 10% des COULOMBSchen Feldes nicht überschreitet, daß es im Vorzeichen wechselt u. daß es sehr rasch mit der Entfernung abklingt. Das Potentialfeld entspricht einer Reihe von Schalen abwechselnden Ladungssinnes mit einem Abstand von rund $1,5 \cdot 10^{-13}$ cm. (Physical Rev. [2]. 38. 23—31. 1931.) LORENZ.

G. Occhialini, *Ein magnetischer Spektrograph für die von schwach radioaktiven Substanzen ausgesandten β -Strahlen.* Der App. besteht aus einer zylindr. Dose, deren Innenwand mit der zu untersuchenden Substanz bedeckt ist; im Mittelpunkt der Dose ist ein kleines dünnwandiges Elektronenzählrohr nach GEIGER u. MÜLLER angebracht. Die Dose wird verschlossen, auf ca. 4 cm Hg evakuiert u. so in das Magnetfeld eines Elektromagneten gebracht, daß die Kraftlinien parallel der Zylinderachse verlaufen. Bei Steigerung des Magnetfeldes werden die β -Strahlen zunehmend abgelenkt, bis nicht mehr alle u. schließlich keine Strahlen mehr an den Zähler gelangen. Vf. beschreibt Verss. mit RbCl. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 103—07. 1931.) R. K. MÜLLER.

Y. H. Woo, *Über die Intensität der totalen Streuung von Röntgenstrahlen durch Gase.* I. Die früheren Berechnungen der Streuung an einatomigen Gasen (vgl. C. 1931. II. 532) werden auf mehratomige Gase ausgedehnt. Hierzu wird angenommen, daß nur die von den verschiedenen Atomen des Mol. gestreute kohärente Strahlung interferenzfähig ist, während die inkohärente Strahlung sich einfach summiert. Die Rechnung wird für die Spezialfälle der Streuung von Mo $K\alpha$ an H_2 u. O_2 durchgeführt, die Ergebnisse werden mit den Experimentalwerten von BARRETT (vgl. C. 1928. I. 1616) verglichen. Die Übereinstimmung ist für O_2 so gut, wie sie erwartet werden kann, u. auch die berechnete Kurve für H_2 entspricht den Messungen BARRETTs. Daher sind die für die Atomabstände in O_2 u. H_2 angenommenen Werte $1,21 \text{ \AA}$ u. $1,1 \text{ \AA}$ als der Größenordnung nach richtig zu betrachten. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 467—70. 1931. Peiping, China, Nat. Tsing Hua Univ.) SKALIKS.

Y. H. Woo, *Über die Intensität der totalen Streuung von Röntgenstrahlen durch Gase.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die in I. gegebene Theorie wird für den Fall der Streuung verschiedener Wellenlängen an O_2 u. N_2 genauer mit den Messungsergebnissen von BARRETT (C. 1928. II. 1616) verglichen. Die Übereinstimmung ist in der Hauptsache recht gut. — Es folgen einige Bemerkungen über Bedeutung u. Berechtigung des von COMPTON (vgl. C. 1930. II. 1827) eingeführten Korrektionsfaktors $[1 + \gamma(1 - \cos \Theta)]^{-3}$ (COMPTON-Effekt). (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 470—75. 1931.) SKALIKS.

E. O. Wollan, *Bemerkung zur Streuung durch zweiatomige Gase.* Die Berechnungen von WOO (vgl. die beiden vorst. Ref.) werden mit Messungen des Vf. verglichen, welche

Woo bei der Abfassung seiner Publikationen noch nicht bekannt waren. — Um Wools Berechnungsmethode des Atomstrukturfaktors zu kontrollieren, werden zunächst F-Kurven für Ar u. Ne berechnet u. mit experimentellen Kurven verglichen. Die Übereinstimmung ist nicht sehr gut für Ne, besser für Ar; allgemein scheint die Methode für schwerere Elemente befriedigende F-Werte zu liefern. — Die Übereinstimmung der theoret. Streukurven mit den experimentellen des Vf. ist ziemlich gut für H₂ u. O₂, schlechter für N₂, doch kann hier die Abweichung durch die Ungenauigkeit in der Berechnung der F-Werte erklärt werden. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 475—79. 1931. Univ. of Chicago, Ryerson Physical Lab.) SKALIKS.

F. Jentzsch und **E. Nähring**, *Die Brechungsindices verschiedener Gläser für Röntgenstrahlen*. Eine photograph. u. eine ionometr. Methode ergeben übereinstimmende Werte für die Brechungsindices von 15 opt. Gläsern für die Wellenlänge 1,54 Å. Der Vergleich der gemessenen Werte mit den aus atomphysikal. Konstanten berechneten ergibt nur bei zwei Gläsern Übereinstimmung. Bei allen anderen Gläsern finden sich Abweichungen von maximal 66%, im Mittel 43%, die sämtlich im gleichen Sinne liegen. Eine befriedigende Erklärung dafür kann nicht gegeben werden. (Ztschr. techn. Physik 12. 424—28. 1931. Jena, Greifswald.) SKALIKS.

H. Krefft, **M. Pirani** und **R. Rompe**, *Betrachtungen über Strahlungsvorgänge*. Allen Strahlungsprozessen („Temp.- u. Lumineszenzstrahlung“) ist die Größe des betreffenden Überganges gemeinsam, die für das betreffende Atom (bei Gasen) bzw. Atomkonglomerat (bei festen Körpern) charakterist. ist. Die Anregungsbedingungen wirken sich nur auf das Intensitätsverhältnis zwischen diesem Übergang u. anderen etwa noch vorhandenen aus. Es wird ferner eine Theorie der positiven Säule diskutiert, die ihre Hauptstützpunkte in experimentell erfaßbaren Größen, wie zugeführte elektr. Energie, gesamte abgestrahlte Energie, Helligkeit, spektrale Intensitätsverteilung u. dgl. hat. (Techn. wiss. Abhandl. Osram Konzern 2. 24—32. 1931.) KLEVER.

J. E. Mack, *Anregung von hohen optischen Energietermen*. Die Apparatur ist ähnlich wie bei EDLÉN u. EKEFORS (C. 1930. II. 2995), aber ohne Luftfunkenstrecke im Vakuumfunkenkreis. 400 Funken bei 70 000 V u. 0,63 MF Kapazität liefern im Vakuum-Gitterspektrographen mit streifender Inzidenz bei Verwendung von Al-Elektroden, die mit Rb-Salz gefüllt sind, die Linien des Rb IX-Spektrums, das Cu-ähnlich ist: 583,37 Å u. 628,62 Å ($4s^2 2S_{1/2} - 4p^2 2P_{1/2}, 3/2$); in gleicher Intensität sind die stärksten Linien der 833 Å-Gruppe des O. Eine Überschlagsrechnung ergibt für die Abtrennung von 8 Elektronen des Rb ca. 500 Volt. (Rb I $4s^2 4p^6 5s^2 S - Rb IX 4s^2 S$) Die Br VII-Linien sind sehr stark. Ausführliche Arbeit wird angekündigt. (Physical Rev. [2] 38. 193—94. 1931. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Physics.) BEUTLER.

H. D. Koenig und **A. Ellett**, *Direkte Messung von τ* . Ein Atomstrahl von Cd wurde senkrecht mit 3261 Å-Licht bestrahlt ($1^1S_0 - 2^3P_1$ des Cd), der belichtete Teil aus der Kamera ausgeblendet. Die Reemission der Cd-Linie ist über 4 mm Weg zu verfolgen, sekundäre Resonanz wird ausgeschlossen. Die Photometerkurven der Schwärzung ergeben als vorläufiges Resultat die Lebensdauer des 2^3P_1 -Terms zu 10^{-6} sec (größenordnungsmäßig). (Physical Rev. [2] 37. 1685. 1931. State Univ. of Iowa.) BEUTLER.

Robert S. Mulliken, *Die Deutung der Bandenspektren*. Teil IIc. *Typen der empirischen Banden*. (Teil I., IIa. u. IIb. vgl. C. 1931. I. 742.) Die Bezeichnungsweise von C. 1931. I. 739 wird hier angewendet. — Es werden positive u. negative (+ u. —) Rotationssterme danach unterschieden, ob die ψ -Funktion des Gesamtzustands ihr Vorzeichen beibehält oder ändert, wenn die Vorzeichen aller Einzelkoordinaten umgekehrt werden. — Bei Elektronentermen mit $\Lambda > 0$ (Λ = Projektion des Gesamtbahndrehimpulses L der Elektronen auf die Kernverbindungsline) tritt Λ -Typ Verdopplung auf — zusätzlich zu der Spin-Multiplizität für $S > 0$ — u. jeder Rotationssterm spaltet in einen a - u. b -Term auf, von denen der eine +, der andere — ist. Für $\Lambda = 0$, die Σ -Terme, findet keine Verdopplung statt, der gesamte Term ist dann + oder —. In Σ^+ -Zuständen sind gradzahlige K -Werte (Rotationsquantenzahl K) positiv, ungradzahlige negativ, in Σ^- -Zuständen ist das Verh. umgekehrt. Dies gilt für $^1\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$. . . -Terme. Die Σ^- -Terme sind selten: ein angeregter $^2\Sigma^-$ -Term in CH, die $^3\Sigma^-$ -Grundterme in NH, PH u. O₂, der angeregte $^3\Sigma^-$ -Term der SCHUMANN-RUNGE-Banden in O₂ u. analog in S₂ u. SO sind bekannt, ferner vermutlich ein $^1\Sigma^-$ -Term in O₂. Opt. Kombination findet nur zwischen + u. — (oder — u. +)-Rotationseinzeltermen statt. Früher wurden in der Verdopplung a - u. b -Rotationsterme unterschieden, ohne strenge Definition; neu vorgeschlagen wird die Bezeichnung c - u. d -Terme nach

dem Merkmal: Für Singulett- u. nach Fall *b* gekoppelte Terme, deren niedrigster K-Wert (0, 1, 2... für Σ , Π , Δ ...) einem positiven Niveau entspricht, besteht eine *c*-Serie, bei entsprechendem negativen Niveau eine *d*-Serie. In der *c*-Serie wechseln also die Terme: $+$ $-$ $+$ \dots , in *d*: $-$ $+$ $-$ $+$ \dots . Der gesamte Σ^+ -Term ist also eine *c*-Serie, kann also als Σ^c bezeichnet werden, entsprechend Σ^- als Σ^d . Analog kann von Π^c - u. Π^d -Teilserien gesprochen werden. — In „regelrechten“, nach Fall *a* gekoppelten Dublett-Termen ist sinngemäß auf dem negativen tiefsten K-(J-)Wert (in ${}^2\Pi_{1/2}$, ${}^2\Pi_{3/2}$, ${}^2\Delta_{3/2}$ usw.) eine *c*-Serie, positivem eine *d*-Serie aufgebaut — in „verkehrten“ Dublett-Termen umgekehrt. In Triplet-Termen (${}^3\Pi_0$, ${}^3\Pi_1$, ${}^3\Delta_1$...), die nach Fall *a* gekoppelt sind u. regelrecht oder verkehrt liegen, beginnt bei positivem tiefstem K (J) eine *c*-Serie, bei negativem eine *d*-Serie. In Fällen nach *c*-Kopplung ist bei positiv tiefstem K eine *e*-, negativ eine *f*-Serie beginnend. (Vgl. folg. Ref.)

Im Hauptteil der Arbeit werden auf Grund der Auswahlregeln u. der Intensitätsregeln für die Elektronenterme u. für die Rotationsniveaus (Zahl der ausfallenden Linien am Bandenursprung) die Termschemata der Übergänge für die verschiedenen Typen der Kopplung u. der *L*-Werte u. Multiplizität ausführlich dargestellt (unter Beschränkung auf Dipolstrahlung). Aus diesen Zeichnungen werden FORTRAT-Diagramme entworfen, welche die Zahl der möglichen Bandenweize erkennen lassen u. in denen die Intensitäten der Einzellinien durch verschiedene große Kreise dargestellt werden; diese Zeichnungen dienen in ihrer Projektion auf die ν ($= 1/\lambda$)-Achse zum Vergleich mit der gefundenen Bande u. deren Intensitätsverteilung. Die Formeln für die Intensitäten der Übergänge in den Einzelzweigen für die verschiedenen Bandentypen sind ausführlich wiedergegeben, sowohl für Emission als für Absorption.

Banden von Moll. aus 2 Atomen desselben Elements: In diesem Falle ist noch eine Unterscheidung jedes Elektronenterms des Moll. nach der Eigenschaft „gerade“ oder „ungerade“ (z. B. ${}^1\Sigma_g^+$ oder ${}^1\Sigma_u^+$ usw.) erforderlich: Wenn die Elektronen-Eigenfunktion des Terms (ψ_{el}) bei festgehaltenen Kernen bei Spiegelung am Mittelpunkt der Kernverbindungsline ihr Vorzeichen beibehält, ist der Elektronenterm *gerade*, wenn sie es umkehrt, ist er *ungerade*. Dabei erweisen sich isotope Kerne (Cl^{35} u. Cl^{37}) als gleichbedeutend mit gleichen Kernen, da sie sich in bezug auf die elektr. Kräfte gleich verhalten. Sogar in Moll. von Atomen nahezu gleicher Kernladung (CN oder TlPb) ist die Unterscheidung *gerade* u. *ungerade* noch angedeutet. Es kombinieren opt. *gerade* nur mit *ungeraden* Termen u. umgekehrt (in CN sind diese Übergänge noch die stärkeren). Bei Moll. mit zwei gleichen (an M. u. Ladung) Atomen sind noch *symmetrische* (*Sy*) u. *antisymmetr.* (*An*) Terme zu unterscheiden, wobei die vollständige Wellenfunktion ψ aus Elektronenbewegung (ψ_{el}), Rotation (ψ_{rot}) u. Kernspin beider Atome (ψ_{nu}) das Kriterium bildet. Ob ein gegebener Term *Sy* oder *An* ist, hängt ab von: 1. dem *g*- oder *u*-Charakter des ψ_{el} , 2. dem $+$ - oder $-$ -Charakter des Rotationsniveaus ψ_{rot} u. 3. dem *symm.* (*s*) oder *antisymm.* (*a*) Charakter des ψ_{nu} , der antiparallele (*s*) bzw. parallele (*a*) Einstellung der beiden Kernspinvektoren entspricht. In Symbolen sind *gesamtsymm.* bzw. *antisymm.* Terme (*Sy* oder *An*) aus den Faktoren gebildet.

Sy aus: (*g*) ($+$) (*s*) oder (*g*) ($-$) (*a*) oder (*u*) ($-$) (*s*) oder (*u*) ($+$) (*a*)

An aus: (*g*) ($+$) (*a*) oder (*g*) ($-$) (*s*) oder (*u*) ($-$) (*a*) oder (*u*) ($+$) (*s*)

Wenn die Atome keinen Kernspin (*I*) haben ($I = 0$), dann ist Ψ_{nu} notwendig *symm.* (*s*); wenn ein Kernspin vorhanden ist, so sind stets mehr *s* als *a*-Konfigurationen möglich, wie aus der Einstellung der Vektoren in einem äußeren Magnetfeld abgeleitet werden kann. Die Zahl der Einstellungen ergibt die Vielfachheit der Terme, also das Intensitätsverhältnis bei Übergängen zwischen *s*- u. zwischen *a*-Termen. In der Tabelle sind die Faktoren für dieses Alternieren der Intensität für die *I*-Werte gegeben:

<i>I</i>	0	$1/2$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	4	$4\frac{1}{2}$
<i>S</i> . . .	1	3	6	10	15	21	28	36	45	55
<i>a</i> . . .	0	1	3	6	10	15	21	28	36	45

Es wird angenommen, daß bei gleichatomigen Moll. nur die *Sy*-Zustände für das Gesamt- ψ existieren, wenn die Zahl der Protonen in jedem Kern gerade ist, nur *An*-Zustände, wenn diese ungerade ist. — Für $I = 0$ fällt wegen Ψ_{nu} nur *s* die Hälfte der Terme aus; die übrigbleibenden Kombinationen für *Sy* oder *An* sind aus der obigen Aufstellung zu ersehen. Da *g* u. *u* mit der Rotationsquantenzahl wechselt, fehlt in jedem Bandenzweig jede zweite Linie: Für einen *geraden* Elektronenterm sind nur

positive Rotationsniveaus, für *ungeraden* nur negative Niveaus erlaubt. Die Bandentypen für ${}^1\Sigma{}^+{}^1\Sigma{}^+$; ${}^1\Sigma{}^+{}^1\Pi$ u. ${}^1\Pi{}^+{}^1\Pi$ -Banden werden dargestellt, ebenso die Schemata für ${}^2\Sigma_u^+ + {}^2\Sigma_g^+$ u. ${}^3\Pi_u + {}^3\Pi_g$. Bei $I > 0$ tritt die andere Hälfte der Terme auch auf, das Intensitätsverhältnis beider Reihen ist aus der obigen Tabelle zu ersehen, es ist gleich $(I + 1)/I$. Die Auswahlregel für Übergänge ist $g \rightleftharpoons u$, $+$ \rightleftharpoons $-$; $S_y \rightleftharpoons S_y$; $A_n \rightleftharpoons A_n$; daraus $s \rightleftharpoons s$ u. $a \rightleftharpoons a$; diese Regel gilt nicht nur für opt., sondern auch für Stoßprozesse (daher die Isolierbarkeit des Para-Wasserstoffs). Aus den Bandenspektren konnten folgende Kernmomente abgeleitet werden, wobei N die Ordnungszahl des Atoms, E die Anzahl seiner Kernelektronen, I_g/I_a das Verhältnis der alternierenden Intensitäten, I den Wert des Kernspins, I_a diesen Wert aus Atomspektren, *Symm.* die Symmetrie der Gesamtfunktion ψ bedeuten u. in der letzten Spalte der beweisende Befund angegeben ist:

Nr.	At.-Gew.	E		J_s/J_a	I	I_a	Symm.	
1	1	0	H	3	$\frac{1}{2}$	—	<i>An</i>	Grundterm ${}^1\Sigma_g^+$, geradzahl. <i>K</i> schwach
2	4	2	He	∞	0	0	<i>Sy</i>	Grundterm ${}^3\Sigma_u^+$, geradzahl. <i>K</i> fehlen
3	7	4	Li	1,78	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	<i>An</i>	Grundterm ${}^1\Sigma_g^+$, geradzahl. <i>K</i> fehlen
6	12	6	C ¹²	∞	0	—	(<i>Sy</i>)	
7	14	7	N ¹⁴	$2,0(N_2^+)$	1	—	<i>Sy</i>	Grundterm ${}^1\Sigma_g^+$, ungeradzahl. <i>K</i> schwach
8	16	8	O ¹⁶	∞	0	—	<i>Sy</i>	Grundterm ${}^3\Sigma_g^-$, geradzahl. <i>K</i> fehlen
9	19	10	F ¹⁹	≈ 3	$\frac{1}{2}$	—	(<i>An</i>)	
11	23	12	Na ²³	≈ 1	$\approx \frac{3}{2}$	—	(<i>An</i>)	kein Intensitätswechsel gefund. wie O ¹⁶
16	32	16	S ³²	∞	0	—	<i>Sy</i>	
17	35	18	Cl ³⁵	1,36	$\frac{5}{2}$	—	<i>An</i>	Grundterm ${}^1\Sigma_g^+$, geradzahl. <i>K</i> schwach
53	127	74	J ¹²⁷	≈ 1	groß	—	(<i>An</i>)	kein Intensitätswechsel gefund.

(Vgl. folg. Ref.) (Rev. modern Physics 3. 89—155. 1931. Univ. of Chicago.) BEUTLER.

Robert S. Mulliken und Andrew Christy, A-Typverdoppelung und Elektronenkonfigurationen in zweiatomigen Molekülen. (Vgl. C. 1930. II. 3244 u. vorst. Ref.) Die Gleichungen für die Verdoppelung der Rotationssterme infolge der Einstellung des Λ (Projektion des Elektronengesamtdrehimpulses L auf die Kernverbindungsline) u. Σ (Projektion des Elektronengesamtspins S) zur Rotationsachse bei höheren Rotationsquantenzahlen werden für ${}^1\Pi$, ${}^2\Sigma$ - u. ${}^2\Pi$ -Terme in einer Form gegeben, die auf die empir. Zahlen leicht angewendet werden kann, da sie für jede Komponente eines Λ -Typ- oder Spin-Dubletts explizite Formeln enthalten. Die Gleichungen werden auf eine große Zahl von Moll. angewendet, auch Kopplungsgefälle zwischen a u. b in ${}^2\Pi$ -Termen werden behandelt. Ausgedehnte Tabellen enthalten die Bandenkonstanten für Λ -Verdoppelung von ${}^1\Pi$ -Termen des H₂, BH, AlH, Li₂ u. Na₂; ${}^3\Pi$ des He₂; von Λ -Typ-Verdopplung in ${}^2\Pi$ u. Spin-Aufspaltung in ${}^2\Sigma$ -Termen des BeH, MgH, CaH, ZnH, CdH, HgH, CH, SiH, OH, HCl⁺, N₂⁺, BO, NO u. O₂⁺, die alle die gute Anwendbarkeit der Formeln auf die Beobachtungen ergeben. Insbesondere wird dadurch eine Verbesserung der bisher zweifelhaften Bezeichnung der J -Werte in den Q_2 -Zweigen der ${}^2\Pi$, ${}^2\Sigma$ -Banden des CaH möglich u. der 2R -Zweig identifiziert. — In den meisten Moll. wird ein Π - u. ein Σ -Term gefunden, die zueinander in der Beziehung der „reinen Präzession“ nach VAN VLECK stehen, d. h.: Beide zeigen ident. Elektronenkonfiguration bis auf ein Elektron, das $\lambda = 0$ im Σ - u. $\lambda = 1$ im Π -Term hat. Die Existenz solcher Verh. zeigt deutlich, daß n - u. l -Werte, die einzelnen äußeren Elektronen in Hydriden zugeschrieben worden sind, fast die gleiche wohldefinierte, physikal. Bedeutung haben wie in einem Atom, das durch Vereinigung des H-Kerns mit dem schweren Kern gebildet gedacht werden kann. So hat z. B. im Grundterm ${}^2\Sigma$ u. im niedrigsten Anregungsterm ${}^2\Pi$ des CdH (Konfigurationen: $5s\sigma^2 5p\sigma$ bzw. $5s\sigma^2 5p\pi$) das äußerste Elektron durchaus das Verh. eines $5p$ -Atomelektrons, obgleich der Grundterm ${}^2\Sigma$ mit kleiner Bindungswärme aus Cd-($5s^2, 1S$) u. H ($1s, 2S$)-Atom gebildet wurde. Ebenso typ. ist die nahe Beziehung der Elektronenbahnen zu 2 getrennten

Atomen in He_2 , Si_2 u. Na_2 . In He_2 verhalten sich der ${}^3\Sigma_g^+$ ($1s\sigma^2 2p\sigma 3p\sigma$) u. der ${}^3\Pi_u$ ($1s\sigma^2 2p\sigma 2p\pi$)-Term auch nach der Beziehung der „reinen Präzession“ (s. oben), wahrscheinlich weil $3p\sigma$ wie $2p\sigma$ wirkt, da $3p\sigma$ u. $2p\pi$ beide $2p$ bei der Dissoziation des Mol. He_2 werden. In CaH tritt eine Komplikation auf, da starke l -Entkopplung u. Spin-Entkopplung gleichzeitig im ${}^2\Pi$ -Term erfolgen; auch dieses Verh. wird durch die theoret. Formeln gut wiedergegeben. (Physical Rev. [2] 38. 87—119. 1931. Chicago, Univ., Ryerson Physic. Lab.)

BEUTLER.

R. Mecke, *Bandenspektren negativer Ionen*. Die Spektren der ionisierten B- bzw. Mg-Hydride zeigen viel mehr Ähnlichkeit mit den Spektren der B- bzw. Al-Hydride als mit denjenigen der LiH bzw. NaH. Daraus wird, unter Berücksichtigung des spektroskop. Verschiebungssatzes, der Schluß gezogen, daß diese Spektren den negativen Ionen BeH^- bzw. MgH^- angehören. Diese Annahme wird durch Vergleich der Bindungswerte k der Hydride gestützt ($k = 2\pi^2\omega^2 \cdot J$ oder nach einer empir. Formel $k = 2,39(Z' + 2)$, wo Z' die Gesamtzahl der Bindungselektronen ist). Der Vergleich zeigt auch, daß die Spektren der ionisierten Moleküle ZnK , CdH u. HgH den positiven Ionen angehören. Die Unters. der Bindungswerte dieser letzten Moleküle ebenso wie der Moleküle CuH , AgH , AuH zeigt, daß an der Bindung 4 Elektronen beteiligt sind u. daß sich die Elektronenterme im Molekül wahrscheinlich nicht auf den Grundzustand des Atoms, sondern auf der Konfiguration ($s^2 p^6 d^8$) $s^2 p$ aufbauen. (Ztschr. Physik 72. 155—62. 14/10. 1931. Heidelberg, Phys.-chem. Inst. d. Univ.)

BORIS ROSEN.

Elmer Hutchisson, *Bandenspektrenintensitäten für symmetrische zweiatomige Moleküle*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 413.) Die im ersten Teil entwickelten Formeln werden für den Fall verallgemeinert, daß die Oszillationen unharmonisch sind; es wird dazu die Störungsrechnung nach SCHRÖDINGER verwendet. — Für H_2 -Banden wird so eine bessere Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäten erzielt. Die Benutzung von Formeln für die Potentialkurven nach MORSE ergibt noch bessere Anpassung, besonders für die höheren Übergänge. (Physical Rev. [2]. 37. 45—50. 1931. Pittsburgh, Univ.)

BEUTLER.

Karl F. Herzfeld, *Multipolstrahlung*. Es werden einige Formeln in der C. 1931. I. 2166 referierten Veröffentlichung berichtigt. (Physical Rev. [2] 37. 1673. 1931. Baltimore, The Johns Hopkins Univ., Dep. of Physics.)

BEUTLER.

Daniel S. Stevens, *Rotationsanalyse der ersten negativen Gruppe der Sauerstoff- (O_2^-)-Banden*. Die Banden werden in einer Hohlkathodenentladung erzeugt u. in zweiter Ordnung eines 6 m-ROWLAND-Gitters aufgenommen. Zur Analyse dienen die Einzelbanden (1—6), (0—6), (1—7) u. (0—7). Sie sind ein ${}^2\Pi-{}^2\Pi$ -Übergang, ebenso wie die β -Banden des NO (gleiche Elektronenanzahl). Wie in NO ist der tiefere ${}^2\Pi$ -Term nach Fall a, im Gegensatz zu NO der obere ${}^2\Pi$ nach Fall b gekoppelt. Der tiefe ${}^2\Pi$ -Term liegt regelrecht mit einer Abspaltung von 195 cm^{-1} (Null-Rotation). Jede Bande hat 8 starke Zweige: vier P- u. vier R-Zweige, dazu 4 sehr schwache Q-Zweige, in Übereinstimmung mit der Theorie. Alternierend fallen die Terme in jedem A-Typ-Rotationsdoublet im oberen u. im unteren ${}^2\Pi$ -Term aus, weil der Kernspin des O-Atoms $I = 0$ ist. Die Mol.-Konstanten in beiden Termen sind:

$$B' = 1,043 - 0,027 v' \text{ cm}^{-1}; r_e' = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$B'' = 1,583 - 0,009 v' \text{ cm}^{-1}; r_e'' = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

(Physical Rev. [2]. 37. 1711. 1931. Chicago, Univ.)

BEUTLER.

Robert S. Mulliken, *Elektronenenergieterme des neutralen und ionisierten Sauerstoffs*. Der Grundterm des O_2 -Mol. (auch A genannt) ist ein ${}^3\Sigma_g^-$ -Term, vermutlich der Elektronenkonfiguration $3d\sigma^2 2p\pi^4 3d\pi^2$. Der obere Term der SCHUMANN-RUNGE-Banden ist ${}^3\Sigma_u^-$, vermutlich $3d\sigma^2 2p\pi^3 3d\pi^3$, auch B genannt. Die Konfiguration A sollte auch 2 metastabile Terme 1A_g u. ${}^1\Sigma_g^+$ u. B die metastabilen 3A_u , 1A_u , ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^1\Sigma_u^+$ u. einen instabilen Term ${}^1\Sigma_u^-$ ergeben. Der obere Term der atmosphär. O_2 -Banden, der früher für ${}^1\Sigma_g^+$ gehalten wurde, ist wahrscheinlicher ${}^1\Sigma_u^-$, da diese Banden kaum Quadrupolübergänge sein dürften. Dann liegt ${}^1\Sigma_u^-$ von B tiefer als ${}^3\Sigma_u^-$, was aus Betrachtung der Eigenfunktionen plausibel erscheint. Die von MCLENNAN in fl. O_2 beobachteten Absorptionsbanden können obigen metastabilen Termen angehören. Möglicherweise gehören auch einige von ihnen u. der ${}^1\Sigma_u^-$ -Term zu einer anderen Konfiguration, z. B. $3d\sigma^2 2p\pi^4 3d\pi 3p\pi$. Der n. u. angeregte ${}^2\Pi$ -Term von O_2^+ (vgl. vorst. Ref.) entstehen vermutlich aus der Abspaltung eines $3d\pi$ - oder eines $2p\pi$ -Elektrons aus A. Die Ionisierungsspannung von O_2 ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + e$) hat als wahrscheinlichsten Wert 11,7 V. (Physical Rev. [2]. 37. 1711—12. 1931. Chicago, Univ.)

BEUTLER.

T. C. Chow und H. D. Smyth, *Emissions- und Absorptionsspektren in Schwefeldioxyd*. 16 der von WATSON u. PARKER (C. 1931. II. 1822) in Absorption gefundenen SO_2 -Banden stimmen mit Emissionsbanden überein, die JOHNSON u. CAMERON 1924 in Entladungen mit Ar-Zusatz beschrieben haben. Dies Emissionsspektrum soll weiter untersucht werden. (Physical Rev. [2] 38. 838. 1931. Princeton, N. J., PALMER Physic. Lab.) BEUTLER.

R. C. Gibbs und J. E. Ruedy, *Termwerte im Bogenspektrum des Selen, Se I*. Das Se I-Spektrum wird zwischen 1300 u. 9100 Å aufgenommen, eine Reihe neuer Linien wird klassifiziert. Die Werte einiger Terme werden bestimmt, die auf Se II $4p^3s^1/2$ (tiefster Term des Se^+) aufgebaut sind. Grundterm des Se I ist $4p^4s^1P_2$, die Ionisierungsspannung ($\text{Se} \rightarrow \text{Se}^+ + e$) wird zu 9,70 V berechnet. (Physical Rev. [2] 37. 1704. 1931. Cornell Univ.) BEUTLER.

Weldon G. Brown, *Bemerkung zur Dissoziationswärme des Jods*. Die Jod-Absorptionsbanden werden in einem Rohr von 1 m Länge bei 25° Sättigungsdruck in erster u. zweiter Ordnung eines 6 m-Gitters neu vermessen; es gelingt, die Bandenköpfe bis zu $\nu' = 73$ (bisher $\nu' = 59$) scharf zu erhalten. In einer Tabelle werden diese für den Übergang zu $\nu'' = 0$ wiedergegeben [(49 \rightarrow 0): 5093,66 Å bis (73 \rightarrow 0): 4992,51 Å]. Die Schwingungszahlen konvergieren sehr stark; mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ V. läßt sich die Dissoziationswärme des J_2 zu 1,535 V. (bisher $1,544 \pm 0,003$) bestimmen. Die Übereinstimmung mit der chem. Berechnung (STARCK u. BODENSTEIN) ist sehr gut. In einer Tabelle werden die Dissoziationskonstanten des J_2 auf Grund des neuen Wertes in Abhängigkeit von der Temp. (1073—1473° absol.) angegeben. (Physical Rev. [2]. 38. 709—11. 1931. California, Univ., Chem. Lab.) BEUTLER.

E. O. Salant und W. West, *Absorptionsbanden der Halogenwasserstoffe im flüssigen Zustand*. Mit Quarz-Prismen-Spektrometer, Thermosäule u. Galvanometer werden die Ultrarot-Absorptionsbanden in fl. HCl, HBr u. HJ untersucht. Die (0 \rightarrow 2)-Banden der 3 Stoffe u. (0 \rightarrow 3)-Bande von HJ zeigen keine Rotationsstruktur. Die Zentren der Banden von HCl u. HBr sind gegenüber den Banden in den Gasen nach Rot verschoben; ihre Lage (u. Verschiebung) ist in cm^{-1} : HCl: 5543 (125); HBr: 4850 (180); HJ: 4262 u. 6262. Die Absorption des HJ ist als Flüssigkeit viel intensiver. Daraus u. aus den RAMAN-Linien dieser Stoffe (C. 1931. I. 2725) werden die Schwingungsfrequenzen ω_e u. die anharmon. Koeff. ($x_e \cdot \omega_e$) der Schwingung berechnet:

	Gas		Flüssigkeit	
	ω_e	$\omega_e X_e$	ω_e	$\omega_e X_e$
HCl	2991	54	2800	8,5
HBr	2647	44	2587	54
HJ	—	—	2262	44

Die Verschiebungen werden quantenmechan. Austauschkräften der Wechsellwrg. in fl. Zustände zugeschrieben. (Physical Rev. [2]. 37. 108—09. 1931. New York, Univ., Square Coll.) BEUTLER.

M. L. Pool, *Lebensdauer des Stickstoffmoleküls in seinem ersten angeregten Schwingungsterm*. Die Kurven für den zeitlichen Verlauf des Verschwindens der 2^3P_0 -Atome des Hg in einer mit reinem N_2 versetzten Quarz-Hg-Resonanzzelle bei Zimmertemp. zeigen keinen exponentiellen Abfall, sondern zunächst ($\sim 10^{-4}$ sec) nach der Bestrahlung einen schnelleren. Dies wird den bei der Bldg. von 2^3P_0 - aus 2^3P_1 -Hg-Atomen entstehenden N_2 -Moll. im ersten angeregten Schwingungsterm zugeschrieben, die bei Stößen auf 2^3P_0 -Hg-Atome diese wieder zerstören. Es wird eine Gleichung dafür aufgestellt, aus der für die Lebensdauer des ersten Schwingungsterms in N_2 eine Zeit von $1,2$ — $1,9 \cdot 10^{-4}$ sec (vom Druck abhängig) berechnet wird. Die Lebensdauer des 2^3P_0 -Hg betrage im Maximum $30 \cdot 10^{-4}$ sec. (Physical Rev. [2]. 37. 1686. 1931. Ohio State Univ.) BEUTLER.

O. E. Anderson und K. R. More, *Das Bogenspektrum des Stickstoffs*. Das Bogenspektrum des N wird mit Glühkathode u. Niedervoltbogen in Mischungen von N_2 mit He, Ne u. Ar erzeugt. Mit Strömen von 1,5 Amp. in 1,5 mm Ar + 0,1 mm N_2 erscheint das Spektrum von N_2 u. N. Es wird zwischen 3400—6000 Å untersucht. N I-Linien sind in Ar fast so stark wie in He u. kommen den schwächeren Ar-Linien an Intensität gleich. (Physical Rev. [2] 37. 1684. 1931. Univ. of Brit. Columbia.) BEUTL.

P. G. Kruger und R. C. Gibbs, *Beweise für die Struktur der Bogen- und Funkenlinien des Stickstoffs*. Die N I-Linien 6484 Å, 4151, 4109 u. 4099 Å werden in kondens-

sierter Entladung bei Temp. der fl. Luft angeregt u. mit PÉROT-FABRY vom Auflösungsvermögen 10^6 untersucht. Die genannten Linien sind scharf u. zeigen keinerlei Feinstruktur; ihre Gesamtbreiten sind: 0,015 Å; 0,011; 0,010 u. 0,010 Å. — Die N II-Linien 3995, 4601, 4607, 4614, 4621, 4630, 4643, 5666, 5675, 5679, 5686 u. 5710 Å werden unter fl. Luft durch elektrodenlose Ringentladung angeregt; ihre Interferenzstreifen zeigen Struktur, doch genügt die Auflösung nicht zur Trennung. Die Gesamtbreite dieser Linien ist 3—4-mal größer als die der Bogenlinien. (Physical Rev. [2] 37. 1702—03. 1931. Cornell Univ.)

BEUTLER.

R. W. B. Pearse, *Die 3360 Å-Bande des NH*. Die NH-Bande bei 3360 Å wird in einem Entladungsrohr (W.-gekühlt) mit H_2 u. N_2 bei starker Belastung erzeugt u. in 2. Ordnung eines 6 m-Gitters bei der Dispersion von 1,3 Å/mm aufgenommen. Die enge Struktur im Zentrum der Bande konnte in 3 Komponenten des Q-Zweiges (Triplett) aufgelöst werden. Es sind also je 3 P-, Q- u. R-Zweige gemäß einem $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ -Übergang vorhanden, wobei $^3\Pi$ nach Fall b gekoppelt ist. Die Konstanten des Mol. sind aus der Rotationsstruktur abgeleitet worden (nicht angegeben). (Physical Rev. [2] 37. 1712—13. 1931. California, Univ.)

BEUTLER.

E. K. Plyler und E. F. Barker, *Das Schwingungsspektrum des N_2O -Moleküls*. In N_2O werden 3 sehr intensive infrarote Banden gefunden, die vermutlich Grundschwingungen entsprechen, bei: 16,9, 7,7 u. 4,5 μ . Alle 3 werden in großer Dispersion in bezug auf Rotationsstruktur in Linien von ca. 0,8 cm^{-1} Abstand aufgelöst. Die 16,9- μ -Bande hat einen starken Nullzweig, die anderen beiden sind von der „Dublett“-type. Die 3 ersten Oberschwingungen werden auch gefunden, die bei 8,6 μ aufgelöst (Dublett, obgleich die Grundschwingung 16,9 μ einen Nullzweig hat). Weiterhin zeigt von 5 Kombinationsbanden nur eine einen Nullzweig. Komplikationen treten durch die Anwesenheit des ersten u. zweiten angeregten Schwingungsterms in N_2O auf. (Physical Rev. [2] 37. 1709. 1931. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

BEUTLER.

Walter Weizel, *Die Verbreiterung der Atomresonanzlinie des Heliums*. Nach HOPFIELD (C. 1930. II. 1659 u. C. 1931. I. 3652) ist die He-Resonanzlinie 585 Å ($2^1P_1 - 1^1S_0$) bei höheren Drucken wesentlich nach Ultraviolett verbreitert. Zur Erklärung dafür wird die Wechselwirkung eines angeregten He- (2^1P_1)-Atoms mit einem n. betrachtet. Diese ergeben 2 Abstoßungsterme $^1\Pi_u$ u. $^1\Sigma_u$ u. 2 Anziehungsterme (Potentialkurven mit Minimum) $^1\Pi_g$ u. $^1\Sigma_g$ zu He₂. Die Ausstrahlung erfolgt ohne Veränderung des Kernabstands der beiden stoßenden Atome — wie im Mol. (FRANCK-CONDON Prinzip). Nur die beiden ersteren können aber (wegen des Auswahlprinzips $u \rightleftharpoons g$) zum $^1\Sigma_g$ -Grundterm des He₂ strahlen. Dieser ist instabil, aber sehr flach verlaufend. Die beiden angeregten Terme fallen dagegen sehr steil ab. Haben also die 2^1P_1 He-Atome von der Anregung durch Elektronenstoß her erhebliche kinetische Energie, so wird diese während des Stoßes potentielle Energie u. wird beim Übergang zum flach verlaufenden $^1\Sigma_g$ -Grundterm mit ausgestrahlt werden. Der Energieüberschuß beträgt nach HOPFIELD 500 cm^{-1} . — Die geringere Intensität der Resonanzlinie in Hochfrequenzentladungen wird auf die zahlreichen metastabilen He-Atome u. He₂-Moll. zurückgeführt, die ein Auflaufen der Elektronen zu für die Singulettanregung günstigen Geschwindigkeiten verhindern. (Physical Rev. [2] 38. 642—45. 1931. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Lab.)

BEUTLER.

R. C. Gibbs und P. G. Kruger, *Struktur der Heliumbogenlinie 3888 Å*. Die He-Entladung in einer mit fl. Luft gekühlten Hohlkathode wird mit Spektrograph u. PÉROT-FABRY-Etalons von 5, 8 u. 10 mm Luftschicht bei einem Auflösungsvermögen von 10^6 untersucht. Die Linie 3888 Å ($1s2s^3S_1 - 1s3p^3P_{0,1,2}$) wird in 3 Komponenten aufgespalten mit den Intervallen: $\nu_{0,1} = 0,192 cm^{-1}$, $\nu_{1,2} = 0,165 cm^{-1}$ u. dem Intensitätsverhältnis 10:7:3 für $^3P_2: ^3P_1: ^3P_0 \rightarrow ^3S_1$. Die 3^3P_n -Terme liegen verkehrt (wie 2^3P_n), ihre Intervalle nähern sich schon mehr der n. Aufspaltung nach der LANDESCHEN Intervallregel, weil das 3 p-Elektron loser gebunden ist als das 2 p-Elektron. (Physical Rev. [2] 37. 1559—61. 1931. Cornell Univ., Physic. Lab.)

BEUT.

Louis R. Maxwell, *Die mittlere Lebensdauer für die 2733 Å-Linie des ionisierten Heliums*. Die Linie 2733 Å des He⁺ ($6 \rightarrow 3$) ist (ohne Spinaufspaltung) aus 5 Linien zusammengesetzt, deren Einzelintensitäten nach der Methode von SUGIURA abgeschätzt werden. Die berechneten Lebensdauern stimmen mit den Beobachtungen näherungsweise überein, in transversalem elektr. Feld wird eine Vergrößerung von τ gefunden, die einer verstärkten Nachlieferung des 6-quantigen Terms von höheren zugeschrieben wird. (Physical Rev. [2] 37. 1685—86. 1931. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Foundation.)

BEUTLER.

G. H. Dieke, *Die Störungen im Heliumbandenspektrum*. Die He_2 -Banden sind mit am vollständigsten bekannt u. sie liefern reiches Material zur experimentellen Unters. des Auftretens von Störungen in den Termen, deren Bedingungen von KRONIG theoret. aufgestellt wurden. Zwei sich störende Terme müssen energet. benachbart liegen, denselben Gesamtdrehimpuls J besitzen, dieselbe Spiegelungssymmetrie (+ oder -), dieselbe Austauschsymmetrie (g oder u), die Projektion des Elektronendrehimpulses L auf die Kernverbindungsline darf nur um höchstens ± 1 verschieden sein; sie müssen gleiche Multiplizität haben u. ungefähr den gleichen Kernabstand. Die $n s \Sigma^-$ - u. $n d \Sigma^-$ -Terme des He_2 genügen diesen Bedingungen, Rotationsterme mit gleichem J sind benachbart für $J = 17$ ($n = 4$), $J = 9$ ($n = 5$), $J = 5$ ($n = 6$). Es zeigen sich da Verschiebungen der Terme u. abnorme Intensitäten, die beiden Terme werden auseinandergehoben. Nur unter den obigen Bedingungen tritt diese Störung auf, in einigen Fällen lassen sich bisher unbekannte Terme dadurch fixieren. Bei Näherung von Termen, die diese Bedingungen verletzen, tritt keinerlei Beeinflussung auf. Meist ist nur ein Term einer Folge stark gestört, in einem Falle sind sämtliche Terme nach der Störung um einen konstanten Betrag verschoben. (Physical Rev. [2]. 38. 646—57. 1931. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) BEUTLER.

Hantaro Nagaoka und Tadao Mishima, *Der Unterschied in der Selbstumkehr der Neon-Linien bei Anregung durch Gleichstrom oder Wechselstrom*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 678.) Die beschriebene Erscheinung hängt stark von der Stromdichte ab. Es wird derselbe Punkt einer Capillare von 1,5 mm Weite, die in fl. Luft gekühlt wird, auf den Spektrographen abgebildet, die Entladung mit Spannung von 1200 V. für Gleichstrom oder Wechselstrom betrieben. Der übrigbleibende Effekt ist klein. Es werden Kurven für die Selbstumkehr der Linien 5852 u. 6678 Å gegeben, die zeigen, daß die Breite der Selbstumkehr in Milli-Å bei schwacher Anregung für Gleichstrom stärker als für Wechselstrom ist, hingegen bei starker Anregung (> 20 Milliamp.) das umgekehrte eintritt. Die beiden Kurven kreuzen sich also, der Kreuzungspunkt ist verschieden für die beiden Spektrellinien. In Anbetracht der Kleinheit des Effekts können auch noch Druck u. Temp.-Unterschiede eine Rolle spielen. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 7. 192—94. 1931. Tokyo, Inst. of Physical and Chem. Research.) BEUTLER.

C. J. Humphreys, *Hyperfeinstrukturen in den Bogenspektren von Krypton und Xenon*. Die starken Bogenlinien von Kr I u. Xe I werden mit HILGER-Quarz-PÉROT-FABRY (6 cm Durchmesser)-Interferometer, einer Anzahl Étalons u. 2 LUMMER-GEHRKE Platten auf Hyperfeinstruktur untersucht. Die verschiedenen Methoden ergeben gut übereinstimmende Resultate. Es werden vermessen die Linien:

Kr I: 5570,2890 Å	Kr I: 8104,3660 Å	Xe I: 4193,5296 Å	Xe I: 8231,6348 Å
7685,2472 „	8261,042 „	4500,9772 „	8409,190 „
8059,5053 „	8508,8736 „	4734,1524 „	8819,412 „

(Diese Linien sind nicht spektral analog.) Es wurden keine einfachen Regelmäßigkeiten in den Aufspaltungen gefunden wie in Ne, das Aufspaltung infolge Ne^{20} u. Ne^{22} zeigt. Kr hat 6, Xe 9 Isotopen; daher rührt die komplizierte Hyperfeinstruktur. Die relativen Häufigkeiten der Isotopen mit ungeraden Atomgeww. führen zu der Vermutung, daß die gut aufgespaltenen Komponenten diesen Atomen (infolge des Kernspins) angehören. Bei tieferer Temp. der Lichtquellen u. höherem Auflösungsvermögen ist wahrscheinlich noch eine weitere Aufspaltung möglich. (Bureau Standards Journ. Res. 7. 453—63. 1931. Washington D. C., Bureau of Standards.) BEUTLER.

C. J. Humphreys, T. L. de Bruin und F. W. Meggers, *Regelmäßigkeiten im Frankenspektrum des Xenons*. Zwischen 2230 u. 8716 Å werden ca. 1600 Linien des Xe II-Spektrums vermessen. Der Grundterm $^3P_{2,1,0}$ ist 10540 cm^{-1} aufgespalten; er wird durch Serienkombinationen fixiert. Die Ionisierungsspannung ($X^+ \rightarrow X^{++} + e$) beträgt 21,1 V. (Physical Rev. [2]. 37. 106—07. 1931. Washington D. C., Bureau of Standards.) BEUTLER.

I. S. Bowen, *Das Spektrum des doppelt ionisierten Kohlenstoffs, C III*. Ein Vakuumfunken zwischen Graphitelektroden (im Vakuum im KINGSCHEN Ofen ausgeglühter ACHESON-Graphit) wird im Vakuum spektrographen aufgenommen, die Spektren der verschiedenen Ionisationsstufen werden durch Veränderung von Kapazität u. Selbstinduktion getrennt. 54 neue Linien des C III-Spektrums zwischen 319 u. 5698 Å werden klassifiziert, ca. 25 Terme im Triplettssystem u. 8 im Singulettssystem des C^{++} werden fixiert, in vielen Termen sind 2 Elektronen gleichzeitig angeregt. Tiefster Term ist ($2 s$) 2 1S : $386 480 \text{ cm}^{-1}$, im Triplettssystem $2 s$ $3 s$ 3S : $147 896 \text{ cm}^{-1}$. Die Ionisierungsspannung ($\text{C}^{++} \rightarrow \text{C}^{+++} + e$) beträgt 47,7 V, Resonanzpotential

($2s$)² $1S$ — $2s$ $2p$ 3P_1 beträgt 6,51 V (1895 Å). — Ca. 15 Linien im C II-Spektrum werden identifiziert, die relative Lage des Dublett- u. Quartettsystems des C II fixiert. Als Resonanzlinie $2s^2 2p$ 2P — $2s(2p)^2$ 4P wird 2320 Å vermutet, Potential 5,32 Volt. (Physical Rev. [2] 38. 128—32. 1931. Pasadena, Calif. Inst. of Techn.) BEUTL.

H. D. Smyth und T. C. Chow, *Weitere Untersuchung des Emissionsspektrums von CO₂*. (Vgl. C. 1931. II. 1822.) Der Term mit der Schwingungsfolge $\nu = \nu_0 + 1101,7 \nu + 1,7 \nu^2$ kombiniert mit 8 oder mehr Termen eines anderen Elektronenzustandes, von denen 7 der Formel gehorchen:

$$\nu = \nu_0 + a_1 \nu_1 + b_1 \nu_1^2 + a_2 \nu_2 + b_2 \nu_2^2 + b_{12} \nu_1 \nu_2.$$

Die Konstanten a u. b sind von der Größenordnung der Ramanfrequenzen des CO₂. Obgleich ca. 100 Banden eingeordnet werden konnten, bleiben noch Unstimmigkeiten, die vielleicht durch Änderung der numer. Konstanten behoben werden können. (Physical Rev. [2] 37. 1710. 1931. Princeton, Univ.) BEUTLER.

P. E. Martin und E. F. Barker, *Die Grundschiwingsbande des CO₂*. Die Absorptionsbanden des CO₂ bei 4,3 u. 14,9 μ werden in genügender Dispersion aufgenommen, um die Rotationsstruktur aufzulösen. Die 4,3- μ -Bande hat nur P - u. R -Zweige mit Rotationslinien von ca. 1,5 cm^{-1} Abstand, die deutlich konvergieren. Alternierende Linien fallen aus. Das CO₂-Mol. ist also linear gestreckt mit C in der Mitte zwischen den O-Atomen. In der 14,9 μ ist ein steiler Q -Zweig erkennbar, u. 20 oder mehr Rotationslinien auf jeder Seite, die ungefähr gleiche Abstände zeigen; die Schwingung zu dieser Bande bewegt das C-Atom in einer zu der O—O-Verbindungsline senkrechten Ebene. Eine Oberschwingungsbande erscheint bei 4,8 μ ; ferner werden 3 weitere höhere Schwingungen beobachtet. Die Werte stimmen gut mit den aus den Ramanfrequenzen für das Mol.-Modell abgeleiteten Zahlen überein. (Physical Rev. [2] 37. 1708—09. 1931. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) BEUTLER.

R. F. Paton und G. M. Almy, *Borhydridbanden*. Im Spektrum eines 110-V-Gleichstromlichtbogens in H₂ mit Elektroden aus Cu oder Ni, die amorphes B in einer Bohrung tragen, werden die von LOCHTE-HOLTGREVEN u. VAN DER VLEUGEL (C. 1931. I. 2166) beschriebenen Banden beobachtet. Sie sind $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ -System, P -, Q - u. R -Zweig treten auf, Abschattierung nach Rot. Q -Zweigannten bei 4331 Å ($0 \rightarrow 0$) u. 4367 Å ($1 \rightarrow 1$). Die Konstanten (aus P - u. R -Zweigen) sind: $B_0' = 11,920 \text{ cm}^{-1}$; $B_0'' = 11,808$; $B_1' = 11,21$; $B_1'' = 11,44$; $D_0' = -0,00143$; $D_0'' = -0,00118$; $D_1' = -0,0017$; $D_1'' = -0,00145$. Demnach müßte die ($0 \rightarrow 1$)-Bande nach Violett abgeschattigt sein, eine solche wird nicht aufgefunden. Die Isotopenbande $B^{10}H$ ist deutlich in P - u. R -Zweig des ($0 \rightarrow 0$)-Überganges. Aus Mikrophotometerkurven wird die relative Häufigkeit von B^{11} : $B^{10} = 4,86 \pm 0,15$ bestimmt; daraus ergibt sich das At.-Gew. des Mischelements B zu $10,841 \pm 0,005$ in guter Übereinstimmung mit der chem. Analyse. (Physical Rev. [2] 37. 1710. 1931. Univ. of Illinois.) BEUTLER.

Walter C. Michels, *Niederspannungsanregung des Natriums*. (Vgl. C. 1931. I. 3330.) Aus einem Glühdraht werden Elektronen auf 1,8—4,2 V. durch ein Spaltsystem beschleunigt u. auf Na-Dampf in einem feldfreien Raum geschickt. Die Emission der D -Linien ($3^2P \rightarrow 3^2S$) wird im Spektrographen photometr. (Schwärmungsmessung) verfolgt. Die Beziehung zwischen Stromstärke u. Intensität erweist sich als linear. In Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit werden 3 Anregungsgebiete von ca. 0,2 V. Breite bei 2,2; 3,08 u. 4,1 V. gefunden, während aus dem Termeschema zu entnehmen sind: 3^2P (oberer D -Linienterm): 2,10; 4^2S : 3,18 u. 5^2S : 4,10 V. Zwischen diesen scharfen Maximis der Anregung findet keine Anregung statt, die Wahrscheinlichkeit sinkt unter 5%. Weiterhin ist bemerkenswert, daß keine Anregung des 3^2D -Terms aufgefunden wurde, der in dem beobachteten Gebiet liegt. Es wird auf ein Auswahlprinzip der Elektronenstoßanregung $\Delta L = 0, \pm 1$ geschlossen. — Oberhalb 4,2 V. konnte wegen Lichtbogenbildg. nicht gemessen werden. Kontaktpotential ca. 2 V. (Spalte positiv in bezug auf Glühdraht). (Physical Rev. [2]. 38. 712—17. 1931. Princeton Univ., Palmer Physic. Lab.) BEUTLER.

C. D. Child, *Die Lichtabsorption in Natrium enthaltenden Flammen*. Das Na-Licht, das von einer entleuchteten Gasolin-Luft-(BUNSEN)-Flamme emittiert wird, wird photometrisch mit dem verglichen, das von einer Anzahl (bis 9) hintereinander aufgestellten gleicher Flammen ausgeht. Die Na-Beschickung geschieht mittels Passage der Luft durch eine 0,1% Na-Salz-Lsg. Die Flammen haben sämtlich unten 3 cm Durchmesser u. sind 7 cm hoch. Messung visuell im LUMMER-BRODHUN-Photometer oder mittels Photozelle. Variiert werden: Konz. der Na-Salz-Lsg., Gasmenge (Leuchtgas, Gasolin,



Acetylen), Zusatz von Chloriden, Flammengröße. Ergebnisse: Die Lichtintensität folgt (ungefähr) der Formel: $e/a_0 \{ (1 + 2a_0x)^{1/2} - 1 \}$, worin x die Anzahl der Flammen, e die für Schichtdickeneinheit emittierte Intensität (ohne Absorption), a_0 der Absorptionskoeff. für Na-Licht bei dessen Eintritt in die Dampfschicht ist; A_0 nimmt mit dem Weg des Lichts durch die Flammengase ab, so daß a (Absorptionskoeff. nach Passage durch x Flammen) wird: $a = a_0/(1 + 2a_0x)$. Für e wird 2,06, für a_0 4,33 gefunden, wobei eine Flamme mit 0,1% NaCl die Intensitätseinheit darstellt. — Bei größeren NaCl-Konz. in den Flammen sind die Salzmoll. weniger vollständig dissoziiert; dann nimmt die Intensität weniger schnell als die Quadratwurzel der Flammenanzahl (vgl. die Formel) ab. (Physical Rev. [2]. 38. 699—708. 1931. Colgate Univ.)

BEUTLER.

H. G. Gale und J. B. Hoag, *Das Spektrum des Li III*. Gemäß der BOHRschen Theorie sollte das Li^{++} -Ion der LYMAN-Serie analoge Linien bei 135,0 Å, 113,9, 108,0, 105,5, 104,2 Å u. zur BALMER-Serie analoge bei 729,1, 540,0 Å usw. zeigen. Die genannten Linien (außer 540,0 Å) wurden aufgefunden. Die $K\alpha$ -Linie von Li (199,26 Å) ist auch deutlich in 4 Ordnungen vermessen. Als Lichtquelle diente Li-Dampf zwischen metall. Elektroden oder Li in Ni-Haltern als Elektroden. (Physical Rev. [2] 37. 1703. 1931. Univ. of Chicago.)

BEUTLER.

F. W. Loomis und R. E. Nusbaum, *Das Magnetrotationspektrum und die Dissoziationswärme des Li_2* . Li wird in einem Ni-Rohr auf ca. 1200° geheizt u. durch ein Solenoid ein Magnetfeld von 1300 Gauß erzeugt. Die P -Zweige sind in den ersten Linien zwischen den starken R -Zweigen (die Kante bildend) sichtbar, auch Banden des Li^6 -Isotops. Die v' u. v'' -Folgen sind ausgedehnter erhalten worden als bisher. Die Magneto-Rotationslinien folgen der Formel:

$\nu = 20398 \cdot 4 + (266,90 v' - 2,840 v'^2 - 0,0637 v'^3) - (349,00 v'' - 2,605 v''^2 - 0,0097 v''^3)$. Die Dissoziationswärme des Li_2 ergibt sich (aus der Extrapolation des oberen Terms) zu 1,14 V. mit einer Unsicherheit von $\pm 0,03$ V. (Vgl. folg. Ref.) (Physical Rev. [2]. 37. 1712. 1931. Illinois, Univ.)

BEUTLER.

J. H. Bartlett jr. und W. H. Furry, *Valenzkräfte am Lithium und Beryllium*. Nach HEITLER u. LONDON wird die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Li-Atomen u. zwischen 2 Be-Atomen berechnet. Der Einfluß der K -Schalen wird vernachlässigt u. knotenfreie Wellenfunktionen nach GUILLEMIN u. ZENER werden eingesetzt. Für Li_2 ergeben sich ein Abstoßungs- u. ein Anziehungszustand, dieser mit 1,12 V. Dissoziationswärme (1,14, vgl. vorst. Ref.) u. 2,44 Å Kernabstand (2,67 experimentell). Zwischen zwei Be-Atomen bildet sich kein stabiler Zustand aus. (Physical Rev. [2]. 37. 1712. 1931. Illinois, Univ.)

BEUTLER.

F. W. Cooke, *Ionisation von Caesiumdampf durch Licht*. Mit einer Wasserstoffentladung als kontinuierliche Lichtquelle u. einem Hilger E2 als Monochromator wurde die Ionisierung des Cs-Dampfes in einem Gefäß aus Pyrex mit Pt-Elektroden nach einer direkten Methode im Gebiet zwischen 3260—2200 Å gemessen. Die Temp. betrug 180°, der Druck entsprach der Sättigung bei ca. 60°. Der Ionisationskoeff. k an der Grenze der Hauptserie ergibt sich zu $6 \cdot 10^{-19}$. Im Kontinuum hinter der Seriegrenze sinkt k auf ein Minimum ($2 \cdot 10^{-19}$) bei 2800 Å, steigt dann wieder u. erreicht bei 2200 Å $3,5 \cdot 10^{-19}$. (Vgl. MOHLER u. BOECKNER, C. 1930. II. 1661.) (Physical Rev. [2]. 38. 1351—56. 1/10. 1931. Illinois, Univ.)

BORIS ROSEN.

R. Ritschl und R. A. Sawyer, *Hyperfeinstruktur und Zeemaneffekt der Resonanzlinien von Ba II*. (Vgl. FRISCH, C. 1931. II. 961.) Mit einer mit fl. Luft gekühlten Hohlkathode als Lichtquelle u. einem FABRY-PERROT-Etalon wurde die Hyperfeinstruktur der Ba II-Resonanzlinien 4934 u. 4554 Å untersucht. Beide Linien bestehen aus einer starken Komponente, die im Schwerpunkt von 2 schwächeren sich befindet. Die mittlere wird den Ba-Isotopen 138 u. 136 mit $i = 0$, die schwächeren dem Isotop 137 mit $i > 0$ zugeordnet. Die entsprechende Hyperfeinaufspaltung (Abstand der schwächeren Komponenten) beträgt $0,3 \text{ cm}^{-1}$ für 4934 Å ($1^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$) u. 0,25 für 4554 Å ($1^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$), die Differenz wird als Aufspaltung des 2^2P -Term gedeutet. Diese Auffassung wird durch Unters. des Zeemaneffektes bestätigt. Als Lichtquelle wurde benutzt ein mit Wechselstrom betriebenes Entladungsrohr mit Neon, dessen Mitte von einer Capillare gebildet wird, in der sich Ba befindet. Das Rohr befand sich in einem großen Solenoid der bei 160 Amp. 2600 Gauss lieferte. Beobachtet wurde der Longitudinaleffekt. Es findet im Magnetfeld eine unsymm. Verschiebung der schwächeren Komponenten nach außen hin statt. Bei höheren Feldern setzt eine starke Verbreiterung dieser Komponenten ein. Sie wird gedeutet als (bei der benutzten Dispersion unauflösl.)

Aufspaltung in die $2i + 1$ -Feinstrukturkomponenten. Die mittlere, starke Komponente zeigt dabei den gewöhnlichen Zeemaneffekt. (Ztschr. Physik 72. 36—41. 5/10. 1931. Berlin-Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanst.) BORIS ROSEN.

A. Harvey und F. A. Jenkins, *Deutung des Spektrums des BaF*. (Vgl. C. 1931. I. 3331.) Im Gebiet 3600—9000 Å werden in erster Ordnung eines 6-m-Gitters ca. 200 Banden im Absorptionsspektrum des BaF beobachtet. Alle Bandensysteme aus der Emission u. 2 neue treten hier auf. Die Frequenzen der Elektronenterme u. Schwingungen sind: Grundterm X , $\nu' = 465,4 \text{ cm}^{-1}$; angeregte Terme: A : $\nu = 11\,630 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu' = 434,2 \text{ cm}^{-1}$); B : 12 260 (433,8); C : 14 040 (420,7); D : 19 990 (452,5); E : 20 190 (454,5); F : 24 170 (504,6); G : $\nu_e = 26\,240$ ($\nu' = 501,8 \text{ cm}^{-1}$). Die Systeme $A \leftarrow X$ u. $B \leftarrow X$ sind sicher die Komponenten des ${}^2\Pi \leftarrow {}^2\Sigma$ -Systems, in Analogie zu SrF u. CaF, dagegen $C \leftarrow X$ das ${}^2\Sigma \leftarrow {}^2\Sigma$ -System. $D \leftarrow X$ u. $E \leftarrow X$ sind wahrscheinlich ein Dublettssystem zu einem höheren ${}^2\Pi$ -Term. $F \leftarrow X$ u. $G \leftarrow X$ bestehen aus Banden mit einfachen Köpfen. Alle diese Banden ähneln stark denen des Mol. LaO (mit der gleichen Anzahl Elektronen), so daß auch dort der Grundterm allen bekannten Banden gemeinsam ist. (Physical Rev. [2] 37. 1709—10. 1931. Univ. of California.) BEUTLER.

Robert S. Mulliken, *Bemerkung zur Deutung der BeF-Banden*. (Vgl. C. 1930. I. 3007, JENKINS.) Aus den Ableitungen über die Größe der A -Typverdopplung geht in der Anwendung auf die BeF-Banden hervor, das der ${}^2\Pi$ -Term „verkehrt“ liegt, die Konstante A wird $-16,46$; der ${}^2\Sigma$ -Term ist dann ${}^2\Sigma^+$. Der ${}^2\Pi$ -Term wird in Analogie zu den ${}^2\Pi$ -Termen in den Moll. N_2^+ , CN, BO, BeF, (LiNe), Hg, mit je 13 Elektronen betrachtet. Es wird vermutet, daß er durch eine quantenmech. Resonanz zwischen den Elektronenkonfigurationen $\pi^3 \sigma^2$ u. $\pi^4 \pi$ von ungefähr gleicher Energie zustande kommt u. so das negative Vorzeichen seiner Aufspaltung erklärt. (Physical Rev. [2]. 38. 836—37. 1931. Chicago, Univ., Ryerson Physic. Lab.) BEUTLER.

R. W. Wood, *Absorption und Temperaturemission von Neodym in verschiedenen Lösungsmitteln*. Über Neodymoxyd in geschmolzenem Quarz siehe C. 1931. II. 2421. Ferner werden verschieden gefärbte Nd-Salze in fl. wasserfreiem Ammoniak gel. Die breite Bande im Gelb, die Neodymammoniumnitrat zeigt, spaltet dabei in 5 schmale Banden auf, die mit denen der Krystalle in fl. Luft verglichen werden (genauere Angaben fehlen). (Physical Rev. [2] 37. 1687. 1931. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) BEUTLER.

Herbert Schober, *Die Spektren des Rheniums*. I. *Das Bogenspektrum im photographischen Gebiet*. (Vgl. C. 1931. II. 13.) Das Re-Spektrum wurde im Bogen zwischen Kohleelektroden, die mit Re-Nitrat präpariert wurden, erzeugt u. in der 1. Ordnung eines Gitters (Dispersion 3,76 Å/mm) im Gebiet zwischen 2200 u. 6700 Å aufgenommen. 410 Linien sind dem Re zugeordnet u. ihre Wellenlänge u. Intensität sind angegeben. Die Hauptlinien liegen bei 3452,07, 3460,61, 3464,87 u. 4889,38 Å. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 140. 79—98. 1931. Wien, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) BORIS ROSEN.

Paul H. Garrett und Harold W. Webb, *Mittlere Lebensdauer der Quecksilberlinie 2537 Å*. Die 2537 Å-Linie wird in einem Quarzrohr durch Elektronenstoß (Glühkathode) intermittierend angeregt u. photoelektr. auf Zn- oder Ni-Platte in einer zweiten Quarzzone gemessen, die ebenfalls intermittierend belastet wird. Der zeitliche Abfall der Strahlung wird in Abhängigkeit vom Hg-Dampfdruck bestimmt. Bei $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg-Druck ist in der verwendeten Zelle die Absorption u. Reemission zu vernachlässigen; die Lebensdauer wird zu $1,08 \cdot 10^{-7}$ sec (mit 1% Fehler) erhalten. (Physical Rev. [2] 37. 1686. 1931. Columbia Univ.) BEUTLER.

Paul D. Foote, Arthur E. Ruark und R. L. Chenault, *Die blaugrüne Fluoreszenz des Quecksilberdampfes*. Die blaugrüne Fluoreszenz des Hg-Dampfs bei Bestrahlung mit dem Kern der 2537 Å-Linie wird visuell photometriert. Bei 21° u. 33° Temp. der Zelle kann sie in Abwesenheit von fremden Gasen nicht gefunden werden, sie wird hell auf Zusatz von einigen mm N_2 , da dann 2^3P_0 -Hg-Atome gebildet werden. Die Intensität erreicht ein Maximum bei 13 mm N_2 , sinkt dann langsam ab. Die Fluoreszenzintensität J hängt nicht linear von der eingestrahelten Intensität I ab, sondern nach $j + a j^{1/2} = b i$, worin $j = J/J_0$ u. $i = I/I_0$ sind, J_0 u. I_0 die vollen Intensitäten vor der Abschwächung (durch Drahtnetze); a u. b sind Konstanten für gegebenen Hg- u. N_2 -Drucke. Es wird vermutet, daß die 4850 Å-Bande des Hg_2 emittiert wird u. daß dieses Mol. aus 2 metastabilen Atomen entsteht. (Physical Rev. [2] 37. 1685. 1931. Pittsburgh, Gulf Res. Lab. and Univ. of Pittsburgh.) BEUTLER.

O. S. Duffendack, *Der Energieübergang zwischen Molekülen durch Stöße: Auslöschung der Quecksilber-Resonanz-Fluoreszenz durch zugemischten Thalliumdampf*. Die Auslöschung der Resonanz-Fluoreszenz der Quecksilberlinie 2537 Å durch Zusatz von Tl-Dampf wurde gemessen. Bei Hg von 0,8 mm Druck u. 750° erwies sich der Stoßradius des angeregten Hg als 30mal größer als der gaskinetische, wogegen Messungen an Edelgasen maximal den 3-fachen Radius ergeben. Die Zufügung von He zum Hg-Tl-Gemisch erlaubt es, die Auslöschung bei 0,001 mm Hg-Dampf zu messen u. gibt nur einen wenig vergrößerten Stoßradius. Bei Verwendung von N₂ statt He wird der Stoßradius etwas größer. Die Unterschiede sind den verschiedenen Konz. der Anregungszustände 2³P₀ z. 2³P₁ zuzuschreiben. Die Anwesenheit von 2³P₀-Hg macht dabei die Lebensdauer des angeregten Atoms unsicher. — Die Isolierung der Wirkung auf 2³P₁-Hg-Atome ergibt einen nur wenig vergrößerten Querschnitt, in Übereinstimmung mit den Berechnungen von KALLMANN u. LONDON. (Physical Rev. [2]. 37. 107. 1931. Michigan, Univ., Ann Arbor.) BEUTLER.

E. Bengtsson und **E. Olsson**, *Eine neue Untersuchung über die Banden des Silberhydrides*. (Vgl. C. 1931. I. 1414.) In einem Lichtbogen (4 Amp., 440 V.) in H₂ von 50 mm Druck zwischen negativer Kohlelektrode u. positiver Elektrode aus Ag-Al-Legierung (15% Ag) werden die AgH-Banden mit großer Intensität emittiert. Als Verunreinigung treten nur die AlH-Banden auf. Die Banden zwischen 3180 u. 4700 Å wurden in der 2. Ordnung, die Banden 3330 u. 3357 Å in der 3. Ordnung eines großen Konkavgitters (Dispersion 1,95 Å/mm in der 1. Ordnung) photographiert. Die Mehrzahl der Linien ist in 2 Komponenten aufgel., entsprechend den Ag-Isotopen 107 u. 109. 27 Banden, die aus einfachen P- u. Q-Zweigen bestehen, sind in das System ¹Σ⁻—¹Σ⁺ eingeordnet worden. Die Bandenkonstanten des n. (bzw. angeregten) Zustandes betragen B_e = 6,453 (6,265), α_e = 0,203 (0,348), D_e = -0,00034 (-0,00036), J_e = 4,293·10⁻⁴⁰ (4,421·10⁻⁴⁰), r_e = 1,614·10⁻⁸ (1,638·10⁻⁸), ω_e = 1760,0 (1663,6), ω_e·x_e = 34,05 (87,0). Der Isotopeneffekt der Kernschwingung steht in Übereinstimmung mit der Theorie. Für den Rotationseffekt ist eine vereinfachte Formel vorgeschlagen worden, die die Ergebnisse gut wiedergibt. Die Dissoziationsenergie des Normalzustandes wird zu D = 19000 cm⁻¹ abgeschätzt (gegen 20000 ± 2000 cm⁻¹ nach chem. Daten), diejenige des angeregten Zustandes läßt sich (entgegen früherer Annahme) wegen Störungen im Verlauf der höheren Kernschwingungsniveaus nicht mit Sicherheit bestimmen. Die Potentialkurven der beiden Zustände sind nach einem vereinfachten Verf. bestimmt worden. Einige neue Erscheinungen, die sich besonders bei höheren Kernschwingungs- u. Rotationszuständen bemerkbar machen, werden ausführlich beschrieben. Die Analyse neuer Banden, die sich von 2700 Å bis weit ins Ultraviolett erstrecken, wird angekündigt. (Ztschr. Physik 72. 163—76. 14/10. 1931. Stockholm, Phys. Inst. d. Hochsch.) BORIS ROSEN.

Brooks A. Brice, *Absorptionsbandenspektren von Silberbromid- und Silberjodid-dampf*. (Vgl. C. 1930. II. 517.) Die Absorptionsspektren von AgBr- u. AgJ-Dampf werden bei 800—900° mittels 500 Watt W-Lampe in 9 Stdn. im 6 m-Gitter aufgenommen. Die Bandkanten werden für AgBr von 3165—3500 Å u. für AgJ von 3016—3556 Å vermessend. Beide Dämpfe zeigen kontinuierliche Absorption unter 3350 Å mit dem Maximum bei ca. 3170 Å. Die Schwingungsformeln sind (cm⁻¹):

$$\begin{aligned} \text{AgBr: } \nu &= 31280,43 + \\ 180,8(\nu' + \frac{1}{2}) - 4,45(\nu' + \frac{1}{2})^2 - 0,060(\nu' + \frac{1}{2})^3 - 247,72(\nu'' + \frac{1}{2}) + 0,6795(\nu'' + \frac{1}{2})^2 \\ \text{AgJ: } \nu &= 31190,87 + \\ 131,3(\nu' + \frac{1}{2}) - 5,175(\nu' + \frac{1}{2})^2 - 0,050(\nu' + \frac{1}{2})^3 - 206,18(\nu'' + \frac{1}{2}) + 0,4327(\nu'' + \frac{1}{2})^2. \end{aligned}$$

Die Rotationsstruktur ist nicht analysiert. Die Bandenköpfe sind einfach, ¹Σ⁻—¹Σ⁺-Übergang wird vermutet. Reproduktionen u. Tabellen der Banden werden gegeben. — An den AgBr-Banden zeigt sich der Isotopieeffekt der Schwingung für die beiden Ag u. die beiden Br-Isotopen; in AgJ ist er für Ag deutlich, für J-Isotopen ist keine Andeutung zu finden. — Die Dissoziationswärmen (Schwingungsextrapolation) betragen: Grundterme: AgBr 2,77 V., AgJ 3,02 V.; angeregte Terme: AgBr 0,21 V., AgJ 0,10 V. Die Dissoziationsprodd. der Mol-Grundterme sind die n. Atome, die der angeregten Mol.-Terme sind für AgJ möglicherweise n. Ag u. angeregtes Jod-Atom, für AgBr ist unsicher, welches Atom angeregt ist. Die Extrapolation des Grundterms weicht von den thermochem. Daten bis zu 1 V. ab. Die Existenz eines niedrigen (~ 1 V.) Terms im AgJ ist ganz unsicher. (Physical Rev. [2]. 38. 658—69. 1931. New York, Univ., Univ. Heights.) BEUTLER.

Russell A. Fisher und **S. Goudsmit**, *Hyperfeinstruktur im ionisierten Wismut*.

Es wird ein Fehler in der C. 1931. II. 1970 referierten Arbeit berichtigt. (Physical Rev. [2] 37. 1674. 1931. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of Physics.) BEUTLER.

J. B. Green, *Paschen-Back-Effekt und Hyperfeinstruktur von Bi II*. (Vgl. C. 1931. II. 194. 1969.) Der Zeemaneffekt im Bi II-Spektrum wird in einem Feld von 34 000 Gauß untersucht. Die Hyperfeinstruktur ist weit aufgespalten, u. das angewendete Magnetfeld ergibt den Zwischenfall zwischen „schwachen“ u. „starken“ Feldern. Die Linie 5719 Å, ($j = 1$) \rightarrow ($j = 0$), ergibt in senkrechter Polarisation eine gut aufgelöste Aufspaltung von 20 Komponenten: 12 für $m_l = 1$ u. 8 für $m_l = -1$, ein weiterer Beweis für das Kernmoment $I = 9/2$ des Bi. (Physical Rev. [2] 37. 1687. 1931. Ohio State, Univ., u. Tübingen, Univ.) BEUTLER.

Paul G. Saper, *Bandenspektrum des Wismutchlorids*. Durch Einleiten von BiCl₃-Dampf in akt. Stickstoff wird ein Bandenspektrum des BiCl im Gebiet 4300—5500 Å angeregt. Die Banden sind nach Rot abschattiert, gehören einem System an. Aus dem Schwingungsisotopieeffekt wird der Bandenursprung berechnet u. BiCl als Träger erkannt. Die Gleichungen für die BiCl³⁵- u. BiCl³⁷-Systeme sind nach der Schwingungsanalyse (in cm⁻¹):

$$\text{BiCl}^{35}: \nu = 21\,802,1 + [221,2(v' + \frac{1}{2}) - 308,6(v'' + \frac{1}{2})] - [2,65(v' + \frac{1}{2})^2 - 0,95(v'' + \frac{1}{2})^2],$$

$$\text{BiCl}^{37}: \nu = 21\,802,1 + [216,0(v' + \frac{1}{2}) - 301,4(v'' + \frac{1}{2})] - [2,53(v' + \frac{1}{2})^2 - 0,91(v'' + \frac{1}{2})^2].$$

Die mittlere Abweichung der Beobachtungen von den Berechnungen ist $\pm 1,7$ cm⁻¹. (Physical Rev. [2] 37. 1710. 1931. Univ. of Chicago.) BEUTLER.

C. W. Gartlein, *Serien im Spektrum des Germanium II*. In einer Hohlkathode aus Kohle wird sehr reines Ge in He-Entladung angeregt u. sein Spektrum von 500 bis 2500 Å im Vakuumspektrograph, weiter bis 9000 Å in Quarz- u. Glasspektrographen mit hoher Dispersion aufgenommen. Die Serien $4s^2 4p^2 P^{0,1/2}_{1/2, 3/2} - 4s^2 n d^2 D^{3/2, 5/2}_{1/2, 3/2}$ des Ge II werden für die n -Werte 4—11 u. die Serien $4s 4p^2 D^{3/2, 5/2}_{1/2, 3/2} - 4s^2 n f^2 F^{0,1/2}_{1/2, 3/2}$ werden in 5 Gliedern erhalten. Daraus wird die Seriengrenze zu $128\,535 \pm 50$ cm⁻¹ über $4s^2 4p^2 P^{1,0}_{1/2, 3/2}$, dem Grundterm des Ge II, berechnet; Ionisierungsspannung (Ge⁺ \rightarrow Ge⁺⁺ + e): 15,86 V, abweichend von RAO u. NARAYAN u. von LANG. (Physical Rev. [2] 37. 1704. 1931. Cornell Univ.) BEUTLER.

C. V. Shapiro, **R. C. Gibbs** und **J. R. Johnson**, *Das Bandenspektrum des Germaniumsulfids*. In Absorption wird bei 450—550° im Gebiet 3300—2400 Å in Ge-Sulfiddampf ein Spektrum gefunden, das dem GeS zugeordnet wird, u. 2 Elektronenterme vom Grundterm des Mol. aus anregt. Gleichungen für die Bandenköpfe sind (in cm⁻¹):

$$\nu = \nu_e(\text{I}) + 378,2(v' + \frac{1}{2}) - 1,55(v' + \frac{1}{2})^2 - 580,2(v'' + \frac{1}{2}) + 3,2(v'' + \frac{1}{2})^2,$$

$$\nu = \nu_e(\text{II}) + 309,6(v' + \frac{1}{2}) - 1,3(v' + \frac{1}{2})^2 - 580,2(v'' + \frac{1}{2}) + 3,2(v'' + \frac{1}{2})^2.$$

ν' nimmt die Werte 0—4 an, für ν'' wurden 13 bzw. 9 Glieder gefunden. Intensitätsverteilung n . Ein Isotopeneffekt ist durch Begleitung der meisten Kanten von zwei Satelliten angedeutet, noch nicht vermessen. Die Extrapolation der beiden angeregten Terme führt zu den gleichen Dissoziationsprodd. Wenn der Grundterm in 2 n Atome zerfällt, bleiben für die Anregungsspannung der Dissoziationsprodd. der angeregten Terme $< 3,7$ V.; dieser Wert wird dem 1S_0 -Term des S-Atoms mit der Grundkonfiguration $3s^2 3p^4$ zugeschrieben. (Physical Rev. [2] 37. 1709. 1931. Cornell Univ.) BEUTLER.

W. W. Sleator, *Neue Absorptionsbanden von Ammoniak, Methylbromid, Methyljodid und Kohlendioxyd im Ultrarotspektrum*. Mit einem Pt-Band (28 Amp.) als Lichtquelle werden im selbstregistrierenden Spektrometer u. MOLLschen Thermorelais Ultrarotspektren aufgenommen. Prismen: 30° KCl-Prisma, auf der Rückseite versilbert (für NH₃ u. CO₂); ~ 60° KBr-Prisma mit WADSWORTH- u. LITROW-Spiegel für CH₃Br u. CH₃J. Spaltbreite: 0,2 mm, Auflsg. bei 16 μ : 0,045 μ (1,7 cm⁻¹ pro cm), bzw. (KBr-Prisma) 0,038 μ (1,4 cm⁻¹ pro cm), empir. gefunden. Bei 15,9 μ wird eine neue Absorptionsbande bei 68 cm Druck von NH₃ in 12 cm langer Schicht (30°) beobachtet. CH₃Br bei 20 cm Druck in 12 cm Schicht zeigt eine Bande mit dem Zentrum bei 16,4 μ , CH₃J in derselben Zelle bei 44 cm Druck eine solche bei 18,8 μ . (30°) Werte für diese Banden aus dem RAMAN-Effekt ergeben 16,58 bzw. 18,73 μ (mit geringerer Genauigkeit). — CO zeigt bei 5 cm u. 23 cm Druck in 12 cm Schicht (30°) Absorption, die bei 14,95 μ einen Nullzweig, bei 13,93 u. 16,20 μ weitere Maxima zeigt. Diese Bande ist komplizierter als bisher angenommen wurde. (Physical Rev. [2] 38. 147—51. 1931. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) BEUTLER.

Harold H. Nielsen und John R. Patty, *Infrarote Absorptionsbanden im Formaldehyddampf*. Mit einem Echelleitgitter von 3600 Linien pro Zoll werden Absorptionsmessungen am Formaldehyddampf durchgeführt. Die 3,5- μ -Bande besteht aus 3 sich überlagernden Banden bei 3,61, 3,52 u. 3,37 μ ; die erste u. die letzte zeigen P-, Q- u. R-Zweige, deren Einzellinien je ca. 3,5 cm⁻¹ voneinander entfernt liegen; 3,52 μ hat nur einen Zweig von Liniengruppen, die ca. 14 cm⁻¹ voneinander liegen. — Die 4,7- μ -Gegend zeigt ähnlich gebaute Struktur der Absorptionsbanden, die Auflösung ist weniger gut. Es läßt sich daraus ein Mol.-Modell mit geringer Asymmetrie von den Trägheitsmomenten berechnen: $A_x = 2,7 \cdot 10^{-40}$; $A_y = 18,0 \cdot 10^{-40}$; $A_z = 21,0 \cdot 10^{-40}$ g·cm². (Physical Rev. [2] 37. 1708. 1931. Ohio State Univ.) BEUTLER.

F. S. Brackett und Urner Liddel, *Progressive Beziehungen in den nahen Ultrarotabsorptionsspektren der Halogenderivate des Benzols*. Es werden im selbstregistrierenden Instrument die Absorptionsspektren von Bzl. u. seinen Halogenderiv. bei einer mittleren Auflösung von 12 Å (Spaltbreite) aufgenommen. Besonders wird die zweite Oberschwingung der C-H-Grundschiwingung in C₆H₆ (3,25 μ) aufgenommen. Es ergibt sich: C₆H₆: 8772 cm⁻¹; C₆H₅J: 8780 cm⁻¹; C₆H₅Br: 8787 cm⁻¹; C₆H₅Cl: 8800 cm⁻¹. Als Erklärung wird die progressive Verminderung der Elektronendichte um die C-Zentren angegeben, die bei Ersatz des H-Atoms durch immer stärker elektronegative Atome vor sich geht. In den Dichlor-, Trichlor-, Pentachlor- u. para-Dibrombenzolverb. sind diese Verschiebungen noch ausgeprägter. Mit einem Wachsen der Frequenz ist eine Abnahme der „Absättigung“ verknüpft. — In Bzl. werden Satelliten der Bande in Abständen von Multipeln von 162 cm⁻¹ gefunden, die mit der Feinstruktur der opt. Banden in Zusammenhang stehen. (Physical Rev. [2] 37. 108. 1931. Washington, D. C., Smithsonian Inst. and Bureau of Chem. and Soils.) BEUTLER.

A. Castille und E. Ruppel, *Die ultravioletten Absorptionsspektren der γ -Methylpentensäurenitrile und -amide*. Inhaltlich ident. mit C. 1931. I. 1273. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 243—46. 1931.) LORENZ.

André Girardet, *Die Absorptionsspektren von Phenanthripyridinalkaloiden*. Vff. bestimmt mit Hilfe des Fe-Bogens für folgende Alkaloide die Maxima u. Minima der Absorption: *Morphin* 3485, 3770; *Thebain* 3515, 3970; *Aporphinchlorhydrat* 3640, 4150; *Apomorphin* 3150, 3360, 3610, 3985; *Apomorphinchlorhydrat* 3150, 3360, 3610, 4025; *epi-Apomorphindimethyläther* 3150, 3360, 3720, 3990; *Morphothebainchlorhydrat* 3220, 3500, 3720, 3985; *Isothebain* 3720, 3985; *Pukatein* 3240, 3520, 3745, 3970; *Pukateinmethyläther* 3240, 3520, 3730, 3965; *Laurelin* 3220, 3500, 3710, 3940; *Bulbocapninmethyläther* 3210, 3350, 3710, 3970; *Laurepukin* 3220, 3535, 3750, 3930; *Laurepukindimethyläther* 3220, 3535, 3750, 3930; *Glaucin* 3250, 3380, 3540, 3935; *Dicentrin* 3200, 3380, 3540, 3900; *Domesticinmethyläther* 3200, 3380, 3450, 3900; *Corydalin* 3570, 3960. Es ergab sich weiter, daß die Absorption von (+)- u. rac.-Bulbocapnin gleich ist (vgl. DOBBIE, Journ. chem. Soc., London 83 [1903]. 631; KITASATO, C. 1927. II. 1962). Phenol. OH wirkt stets etwas hypsochrom gegenüber dem OCH₃. Es wird der Einfluß der Substituenten im Phenanthripyridinsystem auf die Verschiebungen im Ultraviolettspektrum diskutiert; letzteres kann danach zu Konst.-Aufklärungen verwendet werden. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2630—37. Okt. Edinburgh, Univ., Dep. of Chem. and Med. Chem.) BERGMANN.

W. Krestinski und Nina Perssianzewa, *Über die Lichtbrechung der Lösungen einiger Verbindungen mit vielen Acetylenbindungen*. Zwecks Best. der Exaltation der Phenylacetylengruppierung wird die Mol.-Refr. einiger Verb. mit steigender Zahl nicht konjugierter Phenylacetylengruppen für die H α -, H β -, H γ - u. D-Linie an Lsgg. in Äthylacetat, Cyclohexanon, Amylalkohol, Methylalkohol, Bzl., Aceton u. Anilin gemessen. Es ergibt sich, daß in allen Fällen die beobachteten Werte der Mol.-Refr. bedeutend größer als die mit den At.-Refr. u. Inkrementen für die Äthylen- u. Acetylenbindung nach EISENLOHR berechneten sind; mit steigender Zahl von Phenylacetylengruppen wächst entsprechend auch die Differenz zwischen den beobachteten u. berechneten Werten; die Werte für diese Differenz, die auf den Phenylacetylenrest allein kommen, schwanken bedeutend von Lösungsm. zu Lösungsm., z. B. für die D-Linie von 2,25 (in Anilin) bis 4,00 (in Aceton). Als Mittelwert des Inkrements für die Phenylacetylengruppierung in Lösungsm. für die untersuchten Verb. wird angegeben: $EM_\alpha = 3,07$; $EM_D = 3,29$; $EM_\beta = 3,77$; $EM_\gamma = 4,30$. Für Phenylacetylen selbst sind die EM -Werte kleiner. Der Grund für die bedeutend größeren Überwerte der Mol.-Refr. für die untersuchten Verb. im Vergleich zum Phenylacetylen ist außer in dem Einfluß der Konjugation der Acetylenbindung mit dem Bzl.-Ring, auch in der

Alkoholnatur der Verbb. u. vielleicht in einem besonderen Zustand derselben in Lsg. zu suchen.

Versuche. Methylbis-[phenylacetylenyl]-carbinol u. Tris-[phenylacetylenyl]-carbinol wurden nach JOZITSCH (Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 42 [1910]. 1492) dargestellt. 2,5-Bis-[phenylacetylenyl]-hexandiyl-(2,5), (C₂₂H₂₂O) wird durch Einw. von Phenyläthylen-MgBr auf Acetonylacetone gewonnen; aus Äthylacetat-Hexangemisch 2 stereoisomere Formen vom F. 105—106° u. 92—96°. — 1,1,4,4-Tetrakis-[phenylacetylenyl]-butandiyl-(1,4) durch Einw. von Phenylacetylen-MgBr auf Bernsteinsäureäthylester. Aus Bzl. F. 136°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2363—71. 14/10. 1931. Leningrad, Forsttechn. Akademie Chem. Lab.) LORENZ.

Ch. Dhéré und **J. Roche**, *Über die Fluoreszenz, insbesondere die Fluoreszenzspektren von Farbstoffen der Urobilingruppe.* Mesobilirubin, Mesobilirubinogen u. Urobilin zeigen im festen Zustand bei Bestrahlung mit Hg-Licht von 3650 m μ eine rote Fluoreszenz, Mesobiliviolin nicht; in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Zn-Acetat fluorescieren alle diese Stoffe grünlich; die Absorptions- u. Fluoreszenzspektren der Zn-Komplexe sind ähnlich. Auch mit HgCl₂ fluorescieren die Lsgg. von Mesobiliviolin u. Mesobilirubinogen. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 673—76. 19/10. 1931.) LORENZ.

D. R. Morey, *Untersuchung polarisierter Fluoreszenz mittels Nicol, Photozelle und Verstärker.* Die visuelle Unters. des Polarisationsgrades von Fluoreszenzleuchten ist durch die geringe Lichtstärke sehr erschwert. Es wird deshalb eine Apparatur angewendet, die aus einem Nicol mit zur Länge senkrechten Endflächen, einer Photozelle (je nach der Lichtwellenlänge verschiedene Metalle) u. einem Verstärker besteht. Die Ergebnisse bestätigen die bisherigen Anschauungen. (Physical Rev. [2] 37. 1686—87. 1931. Cornell Univ.) BEUTLER.

A. Berthoud, *Photochemische Veränderungen in flüssigen und festen Systemen. Einführender Vortrag. Einige Bemerkungen über einfache photochemische Erscheinungen.* (Vgl. C. 1930. II. 1341.) Aktivierung der Moll. u. Temp.-Einfluß auf die photochem. Rk.-Geschwindigkeit. Das EINSTEINSCHES Äquivalentgesetz ist nur als Grenzgesetz gültig, in Lsgg. dagegen meistens nicht erfüllt. Abweichungen bilden der allmähliche Anstieg der Quantenausbeute mit fallender Wellenlänge u. der Temp.-Einfluß auf die Rk. Die Anschauung, daß durch die Erwärmung der Energiegeh. der Moll. vor der Absorption erhöht wird u. dann schon längere Wellen die Erreichung des krit. Energiewertes ermöglichen, ergibt nur eine geringe Verschiebung des Grenzwertes der Wellenlänge, von der nach Ultraviolett zu dann die Quantenausbeute 1 herrschen müßte. Die vielen Beobachtungen eines allmählichen Anstiegs der Quantenausbeute über einen großen Wellenbereich (bei konstanter Temp.) werden dadurch erklärt, daß bei der Desaktivierung durch Stöße nur kleine Quanten abgegeben werden u. daß daher bei kürzerwelligem Licht mehr Stöße überstanden werden, bevor die krit. Energie unterschritten wird. Die Temp.-Abhängigkeit wird sekundären Einflüssen zugeschrieben: Verminderung der Viscosität u. Energiegeh. der Partner, mit denen die aktivierten Moll. weiter reagieren. Nur bei komplizierten Folgerkk. ist der Temp.-Koeff. groß (> 1,2).

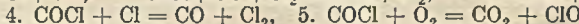
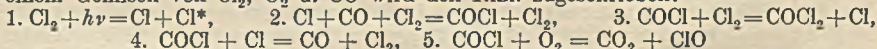
Desaktivierung der Moll. u. das Gesetz von GROTHUS u. DRAPER. Die Beziehung der eingestrahnten Lichtintensität zu der umgesetzten Menge ist nicht immer proportional, häufig ist die Menge der Quadratwurzel der Lichtintensität proportional (wie bei Halogenrkk.), obgleich der Primärvorgang sicher n. verläuft. Die Abhängigkeit von der Konz. ist verschieden: Bei der Polymerisation von Anthracen ist die Menge Dianthracen dem Quadrat der Konz. proportional, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend; in anderen Fällen sinkt sie mit steigender Konz. Über die Wrkg. desaktivierender Stöße u. geringer hemmender Zusätze kann keine einheitliche Regel gegeben werden. Die Vorgänge werden in Vergleich gestellt zu der Auslöschung der Fluoreszenz in Lsgg. u. Gasen durch Stöße, wobei auch die Energieübertragung durch Resonanzeffekte berücksichtigt wird. Auf zahlreiche Widersprüche in diesen Ableitungen wird hingewiesen (vgl. folg. Ref.). (Trans. Faraday Soc. 27. 484—92. 1931. Neuchâtel.) BEUTLER.

K. W. Young und **D. W. G. Style**, *Der photochemische Temperaturkoeffizient.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Einww. der Temp. auf die Einzelprozesse photochem. Rkk. untersucht. Die Wrkg. auf die desaktivierenden Eigg. von Stößen dürfte gering sein, ebenso auf die Dissoziations- u. Prädissoziationsausbeute der Stöße auf solche angeregte Moll., die höhere als die Zerfallsenergie besitzen, was aus Fluoreszenzbeobachtungen hervorgeht. Die Wrkg. des Energieinhaltes der Moll. auf die Wellen-

länge, die zu ihrer Spaltung ausreicht, ist aus der Veränderung des Absorptionskoeff. im betreffenden Wellenlängenbereich zu entnehmen. Der Temp.-Koeff. erweist sich auch als abhängig vom Rühren der Lsg., beeinflusst also durch Diffusion u. Konvektion. Für verschiedene Wellenlängen ist diese Variation des Temp.-Koeff. durch die Rührgeschwindigkeit verschieden. — Die Temp.-Steigerung kann durch Begünstigen endothermer Rkk., die in der Kette von exothermen abzweigen, den Rk.-Verlauf verändern; ihn dann steigern, wenn die Zweigrk. mehr akt. Radikale liefert (z. B. Knallgassensibilisierung durch NH₃ in der Nähe von 400° nach HABER, FARKAS u. HARTECK). Ferner kann bei höherer Temp. eine Rk. homogen verlaufen, die bei niedriger infolge mangelnder Aktivierungswärme nur heterogen vor sich geht. Wird in der Lsg. ein lichtempfindliches Solvat der Bildungswärme Q gebildet (Br₂ in Bzl.), so ist ein Temp.-Effekt nach $K = C \cdot e^{Q/RT}$ zu erwarten; die Konz. an wirksamen Moll. (C₆H₆·Br₂) hängt nach dem Massenwirkungsgesetz von den Konz. C₆H₆ u. Br₂ ab. Experimente in CCl₄-Lsg. bestätigen diese Anschauung. — Die Unters. der Zers. von Kaliumferrioxalat bei 4368—3130 Å ergibt einen Temp.-Koeff. zwischen 22 u. 52°, der einer Aktivierungswärme von 2040 kcal entspricht, die eingehende Diskussion dieser Rk. führt aber zu Schwierigkeiten, da eine Konz.-Abhängigkeit nicht besteht. Die Temp.-Abhängigkeit fällt mit der Wellenlänge ab, bei gleichzeitiger Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen ist der Temp.-Koeff. nicht nach der Mischungsregel berechenbar. — Im Falle der Temp.-Abhängigkeit der Photo-Rk. des Chlorwassers ist sicher die Verlagerung des chem. Gleichgewichts ausschlaggebend, ebenso bei der Zers. von H₂O₂. Es sind also sehr verschiedenartige Ursachen des Temp.-Koeff. der Quantenausbeute wirksam, von denen wechselnd die eine oder andere in den Vordergrund tritt. (Trans. Faraday Soc. 27. 493—503. 1931. London, Kings Coll., Chem. Dept.) BEUTLER.

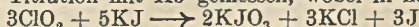
G. R. Gedye, *Ein Vergleich der Wirksamkeit photochemischer Reaktionen mit ähnlichen Reaktionen, die durch gasförmige Ionen bewirkt werden.* Durch α -Strahlbombardement wird in NH₃ pro gebildetes Ionenpaar ca. 1,2 NH₃-Mol. zers. Bei geringem Druck bildet sich Hydrazin, es wird deshalb Zers. des NH₃ in NH + H₂ u. weiter Rk. NH + NH₃ angenommen, die an der Wand oder an dritten Moll. verlaufe. Bei steigender Temp. wächst die Ausbeute zersetzter NH₃-Moll. pro Ionenpaar stark an (108°: 2,5, 220°: 3,6, 315°: 4,0), ein Effekt, der analog der Temp.-Abhängigkeit der Quantenausbeute bei der Zers. durch ultraviolettes Licht verläuft (20°: 0,4, 400°: 2,5). Die höhere Wirksamkeit der Ionen wird ihrer Energie von 11,1 V. gegenüber ca. 6 V. des ultravioletten Lichts zugeschrieben. — In N₂O findet (MACDONALD) durch Licht die Zers.: 4N₂O = 2NO + O₂ + 3N₂ mit der Quantenausbeute 3,9 statt. Bei Bombardement mit Kathodenstrahlen wird auch die Zers. von 4 Moll. N₂O pro Ionenpaar gefunden. Der Primärprozeß sei N₂O = NO + N — 4,5 Volt. — Für die Ozon-Bldg. wurde bei 2070 Å die Quantenausbeute 3 gefunden, bei α -Strahlen 1,5—2,6 pro Ionenpaar. Die Zers. spiele im letzten Falle beträchtlich mit, die als Kettenrk. verlaufe. (Trans. Faraday Soc. 27. 474—78. 1931. Cambridge, Lab. of Physic. Chem.) BEUTLER.

G. K. Rollefson, *Die Photochemie der Mischungen von Chlor, Sauerstoff und Kohlenmonoxyd.* (Vgl. C. 1930. I. 3406. II 2480 [SCHUMACHER].) Die Phosgenbldg. in einem Gemisch von Cl₂, O₂ u. CO wird den Rkk. zugeschrieben:



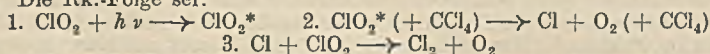
wobei sich kein Gleichgewicht zwischen COCl, Cl₂ u. COCl₂ ausbilde, da COCl schneller aufgebraucht (nach 3., 4. u. 5.) als gebildet (nach 2.) werde. Es wird durch Variation des O₂-Geh. untersucht, wie die Verzweigung nach 3. u. 5. erfolgt, indem die Druckabnahme verschiedener bestrahlter Gemische von O₂ + Cl₂ + CO bei Zimmertemp. mit den Werten verglichen wird, die sich bei darauf vorgenommenem Ausfrieren in fl. Luft einstellen (Druck des O₂ + CO). Die Resultate werden im Sinne der oben gegebenen Gleichungen gedeutet. (Trans. Faraday Soc. 27. 465—68. 1931. Berkeley, Univ. of Calif.) BEUTLER.

Y. Nagai und C. F. Goodeve, *Die photochemische Zersetzung von Chlordioxyd in Tetrachlorkohlenstofflösung.* Fraktioniertes u. getrocknetes ClO₂ wird in reinem CCl₄ gel. Die Zers. wird durch Titration mit KJ gemessen, wobei in neutraler Lsg.



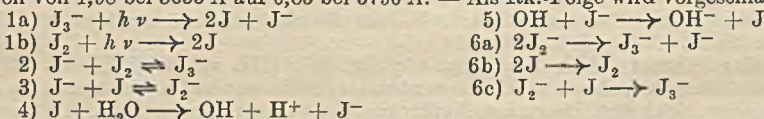
abläuft, dann nach Ansäuern KJO₃ + 5KJ + 6HCl \rightarrow 6KCl + 3H₂O + 6J. Beide Mengen J u. die nötige Säure werden bestimmt. Da im Dunkeln Zers. der ClO₂-Lsg. stattfindet, wird stets ein Kontrollvers. im gleichen Thermostaten ohne Bestrahlung durchgeführt u. die so zers. Menge subtrahiert unter der Annahme, daß Lichtrk. u.

Dunkelrk. voneinander unabhängig sind. Die Lsg. zeigt noch bei $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter starke Absorption bei $< 4250 \text{ \AA}$ mit schneller Abnahme nach längeren Wellen zu. — Lichtquelle W.-Bogenlampe, Filter: 30 mm-Schicht 5,5% Co-Sulfat (+ $7\text{H}_2\text{O}$) + 8% Ammoniumthiocyanat u. 30 mm 25% ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) + 0,04% Chininsulfat, Zellen durch W. gekühlt; durchlässig für 4100—4200 Å. Thermostat bei 20°. Energiemessung mittels MOLLscher Thermosäule, besondere Schaltung für die Strommessung ausführlich beschrieben, Absolutwerte mit geeichter Lampe bestimmt. — Die Vers. ergeben die Quantenausbeute 2 bei 4150 Å, unabhängig von der Konz. (10—33 Millimol/Liter); höhere Konz. konnten wegen der starken Dunkelrk. nicht verwendet werden. Die Rk.-Folge sei:

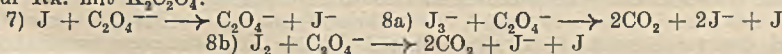


Die Möglichkeit von Kettenrkk. wird für unwahrscheinlich gehalten. (Trans. Faraday Soc. 27. 508—13. 1931. London, Sir WILLIAM RAMSAY Lab.) BEUTLER.

A. J. Allmand und K. W. Young, Die photochemische Reaktion zwischen *Jod und Kaliumoxalat in wässriger Lösung*. Lsgg. von 0,00257-molar. J_2 + 0,01018-molar. $\text{KJ} + 0,76$ -molar. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, aus reinsten Substanzen bereitet, werden in Quarzzyllindern von 4,5 cm Tiefe u. 2,5—3 cm Durchmesser mit Licht bestrahlt, das die durch Filter (angegebener Zus.) isolierten Hg-Linien enthält. Intensitätsmessung mittels absol. geeichter Thermosäule ($9,9 \cdot 10^{-6}$ V. pro HK in 1 m Entfernung). Lichtschwächung durch eingeschobene Glasplattensätze. Vor u. nach der Rk. wird die Absorption der Lsg. dadurch kontrolliert, daß das Rk.-Gefäß mit dest. W. gefüllt wird. Best. des Umsatzes durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die Zers. wird durch Zeitvariation immer bis zu ca. 16% der Gesamt-Jodmenge durchgeführt. Die Dunkelrk. wird gleichzeitig gemessen, sie erreicht 5—30% der Lichtrk. Temp.-Koeff. der Dunkelrk.: 6,45 bei ca. 30°, 34400 kcal Aktivierungswärme entsprechend. — Die umgesetzte Menge ist sehr streng der Quadratwurzel der eingestrahlenen Lichtintensität proportional, für die Linien 5790, 5461, 4358 u. 3655 Å u. sowohl bei 30 als auch bei 35°. Der Temp.-Koeff. der Rk. ist von der Wellenlänge abhängig; bei 3655 Å: 4,88; 4047 Å: 3,55; 4358 Å: 3,40; 5461 Å: 3,06; 5790 Å: 2,78; 6750 Å: 3,40. Die Quantenausbeute als Funktion der Wellenlänge hat (auf absorbierte Strahlung bezogen) ein Maximum im Grünen (ca. 2 bei 30°, ca. 4 bei 35°); bei Berücksichtigung der quadrat. Abhängigkeit von der Intensität u. der verschiedenen Intensität des Lichts längs seines Weges in der Zelle fällt dies Maximum heraus u. die „korrigierte“ Quantenausbeute sinkt monoton von 1,98 bei 3655 Å auf 0,85 bei 5790 Å. — Als Rk.-Folge wird vorgeschlagen:



u. zur Rk. mit $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Die Folge-Rkk. mit KNO_2 sind:

9) $\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$ 10) $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^- + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ woraus sich für die Rk.-Konstante ergibt:

$$k_1 \cdot k_4 \cdot k_9 \cdot I_0 (\Sigma \text{J}_2) (\text{NO}_2^-) / k_3 (\text{J}^-) [k_9 (\text{NO}_2^-) + k_3 (\text{J}^-) + k_4 k_9 (\text{NO}_2^-)]$$

Die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Rkk. wird diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 27. 515—27. 1931. London, Univ., Kings Coll.) BEUTLER.

Louis A. Turner und E. W. Samson, Die Dissoziation angeregter Jodmoleküle durch Stöße mit Argonatomen. Mittels der Absorption der Jodatom-Resonanzlinie 1830 Å wurde gezeigt, daß Jodatome durch Bestrahlung einer Mischung von 0,3 mm J_2 + 50 mm Ar mit kontinuierl. Licht von Wellenlängen $> 5100 \text{ \AA}$ erzeugt werden. Eine direkte opt. Dissoziation ist durch diese Frequenzen nicht möglich. Anscheinend dissoziieren die angeregten J_2 -Moll. bei Stößen mit Ar-Atomen, was mit der Auslöschung der Resonanzfluoreszenz in dieser Anordnung nach FRANK u. WOOD übereinstimmt. (Physical Rev. [2]. 37. 1684. 1931. Princeton, Univ., PALMER Physic. Lab.) BEUTLER.

B. L. Snavely und Louis A. Turner, Aktivierung von N_2 -Hg-Mischungen durch das Licht eines Quarz-Quecksilberbogens. Bestrahlung einer Mischung von 5 mm N_2 + 0,001 Hg in einer Quarz-Zelle, die einen $0,6 \mu$ -W-Faden enthält, ergibt eine Wider-

standsverminderung, wenn er vorher bei 400° war. Dies wird in Analogie zu KENTY u. TURNER dem atomaren N zugeschrieben. Der Effekt tritt nur bei gekühlter Lampe auf, wird also durch die Absorption der 2537 Å-Linie bewirkt, fehlt in He-Hg-Gemisch. Vorläufige Messungen zeigen, daß die Größe des Effekts der ersten Potenz der Lichtintensität proportional ist. (Physical Rev. [2]. 37. 1684. 1931. Princeton, Univ., PALMER Physic. Lab.) BEUTLER.

F. P. Bowden, *Die Beschleunigung der elektrischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Licht kurzer Wellenlängen.* Unter ausgekochter 0,2-n. H_2SO_4 ist eine Hg-Kathode, die mit einem Polarisationsstrom von 10^{-8} Amp./qcm (100 V. über großen Widerstand) gegen eine Pt-Anode betrieben wird; in der Lsg. steht noch eine Kalomelektrode, gegen die das Potential der Hg-Elektrode meßbar ist (0,5 V.). Das Ganze ist im 0° -Eisbad. Wird nun die Hg-Elektrode intensiv mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so fällt die Überspannung sofort ab; der Polarisationsstrom wird dann vermehrt, bis das Potential seinen alten Wert erreicht hat. Diese Vermehrung der Stromdichte (zur Kompensation des Lichteinflusses) wird „Photostrom“ genannt. Sein Betrag für die Gesamtstrahlung einer Hg-Lampe (durch Linsen kondensiert) ist ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Amp./qcm, was einer Entladung von ca. $5 \cdot 10^{-11}$ g-Ionen H^+ pro sec durch Lichtwrkg. entspricht; das Potential gegen gesätt. Kalomel war dabei $-1,08$ Volt. Die spektrale Zerlegung des Lichts ergibt, daß Wellenlängen über 4000 Å unwirksam sind, dort eine nach Ultraviolett schnell steigende Wrkg. einsetzt. — Die analoge Unters. an einem Pt-Blech, das als Anode geschaltet ist, ergibt bei Bestrahlung eine starke Vermehrung der Stromdichte: auf $2 \cdot 10^{-6}$ Amp./qcm bei $+1,34$ Volt. Ein deutlicher Schwellenwert der Wellenlänge besteht nicht, die Wirksamkeit steigt nach Ultraviolett an. — Diese Methode erlaubt, Oberflächenrkk. der Geschwindigkeit von 10^{-13} g-Ionen pro cem·sec am Galvanometer zu verfolgen. (Trans. Faraday Soc. 27. 505—08. 1931. Cambridge, Lab. of Physic. Chem.) BEUTLER.

Ernest O. Lawrence und Milton A. Chaffee, *Die Winkelverteilung von Photoelektronen, die durch polarisiertes ultraviolettes Licht an Kaliumdampf ausgelöst werden.* Ein Atomstrahl von K wird seitlich mit einem Lichtstrahl von 2400 Å (Monochromator), der durch einen Quarzplattensatz polarisiert ist, beleuchtet. Es wird untersucht, nach welcher Richtung in bezug auf den elektr. Lichtvektor die Elektronen (mit Geschwindigkeiten von <1 V.) ausgelöst werden. Es zeigt sich, daß die Winkelverteilung nach dem \cos^2 des Winkels zwischen elektr. Vektor u. der untersuchten Richtung verläuft (mit dem Maximum in der Richtung des elektr. Vektors). Das Resultat steht in Übereinstimmung mit der wellenmechan. Theorie eines kugelsymm. Alkaliatoms, u. zeigt, daß Moll. bei der Photoionisation des K-Dampfes nicht wesentlich mitspielen. (Physical Rev. [2] 37. 1718. 1931. Univ. of Calif.) BEUTLER.

Chr. Winther, *Über den Becquerelleffekt.* IV. (III. vgl. C. 1931. II. 2124.) Es werden zwei Methoden beschrieben zur therm. (Erhitzen von Cu-Elektroden im Muffelofen) bzw. elektrolyt. Herst. von Kupferoxydelektroden mit sehr dicker u. widerstandsfähiger CuO -Schicht. — Diese echten Elektroden werden verglichen mit der künstlichen Elektrode (vgl. II., 1. c.). Potential, Stromstärke, Spannungsverteilung, innerer Widerstand der polarisierten Elektrode, ferner Labilität, Einstellungsgeschwindigkeit u. Form der Aufladungskurve sind bei beiden Elektroden vollkommen übereinstimmend. Diese Ergebnisse stellen eine weitere Bestätigung der Auffassung des BECQUEREL-Effektes als lichtelektr. Leitfähigkeitseffekt dar. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 155. 225—37. 1931. Kopenhagen, Photochem.-Photograph. Lab. d. Techn. Hochschule.) SKALIKS.

L. Dubar, *Über die Empfindlichkeit lichtelektrischer Zellen von Kupferoxydul mit einem Gitter aus Kupfer. Vergleich mit der optischen Absorption und der Photoleitfähigkeit von Cu_2O .* AUGER u. LAPICQUE (C. 1931. II. 3441) beschreiben einen Photoeffekt an Cu_2O , auf das ein Cu-Netz gedrückt ist. Vf. untersucht nun solche Zellen. Der photoelektr. Strom ist innerhalb eines sehr großen Bereiches proportional der einfallenden Lichtenergie; die Empfindlichkeit ist etwa $1 \cdot 10^{-8}$ V./Lux. Der Effekt zeigt sich von etwa 5750 Å ab, steigt sehr rasch auf ein Maximum bei 6200 Å, fällt zuerst rasch, dann sehr langsam ab; bei 1μ beträgt der photoelektr. Strom immer noch 30% des Maximalstromes. Cu_2O ist von etwa 5750 Å ab durchlässig, so daß es sich um einen photoelektr. Effekt des Cu_2O handelt. Die Leitfähigkeit des Halbleiters Cu_2O im Licht zeigt ein Minimum bei 5750 Å u. ein Nebenmaximum bei 6200 Å. Bei Temp.-Steigerung wird der Effekt kleiner: die Spannung sinkt von 3,33 auf $0,25 \cdot 10^{-8}$ V., der Strom (in einem Galvanometer von 59 Ω) von 3,45 auf $1,34 \cdot 10^{-8}$ Amp. bei Temp.-

Steigerung von 15 auf 60°. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 659—61. 19/10. 1931.) LORENZ.

G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Ins Dt. übertr. von C. u. F. Houtermans. Leipzig: Hirzel 1932. [Ausg. 1931]. (147 S.) 8°. = Neue Probleme d. Physik u. Chemie. Bd. 1. nn. M. 10.—

Georg Joos, Atome und Weltall. Ein Vortr. Jena: Frommann 1931. (13 S.) 8°. = Student u. Leben. H. 3. M.—60.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

Hermann Lüttgert, *Das Dipolmoment der Blausäure*. Zur Klärung der Diskrepanzen über das Moment der Blausäure zwischen O. WERNER (C. 1930. I. 2364), FREDENHAGEN u. MASKE (C. 1930. II. 3116) u. BRAUNE u. ASCHE (C. 1931. II. 2971) bestimmt es Vf. neuerdings, u. zwar bei 16° in Bzl. in verschiedenen Konz., ebenso bei 20° in p-Xylol u. endlich bei verschiedenen Temp. (25,1; 36,2; 43,0; 47,5) in je einer Konz. in Bzl. Mit dem von WERNER angenommenen Wert für die Summe aus Atom- u. Elektronenpolarisation wurden in den zwei ersten Reihen die Werte 2,54 u. 2,60 erhalten. Die dritte Reihe ergab 2,53. Vf. findet für die genannte Summe 15; das Moment ist also 2,53. — Es wird die verwendete, nach der Resonanzmethode arbeitende Apparatur beschrieben; die Eichung geschah mit Nitrobenzol-Bzl. nach PHILIP (Ztschr. physikal. Chem. 24 [1897]. 18) unter Berücksichtigung des von HARTSHORN u. OLIVER (C. 1930. I. 176) angegebenen Werts für die DE. von Bzl. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 14. 27—30. 1931. Hannover, Techn. Hochschule.) BERGMANN.

Hermann Lüttgert, *Über die elektrischen Momente der Nitrohalogenbenzole*. (Vgl. C. 1931. II. 2971.) Vf. bestimmt die Dipolmomente der Nitrohalogenbenzole (Cl, Br, J). Dabei wird die Größe der Atompolarisation — angenähert — berücksichtigt, indem die Messungen bei zwei Temp. (25 u. 65,4 bzw. 62,1°) ausgeführt u. der temperaturunabhängige Teil der Polarisation berechnet wird. Es wird ganz allgemein für die untersuchten Verb. als Atompolarisation 10 angenommen; der dieser Größe anhaftende Fehler u. die kleine Unsicherheit der Gesamtpolarisation werden berücksichtigt durch Annahme einer Fehlerbreite von 10 für die Orientierungspolarisation. Es wird so gefunden: *o*-Nitrochlorbenzol $3,96 \pm 0,06$, *m*-Nitrochlorbenzol $3,12 \pm 0,08$ *p*-Nitrochlorbenzol $2,34 \pm 0,1$, *o*-Nitrobrombenzol $3,98 \pm 0,06$, *m*-Nitrobrombenzol $3,17 \pm 0,08$, *p*-Nitrobrombenzol $2,45 \pm 0,1$, *o*-Nitroiodbenzol $3,66 \pm 0,07$, *m*-Nitroiodbenzol $3,22 \pm 0,09$, *p*-Nitroiodbenzol $2,63 \pm 0,12$. Die Werte stimmen sehr gut mit denen von WALDEN u. WERNER (C. 1929. II. 12) überein, die Zahlen von HÖJENDAHL (C. 1929. II. 1898) sind alle etwas zu hoch. Vergleich mit den durch Vektoraddition berechneten Momenten ergibt, daß in *m*- u. *p*-Stellung keine merkbare Beeinflussung eintritt; die Abweichung bei den *o*-Verb. kann nicht allein von der Raumerfüllung herrühren, da die verschiedene Größe der Halogenatome nicht in Erscheinung tritt. — Die Werte von TIGANIK (C. 1931. II. 1987) für die Nitrochlor- u. Nitrobrombenzole liegen 7—9% höher als die des Vf. Das wird auf die verschiedene Eichung der verwendeten Kondensatoren zurückgeführt. Vf. eicht mit Nitrobenzol-Bzl. nach PHILIP (Ztschr. physikal. Chem. 24 [1897]. 18), was für Nitrobenzol zum Wert 3,75 führt, während TIGANIK 3,97 angibt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 14. 350—58. Okt. 1931. Hannover, Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BERGMANN.

Charles J. Brasefield, *Hochfrequenzentladungen in Quecksilber, Helium und Neon*. (Vgl. C. 1930. II. 1198.) In Glasröhren wird durch Außenelektroden eine Hochfrequenzentladung angeregt. Der Elektrodenabstand wird stufenweise von 40 cm zu 100 cm variiert, dann eine Spannung eingestellt, um 0,1 Amp. im Gas zu leiten. Daraus wird dann graph. (für Elektrodenabstand 0) der Spannungsabfall an den Elektroden (Glas) bestimmt. Als Gase werden Hg, He u. Ne bei variablem Druck verwendet; Frequenzen (10 verschiedene) zwischen $1,25$ u. $22,5 \cdot 10^6$ Perioden/sec. — Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Elektronen im allgemeinen zu gering zur Anregung oder Ionisierung ist. Mit wachsender Frequenz nimmt der Potentialabfall an den Elektroden ab. Die Hochfrequenzentladung (Elektrodenfall abgerechnet) hat in Hg ein Maximum an Leitfähigkeit bei $17,5 \cdot 10^6$ Frequenz (17,15 m Wellen) u. dem Gasdruck 0,002 mm; in He liegt das Maximum bei $17,5 \cdot 10^6$ u. 0,33 mm Druck; in Ne bei $7,5 \cdot 10^6$ (40 m) u. 1,0 mm Druck. — Es zeigen sich häufig Schichtungen in den Entladungen. Die Erklärung der Anregungsprozesse stößt wegen der geringen Anzahl schneller Elektronen auf Schwierigkeiten. (Physical Rev. [2] 37. 82—86. Ann Arbor, Univ. of Mich.) BEUTL.

Philip Rudnick, *Umladung von Heliumionen in Helium*. He⁺-Ionen aus einer Bogenentladung zwischen einer Glühkathode u. einer zylindr. Anode werden auf hohe Geschwindigkeit beschleunigt (5—21 KV), treten durch Spalte in einen Raum ein, wo sie umladen können u. werden dann abgebrms, so daß in einem weiteren Unters.-Raum nur neutrale Teilchen sehr homogener Geschwindigkeit eintreten. Der Druck im Unters.-Raum variiert zwischen $7,10^{-3}$ u. $7,10^{-2}$ mm. Die Intensität des Strahles wird thermoelekt. gemessen. Durch entsprechende Querfelder kann man aus dem Strahl alle längs des ganzen Weges gebildeten Ionen entfernen oder nur diejenigen, die in einem bestimmten Punkte des Weges vorhanden sind. Somit kann die freie Weglänge L_0 für Ionisierung des He-Atoms durch Stoß mit einem anderen He-Atom oder die freie Weglänge L_1 für Neutralisation des He⁺-Ions, bzw. das Gleichgewichtsverhältnis Ionen/neutrale Teilchen im Strahl bestimmt werden. Die auf 760 mm reduzierte freie Weglänge L_0 sinkt von $40 \cdot 10^{-4}$ cm bei $0,5 \cdot 10^8$ cm/sec auf $8,6 \cdot 10^{-4}$ cm bei $1 \cdot 10^8$ cm/sec. L_1 steigt im selben Geschwindigkeitsbereich langsam von $1,1 \cdot 10^{-4}$ cm auf $1,3 \cdot 10^{-4}$ cm, während die gaskinet. freie Weglänge ca. $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt. Die früheren Ergebnisse für verschiedene Geschwindigkeitsbereiche werden zusammengestellt u. mit diesen Resultaten verglichen. Der Vergleich der Energieverluste, die sich aus der Zahl der pro cm Weg gebildeten Ionen berechnen, mit dem Energieverlust langsamer α -Teilchen in Helium zeigt, daß entweder ein wesentlicher Teil der Energie beim elast. oder unelast. Stoß, der nicht zur Ionisation führt, verbraucht wird oder daß die positiven He⁺-Ionen ein wesentlich höheres Ionisationsvermögen haben als die neutralen He-Atome derselben Geschwindigkeit. (Physical Rev. [2]. **38**. 1342—50. 1/10. 1931. Chicago, Univ.)

BORIS ROSEN.

C. C. Van Voorhis und **K. T. Compton**, *Akkomodationskoeffizienten der positiven Ionen von Argon, Neon und Helium*. (Vgl. C. 1930. II. 3250.) Zwischen einem V-Glühdraht u. einer Anode wird in He, Ne oder Ar bei 5—10 V. über dem Ionisierungspotential eine Bogenentladung erzeugt. Außerhalb der Entladung befindet sich eine Metallkugel (3,1 mm Durchmesser von Mo in Ne u. Ar, 3,0 mm Pt-Kugel in He), die bis zu 140 V. negativ aufgeladen wird, um die positiven Ionen der Edelgase zu sammeln. Die Erwärmung der Kollektorkugel wird durch ein darin angebrachtes Thermoclement gemessen; sie ist beträchtlich geringer als das Prod. aus Strom u. Spannung. Nach Berücksichtigung der Energieerzterstreuung durch schräge Stöße auf den Kollektor u. der Emission von Sekundärelektronen werden für den „Akkomodationskoeff.“ der Ionen folgende Werte berechnet: Ar⁺: $0,75 \pm 0,05$, Ne⁺: $0,65 \pm 0,05$, im Bereich zwischen 21—141 V.; He⁺: $0,35 \pm 0,05$ von 21 bis 51 V. u. $0,55 \pm 0,05$ von 111 bis 141 Volt. Es wird vermutet, daß vielleicht metastabile Atome aus den Ionen gebildet werden. Der Akkomodationskoeff. scheint mit steigendem At.-Gew. zu wachsen, ist für Hg vielleicht ~ 1 . (Physical Rev. [2]. **37**. 1596—1610. 1931. Princeton Univ. u. Massachusetts Inst. of Techn.)

BEUTLER.

Marshall C. Harrington, *Sekundäre Emission des Nickels beim Stoß positiver Heliumionen und metastabiler Heliumatome*. (Vgl. UYTERHOEVEN u. HARRINGTON, C. 1930. II. 16. 3375.) In einer Glaskugel (20 cm Durchmesser) befindet sich eine Glühkathode u. ihr gegenüber eine zylindr. Ni-Anode. Senkrecht dazu befindet sich in der Kugel ein Faradaykäfig, geschützt durch eine Ni-Platte mit einer Öffnung in der Mitte, u. ihr gegenüber eine verschiebbare Elektrode, ebenfalls aus Ni. Eine Entladung in He (Druck $1-5 \cdot 10^{-2}$, Stromstärke 0,5—1 Amp. Spannung ca. 30 V.) erfüllt gleichmäßig die ganze Kugel. Durch Anlegen einer Spannung an die Platte werden die Ionen aus der Entladung zu dieser hin beschleunigt u. können dort oder im Faradaykäfig gemessen werden. Die Ionen lösen an der Platte Elektronen aus, welche zum gegenüberliegenden Auffänger beschleunigt u. dort gemessen werden. Durch Variieren der Vers.-Bedingungen ist es möglich, die Zahl der aus der Platte durch Ionen oder neutrale He-Atome losgel. Elektronen mit der Zahl der auffallenden positiven Ionen mit einiger Sicherheit zu vergleichen. Es ergibt sich, daß je nach Vers.-Bedingungen 12—60% des auf der Platte gemessenen positiven Stromes durch weggehende Elektronen bedingt wird u. daß etwa 8—20% aller einfallenden Ionen Elektronen auslösen. Die maximale Geschwindigkeit, mit der Elektronen aus dem Ni austreten, beträgt etwa 15 V., entsprechend den Ergebnissen von OLIPHANT (C. 1929. II. 2749). (Physical Rev. [2]. **38**. 1312—20. 1/10. 1931. Princeton, Univ., Palmer Phys. Lab.)

P. B. Moon, *Die Einwirkung positiver Caesiumionen auf eine heiße Nickeloberfläche*. Die Emission von Sekundärelektronen aus h. Ni-Oberflächen, die mit Cs⁺-Ionen senkrecht beschossen werden, ist abhängig von der Geschwindigkeit der Cs⁺-Ionen u. der

Temp. der Oberfläche. Unter 300 V. beschleunigender Spannung ist die Emission gering, steigt dann mit der Spannung stetig an bis zu 4% bei 4000 V. u. 950° u. nimmt mit Temp.-Steigerung ab. — Ist die Ni-Oberfläche positiv gegen Gitter u. Kollektor geladen, dann ist die Zahl der aus der Ni-Oberfläche austretenden Cs⁺-Ionen mit großer Genauigkeit gleich der der auffallenden Cs⁺-Ionen. (Proceed. Cambridge philos. Soc. 27. 570—77. 1931. Sidney, Sussex Coll.)

LORENZ.

James S. Thompson, *Neue Methode zur Erzeugung negativer Ionen*. Li⁺-Ionen, die von einer Glühode mit Spodumen emittiert werden u. auf 500 V. beschleunigt sind, treffen auf eine Pt-Platte auf. Dabei werden aus der Pt-Oberfläche negative Ionen emittiert, die massenspekt. untersucht werden. Ionen OH⁻ u. Cl⁻ sind beobachtet worden, wahrscheinlich treten auch H⁻- u. H₂⁻-Ionen auf. Die Intensität der OH⁻-Ionen aus einer nicht entgasten Pt-Oberfläche ist von derselben Größenordnung wie diejenige der sekundären Elektronen u. bleibt mehrere Std. konstant. Intensive Entgasung der Platte verursacht das Verschwinden der negativen Ionen, ohne die sekundäre Elektronenemission wesentlich zu beeinflussen. (Physical Rev. [2]. 38. 1389. 1/10. 1931. Chicago, Univ., Ryerson Phys. Lab.)

BORIS ROSEN.

L. Hamburger, *Zur Elektrizitätsleitung und Struktur dünner Metallschichten*. II. *Funktionelle Beziehungen zwischen spezifischem Widerstand und Schichtdicke (refraktäre Metallsublimat bzw. niedrige Temperatur)*. (I. vgl. C. 1931. II. 2840.) In Mitt. I. (I. c.) u. einer Reihe früherer Veröffentlichungen ist dargetan worden, daß Faktoren verschiedenster Art von Einfluß sind auf die elektr. Leitfähigkeitserscheinungen dünner Metallschichten. In dieser u. der folgenden Mitt. (vgl. nachfolgendes Ref.) wird eine eindeutige Lsg. der Frage versucht, inwieweit sich die Wrkg. eines jeglichen Faktors im Beobachtungsmaterial gesondert feststellen läßt. Da sich der Inhalt der Arbeit in Form eines kurzen Referates kaum wiedergeben läßt, sei auf die ausführliche Zusammenfassung der in Abhandlung II. u. III. erzielten Ergebnisse verwiesen, die dem Schluß von III. angefügt ist. (Ann. Physik [5] 10. 789—824. 1931. Im Haag.)

SKAL.

L. Hamburger, *Zur Elektrizitätsleitung und Struktur dünner Metallschichten*. III. *Spezifischer Widerstand und Struktur als Funktion der Temperatur*. (II. vgl. vorst. Ref.) (Ann. Physik [5] 10. 905—26. 1931.)

SKALIKS.

L. Hamburger, *Zur Elektrizitätsleitung und Struktur dünner Metallschichten*. IV. *Einige Anwendungen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Anwendungen auf Probleme allgemeineren Charakters. — Es besteht Parallelität zwischen einer krit. Schichtdicke u. einer krit. Teilchengröße, bei deren Überschreitung Wachstums- u. Ordnungserscheinungen sehr gefördert werden, während bei Unterschreitung eine Beeinträchtigung des Zusammenhanges eintreten kann. In mikroskop. Systemen ist das Vorhandensein bedeutender Mengen von Übergangsformen zwischen dem geordneten u. dem ungeordneten Zustand anzunehmen. Kaltbearbeitete refraktärer (hochschm.) Metalle gibt zu Energiehäufungen besonders auf den Korngrenzen Veranlassung, die zu elektr. Eiggf. führen, welche ähnlich wie das Verh. dünner Metallschichten gedeutet werden können. — Es wird auf die Bedeutung monoatomarer Schichten für die katalyt. Wrkg. hingewiesen u. ferner auf die Beeinträchtigung der topochem. Katalyse durch Wachstumserscheinungen. — Eine weitere Deutung der Entfärbung dünner Metallsublimat mittels fester, dünner, metastabiler Salzschichten wird gegeben (Problem der „Salzglühlampe“). Der sublimierende Metall dampf trifft nicht eine beschränkte Glasoberfläche, sondern eine um Zehnerpotenzen größere des mikrokristallinen Salzsublimats; die Schichtdicke wird also geringer. Ferner ist die Möglichkeit zur Bldg. von Atomaggregaten stark herabgesetzt. (Ann. Physik [5] 11. 40—52. 1931. Im Haag.)

SKALIKS.

Johannes Zirkler, *Über die Berechnung der Dissoziationswärmen aus der elektrolitischen Leitfähigkeit*. (Vgl. C. 1931. II. 19.) Das Auftreten negativer Verdünnungswärmen bei Salzen in einem Konz.-Bereich, in dem die Gasgesetze noch gelten, führt NERNST (vgl. C. 1928. II. 1749) auf Dissoziationswärmen zurück. Zur Prüfung der NERNSTSCHE Theorie wurden für KJ, KBr, KCl, KNO₃, AgNO₃ u. TlNO₃ in dem Temp.-Intervall von 0—26° die Temp.-Koeff. der Leitfähigkeit unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate gemessen. Die mittels der Rk.-Isochore unter Berücksichtigung des wahren Dissoziationsgrades errechneten Dissoziationswärmen beanspruchen noch keine Absolutgeltung, doch rechtfertigen sie ihrer Größenordnung nach mindestens qualitativ NERNST'S Gedankengänge; weitere Erfahrungen aus den Verdünnungswärmen besonders an dem stark assoziierten TlNO₃ werden zeigen, ob u. an welcher Stelle im Aufbau der Theorie größere Individualität u. Feinheit am Platze ist. (Ztschr. Physik 69. 515—25. 1931.)

ZIRKLER.

Elwyn F. Chase und Martin Kilpatrick jr., *Die klassische Dissoziationskonstante von Benzoesäure und der Aktivitätskoeffizient molekular gelöster Benzoesäure in Kaliumchloridlösungen.* Aus den gemessenen Werten der Löslichkeit u. der $[H^+]$ von Benzoesäure bei 25,15° in $KCl-NaCOO \cdot C_6H_5$ -Lsgg. (vgl. C. 1931. II. 540) wurde die molekular gel. Benzoesäure berechnet. Hieraus u. aus dem experimentell bestimmten Ionenprod. wurde die klass. Dissoziationskonstante berechnet (für Elektrolytkonz. $KCl + NaOOC \cdot C_6H_5$ von 0,1—3,0 Mol/Liter). Die Kurve der Dissoziationskonstante wurde dann verglichen mit den entsprechenden Kurven für Kohlensäure, Essigsäure u. Ameisensäure in den gleichen Elektrolytlsgg. Kohlensäure hat eine von den anderen, die unter sich ähnlich sind, abweichende Kurve. Der Aktivitätskoeffizient der molekularen Benzoesäure in KCl -Lsgg. wird durch die Gleichung $\log f = 0,138 c$ wiedergegeben. Die relative Größe der Ionen in ihrer Beziehung zur Aussalzwirkg. wird diskutiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2589—97. 1931. Philadelphia [Penns.]) SKALIKS.

E. Varasova, *Polarographische Studien mit der Quecksilbertropfkathode.* Teil XVIII. *Eine Untersuchung von Seifenlösungen.* (XVII. vgl. C. 1931. II. 2758.) Mit der Stromspannungskurve wird in Seife an anorgan. Stoffen vorwiegend Fe gefunden, während ein organ. reduzierbarer Körper, der auch in Ölsäure u. wahrscheinlich auch in Linolensäure vorhanden ist, eine charakterist. „Welle“ in der Kurve bei ca. — 0,6 V. hervorruft. Durch Seife wird das Strommaximum der Adsorption stark heruntergedrückt, wenn das Adsorptionsmaximum bei einem Kathodenpotential, positiver als — 0,5 V., gegen die n-Kalomelektrode liegt. Dies zeigt die negative Ladung der Seifenmicelle. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 216—22. 1931. Prag, Univ.) BRILL.

B. Rayman, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode.* Teil XIX. *Der Einfluß einiger organischer Farbstoffe auf das Maximum des Stromes, der bei der Elektrodreduktion von Sauerstoff auftritt.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Werden an der Oberfläche der Hg-Tropfelektrode Stoffe adsorbiert, so wird dadurch das Strommaximum der O_2 -Red. heruntersetzt. Denn es werden dadurch dem O_2 Adsorptionsstellen entzogen. Ist die Fläche der adsorbierten Schicht groß genug, dann entspricht der Strom der Diffusion des O_2 zur Elektrode. Da sich die organ. Farbstoffe durch große Adsorption auszeichnen, wurde deren Verh. auf das Polarogramm untersucht. Es zeigten sich für die verschiedenen Farbstoffe charakterist. Kurven. Diese sind abhängig von der Konz. des Elektrolyten, der zugesetzten Menge des Farbstoffes u. von der Tropfgeschwindigkeit, außerdem auch noch von der Natur des Farbstoffes. Bestimmte Farbstoffgruppen zeigen typ. Störungen auf dem aufsteigenden Kurvenzug. Bei konstant gehaltenen Bedingungen ist die Konz. des Farbstoffes, bzw. der Verdünnungsgrad ein Maß für dessen Adsorption. Aus prakt. Gründen wird als Verdünnungsgrad die Konz. bestimmt, bei der das Maximum die Hälfte dessen ohne Zusatz beträgt. Die untersuchten Farbstoffe zeigen eine etwa 1000-fach größere Adsorbierbarkeit als die einfachen Fettsäuren. Es werden z. B. für *Orange II* $3,10 \cdot 10^{-6}$ mol. u. für das *Na-Salz des Säurefuchsin* $220 \cdot 10^{-6}$ mol. als charakterist. Konz. gefunden. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 314—27. 1931. Prag, Univ., Inst. f. physikal. Chem.) BRILL.

Franz Hölzl und Walther Stockmair, *Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen.* IV. Mitt. *Nitroprussidion.* (III. vgl. C. 1930. II. 3383.) Aus Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. von Alkali- u. Ba-Nitroprussiden u. Überführungsmessungen an Na- u. Ba-Nitroprussid ergibt sich die Beweglichkeit des Nitroprussidions zu $69,45 \Omega^{-1}$. Da alle Bestst. mit geringen Abweichungen den gleichen Wert geben, ist sicher, daß dem Nitroprussidion in allen Salzen die gleiche Konst. zukommt (vgl. BURROWS u. TURNER, Journ. chem. Soc., London 115 [1919]. 1429, die aus Differenzen der Ionenbeweglichkeit des Nitroprussidions in verschiedenen Salzen auf Konst.-Unterschiede schlossen). Die Beweglichkeit des $[Fe(CN)_6]^{--}$ ist fast 50% größer als die des $[Fe(CN)_5NO]^{--}$. (Monatsh. Chem. 58. 289—94. Okt. 1931. Graz, Univ. Chem. Inst.) LORENZ.

N. Thon und J. Pinilla, *Über die Abscheidungspotentiale des Kupfers aus Lösungen komplexer Cuprohalogenide.* Die elektrolyt. Abscheidung von Cu aus Lsgg. von Cu^+ -Halogenid (Cl, Br, J, SCN), Na-Halogenid u. Halogenwasserstoffsäure erfolgt ohne sichtbare H_2 -Abscheidung. Das Kathodenpotential ist bei geringer Stromdichte relativ wenig negativ; mit zunehmender Stromdichte wird es plötzlich stärker negativ, um sich dann bei weiterer Stromdichtesteigerung nur noch wenig zu verändern. Das Umbiegen der Potentialkurve deutet an, daß an der Kathode der Vorgang $Cu^{++} + e \rightarrow Cu^+$ erfolgt; die Cu^{++} -Ionen stammen aus dem rein chem. Vorgang $2 Cu^+ \rightarrow$

$\text{Cu}^{++} + \text{Cu}$, der sich im Kontakt mit der Kathode abspielt. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 661—64. 19/10. 1931.)

LORENZ.

D. J. MacNaughtan und **R. A. F. Hammond**, *Der Einfluß der Acidität des Elektrolyten auf die Struktur und Härte von elektrolytisch abgeschiedenem Nickel*. In NiSO_4 -Lsgg. mit verschiedenen Puffern: 1. KCl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2. H_3BO_3 , 3. $\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{F}_2$ wird für ein weites pH -Gebiet bei 35° u. konstanter Stromdichte (1,2 Amp./qdcem) der Einfluß der Acidität auf Brinell-Härte u. Mikrostruktur untersucht. Im allgemeinen wird durch ein hohes pH die Bldg. harter Ndd. mit feiner Kristallstruktur, durch ein niedriges pH die Bldg. weicher Ndd. mit größeren Körnern begünstigt. Für jede der 3 verschiedenen gepufferten Lösungsarten gibt es einen krit. pH -Wert, oberhalb dessen die Härte mit dem pH schnell ansteigt, während darunter eine Änderung der Acidität nur einen geringen Einfluß auf die Härte hat. Die krit. pH -Werte liegen — mit der Chinhydronelektrode gemessen — bei 4,7 bzw. 5,3 u. 5,5 für die Pufferlsgg. 1, 2 u. 3. Stromdichte u. Kathodenpotential blieben bei den Verss. prakt. konstant. Ein Einfluß des entladenen H_2 auf das Wachstum der Kristalle u. damit auf die Härte kam nur in schwachem Maße unterhalb des krit. pH — u. auch dort nur als schwache Steigerung der Härte mit zunehmender H_2 -Entw. — zum Ausdruck. Vff. nehmen an, daß die Struktur des Ni-Nd. weitgehend durch eine gleichzeitige Abscheidung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ u. bas. Ni-Salzen beeinflusst wird, u. erklären damit den schnellen Anstieg der Härte oberhalb eines krit. pH -Wertes. (Trans. Faraday Soc. 27. 633—48. Okt. 1931.) COHN.

Wilhelm Klemm, **Helmut Jacobi** und **Woldemar Tilk**, *Magnetochemische Untersuchungen. 2. Über den Magnetismus einiger Carbonyle und anderer Komplexverbindungen der Eisengruppe*. (1. vgl. C. 1931. I. 3658.) I. Die Komplexverb. lassen sich nach W. BILTZ in 2 Klassen einteilen: *Normale Komplexe* mit Ionen bzw. Dipolanziehung zwischen Zentralion u. Liganden u. *Durchdringungskomplexe*, bei denen die Außenelektronen der Zentralpartikel mit einem Teil (gewöhnlich 2 Elektronen) der Elektronen der Liganden eine gemeinsame „Zwischenschicht“ bilden. Das Umklappen der einen Bindungsart in die andere äußert sich in einer sprunghaften Änderung des Magnetismus. Die für den Magnetismus von Durchdringungskomplexen geltenden Gesetzmäßigkeiten werden besprochen; nach SIDGWICK, BAUDISCH u. WELO, BOSE PAULING u. a. tritt Diamagnetismus auf, wenn in der Zwischenschicht 18 oder 16 Elektronen vorhanden sind; im letzteren Falle ist dann ebene Anordnung der Liganden wahrscheinlich. Es wird auf dieser Grundlage der Magnetismus der Fe-Carbonyle besprochen. Beim $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ist ein beiden Fe-Atomen gemeinsames Elektronenpaar anzunehmen; der Aufbau von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ist noch nicht mit Sicherheit anzugeben. II. Neu gemessen werden eine Reihe von Ammoniakaten der Fe(II)-Halogenide sowie zahlreiche, von W. HIEBER dargestellte Carbonylverb. des Cr, Mo, Fe, Ni u. Pt. Die Ammoniakate bilden normale, die Carbonylverb. Durchdringungskomplexe. Es werden auf Grund der magnet. Messungen die in Frage kommenden Konstitutionen für die einzelnen Verb. diskutiert; Einzelheiten hierüber müssen im Original nachgelesen werden. Die von HIEBER für diese Verb. früher angegebenen Formulierungen sind mit dem Ergebnis der magnet. Unters. durchweg im Einklang. (Ztschr. angew. Chem. 201. 1—23. 28/10. 1931.)

KLEMM.

Wilhelm Klemm und **Wilhelm Schüth**, *Magnetochemische Untersuchungen. 3. Über den Magnetismus einiger Carbide und Nitride*. (2. vgl. vorst. Ref.) Für den Magnetismus von Metallen gelten unter der Voraussetzung, daß die in das Elektronengas eingelagerten positiven Ionen diamagnet. sind, folgende Sätze: 1. Die Suszeptibilität ist schwach positiv u. temperaturunabhängig. 2. Sie ist unabhängig von der Zahl der an das Elektronengas abgegebenen Valenzelektronen; bei gerader u. ungerader Zahl von Valenzelektronen finden sich die gleichen Werte. Es wird geprüft, ob diese Sätze auch für metall. Verb. gelten. Untersucht wurden: ZrN , TiN , TlC , ZrC , TaC u. WC. Die Präparate stammten z. T. aus Eindhoven, z. T. von der Studien-Ges. f. elektr. Beleuchtung, Osram-Konzern. Sehr störend waren geringe Beimengungen an ferromagnet. Verunreinigungen. Wie nach dem obigen zu erwarten war, ist der gefundene Paramagnetismus bei allen Verb. prakt. gleich groß u. zwar von derselben Größenordnung wie bei den Alkalimetallen; ferner ist er unabhängig von der Temp. Die genannten Verb. sind also auch nach dem magnet. Befund typisch „metallisch“. Der Übergang von den „diamantähnlichen“ zu den „metallischen“ Nitriden u. Carbiden ist im allgemeinen scharf; nur in der relativ geringen elektr. Leitfähigkeit des an der Grenze stehenden TlC findet man ein Anzeichen für eine gewisse Mittelstellung zwischen diesen beiden Gruppen. (Ztschr. angew. Chem. 201. 24—31. 28/10. 1931.) KLEMM.

Wilhelm Klemm, *Magnetochemische Untersuchungen*. 4. Notiz über den Magnetismus der Ag(II)-Verbindungen. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Komplexsalze der Ag(II)-Verb. mit Pyridin u. o-Phenanthrolin besitzen wie die entsprechenden Cu(II)-Verb. einen Paramagnetismus von ~ 1 BOHR'schen Magneton. Die Zweiwertigkeit des Ag in diesen Verb. ist daher auch magnetochem. bestätigt. AgO dagegen besitzt nur einen sehr geringen Paramagnetismus; auch CuO ist viel weniger stark magnet. als die anderen Cu(II)-Verb. Die beiden Oxide haben offenbar metall. Charakter, so daß eine Wertigkeitsbest. auf magnet. Wege nicht möglich ist. (Ztschr. angew. Chem. 201. 32—33. 28/10. 1931. Hannover, Techn. Hochschule.) KLEMM.

R. M. Bozorth und **J. F. Dillinger**, *Transversaler Barkhauseneffekt in Eisen*. Der BARKHAUSEN-Effekt kann auch bei Messung senkrecht zum magnet. Feld beobachtet werden. (Physical Rev. [2] 38. 192—93. 1931. New York, N. Y., Bell Telephone Lab.) LORENZ.

W. Swietoslawski und **L. Wajcenblit**, *Über das ternäre Heteroazeotrop, bestehend aus Schwefelkohlenstoff, Aceton und Wasser*. (Vgl. C. 1931. I. 1481. II. 3087.) Die heteroazeotrop. Mischung siedet unter n. Druck bei 38,042° u. enthält 75,21% CS₂, 23,98% Aceton u. 0,81% W. Die obere Schicht nimmt 1,8%, die untere 98,2% des Vol. ein. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 664—66. 19/10. 1931. Warschau, Techn. Hochsch.) W. A. ROTH.

Shuu Kambara und **Mototaro Matsui**, *Untersuchungen an Thermostaten*. Teil IV. *Beziehung zwischen der Empfindlichkeit eines Toluol-Thermoregulators, seiner Gestalt und dem Volumen des Toluols*. (III. vgl. C. 1931. II. 2483.) Die Empfindlichkeit eines Thermoregulators wird in eine Formel gebracht. 0,9 mm Durchmesser ist das Optimum für das Rohr mit dem Hg-Pt-Kontakt. Alsdann ist die kleinste Temp.-Änderung, auf die der Regulator anspricht, 0,0631%/V. Das zeitliche Nachhinken wird für verschieden große Toluolgefäße bestimmt u. in eine Formel gebracht: $\Delta t = 0,3566 V$. Für jeden Durchmesser der Capillaren gibt es ein Optimum für die Länge des Toluolgefäßes. Die therm. Isolation des Bades muß möglichst vollkommen sein; man unterteilt den Heizer: die eine Hälfte hält die Temp., nur die andere ist an den Regulator anzuschließen. 0,002° pro Minute sind zu erreichen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 84. 273B—77B. Aug. 1931. Tokyo, Univ., Coll. of Technol.) W. A. ROTH.

H. A. Wilson, *Elektrische Leitfähigkeit der Flammen*. Zusammenfassender Bericht über die neueren Arbeiten zur Leitfähigkeit der BUNSEN-Flammen. Einzelkapitel: Beziehung zwischen Strom, angelegter Spannung u. Elektrodenabstand in der BUNSEN-Flamme. — Der HALL-Effekt in Flammen. — Die Wrkg. eines Magnetfeldes auf die Leitfähigkeit einer BUNSEN-Flamme. — Die Leitfähigkeit von Flammen, die Alkalimetallsalze enthalten. — Die Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Temp. u. Druck. — Leitfähigkeit für Hochfrequenzströme. — Der vertikale Potentialgradient in Flammen. — Die Verstärkung von elektr. Strömen in Flammen. — Direkte Best. der Elektronenbeweglichkeit. — Diffusion der Alkalimetaldämpfe in Flammen. (Rev. modern Physics 3. 156—89. 1931. Houston [Texas], Rice Inst.) BEUTLER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

M. Volmer, *Zur Theorie der lyophilen Kolloide*. II. (I. vgl. C. 1927. II. 1935.) Der kinet. Ansatz für das Gleichgewicht in lyophilen Kolloiden (vgl. I., 1. c.) ist abzuändern; das hat zur Folge, daß bei der Berechnung des Verteilungsgesetzes nicht wie bisher gleichen Radiusintervallen, sondern gleichen Vol.-Intervallen der Teilchen das gleiche statist. Gewicht zukommt. Das mittlere Mol.-Gew. der Teilchen u. der Einfluß einer elektr. Doppelschicht auf die Kolloidbldg. wird berechnet. Für ungeladene Teilchen ist oberhalb $\sigma = 1$ Dyn mit der Möglichkeit kolloidaler Lsgg. merklicher Konz. nicht zu rechnen, wohl aber mit der eines größeren Mol.-Gew., das schon durch einen geringen kolloidalen Anteil hervorgebracht werden kann. Durch Ladung werden auch Fl.-Paare, deren gemessene Grenzflächenspannung über 1 Dyn liegt, zur Kolloidbldg. befähigt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 155. 281—84. 1931. Berlin, Inst. f. physikal. Chemie d. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

Balwant Singh und **Ram Singh**, *Sugdens Parachor*. V. *Mercaptane*. (IV. vgl. BHATNAGAR u. SINGH, C. 1931. I. 3661.) O-Verb. sind im fl. Zustand sehr oft assoziiert; um festzustellen, ob dies auch bei S-Verb. der Fall ist, bestimmen Vff. die Parachore einiger Mercaptane; eine Assoziation macht sich dadurch bemerkbar, daß die P-Werte um 4—8 Einheiten niedriger ausfallen, als die berechneten. Außer beim O-haltigen p-Methoxy-m-tolylmercaptan stimmten aber die Werte gut mit den be-

rechnet überein. Auch aus dem Kryoskop. Verh. von *Phenylmercaptan*, *p*-*Chlor*-u. *p*-*Methoxyphenylmercaptan* in Bzl. bzw. Naphthalin ergaben sich keine Anzeichen für Assoziation, während *Methanol*, *Benzylalkohol* u. *Phenol* in Bzl. abnorme Mol.-Geww. zeigen. — *Äthylmercaptan*, $P = 159,3$ (aus Messungen von RAMSAY u. SHIELDS, Journ. chem. Soc., London 63 [1893]. 1089). *Phenylmercaptan*, $P = 255,2$ (aus Messungen von MORGAN u. CHAZAL, Journ. Amer. chem. Soc. 35 [1913]. 1821). *p*-*Chlorphenylmercaptan*, $F. 50^{\circ}$. $D. 1,224$, $D. 1,186$. $\gamma_{00} = 36,80$, $\gamma_{100} = 32,36$ dyn/cm. $P = 291,2$. *p*-*Bromphenylmercaptan*, $F. 75^{\circ}$. $D. 1,526$, $D. 1,494$. $\gamma_{82,5} = 36,51$, $\gamma_{116,5} = 33,79$. $P = 304,8$. *p*-*Tolylmercaptan*, $F. 42,5^{\circ}$. $D. 1,022$, $D. 1,001$. $\gamma_{50,5} = 33,84$, $\gamma_{80,1} = 31,65$. $P = 293,4$. *p*-*Methoxy-m-tolylmercaptan*, $F. 39^{\circ}$. $D. 1,093$, $D. 1,067$. $\gamma_{44,0} = 36,48$, $\gamma_{75,5} = 34,10$. $P = 347,9$. *Benzylmercaptan*. $D. 1,058$, $D. 1,038$. $\gamma_{18,5} = 39,26$, $\gamma_{41,2} = 36,84$. $P = 294,1$. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 209—13. 1931. Lahore, Univ., u. Amritsar, Khalsa Coll.) OSTERTAG.

Paul Bary, *Elektrochemie der Kolloide und ihre technischen Anwendungen*. Ausführliche Darst. der Grundlagen u. Theorien von Elektrophorese, Elektrodialyse, Elektroosmose u. anderer physikal.-chem. Vorgänge in koll. Lsgg. bei Stromdurchgang. Bericht über die verschiedenen Gebiete, auf welchen die elektrochem. Eig. der kolloiden Systeme nutzbar gemacht worden sind. Behandelt wird insbesondere die Anwendung des elektr. Stromes bei der Solderst. (nach BREDIG), Metallreinigung, Akkumulatorenherst., Tonreinigung, Erdölentwässerung, Torfentwässerung, Herst. von Kautschukgegenständen u. Überzügen, Entfernung von Elektrolyten aus Gelatine u. anderen Stoffen u. W.-Reinigung. (Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 130. 517—47. 1931.) GURIAN.

J. C. Ripperton, *Konsistenzmessungen von Stärkelösungen*. Die Beziehungen zwischen Quellbarkeit u. Viscosität werden untersucht u. Quellungsmessungen zu Wertbest. von Stärke angewandt. Die Quellung kann nicht als direktes Maß der Viscosität dienen, da die Vers. keine konstante Beziehung zwischen diesen beiden Größen ergaben. Jedoch scheint die Kurve Viscosität—Konz. \times Quellung für verschiedene Stärkearten denselben Verlauf zu zeigen, so daß durch Aufnahme einer derartigen Kurve unter Anwendung einer Standardstärke eine Wertbest. ohne die Zuhilfenahme eines Viscosimeters leicht erfolgen kann. — Die Methode eignet sich nur für stark quellende Stärkesorten wie Kartoffel-, Sagostärke usw., u. muß in der vom Vf. angegebenen Arbeitsweise angewandt werden, damit die häufig bei der Auflösung der Stärke eintretende Zerstörung der Micellen vermieden wird. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 152—54. 1931. Honolulu, Hawaii, Landwirtsch. Unters.-Station.) GURIAN.

B. Anorganische Chemie.

Herbert William Cremer und Donald Russell Duncan, *Eine Untersuchung über die Polyhalide*. I. *Darstellungsmethoden*. Vff. untersuchen systemat. in engem Anschluß an die vorhandene Literatur die Darst.-Methoden von Polyhalogeniden. Es werden die Dibromjodide der Alkalimetalle u. mehrerer Alkylammonium- u. Pyridinbasen untersucht. Die Darst.-Methoden auf trockenem Wege bewähren sich im allgemeinen besser als die auf nassem Wege. Von der Gruppe RJ_2Br ist nur das Cs-Salz bekannt. Es werden ferner die K-, Rb-, Cs- u. NH_4 -Salze der Zus. $RClBrJ$, $RJCl_2$, $RJCl_4$ u. einige Polyhalogenide ohne J dargestellt. Vff. konnten die Säure $HJCl_4 \cdot 4H_2O$ nachweisen; dagegen existieren $HJBr_2$, $HJBrCl$ u. $HJCl_2$ nur in wss. Lsg. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1857—66. London, Kings Coll.) JUZA.

Herbert William Cremer und Donald Russell Duncan, *Eine Untersuchung über die Polyhalide*. II. *Physikalische Eigenschaften*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Dissoziation der Polyhalide ist das zurückbleibende Monohalid immer die Verb. zwischen dem Metall u. dem elektronegativeren Halogen der ursprünglichen Verb. Vff. messen mit einem Glasspiralmanometer die Dissoziationsdrucke von KBr_2J , $KClBrJ$ u. KCl_2J u. vergleichen ihre Werte mit den Literaturdaten. — Bei der Unters. der Polyhalide, deren Zers.-Drucke sehr klein sind, verwenden Vff. eine von ABEGG u. HAMBURGER (C. 1906. II. 1833) angegebene Methode: Sie schütteln das Präparat mit CCl_4 u. bestimmen die Konz. des Halogens in dem Lösungsm. Die Stabilität der Polyhalide steigt in folgender Weise bei Änderung des Kations: $Na < K < NH_4 < Rb < Cs$. Die Reihenfolge ist für alle Anionen die gleiche. Bzgl. der Anionen gilt die Regel, daß ein symm. Bau u. die Anwesenheit eines elektropositiven J die Stabilität erhöht. Vff. untersuchen ferner eine Reihe von organ. Deriv. des NH_4Br_2J u. stellen fest,

daß die in dem CCl_4 vorhandene Halogenmenge bei den Verb. mit ungerader Alkylzahl größer ist als bei denen mit gerader. F.-Unterss. zeigen, daß die beständigen u. die unbeständigen Halide zu Fl. von verschiedener Konsistenz schmelzen, so daß man im F. ein weiteres Kriterium für die Stabilität der Verb. hat. KCl u. JCl , die sich aus KJCl_2 beim Schmelzen gebildet haben, vereinigen sich beim Abkühlen nur schwer wieder miteinander. Intensives Trocknen hat auf den F. der Präparate einen großen Einfluß. Es werden die FF., Löslichkeiten u. die mit der CCl_4 -Methode gemessenen Halogenkonz. tabellar. zusammengefaßt. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2243—54. London, Kings Coll.)

JUZA.

Willard H. Madson und **Francis C. Krauskopf**, *Eine Untersuchung der Herstellung und der Eigenschaften von Arsentrijodid*. In Modifikation der Methode von **ODDO** u. **GIACHERY** (C. 1924. I. 628) wird AsJ_3 dargestellt: 26,5 g As_2O_3 , 5,27 g S u. 102 g J_2 werden gemischt u. unter Rückfluß 14 Stdn. auf 200° erwärmt; nach Abkühlen wird in 100 cem Senföl bei 80—90° gel.; nach Dekantieren wird in h. CS_2 gel. u. bei —90° auskristallisieren gelassen. F. 138,6°. AsJ_3 zers. sich bei Temp. über 100° auch in N_2 -Atmosphäre. Auch beim Lösen in organ. Lösungsm. tritt anscheinend stets Zers. ein. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 1005—10. 15/10. 1931. Madison, Wisconsin, Univ. Lab. f. allgem. Chemie.)

LORENZ.

C. J. van Nieuwenburg und **H. B. Blumendal**, *Die pneumatolytische Synthese von Silicaten*. II. Nach der in I. (vgl. C. 1931. II. 977) beschriebenen Methode werden dargestellt: Cd_2SiO_4 , Leucit, Orthoklas, Analcit u. Albit. Diese Al-Silicate bilden sich beim Behandeln von Kaliophilit (Kaolin mit K_2CO_3 bei 900°) u. Nephilit (Kaolin mit Na_2CO_3 bei 900°) mit überkrit. W.-Dampf u. annähernd theoret. Mengen SiO_2 . Weiter wird festgestellt, daß CO_2 die Bldg. von Wollastonit verhindert, u. daß im überkrit. Dampf nicht nur SiO_2 , sondern auch MoO_3 , WO_3 u. selbst Cu flüchtig ist. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 989—96. 15/10. 1931. Delft, Techn. Univ., Lab. f. analyt. Chemie.)

LORENZ.

Kurt Leschewski und **Heinz Möller**, *Neue Beiträge zur Strukturforschung des Ultramarins*. Beim Erhitzen von blauem Ultramarin mit *Na-Formiat* auf 350—400° bildet sich eine farblose Verb., die als echter Ultramarin anzusprechen ist, da er durch verd. Säuren unter H_2S -Entw. u. S-Ausscheidung zers. wird. Beim trocknen Erhitzen geht die Verb. in einen hellblauen Ultramarin über. Der weiße Ultramarin ist somit als Red.-Prod. des Ultramarinblaus aufzufassen; denn bei der Säurezers. gibt er doppelt soviel H_2S als der Ausgangsultramarin ab. Die Formiatmelzelze verursacht keine S-Entziehung u. läßt den Silicatgrundkörper unverändert. — Bei mehrstündigem Sieden in *Athylenchlorhydrin* nimmt der blaue Ultramarin eine zartrosa Farbe an. Der erhaltene rosa Körper färbt sich bei trockenem Erhitzen kräftig blau, wobei organ. Reste mit mercaptanartigem Geruch frei werden. Bei mehrfacher Wiederholung dieser Behandlung tritt nur noch ein schwaches helles Blau auf, so daß anzunehmen ist, daß auf diese Weise ein farbloses Prod. erhalten werden kann, das diejenigen S-Anteile abgespalten hat, welche die Blaufärbung hervorruft. — Die Darst. des weißen Körpers gelingt leicht, wenn man blauen Ultramarin unter Ausschluß von W. mit trockenem HCl in mehrwertigen hochsiedenden Alkoholen (Glykol, Glycerin), die an der Rk. teilnehmen, umsetzt. Erhitzt man diese weißen Ultramarine, so färben sie sich unter Abspaltung organ. Reste olivbraun; beim Abkühlen schlägt die Farbe nach grau um. (Naturwiss. 19. 771—72. 1931. Berlin, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Inst.)


KLEVER.

F. Zambonini und **Silvia Restaino**, *Die Doppelsulfate der Metalle der seltenen Erden und Alkalimetalle*. XIV. *Sulfate von Praseodym und Natrium*. (XIII. vgl. C. 1930. II. 1681, vgl. auch C. 1931. II. 1267.) Bei 25° wird aus Lsgg. mit Spuren bis ca. 1,5% Na_2SO_4 die Verb. $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten, aus Lsgg. mit höherem Na_2SO_4 -Geh. bis zu ca. 9,5% die Verb. $4 \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Die Verb. fallen als feine hellgrüne Pulver an. Die Verb. $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erleidet bei 110° einen Gewichtsverlust von 0,6%, bei 200° 2,5%, auch $4 \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ verliert bei 110° 0,56%, bei 200° 2,6%. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 69—71. 1931. Neapel, Univ., Inst. f. allg. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

Gustav F. Hüttig, **Takuji Tsuji** und **Béla Steiner**, *Oxydhydrate und aktive Oxyde*. XLVI. *Das System Wismut(III)oxyd-Wasser*. (XLV. vgl. C. 1931. II. 3297.) Für 10 verschiedene, nahezu elektrolytische Präparate des Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden die genauen Herst.-Bedingungen mitgeteilt. Der W.-Geh. des über 40%ig. H_2SO_4 getrockneten Präparates entsprach der Zus. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. Die Ergebnisse der isobaren

Entwässerungen von zwei Präparaten werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. Ferner wurden von 8 Präparaten, deren W.-Geh. in den Grenzen $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3,24$ - bis $0,00\text{H}_2\text{O}$ variierte, u. einem bas. Wismutchlorid Debyeogramme mit der Cu-Strahlung aufgenommen. Aus den Ergebnissen der Unters. kann auf die Existenz eines Trihydrates mit eigenem individuellen Kristallgitter geschlossen werden. Aus den Debyeogrammen folgt, daß im ganzen Entwässerungsbereich stets ein Gemenge zweier Phasen vorliegt, von denen der einen das Kristallgitter des Trihydrates, der anderen dasjenige des kristallisierten, W-freien Bi_2O_3 zukommt, während aus der isobaren Entwässerung gefolgert werden müßte, daß im Verlauf der Entwässerung das Trihydrat über das Di- u. Monohydrat in das W-freie Oxyd übergeht, so daß auf eine gewisse Veränderlichkeit in der analyt. Zus. dieser Phasen während des Abbaues geschlossen werden muß. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **200**. 74—81. 1931. Prag, Deutsche Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chem.)

KLEVER. 

W. Reinders und **J. A. M. Liempt**, *Zur Kenntnis des Wolframozytettrachlorids*. WOCl_4 wird dargestellt durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von W u. WO_2 im Cl_2 -Strom bei 700 — 800° u. durch Vakuumdest. bei 200° gereinigt. F. 209° . Kp. 232° . Sublimationsdruck: $\log p = -4000/T + 7,95$; Dampfdruck: $\log p = -3684/T + 7,30$. Sublimationswärme $18\ 284$ cal/Mol.; Verdampfungswärme $16\ 840$ cal/Mol., Schmelzwärme 1440 cal/Mol. — WOCl_4 bildet lange, glänzende, rote Nadeln, die durch W. sofort, durch feuchte Luft langsamer nach: $\text{WOCl}_4 + 3\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4 + 4\ \text{HCl}$ angegriffen werden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**. 997—1003. 15/10. 1931. Delft, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Lab., Eindhoven, PHILIPS Glühlampenfabrik, Physikal.-chem. Lab.)

LORENZ.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Fersmann, *Geochemische Diagramme*. Der Gang der geochem. Bldgg. bei geolog. Prozessen muß durch genaue Diagramme ausgedrückt werden. Dadurch werden die einzelnen Mineralien u. Gesteine in zeitlichen u. räumlichen Zusammenhang gebracht. Für magmat., metamorphe u. Salzsgg. sind diese Darstellungsmethoden ausgearbeitet, sie fehlen noch für die postmagmat. Lsgg. u. Erzgänge. Für diese wird ein geochem. Koordinatensystem entworfen, um einen einheitlichen Maßstab für alle ähnlichen Bildungen zu geben. Als Beispiele werden Granitpegmatite u. Wolframit-Pneumatolite aus Transbaikalien besprochen. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A **64**. Beilage-Band. 663—79. 20/8. 1931. Kislowodsk, Kaukasus.)

TRÖMEL.

Victor Goldschmidt, *Binder bei regelmäßigen Verwachsungen*. Allgemeine Betrachtungen über die kristallograph.-geometr. Verhältnisse bei der Bldg. von Zwillingen u. regelmäßigen Verwachsungen. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A **64**. Beilage-Band. 19—26. 20/8. 1931. Heidelberg.)

TRÖMEL.

E. Schiebold, *Über die Isomorphie der Feldspatmineralien*. (Vgl. C. 1930. I. 2532.) Auf Grund der von VI. bestimmten Strukturen der einzelnen Kristallarten der Feldspatgruppe werden die verschiedenen in der Natur auftretenden Isomorphien gedeutet. Die früheren Vers., Strukturformeln für diese Silicate abzuleiten, werden besprochen u. die sich auf Grund der Kristallstruktur ergebende Formel mit den charakterist. Si—O—Si u. Si—O—Al-Bindungen abgeleitet. Allgemeine Betrachtungen über die Gitterenergie u. die Bildungswärme aus den Elementen führen zu Aussagen über die Stabilitätsverhältnisse der Feldspattypen bei Variation der verschiedenen Kationen.

III

Für den Orthoklastypus MMSi_2O_8 ergibt sich, daß reine Cu-, Ag-, Au-Feldspäte gegenüber den oxydischen Komponenten instabil sind. Auch der reine Li-Feldspat scheint nicht beständig zu sein. Die entsprechende Überlegung für die Variation der zwei-

II

wertigen Ionen im Anorthittypus $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ zeigt die Instabilität des Be- u. Mg-Anorthits, sowie der Zn-, Cd-, Hg-, Mn-, Fe-, Co- u. Ni-Verbindung. Dagegen sind in Übereinstimmung mit der bisherigen Beobachtung der Ca-, Sr-, Ba- u. auch Pb-Anorthit durch Stabilität ausgezeichnet. Nach Überschlagsrechnungen ist es wahrscheinlich, daß ein Kalifeldspattyp existiert, in dem das Al durch Ga, Fe, V, Cr, (Ti), Se, Mn u. Rh ersetzt ist. Dagegen sollte eine Ersetzung durch seltene Erden unwahrscheinlich sein. Trägt man für den Anorthittypus als Abszissen die Radien der zweiwertigen Ionen, als Ordinaten die Radien der dreiwertigen Ionen auf, so ergibt sich ein begrenztes Zustandsfeld, in welchem für den Anorthit die Bildungswärme größer ist als die Summe

der oxyd. Komponenten. Die Grenze scheint zwischen Cp^{+3} u. F^{+3} , u. zwischen Ca^{+2} u. Ba^{+2} zu verlaufen in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von EITEL, HERLINGER u. TRÖMEL (C. 1930. II. 2248). Zum Schluß werden die Stabilitätsver-

hältnisse für den Nephelintypus $M_2M_2Si_2O_8$ u. dessen Beziehungen zum Anorthit erörtert unter besonderer Berücksichtigung der Möglichkeit, daß für die einwertigen Ionen auch komplexe Ionen mit einwertiger Gesamtladung eintreten. Dadurch ist es möglich, Beziehungen zu einer Reihe komplexer Silicate zu finden. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilage-Band. 251—319. 20/8. 1931. Leipzig, Mineral. Inst. d. Univ.)

TRÖMEL.

H. v. Philipsborn, *Über komplexe Carbonspäte*. Es werden Tetraederdiagramme u. Tabellen mitgeteilt, die die Beziehungen zwischen der chem. Zus. u. der Lichtbrechung für die dolomit. u. nichtdolomit. Mischungsglieder des Systems $CaCO_3 + MgCO_3 + FeCO_3 + MnCO_3$ darstellen. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilage-Band. 187—196. 20/8. 1931. Freiberg [Sa.], Mineral. Inst. der Bergakademie.)

TRÖMEL.

Ragnar Blix, *Die chemische Zusammensetzung von Roebblingit*. Die Analyse des Roebblingits von Franklin von PENFIELD u. FOOTE, welche das Verhältnis $SiO_2 : SO_2 : PbO : RO : H_2O = 5 : 2 : 2 : 7 : 5$ fanden, weist verschiedene Mängel auf. Einmal konnte von Vf. in dem Mineral kein SO_2 nachgewiesen werden, sondern der ganze S ist als SO_3 vorhanden, u. dann ist der Schwefelgeh. niedriger. Eine Kontrolle der Analyse ergab 23,57 SiO_2 , 0,61 CO_2 , 10,81 SO_3 , 30,08 PbO, 2,49 MnO, 23,12 CaO, 2,79 SrO, 6,15 H_2O^{+1050} u. 0,45 H_2O^{-1050} . Nicht vorhanden sind FeO, ZnO, BaO, MgO, K_2O u. Na_2O . Daraus berechnet sich eine Formel $2 PbSO_4 \cdot 7 RO \cdot 6 SiO_2 \cdot 5 H_2O$, worin das W. chem. gebunden ist. Der Roebblingit gehört danach in die Gruppe der Zeolithe zu den Mineralien Hauyn u. Nosean. (Amer. Mineralogist 16. 455—60. Okt. 1931. Stockholm.)

ENZSLIN.

Charles Palache, *Über das Vorkommen von Beryllium im Milarit*. Eine spektroskop. u. chem. Analyse des Milarit ergab, daß derselbe wesentliche u. für seinen Bau bestimmende Mengen von BeO enthält. Die Unters. ergab 71,66 SiO_2 , 4,68 Al_2O_3 , 5,23 BeO , 11,70 CaO , 4,91 K_2O , 0,46 Na_2O , 1,02 H_2O^+ , 0,05 H_2O^- , was einer Summenformel von $K_2Ca_4Be_4Al_4Si_{24}O_{60} + H_2O$ entspricht. (Amer. Mineralogist 16. 469—70. Okt. 1931.)

ENZSLIN.

F. Machatschki, *Über den Nagatelit*. IMORI, YOSHIMURA u. HATA (vgl. C. 1931. I. 2453 u. 3223) beschrieben den Nagatelit als P-haltiges Glied der Epidot-Orthitgruppe, in welchem ein größerer Teil des Si^{+4} durch P^{+5} bzw. SiO_2 durch P_2O_5 ersetzt ist. Die Formel der Vf. $4 RO \cdot 3 R_2O_3 \cdot 6 (SiO_2 \cdot P_2O_5) \cdot 2 H_2O$ wird bestritten, da Al^{+3} u. die 3-wertigen Erden sich nicht gegenseitig ersetzen können, u. ein Ersatz von SiO_2 durch P_2O_5 auch unwahrscheinlich ist. Man muß vielmehr annehmen, daß die Erden das der Größe ähnliche Ca^{+2} -Ion ersetzen u. dafür die kleineren zweiwertigen Kationen mit Ti^{+4} , Al^{+3} u. Fe^{+3} zu vereinigen sind. Der Geh. an P_2O_5 tritt als Ersatz von SiO_2 durch PO_4 -Gruppen auf. Danach wäre die Formel $X_2Y_3Z_3(O, OH)_{13}$, worin $X = Ca$, Erden, Th, $Y = Al, Fe, Ti, Mg, Mn$ u. $Z = Si, P$. Im Ardenit, welcher wahrscheinlich in die Zoisit-Epidotgruppe gehört, dürfte dann analog obigem Fall eine Vertretung SiO_2 durch AsO_4 u. VO_4 anzunehmen sein. (Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1931. 343—47. Tübingen, Mineralog. Inst.)

ENZSLIN.

N. Sundius, *Über die triklinen manganhaltigen Pyroxene*. Die triklinen Pyroxene bauen sich aus den Komponenten $CaSiO_3$ — $MnSiO_3$ — $FeSiO_3$ mit geringeren Mengen $MgSiO_3$ auf. Rhodonit $MnSiO_3$ kann 32—42 Mol.-% $FeSiO_3$ in seinen Bau aufnehmen, ohne daß sich der Charakter des Minerals ändert, u. zwar werden Glieder mit mehr als 10 Mol.-% $FeSiO_3$ Eisenrhodonite benannt. Letztere enthalten mindestens 10 Mol.-% $CaSiO_3$, meist 15—20. Eisenrhodonite mit mehr als 48 Mol.-% $FeSiO_3$ erwiesen sich als inhomogene Gemische von Eisenrhodonit, Sobralit u. Diopsid-Hedenbergit. Sobralite enthalten im Rhodonitmolekül etwa 60 Mol.-% $FeSiO_3$ u. sind von den Rhodoniten durch eine Mischungslücke getrennt. Andererseits kann der Rhodonit 20—22 Mol.-% $CaSiO_3$ aufnehmen, dann kommt eine Mischungslücke bis zu den Bustamiten mit 32 bis 57 Mol.-% $CaSiO_3$. Die Bustamite enthalten nur bis 5 Mol.-% $FeSiO_3$ u. ebensoviel $MgSiO_3$. Eine Isomorphie zwischen Bustamit u. Wollastonit ist möglich, jedoch bis jetzt nicht nachgewiesen, was wohl darauf beruht, daß der Wollastonit bereits bei 1200° in Pseudowollastonit übergeht, welcher mit $MnSiO_3$ nicht mischbar ist. Häufig enthalten die Rhodonite perthit. Einschlüsse von Diopsid, so daß über ihren eigenen

MgSiO₃-Geh. wenig ausgesagt werden kann. Derselbe kann bis 12 Mol.-% steigen. Die Bustamite enthalten keine Einschlüsse u. haben einen Geh. bis 6,2 Mol.-% MgSiO₃. Eisenrhodonite enthalten durchweg über 6 Mol.-% MgSiO₃. (Amer. Mineralogist 16. 411—29. Okt. 1931. Stockholm.)

ENSZLIN.

Georg Frehold, *Über eine bemerkenswerte Paragenese von Brauneisen, Magnetkies und Pyrit mit Bitumen in Schichten der Unteren Kreide von Ahlem bei Hannover.* Beschreibung des Vork. u. Analyse des Magnetkies. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilage-Band 691—700. 20/8. 1931. Hannover.)

TRÖMEL.

H. Schneiderhöhn, *Mineralbestand und Gefüge der Manganerze von Potmasburg, Griguland-West, Südafrika.* Eingehende erzmikroskop. Unterss. aus deren Befund sich ergibt, daß es sich primär um schichtige Mn-, Mn-Fe- u. Tonerdehydratablagerungen handelt, die unter wesentlicher Beteiligung von W. sich als feinschichtiger Gelschlamm abgesetzt haben. Der Mineralbestand ist durch rein stat. Metamorphose umgebildet worden. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilage-Band. 701—26. 20/8. 1931. Freiburg i. Br., Univ.)

TRÖMEL.

Erich Kaiser, *Zur Frage der Entstehung der Manganerzlagertstätten von Postmasburg in Griguland-West, Südafrika.* (Vgl. vorst. Ref.) Erörterung der allgemeineren genet. Verhältnisse u. Beschreibung der geolog. Erscheinungsformen u. der Lagerungsverhältnisse. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilage-Band. 727—37. 20/8. 1931. München.)

TRÖMEL.

W. Noll, *Über den Strontiumgehalt magmatischer Gesteine.* (Vgl. C. 1931. II. 2761.) Es wurde der Sr-Geh. magmat. Ca-haltiger Mineralien u. Gesteine auf röntgenoskop. Wege neben dem Ca bestimmt, wobei sich das Sr als ständiger Begleiter des Ca erwies. Bei einem Geh. des Pyroxenites von 17,43% (Ca, Sr)O ergab sich ein SrO-Geh. von 0,10%, im Labradorfels mit 13% (Ca, Sr)O sind 0,12% SrO enthalten. Auffällig stark ist Sr gegenüber Ca in den Alkalifeldspäten angereichert. Im Larvikitfeldspat mit 2,29% (Ca, Sr)O sind 0,36% SrO, in Sanidin mit 0,95% sind 0,48% SrO enthalten. — Infolge der Ähnlichkeit der Ionenradien von Sr u. K kann das Sr auch das K kristallechem. vertreten, wie aus der Analyse eines K-Feldspates (Adular) hervorging, die einen gut nachweisbaren Sr-Geh. ergab, während Ca nicht nachgewiesen werden konnte. (Naturwiss. 19. 773—74. 11/9. 1931. Göttingen, Univ., Mineralog. u. Petrograph. Inst.)

KLEVER.

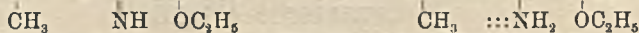
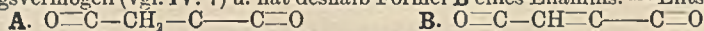
Johannes Sonntag, *Sol- und Mineralquellen in der Mark Brandenburg unter Berücksichtigung der Aussichten auf Erschließung von thermalen Solquellen in der Gegend von Frankfurt a. d. Oder.* Auf Grund geolog. Erwägungen u. Unters. der Grund- u. Quellwasser der Umgebung hält Vf. eine Bohrung auf Thermalquellen mit höherem Salzgeh. in Frankfurt a. d. Oder für erfolversprechend. (Kali 25. 181—86. 200—203. 217—19. 232—36. 247—48. 1931. Berlin.)

ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

K. v. Auwers und **H. Wunderling**, *Über Ketimid-Enamintautomerie.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1930. I. 3782.) Um zu prüfen, ob sich der ketisierende oder enolisierende Einfluß der Lösungsm. auch spektrochem. bestimmen läßt u. ob dann verwandte Erscheinungen bei den tautomeren, N-haltigen Körpern festzustellen sind, wurden die nachstehenden Substanzen I. 1—9 in homogenem Zustand u. in verschiedenen Lösungsm. (A., CH₃OH, Hexan, α -Methylnaphthalin, Aceton, Essigester) untersucht. Bei I. 7—9 ist Keto-Enol- oder Ketimid-Enamintautomerie möglich. — Bei I. 1—6 werden die Konstanten in Methylnaphthalin fast ausnahmslos höher gefunden als bei den homogenen Substanzen (vgl. Tabelle I im Original); die ziemlich gleichförmigen Erhöhungen können als Korrektur in Rechnung gesetzt werden, wenn F. u. Löslichkeitsverhältnisse zur Anwendung von Methylnaphthalin bei einem aliph. Körper zwingen. Die anderen Mittel üben auf die Konstanten der gesätt. Verb. keinen merklichen Einfluß aus, Hexan auch nicht bei den ungesätt., während die beiden Alkohole eine ähnliche, die Exaltationen steigernde Wrkg. hervorrufen wie Methylnaphthalin. — Beim Acetessigester bleiben die spezif. Exaltationen des Brechungsvermögens in beiden Alkoholen fast unverändert, im Hexan werden sie sehr stark, in Methylnaphthalin kräftig gesteigert. — Hexan wird also auch bei der spektrochem. Unters. als stark enolisierendes Mittel erkannt, desgleichen Methylnaphthalin weniger stark. — Hier kann auf dem Gebiet der Lsgg. die Spektrochemie mit der Titrimet. Methode nicht in Wettbewerb treten. — Beim Amino- u. Piperidocrotonsäureester

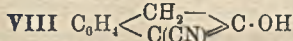
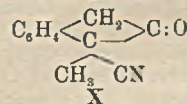
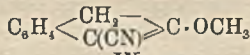
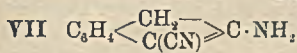
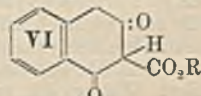
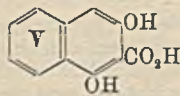
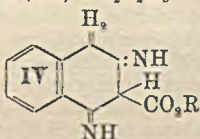
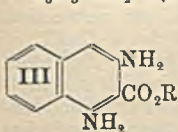
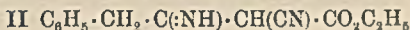
vergrößern die Alkohole u. Aceton die hohen spezif. Exaltationen der Refraktion u. Dispersion sehr erheblich, die anderen Mittel nur schwach. Enolisierende Wrkg. des Hexans ist hier nicht vorhanden, da diese Körper nahezu einheitliche Enamine sind; der exaltierende Einfluß der Alkohole beruht also nicht auf einer Veränderung im Mol. des gel. Substanz, sondern auf einer Wechselwrkg. zwischen diesen u. den Lösungsmmm. — Aus den unten angegebenen Werten für die Lösungsmmm. lassen sich die Konstanten für naheliegende Temp. berechnen. — Für A. u. CH_3OH ist dies Verf. nicht anwendbar, da W.-Geh. u. damit D. u. n zu stark schwanken. Die D.D. sind auf den luftleeren Raum bezogen. — Die für die homogenen Substanzen angegebenen Zahlen bezeichnen nacheinander: l^0 , D_4^t , n^t_α , n^t_{He} , n^t_β , n^t_γ ; die Werte in den verschiedenen Lösungsmmm. vgl. Original. — I. 1. *n-Buttersäurepropylester*, 19,1, 0,8735, 1,39851, 1,40050, 1,40535, 1,40946. — 2. *Diäthylacetessigsäureäthylester*, 17,6, 0,9717, 1,43073, 1,43303, 1,43861, 1,44331. — 3. *Diallylmalonsäurediäthylester*, 17,9, 0,9943, 1,44454, 1,44730, 1,45386, 1,45939. — 4. *Crotonsäuremethylester*, 19,0, 0,9294, 1,41773, 1,42088, 1,42849, 1,43507. — 5. *Crotonsäureäthylester*. — 6. β -*Äthoxycrotonsäureäthylester*, 56,5, 0,9500, 1,43356, 1,43708, 1,44555, 1,45318. — 7. *Acetessigsäureäthylester*, 16,1, 1,0306, 1,41892, 1,42137, 1,42708, 1,43186. — 8. β -*Aminocrotonsäureäthylester*. — 9. β -*Piperidocrotonsäureäthylester*, 18,2, 1,0320, 1,52954, 1,53604, 1,55325, 1,57034. — 15,5, 1,0351, 1,53129, 1,53786, 1,55501. — *Hexan*, 10,1, 0,6949, 1,38871, 1,39070, 1,39548, 1,39957. — 14,2, 0,6925, 1,38668, 1,38868, 1,39344, 1,39741. — 19,0, 0,6887, 1,38405, 1,38618, 1,39091, 1,39485. — α -*Methylnaphthalin*, 17,0, 1,0212, 1,61052, 1,61898, 1,64060. — 19,8, 1,0192, 1,60919, 1,61757, 1,63931. — *Essigester*, 18,0, 0,9012, 1,37187, 1,37368, 1,37831, 1,38205. — *Aceton*, 19,3, 0,7920, 1,35768, 1,39570, 1,36434, 1,36835. — An Enaminketonen von BENARY (C. 1930. II. 911) werden die aus Beobachtungen an ähnlichen Verb. gezogenen Schlüsse auf ihre Allgemeingültigkeit geprüft. — Die spezif. Exaltationen der Verb. IV. 1—4 sind ebenso hoch wie die der früher untersuchten Enaminketone; als Normalwerte dieser Körpergruppe sind $E\Sigma_D = +3,3$ u. $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +185\%$ zu setzen. — Daß störende Substituenten in den Konjugationen $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}:::$, $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N}:::$ nicht den üblichen deprimierenden Einfluß ausüben, gilt wie für Enaminsäureester auch für Enaminketone. — Für IV. 5 u. 6 (vgl. WITTIG u. BLUMENTHAL, C. 1927. II. 77) kommt nur die Konst. als Enamine in Frage, entsprechend den für den Methyläther gefundenen $E\Sigma$ -Werten. — Abnorm hohe Werte für das spezif. Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen des 4-Methyl-6- α -amino- β -acetylvinylphenols in CH_3OH u. Buttersäurepropylester zeigen besonders eindringlich den Einfluß des Lösungsm. — Die von MUMM u. BERGELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 3042. 3050) als α -Imid des Acetonoxalesters (A) aufgefaßte Verb. besitzt stark erhöhtes Brechungs- u. Zerstreuungsvermögen (vgl. IV. 7) u. hat deshalb Formel B eines Enamins. — Entsprechend



sind auch die Formeln der von MUMM u. BERGELL als α -Methylimid des Acetonoxalsäurenitrils u. Phenylimid der Acetonoxalsäure bezeichneten Verb. abzuändern. — Allgemein besteht keine Neigung zur Bldg. von Iminen mit der Atomgruppierung $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N}:::$, sondern an ihrer Stelle treten Enamine mit der Valenzverteilung $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N}:::$ auf. Es empfiehlt sich daher, alle diese Verb. einheitlich als Enamine zu formulieren u. zu benennen, wenn sie auch unter bestimmten Bedingungen als Ketimine reagieren können. — Die Zahlen bezeichnen nacheinander l^0 , D_4^t , n^t_α , n^t_{He} , n^t_β . — IV. 1. β -*Acetyl-N-methylvinylamin* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, 22,4, 0,9869, 1,53617, 1,54566, 1,57178. — 2. β -*Acetyl-N-dimethylvinylamin* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, 23,0, 0,9622, 1,54802, 1,55814, 1,58648. — 20,7, 0,9639, 1,54967, 1,55982, 1,58832. — 3. β -*Acetyl- β -methyl-N-dimethylvinylamin* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, 66,9, 0,9400, 1,52958, 1,53869, 1,56452. — 67,1, 0,9393, 1,52991, 1,53901, 1,56513. — 4. *Piperidinomethylenaceton* $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 21,9, 1,0114, 1,56553, 1,57524, 1,60041. — 5. *Methyläther des 4-Methyl-6- β -aminocrotonylphenols* (nebenst.), 99,7, 1,0608, 1,58129, 1,59229, 1,61827. — 6. *4-Methyl-6- β -aminocrotonylphenol*, in Buttersäurepropylester, 5,279%, 18,0, 0,8867, 1,40957, 1,41218, 1,41895. — *Buttersäurepropylester*, 1 8,0, 0,8743, 1,39860, 1,40068, 1,40553. — 7. α -*Amino- β -acetylacrylsäureäthylester* $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$, 68,4, 1,0608, 1,48630, 1,49383, 1,51212. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2748—58. 11/11. 1931.)

BUSCH.

K. v. Auwers und H. Wunderling, Über Ketimid-Enamintautomerie. III. Mitt. Chemische und spektrochemische Methode der Strukturbestimmung. (II. vgl. vorst. Ref.) Nach der spektrochem. Unters. der Struktur der Verbb. I—VI von THORPE u. ATKINSON (vgl. Journ. chem. Soc., London 89 [1906]. 1916. 101 [1912]. 249 u. a.) kommen die Formeln II, IV u. VI nicht in Frage. — Zur Erklärung des verschiedenen Verh. von N-Verbb. (vgl. I. c.) ist die Annahme von Amin- u. Iminformen nicht notwendig; ihre Existenz wird durch die von THORPE festgestellten chem. Tatsachen nicht bewiesen. Wenn die Basizität einer Substanz beim Austausch eines Carboxyls gegen Cyan abnimmt, so braucht man hierin keinen Übergang einesamins in Imin zu erblicken, da auch bei eindeutigen Aminen negative Substituenten den bas. Charakter einer Verb. vernichten können; ebenso braucht auch nicht die ungleiche Haftfestigkeit des bas. Restes auf einem Unterschied zwischen Amin- u. Iminform zu beruhen. — In einer Vorunters. wurden einige ungesätt. Aminonitrile opt. untersucht (vgl. unten Nr. 1—6). — Frühere (vgl. C. 1930. I. 3782) Beobachtungen am *Diacetonitril* waren fehlerhaft; nach den neuen Best. haben die Enaminnitrile nicht kleinere, sondern größere Exaltationen als die Enaminester. — Verbb. Nr. 4—6 sind nach ihren E-Σ-Werten echte Zimtsäurederiv. — Die bei der opt. Unters. der von THORPE beschriebenen Körper erhaltenen Resultate werden eingehend diskutiert (vgl. Original); sie ergeben, daß in Fällen, wo eine Ketimid-Enamintautomerie möglich erscheint, die Enaminform unbedingt bevorzugt ist. — Die Einteilung der Verbb. von THORPE entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen; die von ihm untersuchten Substanzen sind sämtlich als Enamine anzusehen. Die Unterschiede im chem. Verh. der einzelnen Körper sind nicht eine Folge verschiedener Struktur, sondern durch Einflüsse bedingt, die von den Substituenten ausgehen. Verss. THORPES, die Frage: Amin oder Imin? auf rein chem. Wege zu lösen, sind nicht beweisend. — Ob die spektroskop. als Enamine erkannten Verbb. einheitliche Substanzen sind, oder gewisse Beimengungen der tautomeren Ketimine enthalten, muß in der Regel offen bleiben. — Es dürfte nunmehr überflüssig sein, die Enamine unter doppelten Bezeichnungen zu registrieren, wie auch der Acetessigester nur als solcher im BEILSTEIN verzeichnet ist, obwohl er zum Teil enolisiert ist.



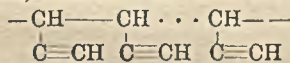
Die angegebenen Zahlen bezeichnen nacheinander: t° ; D_4^{20} ; n_D^{20} ; n_D^{18} ; n_D^{16} ; $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$; $E \Sigma_D^{20}$: 1. *Diacetonitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CN}$, 77,3; 0,9512; 1,509 44; 1,516 23; 1,534 30; +114%; +3,1 (nach WOLTER). — 2. *Dipropionitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$, 18,7; 0,9525; 1,517 50; 1,523 58; 1,539 34; +95%; +2,4. — 65,0; 0,9241; 1,501 83; 1,507 57; 1,522 86; +97%; +2,55. — 3. α -Cyan- β -amino- γ -phenylcrotonsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$, in Chinolin, 9,807%; 18,2; 1,1000; 1,614 83; 1,623 27; 1,645 27; +62%; +1,5. — *Chinolin*, 18,2; 1,0938; 1,618 64; 1,627 33; 1,649 72; —; —. (Werte für Chinolin bei 20,0, 21,5, 19,8, 19,1° vgl. Original.) — 4. β -Amino-*zimtsäurenitril*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{CN}$, 99,2; 1,0554; 1,590 06; 1,598 97; 1,624 98; +105%; +2,35. — 5. β -Diäthylamino-*zimtsäurenitril*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] : \text{CH} \cdot \text{CN}$, in Chinolin, 14,046%; 20,0; 1,0829; 1,609 90; 1,618 28; 1,640 10; +68%; +1,6. — 6. β -Diäthylamino-*zimtsäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; 19,1; 1,0314; 1,548 64; 1,555 49; 1,573 61; +77%; +1,6. — 7. *1,3-Diaminonaphthoesäure-2-äthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NH}_2)_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, in α -Methylnaphthalin, 6,008%; 19,7; 1,0320; 1,613 23; 1,622 03; 1,643 97; +133%; +3,55. — 8. *1,3-Dioxy-naphthoesäure-2-äthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, in α -Methylnaphthalin, 10,108%; 20,8; 1,0386; 1,609 10; 1,617 84; 1,640 37; —; —. — in α -Methylnaphthalin, 11,332%; 17,5; 1,0436; 1,611 23; 1,619 96; 1,642 62; +169%; +2,5 (die letzten 2 Zahlen sind Mittelwerte). — 9. *2-Amino-1-cyaninden* (VII), in Chinolin, 10,083%; 21,5; 1,1016; 1,622 68; 1,631 52;

1,654 74; +125⁰/₀; +2,8. — 10. *2-Oxy-1-cyaninden* (VIII), in Chinolin, 9,916⁰/₀; 19,8; 1,1078; 1,620 81; 1,629 49; —; —; +1,65. — 11. *2-Methoxy-1-cyaninden* (IX), in Chinolin, 9,843⁰/₀; 19,1; 1,1005; 1,615 45; 1,623 98; —; —; +1,25. — 12. *1-Methyl-1-cyanhydrindon-2* (X), 22,5; 1,1244; 1,542 01; 1,546 82; —; —; +0,8. — 13. *1-Amino-glutaconsäurediäthylester*, C₈H₁₂O₆·C·CH₂·C(NH₂):CH·CO·C₂H₅, 17,3; 1,1130; 1,490 55; 1,495 75; 1,508 55; +8⁰/₀; +1,35. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2758—67. 11/11. 1931. Marburg, Chem. Inst.)

BUSCH.

Raymond Paul, *Über einige Pentenylderivate*. (Vgl. C. 1931. II. 2304.) *5-Chlor-penten-(1)*, C₅H₉Cl. Durch Einw. von SOCl₂ auf ein Gemisch von je 1 Mol. Penten-(1)-ol-(5) u. Dimethylanilin. Bewegliche, nach Petroleum riechende Fl., Kp.₇₄₅ 105⁰, D.₁₅¹⁵ 0,916, n_D¹⁹ = 1,43055, M_D = 29,50 (ber. 29,67). — *5-Brompenten-(1)*, C₅H₉Br. Aus Pentenol mit etwas Pyridin versetzt, u. der berechneten Menge PBr₃. Kp.₇₆₅ 126 bis 127⁰, D.₁₅¹⁷ 1,272, n_D¹⁷ = 1,46539, M_D = 32,40 (ber. 32,59). — *Pentylacetat*, CH₂:CH·[CH₂]₃·O·CO·CH₃. Aus Pentenol u. Acetanhydrid. Kp. 150—151⁰, D.₁₅¹⁵ = 0,907, n_D¹⁹ = 1,41765, M_D = 35,54 (ber. 35,71). *Dibromid*, C₇H₁₉O₂Br₂, Kp.₉₃ 156—157⁰, D._{18,5}¹⁵ = 1,636, n_D^{18,5} = 1,50393, M_D = 52,16 (ber. 51,71). — *Brompentenol*, CH₂:CBr·[CH₂]₃·OH. Aus 1,2-Dibrompentanol-(5) u. KOH-Pulver neben α-[Brommethyl]-tetrahydrofuran. Kräuterartig riechend, Kp.₁₅ 97⁰, D.₁₇¹⁵ = 1,434, n_D¹⁷ = 1,50026, M_D = 33,86 (ber. 34,11). — *Acetylderiv.*, C₇H₁₁O₂Br. Aus 1,2,5-Tribrompentan u. K-Acetat. Kp.₁₈ 102—105⁰. *Dibromid*, C₇H₁₁O₂Br₂, Kp.₁₇ 180⁰, D. 1,927, n_D = 1,53823, M_D = 59,58 (ber. 59,47). — *Dibrompenten*, CH₂:CBr·[CH₂]₃·Br. Aus obigem Brompentenol mit PBr₃ in Ggw. von Pyridin. Kp.₁₅ 83—86⁰, D._{16,5}¹⁵ 1,742, n_D^{16,5} = 1,52570, M_D = 40,13 (ber. 40,35). — Ein Vergleich der 1,3-Allyl-, 1,4-Butenyl- u. 1,5-Pentenyl- u. 1,6-Hexenyl- mit den entsprechenden gesätt. Deriv. zeigt, daß der Einfluß der Doppelbindung auf die physikal. Eigg. der Verbb. CH₂:CH·[CH₂]_n·X mit steigendem n abnimmt. Dementsprechend reagieren Pentenylechlorid u. -bromid n. mit Mg. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 598—600. 12/10. 1931.) LINDENBAUM.

J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing and A. S. Carter, *Acetylen-polymerer und ihre Derivate*. 1. Mitt. *Die gemäßigte Polymerisation von Acetylen*. Die Substanz, die den merkwürdigen Geruch beim Einleiten von Acetylen in eine Lsg. von Kupferchlorür u. Natrium- oder Kaliumchlorid bedingt, kann isoliert werden, wenn man Ammoniumchlorid oder ein substituiertes Ammoniumchlorid verwendet. Es ist Divinylacetylen. — Primär entstehen Additionsprodd. aus Acetylen u. Cu₂Cl₂ — die sehr wahrscheinlich kein Ammoniumchlorid enthalten —; nach kurzer Zeit kann man noch Acetylen abdestillieren, allmählich aber polymerisiert es sich, zuerst zu Vinylacetylen, das mit einem zweiten Mol. oder mit Acetylen sich zu C₆H₈ oder C₆H₈ kondensiert. Weitere Rk. tritt nicht ein, weil die letzteren beiden KW-stoffe kein bewegliches H-Atom mehr besitzen. Es wird angenommen, daß ein n. Mol. mit einem aktivierten reagiert, z. B. CH≡CH + :C≡CH₂ → HC≡C—CH=CH₂. So entsteht nacheinander *Vinylacetylen*, C₂H₂, d₄⁴ = 0,7095—0,00114 t (zwischen —3 u. —80⁰), Dampfdruckkurve im Original, *Divinylacetylen*, C₄H₄, Kp. 83,5⁰. *1,5,7-Octatrien-3-on*, C₈H₈, Kp. 156⁰ (heftige Zers.), möglicherweise noch eine *Verb.* C₁₀H₁₂, die aus einem Isomeren des Divinylacetylens, H₂C=CH—CH=CH—C≡CH, gebildet sein kann. Die Struktur des Vinylacetylens wurde bewiesen durch Hydrierung zu n-Butan u. durch Hydratisierung zu 1-Buten-3-on, CH₂=CH·CO·CH₃; es bildet ein Hydrat u. läßt sich zu trocknenden Ölen, schließlich zu einem harten Harz polymerisieren; sie besitzen wahrscheinlich die

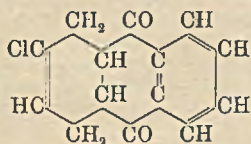


nebenstehende Struktur. Divinylacetylen gibt n-Hexan bei der Hydrierung u. zwei 1,2,3,4,5,6-Hexabrom-3-hexene, F. 81 u. 114⁰, bei der

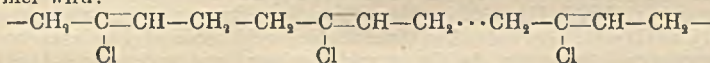
Bromierung. Es nimmt Luftsauerstoff zu einem Peroxyd auf, das außerordentlich explosiv ist. Bei der Polymerisation entsteht zuerst eine viscose Fl., die durch Oxydation u. Polymerisation zu einem außerordentlich widerstandsfähigen Film eintrocknet, der von Lösungsm. ebenso wenig wie von Säuren oder Alkalien angegriffen wird. In reinem Zustand kann Divinylacetylen durch Antioxygene wie Hydrochinon, Brenzcatechin, Dibutylamin stabilisiert werden. — Daß das Tetramere 1,5,7-Octatrien-3-in ist, wird aus der Hydrierung zu n-Octen geschlossen. Es ähnelt chem. dem Divinylacetylen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4197—4202. Nov. 1931. Wilmington, Delaware, Univ. of Notre Dame u. Jackson Labor., E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.) BERGM.

Wallace H. Carothers, Ira Williams, Arnold M. Collins und James E. Kirby, *Acetylenpolymerer und ihre Derivate*. 2. Mitt. *Ein neuer synthetischer Kautschuk; Chloropren und seine Polymeren*. (1. vgl. vorst. Ref.) *2-Chlorbutadien-(1,3)* (Chloropren), C₄H₅Cl,

das sich aus Vinylacetylen u. konz. HCl bei Ggw. von Cu_2Cl_2 u. NH_4Cl sehr leicht darstellen läßt. liefert viel rascher als das ähnlich gebaute Isopren ein Hochpolymeres, das überdies in seinen Eigg. sogar den natürlichen Kautschuk übertrifft. Es ist eine äther. riechende Fl. vom Kp.₇₆₀ 59,4, D.₂₀ 0,9583, $n_D^{20} = 1,4583$. Maleinsäureanhydrid liefert bei 50° nach anschließender Hydrolyse 4-Chlor-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure, aus W. viereckige Tafeln, F. 173—175°, die bei der Oxydation die schon bekannte Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, aus W. Nadeln, F. 192—193° (Zers.), liefern. α -Naphthochinon liefert über das autoxydable 2-Chlor-1,4,4a,9a-tetrahydro-9,10-anthrachinon



(Formel nebst.) hinweg 2-Chloranthrachinon. HCl in Ggw. von Cu_2Cl_2 liefert 1,3-Dichlorbuten-(2). — Vff. beschreiben eine Reihe von Polymerisationsprodd. Unter gewöhnlichen Bedingungen entsteht in 10 Tagen (bei Ggw. von etwas Luft) das μ -Polychloropren, eine durchscheinende, feste, nicht plast., elast. Substanz, die dem vulkanisierten Kautschuk ähnelt. Zwischenprod. ist das α -Polychloropren, eine plast., dem unvulkanisierten Kautschuk ähnliche M., die durch die Wärme in die μ -Form umgewandelt wird. Unter anderen Bedingungen entsteht die flüchtige β -Form, die körnige ω -Form u. ein balata-ähnliches Polymeres. — μ -Polychloropren gibt wie natürlicher Kautschuk in gestrecktem Zustande ein Röntgendiagramm, was die bisher bekannten synthet. Kautschuke nicht tun. Die Identitätsperiode des erhaltenen Faserdiagramms beträgt 4,8 Å, was einer langen Kette von Chloroprenmoll. in trans-Konfiguration, somit der β -Gutta-percha nach HAUSER u. v. SUSICH (C. 1931. II. 3051) entspricht. Ungedehntes μ -Polychloropren gibt einen amorphen Ring. Seine Darst. kann auch sehr glatt in wss. Emulsion erfolgen. Die Partikelgröße ist kleiner als bei natürlichem Kautschuk, μ -Polychloropren durchdringt deshalb leicht poröse Materialien u. kann auch in Ggw. solcher gewonnen werden. Es ist dichter als natürlicher Kautschuk, widerstandsfähiger gegen das Eindringen von W., weniger durchlässig für Gase u. quillt viel weniger in Ggw. von Paraffin-KW-stoffen. Ebenso wird es von O_2 , O_3 , HCl, HF usw. erheblich weniger angegriffen. — Als Formel wird:



angenommen, die die Oxydation zu Bernsteinsäure u. die Unangreifbarkeit des Chlors erklärt. Erst nach der Autoxydation tritt leichtere Hydrolyse ein; offenbar bilden sich die Gruppierungen $-\text{CCl}-\text{CH}-$. Daß Chloropren sich soviel leichter polymerisiert

als Isopren, wird auf die Anwesenheit des Chlors zurückgeführt, das sich auch bei der Polymerisation des Vinylchlorids bemerkbar macht u. ebenso die Addition von HCl an Chloropren reagiert. — Über die Bedingungen der einzelnen Polymerisationsprozesse werden detaillierte Angaben gemacht; Antioxygene verhindern auch die Polymerisation. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 4203—25. Nov. 1931. Wilmington, Delaware, E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.) BERGMANN.

Christopher Kelk Ingold und Henry Geoffrey Smith, Über die Arten der Addition an konjugierte ungesättigte Systeme. 3. Mitt. Weitere Bemerkungen und Beobachtungen bezüglich des Mechanismus der Addition von Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren. (2. vgl. C. 1929. II. 2767.) Die in der 1. Mitt. gemachten Voraussagen über die Halogenaddition an konjugierte Systeme sind inzwischen bestätigt worden (1,4-Addition an β,γ -Dimethylbutadien, FARMER, LAWRENCE u. SCOTT, C. 1930. II. 368; vgl. C. 1929. I. 2171; ferner MUSKAT u. NORTHROP, C. 1930. II. 3389, sowie MUSKAT u. HUGGINS, C. 1929. II. 1655). Vff. gehen in zwei Richtungen weiter: 1. Über den Einfluß von Bromatomen läßt sich voraussagen, daß α -Brombutadien in γ,δ -, α -Bromhexatrien in ϵ,ξ -, p-Brom- α,δ -diphenylbutadien in γ, δ addiert. Für α -Brombutadien wird bei verschiedenen Temp. in Hexan, Chlf. u. Eg. die Voraussage bestätigt. 2. Der primäre Angriff eines Halogenmol. am α -Kohlenstoffatom eines Diens, dem eine Verteilung des Molekülrestes zwischen 2- u. 4-Stellung folgt, ist notwendig nur für 1,4-Additionen. Für die Bldg. von 1,2-Additionsprodd. könnte man den primären Angriff an die 2-Stellung verlegen, dem Stabilisierung in 1 folgen muß. Vff. untersuchen die Addition von Chlorjod an Butadien, wobei die Annahme gemacht wird, daß das C-Atom, an dem das Jod haftet, der Ort des ersten Angriffs ist. Es entstehen in Methylenchlorid bei -35° neben der 1,4-Verb. 22% des

1,2-Additionsprod. $\text{CH}_2\text{J}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Die Stellung des Jods wird dadurch bewiesen, daß bei der Halogenwasserstoffabspaltung aus der 1,4-Verb. α -, aus der 1,2-Verb. β -Chlorbutadien gebildet wird. Der Angriff erfolgt also am C_α . Im Fall des Isoprens benutzen Vff. die Feststellung von TERRY u. EICHELBERGER (C. 1925. II. 279) u. FRANCIS (C. 1926. I. 353), daß das bei der Addition von Brom an ein Äthylen des primär gebildete Kation des Typs $>\text{C}-\text{C}^+<$ auch ein anderes Anion als das des Halogens

Br

aufnehmen kann, wobei die Häufigkeit dieser Rk. durch die Eignung des Anions zur Koordination u. durch seine Konz. bedingt ist. Vff. wählen als Anion das Hydroxyl, u. zwar in Form von W. — es kann nicht sekundär wandern, was beim Brom infolge von Allylverschiebung ohne weiteres möglich ist. Die Stellung des Hydroxyls ergibt den Ort, wo die letzte Phase der Rk. sich abspielt. Es entstehen (wenigstens) 47% $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, (wenigstens) 16% $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ u.

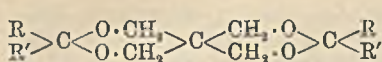
OH

etwas $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$, das möglicherweise aus einem Isomeren $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ sekundär entstanden ist u. auf Angriff am C_β deuten

Br

würde. Doch ist das unwahrscheinlich, so daß im ganzen hier primärer Angriff am C_α stattfindet. Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch reduktive Enthalogenierung u. anschließende Ozonspaltung. α -Phenylbutadien wird unter denselben Bedingungen in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ übergeführt; die Addition setzt also am C_β ein. — Da in Halogenwasserstoffen die kationische Komponente die Addition einleitet, ergibt sich aus dem Vorgehenden alles Theoretische. a) Die Stelle des neuen H-Atoms markiert das Einsetzen der Rk. b) Die Stellung des Halogens wird reguliert durch das anionotrope Gleichgewicht. Den α -Angriff zeigt das Verh. von Cyclopentadien u. Cyclohexadien-(1,3) gegen HCl (KRÄMER u. SPILKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896]. 554; CROSSLEY, Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 1420). Die Forderung b) ist in den untersuchten Fällen (Isopren: STAUDINGER, KREIS, SCHILT u. MOSMANN, C. 1922. III. 1337; α -Phenylbutadien: RIIBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 2977) erfüllt; es entstehen einheitliche Prodd., obwohl die nichtpolare Natur der verwendeten Lösungsm. die Gleichgewichtseinstellung (anionotrope Umlagerung) hätte hemmen können. Es wird noch gezeigt, daß wie Phenylbutadien, so auch α -Brombutadien in δ,γ HBr addiert, also erwartungsgemäß $\text{Br}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ liefert. — Die Einww. von ClJ auf Butadien (in CH_2Cl_2) wurde so verfolgt, daß aus dem Rk.-Prod. HJ abgespalten, das Gemisch der Chlorbutadiene (Kp. 53—63°) bei —35° in Lg. bromiert u. das Gemenge der Chlordibrombutene (Kp.₁₅ 92—96°) in Chlf. ozonisiert wurde. Die Ozonide geben bei der Behandlung mit kochendem W. CO, Formaldehyd, polymeres α -Bromacrolein, α,β -Dibrompropionsäure (22 Mol.-%) neben HCl u. HBr. bei der Behandlung mit sd. Na-Acetatlg. α -Bromacrolein (zu 58 Mol.-% der Chlordibrombutene) u. bei der reduktiven Spaltung α,β -Dibrompropionaldehyd u. die korrespondierende Säure. — Die aus Isopren u. Bromwasser erhaltenen Prodd. wurden mit 3%ig. Na-Amalgam u. Essigsäure (oder mit H_2 u. Palladiumasbest) reduktiv enthalogeniert, dann mit Essigsäureanhydrid verestert (Kp. 120—140°); die so gewonnene Fraktion enthielt — da in wss. A. gearbeitet wurde — noch etwas Äthoxypentene; sie wurde ozonisiert u. die Ozonide mit Al-Amalgam reduziert. Es bildeten sich so: Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, (nach saurer Hydrolyse) α -Oxyisobutyraldehyd (Kp. 134—136°; F. 64—66°) u. Glykolaldehyd. — Das aus α -Phenylbutadien u. Bromwasser erhaltliche Präparat wurde wie oben enthalogeniert. Es bestand danach aus γ -Phenyl- α -methylallylalkohol (Kp.₁₁ 133—135°; vgl. KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 2650) u. etwas von seinem Äthyläther, der leichter flüchtig war u. mit Ozon u. anschließend saurem W. Benzoesäure u. Brenztraubensäure ergab. — 1,3,4-Tribrombuten-(1), $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_3$. Aus 1-Brombutadien mit Brom. Strohgelbes Öl, Kp.₁₅ 110—112°. Ozonisation ergab CO, HBr u. α -Bromacrolein. — 1,3-Dibrombuten-(1), $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$. Aus 1-Brombutadien u. HBr in Ä. Kp.₁₅ 59—61°. KMnO_4 in wss. Aceton bei Ggw. von Mg-Sulfat ergab α -Brompropionsäure; Identifizierung als Amid, F. 122—123° (aus Bzl.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 2752—65. Okt. Leeds, Univ. of London, Univ. College.) BERGMANN.

H. J. Backer und H. B. J. Schurink, Reaktion des Pentaerythrits mit Aldehyden unter dem Einfluß von Zinkchlorid. Pentaerythrit kondensiert sich bekanntlich mit Aldehyden u. Ketonen unter der Wrkg. wss. oder alkoh. HCl oder H_2SO_4 zu spirocycyl.

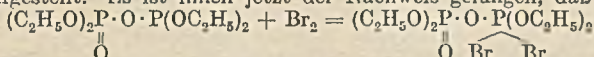


Acetalen von nebenst. Typus (Literatur im Original). Vff. haben im ZnCl_2 ein viel vollkommeneres Kondensationsmittel gefunden.

Dasselbe macht einen Überschuß an Aldehyden unnötig u. vermittelt auch leicht die Kondensation mit den viel schwerer reagierenden Ketonen. Man erhitzt Pentaerythrit mit dem Aldehyd oder Keton (mäßiger Überschuß), gibt etwas ZnCl_2 (5 g pro 0,1 g-Mol. Pentaerythrit) zu u. kocht noch kurze Zeit. — *Dibromalpentaerythrit*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$, aus viel Chlf. Blättchen, F. 248—249° (Zers.), swl. — *Difurfullopentaerythrit*, aus A., F. 164,5—165°. — *Dicyclopentanopentaerythrit*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$, aus A. Plättchen, F. 153,5°. — *Dicyclohexanopentaerythrit*, $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4$, aus A. Plättchen, F. 115,5°. — Bei der Rk. mit α -Hydrindon wurden nur α -Anhydrobishydrindon (F. 144°) u. Truxen (F. 368°) erhalten. Das Pentaerythrit beteiligt sich nicht an der Rk. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 1066—68. 15/10. 1931. Groningen, Univ.)

LINDENBAUM.

A. E. Arbusow und B. A. Arbusow, *Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure*. II. *Über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf diäthylphosphorigsaures Natrium*. (I. vgl. C. 1931. II. 216.) Am Schluß der I. Mitt. haben Vff. ein Rk.-Schema für die Einw. von Br auf diäthylphosphorigsaures Na aufgestellt. Es ist ihnen jetzt der Nachweis gelungen, daß die Rk.



tatsächlich ausführbar ist. Für die folgenden Rk.-Stufen gelang der Nachweis nur zum Teil. — In Gemisch von *Tetraäthylunterphosphat* u. Lg. wurde Br getropft (Kältegemisch), bis sich eine bleibende gelbliche Färbung einstellte, was nach Zusatz von genau 1 Br_2 der Fall war. Nach Verjagen des Lg. fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl, verschlossen haltbar, an der Luft HBr entwickelnd, nicht destillierbar. — Das Bromderiv. wurde in Lg. mit 1 Mol. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PONA}$ umgesetzt. Schwache Erwärmung, reichlicher Nd. Die Lsg. lieferte äußerst wenig *Triäthylphosphit* (Kp._{11,5} 43—50°). Der Nd. wurde nochmals mit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PONA}$ umgesetzt. Vermehrung des Nd. Die Lsg. lieferte jetzt etwas *Tetraäthylpyrophosphit* (Kp.₂ 82—83°, $n_D^{20} = 1,4318$). Die Isolierung von Pyrophosphorsäureester gelang nicht. Dieser befand sich offenbar als Komplexsalz in dem Nd. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 337—41. Sept. 1931. Kasan, BUTLEROW-Inst.)

LINDENBAUM.

Ernst Eigenberger, *Über ein isomeres Isoprensulfonyl*. III. (II. vgl. C. 1931. 1. 3668.) Die Umlagerung des *Isoprensulfonyls A* in das *Sulfonyl B* könnte auf struktureller Änderung entweder im SO_2 -Rest oder an der Doppelbindung beruhen. Zur Entscheidung dieser Frage hat Vf. die Red. der Sulfonyl untersucht. — *Isoprensulfonyldibromid* wird durch Zn-Staub ohne Lösungsm. in stark exothermer Rk. zu *Isopren, SO₂* u. terpenähnlichen Prodd. zers., dagegen in sd. A. zum *Sulfonyl A* debromiert. — Sodann wurden die Sulfonyl in wss. Lsg. mit Pd-Kolloid hydriert. A nahm schnell, B träge 2 H auf. Mit Soda neutralisiert, eingedampft u. ausgeäthert. Erhalten gelbliches Öl, l. in W. u. besonders in den mit W. nicht mischbaren Solvenzien außer Pae., in CO_2 -Schnee krystallin erstarrend, nicht unzers. destillierbar. Reinigung aus Ä. (Kohle) durch Köhlen auf —60 bis —70°. So lieferten A u. B dasselbe *Dihydroisoprensulfonyl*, Krystalle, F. 0,2 bzw. 0,5°, Misch-F. 0°. — Die Isomerie von A u. B beruht folglich nicht auf einer Umlagerung des SO_2 -Restes, sondern ist von geomet. Art. Erfahrungsgemäß muß A als die cis-, B als die trans-Form angesehen werden. — *Dihydroisoprensulfonyl* wird durch K unter den früher (II. Mitt.) angegebenen Bedingungen nicht aufgespalten. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 289—92. Sept. 1931. Prag, Deutsche Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

A. Baroni, *Konstitutionsbestimmung der Polysulfide, Polyselenide und der Verbindungen mit gemischten Ketten aus Schwefel und Selen mittels des Parachors*. (Vgl. C. 1930. II. 1070.) Vf. mißt zur Konst.-Best. den Parachor folgender Verb.: *Diäthylsulfid*, *Diäthylsulfid*, *Diäthyltrisulfid*, *Diäthyltetrasulfid*, *Diäthylpentasulfid*, *Diäthylselenid*, *Diäthylselenid*, *Diäthyltriselenid*, *Diäthylseleniddisulfid* u. *Diäthylsulfid-diselenid*. Aus den Messungen ergibt sich als sehr wahrscheinlich, daß die Verb. mit 3 S- oder Se-Atomen eine gerade Kette besitzen; sie ist verzweigt bei den Tetrasulfiden, u. die beiden isomeren Diäthylpentasulfide dürften einen Ring von 3 S-Atomen aufweisen. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 28—32. 1931. Mailand, Univ.)

FIEDLER.

H. J. Backer und P. Terpstra, *Die Salze der Methantrisulfonsäure*. (Vgl. C. 1931.

I. 251.) Vff. haben noch einige Salze dieser Säure dargestellt u. kristallograph. untersucht. Die Eigg. des NH_4 - u. Ag-Salzes differieren von den in der Literatur angegebenen. Die Säure selbst kristallisiert nicht mit $2\frac{1}{2}$, wie l. c. angegeben, sondern mit $3\text{H}_2\text{O}$, gibt aber im P_2O_5 -Vakuum langsam einen Teil des W. ab. Es ist bemerkenswert, daß diese 3-bas. Säure mit $3\text{SO}_3\text{H}$ u. $3\text{H}_2\text{O}$ im hexagonalen System kristallisiert.

Versuche. Darst. der Salze durch Neutralisieren der gel. Säure mit den Basen oder Carbonaten. Im folgenden werden nur die Achsenverhältnisse u. Winkel angegeben. Weitere Daten u. Kristallbilder im Original. — *Methantrisulfonsäure*, $\text{CH}_3\text{O}_3\text{S}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$, große Säulen, F. 162—162,5°, D.¹⁵ 2,07 (in Bzl. bestimmt). 100 g W. von 25° lösen 221 g wasserfreie Säure. System hexagonal. a : c = 1 : 0,67. — *NH₄-Salz*, $\text{CHO}_9\text{S}_3(\text{NH}_4)_3$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Monoklin. $\beta = 103^\circ 28'$. a : b : c = 0,8035 : 1 : 0,7632. — *Li-Salz*, $\text{CHO}_9\text{S}_3\text{Li}_3$, $4\text{H}_2\text{O}$. Monoklin. $\beta = 73^\circ 11'$. a : b : c = 1,5829 : 1 : 0,7436. — *Na-Salz*, $\text{CHO}_9\text{S}_3\text{Na}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$, sehr dünne Plättchen. Monoklin. $\beta = 79,5^\circ$. a : b : c = 0,76 : 1 : 0,72. — *Rb-Salz*, $\text{CHO}_9\text{S}_3\text{Rb}_3$, H_2O , Nadeln. Rhomb., isomorph mit dem K-Salz. a : b : c = 0,9948 : 1 : 1,12 954. — *Cs-Salze*. 1. $\text{CHO}_9\text{S}_3\text{Cs}_3$, H_2O . Monoklin. $\beta = 77^\circ 25'$. a : b : c = 0,80 163 : 1 : 0,760 42. — 2. $\text{CHO}_9\text{S}_3\text{Cs}_3$, $2\text{H}_2\text{O}$. Durch Zufügen von A. zur wss. Lsg. des Salzes u. langsames Verdunsten des W. über CaO. Triklin. $\alpha = 95^\circ 33'$, $\beta = 105^\circ 11'$, $\gamma = 91^\circ 4'$. a : b : c = 0,7829 : 1 : 0,7381. — *Ag-Salz*, $\text{CHO}_9\text{S}_3\text{Ag}_3$, H_2O . Triklin. $\alpha = 90^\circ 48'$, $\beta = 114^\circ 12'$, $\gamma = 98^\circ 12'$. a : b : c = 2,617 : 1 : 1,357. — *Ca-Salz*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_{18}\text{S}_6\text{Ca}_3$, $12\text{H}_2\text{O}$. Rhomb. (pseudotetragonal), schlecht ausgebildet. a : b : c = 1 : 1 : 3,38. — *Ba-Salz*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_{18}\text{S}_6\text{Ba}_3$, $9\text{H}_2\text{O}$, aus W. Blättchen, bei langsamem Verdunsten einer gesätt., mit $\frac{1}{10}$ konz. HCl versetzen Lsg. Nadeln. Monoklin. $\beta = 83^\circ 39'$. a : b : c = 1,422 : 1 : 0,932. — *La-Salz*, $\text{CHO}_9\text{S}_3\text{La}$, $6\text{H}_2\text{O}$, Tafeln. Monoklin. $\beta = 80^\circ 12'$. a : b : c = 3,04 : 1 : 2,23. — *Cinchoninsalz*, $\text{CH}_4\text{O}_9\text{S}_3$, $3\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$, $8\text{H}_2\text{O}$. Rhomb. (pseudotetragonal). a : b : c = 1 : 1 : 1,3068. — *K-Brucindoppelsalz*, $\text{CH}_2\text{O}_9\text{S}_3\text{K}$, $2\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, $9\text{H}_2\text{O}$. Aus K-Salz u. Brucinacetat in W. Nadelbüschel. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 1069—77. 15/10. 1931.) LINDENBAUM.

H. J. Backer und P. Terpstra, *Natriumäthan-1,2-disulfonat*. Vff. haben dieses Salz durch Erhitzen von Äthylenbromid mit Na_2SO_3 -Lsg. dargestellt. In der Literatur sind 7 Kristallformen beschrieben. Vff. haben dagegen 2 gut kristallisierte Formen erhalten, welche sich in Zus. u. Beständigkeit unterscheiden. Man kann das Salz durch Abkühlen einer h. gesätt. Lsg. oder durch Verdunsten einer k. Lsg. umkristallisieren. Immer kristallisieren beide Formen zugleich aus. — 1. *Dihydrat*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, schöne Prismen, zuweilen Pseudooktaeder, luftbeständig. Monoklin. $\beta = 91^\circ 34'$. a : b : c = 0,7895 : 1 : 0,4569. — 2. *Trihydrat*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, dünne Platten in Form von Parallelogrammen, an der Luft schnell verwitternd unter Verlust von $1\text{H}_2\text{O}$. Monoklin. $\beta = 63\frac{1}{3}^\circ$. a : b : c = 2,735 : 1 : 2,475. — Weitere Daten u. Kristallbilder im Original. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 1078—81. 15/10. 1931. Groningen, Univ.) LINDENBAUM.

Werner Bleyberg und Helmut Ulrich, *Synthese hochmolekularer Fettsäuren und ihrer Anhydride*. Die Unters. von HOLDE u. Mitarbeitern (vgl. dazu C. 1930. II. 3350) machten die Synthese der n. Fettsäuren mit 20, 22, 24, 26, 28 u. 30 C-Atomen erforderlich. Das hierfür herangezogene Malonesterverf., wiedergegeben durch das Schema $\text{R}\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{J} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, ist naturgemäß nur bei guten Ausbeuten in allen Stufen durchführbar. Schlecht sind die Ausbeuten bisher bei der Red. des Esters zum Alkohol u. bei der Umsetzung des Jodids mit Na-Malonester. Auch die letzte Stufe wird durch Nebenrkk. gestört. Es ist Vff. gelungen, erhebliche Verbesserungen zu erzielen. — 1. Bei dem Verf. von BOUVEAULT u. BLANC wird wegen der stark alkal. Rk. der Lsg. ein großer Teil des Esters verseift. Verff. entwickeln den erforderlichen H zwar auch aus Na u. A., benutzen aber den A. nicht gleichzeitig als Lösungsm. Sie lösen den Ester in Bzn., welches $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ nicht löst, pressen Na-Draht ein u. geben nach u. nach die dem Na entsprechende Menge A. zu, welcher ganz zur Bldg. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ verbraucht wird, so daß keine alkal. Lsg. entstehen kann. Obwohl die Bldg. dimolekularer Prodd. (besonders von Acyloinen) zu befürchten war, erhielten Vff. schon beim 1. Vers. mit *Erucasäureester* fast 80% *Erucylalkohol*. In der Folge wurden alle Alkohole durch Hochvakuumdest. gereinigt, wobei die stets geringen höheren Kondensationsprodd. zurückblieben. Beim *Behensäureester* trat eine neue Störung auf, indem das behensäure Na in W. bzw. verd. A. swl. war u. die Abtrennung des *Dokosylalkohols* sehr erschwerte (Emulsionsbildg.). Diese Schwierigkeit wurde durch Verwendung von Butylalkohol statt A. überwunden. Ersterer zerstört

besser Emulsionen u. reagiert mit Na weniger stürm. als A., so daß der H besser ausgenutzt wird. Die Rohausbeute konnte so bis auf 95% gesteigert werden. — 2. Auch die Umsetzung der Jodide mit Na-Malonester ließ sich durch Anwendung von Butylalkohol statt A. wesentlich verbessern, weil ersterer den Na-Malonester sehr leicht löst u. die Rk.-Temp. zu erhöhen erlaubt, wodurch die Rk. erheblich beschleunigt wird. Ausbeuten 93–98%. — 3. Die CO₂-Abspaltung aus den Alkylmalonsäuren wurde im Vakuum (schließlich Hochvakuum) vorgenommen, wozu schon eine Temp. von 140–150° genügte. Anschließend wurde die gebildete einbas. Säure sofort im Hochvakuum abdest. Ausbeuten 93–98%. — Mit vorst. Verbesserungen erhielten Vff. z. B. aus 20 g *Stearinsäure* 17 g = 77,4% *n-Eikosansäure*. Alle so dargestellten Säuren zeigten beim Erstarren aus dem Schmelzfluß grobkristalline Oberfläche u. lockeres Krystallgefüge (vgl. l. c.), ebenso Säure C₂₆H₅₀O₂. — Die Anhydride der Säuren wurden nach HOLDE u. Mitarbeitern (C. 1925. II. 1142 u. früher) dargestellt. Die Regel, daß dieselben, vom Myristinsäureanhydrid aufwärts, höher schm. als die zugehörigen Säuren, bestätigte sich wieder. Die Differenzen zwischen Säure- u. Anhydrid-FF. nehmen stetig, aber sehr wenig zu (bis 2,6° bei C₃₀). Nur das Anhydrid der C₉-Säure schm. bedeutend höher (74–74,4°) als die Säure selbst (68–69°).

Versuche. Als Beispiel wird die Synthese der Säure C₂₀H₄₀O₂ aus Stearinsäure beschrieben. — *Octadecanol*. 20 g Stearinsäureäthylester in 200 ccm Bzn. (Kp. 70 bis 80°) gel., 23,5 g Na-Draht eingepreßt, auf W.-Bad gekocht (Kühler mit CaCl₂-Rohr), in 2 Stdn. 120 ccm (je 10) Butylalkohol u. nach Lsg. des meisten Na so viel A. (ca. 250 ccm) zugeben, daß eine klare Lsg. entstand, noch 1 Stde. gekocht, vorsichtig mit W. versetzt. Obere Lsg. abgehoben, mit h. W. gewaschen, Bzn. u. Butylalkohol (diesen mit Dampf) abdest. Rückstand nochmals in Bzn. gel., mit verd. A. gewaschen, getrocknet, unter 0,2 mm dest. F. 59,4–59,8°. — *Octadecyljodid*. 15,6 g des vorigen mit 7,8 g J u. 1 g rotem P 1 Stde. auf 180° erhitzt, mit Bzn. aufgenommen, mit Bleicherde gekocht usw. F. 34,5–35°. — *Octadecylmalonsäure*. Lsg. von 3,3 g Na in 20 ccm Butylalkohol mit 46 g Malonester einige Min. u. nach Zugabe von 21,5 g des vorigen 4 Stdn. gekocht, sodann mit starker NaOH unter Zusatz von A. gekocht u. gleichzeitig stark eingedampft, das in k. W. prakt. unl. Na-Salz abfiltriert, gewaschen, mit HCl u. Bzl. gekocht usw. — *n-Eikosansäure*, C₂₀H₄₀O₂. Vorige (roh) erst im gewöhnlichen Vakuum, dann unter 0,3 mm auf 140–150° erhitzt u. dest. Aus Bzn., F. 76,1–76,3°; D.¹⁰⁰ 0,8240; n_D¹⁰⁰ = 1,4250. — *Behensäure*, C₂₂H₄₄O₂, F. 80,3–80,7°; D.¹⁰⁰ 0,8221; n_D¹⁰⁰ = 1,4270. — *Äthylester*, C₂₄H₄₈O₂, F. 48,0–48,5°. — *Alkohol* C₂₂H₄₆O, F. 70,0 bis 70,5°. — C₂₂H₄₆J, F. 47,5–48,0°. — *Säure* C₂₄H₄₈O₂, F. 84,5–84,9°; D.¹⁰⁰ 0,8207; n_D¹⁰⁰ = 1,4287. — *Äthylester*, C₂₆H₅₂O₂, F. 54,5–55,0°. — *Alkohol* C₂₄H₅₀O, F. 75,2 bis 75,5°. — C₂₄H₄₉J, F. 53,4–53,8°. — *Säure* C₂₆H₅₂O₂, F. 87,7–87,9°; D.¹⁰⁰ 0,8198; n_D¹⁰⁰ = 1,4301. — *Äthylester*, C₂₈H₅₆O₂, F. 59,5–59,8°. — *Alkohol* C₂₆H₅₄O, F. 79,3 bis 79,6°. — C₂₆H₅₃J, F. 58,2–58,5°. — *Säure* C₂₈H₅₆O₂, F. 90,3–90,5°; D.¹⁰⁰ 0,8191; n_D¹⁰⁰ = 1,4313. — *Äthylester*, C₃₀H₆₀O₂, F. 64,8–65,0°. — *Alkohol* C₂₈H₅₈O, F. 82,9 bis 83,1°. — C₂₈H₅₇J, F. 62,8–63,2°. — *Säure* C₃₀H₆₀O₂, F. 91,9–92,1°; n_D¹⁰⁰ = 1,4323. — *Behensäureanhydrid*, C₄₄H₈₆O₃. 5 g Säure mit 3 g Acetanhydrid 2 Stdn. gekocht, Essigsäure u. Teil des Acetanhydrids abdest., nach Zusatz frischen Acetanhydrids Rk. noch 2-mal wiederholt, letzte Reste im Hochvakuum entfernt. Aus Bzn. (Köhle) schneeweiße Blättchen, F. 81,7–81,9°; D.¹⁰⁰ 0,8206; n_D¹⁰⁰ = 1,4320. — Ebenso: C₄₀H₇₈O₃, F. 77,5–77,7°; D.¹⁰⁰ 0,8225; n_D¹⁰⁰ = 1,4301. — C₃₈H₇₄O₃, F. 86,0–86,3°; D.¹⁰⁰ 0,8196; n_D¹⁰⁰ = 1,4329. — C₅₂H₁₀₆O₃, F. 89,3–89,5°; D.¹⁰⁰ 0,8188; n_D¹⁰⁰ = 1,4337. — C₆₆H₁₃₀O₃, F. 92,7–92,9°; D.¹⁰⁰ 0,8183; n_D¹⁰⁰ = 1,4345. — C₈₀H₁₅₈O₃, F. 94,6–94,7°; n_D¹⁰⁰ = 1,4352. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2504–13. 11/10. 1931. Berlin, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

Norman Ellershaw Holden und Arthur Lapworth, *Die additiven Komponenten des Natriumäthylmalonesters und verwandter Verbindungen*. Über den Rk.-Verlauf bei der Addition von Na-Malonester bestehen trotz zahlreicher Arbeiten sehr widersprechende Auffassungen; die Verwirrung ist nach Ansicht der Vff. durch neuere Arbeiten von MICHAEL u. ROSS (C. 1931. I. 71. 2860) noch vergrößert worden. Die theoret. Ausführungen der Vff. entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. Bei der Umsetzung von *Benzalacetophenon* mit *Methylmalonester* müßte nach MICHAEL u. ROSS bei Ggw. von 1 Mol. NaOC₂H₅ der Ester I, bei Ggw. von 2 Moll. NaOC₂H₅ die Na-Verb. des Esters II entstehen. In Wirklichkeit erhält man aber beim Ansäuern des Rk.-Prod. ein Gemisch von Benzoylessigester u. α -Methylzimtsäureäthylester, also von Verb., die weder zu I, noch zu II in direkten Beziehungen stehen, aber sehr wohl durch Um-

- I $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$.
 II $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$.
 III $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$.

kehrung einer MICHAELschen Rk. aus dem Ester III entstanden sein können. Von den ursprünglichen Rk.-Komponenten hat also der Methylmalonester 1 $CO_2C_2H_5$ an das Benzalacetophenon abgegeben. Der von MICHAEL u. ROSS auf der stillschweigenden Annahme der Unmöglichkeit eines solchen Austausches begründete Beweis einer ursprünglich von THORPE (Journ. chem. Soc., London 77 [1900]. 939) aufgestellten Hypothese ist also hinfällig. — *Benzoylessigester*: Cu-Salz, F. 180°; Umsetzung mit Hydroxylamin führt zu 3-Phenylisoxazolone(5) (Nadeln, F. 151—152°); mit Hydrazin erhält man 3-Phenylpyrazolone(5) (F. 237—238°). — α -Methylzimsäureäthylester: freie Säure F. 82—83°; Red. mit Na-Amalgam gibt α -Benzylpropionsäure, F. 36,5°, die mit HNO_3 das *p*-Nitroderiv. vom F. 123° liefert. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2368—75. Sept. Manchester, Univ.)

OSTERTAG.

Ludmila Leder, *Berichtigung zu der Arbeit „Über Chloride und andere Derivate der Dichlormaleinsäure“*. (Vgl. C. 1931. II. 837.) Die Berichtigung bezieht sich auf die Mol.-Ref. u. -Dispersion des symm. Dichlormaleinsäurechlorids. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 376. Sept. 1931.)

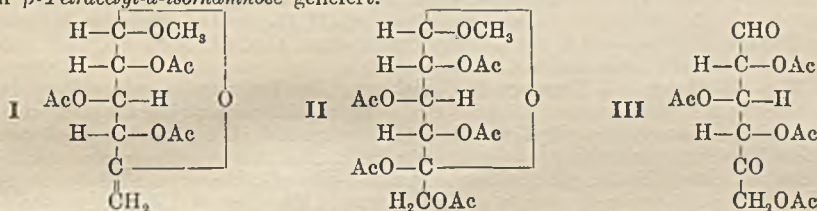
LINDENBAUM.

Max Gehrke und Walter Köhler, *Einige neue, schwefelhaltige Zuckerabkömmlinge*. Vff. stellen einige Deriv. von l-Thiozuckern her. Das Kaliumäthylxanthogenatverf. von SCHNEIDER u. GILLE ist dem K_2S_2 -Verf. von WREDE überlegen. Noch bessere Ausbeuten liefert die Umsetzung der *Acetohalogenzucker* mit dem *K-Salz der Thioessigsäure*. Nur Acetobromrhannose reagiert nicht in der gewünschten Weise, sondern mit dem als Lösungsm. dienenden CH_3OH nach γ -Triacetylmethylrhannosid. Auch bei Anwendung anderer Alkohole wurden nur S-freie Prodd. erhalten.

Versuche. *Dixylosyldisulfidhexacetat*, $C_{22}H_{30}O_{14}S_2$, aus Äthanol nadelförmige Prismen vom F. 142°, $[\alpha]_D^{23} = -254,6^\circ$ (Chlf.; $c = 4,288$). — *Dixylosyldisulfid*, $C_{10}H_{16}O_8S_2 + H_2O$, aus CH_3OH kleine Prismen vom F. 188—191° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -2^\circ 3,6'$ (W., $c = 2,14$). — *Tetracetylxylothiose*, $C_{13}H_{20}O_8S_4$, aus Äthanol rechteckig. Prismen vom F. 99°, $[\alpha]_D^{24} = -6,88^\circ$ (Chlf.; $c = 10,316$). — *Triacetylxyloseäthylxanthogenat*, $C_{14}H_{20}O_8S_4$, aus A. rechteckig. Prismen vom F. 105—106°, $[\alpha]_D^{25} = +17,30^\circ$ (Chlf.; $c = 9,60$). — *Kaliumxylothiosat*, $C_5H_6O_4SK$, amorph, sehr hygroskop. Pulver vom F. 160° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -16,5^\circ$ (W.; $c = 1,606$). Die freie *xylothiose* ist nicht isolierbar. Der aus der K-Verb. durch HCl in Freiheit gesetzte Zucker zeigt Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = -20,1^\circ \rightarrow +2,4^\circ$ (W.; $c = 1,668$; Endwert nach 20 Stdn.). — *Triacetyläthylxylothiosid*, $C_{13}H_{20}O_7S_4$, aus Äthanol weiche Nadeln vom F. 101°, $[\alpha]_D^{21} = -83,5^\circ$ (Chlf.; $c = 10,096$). — *Äthylxylothiosid*, $C_7H_{14}O_4S$, aus Essigester, F. 117°. Zeigt Mutarotation! $[\alpha]_D^{20} = -62,8^\circ \rightarrow -78,1^\circ$ ($c = 1,64$; Endwert nach 24 Stdn.). *Diarabinsyldisulfidhexacetat*, $C_{22}H_{30}O_{14}S_2$, aus A. kleine Prismen vom F. 142°, $[\alpha]_D^{20} = -215,2^\circ$ (Chlf.; $c = 2,416$). — *Diarabinsyldisulfid*, $C_{10}H_{16}O_8S_2$, aus A. Prismen vom F. 190—193° (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = -228^\circ$ (W.; $c = 9,75$). — *Tetracetyl-arabinothiose*, $C_{13}H_{20}O_8S_4$, aus Bzn. oder 50%ig. A. rechteckig. Prismen vom F. 79°, $[\alpha]_D^{20} = -41,8^\circ$ (Chlf.; $c = 2,008$). — *Natriumarabinothiosat*, $C_6H_9O_4SNa + H_2O$, aus wenig W. mit Äthanol quadrat. Prismen vom F. 155° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +57,8^\circ$ (W.; $c = 1,142$). — Der freie Zucker (aus der Na-Verb. mit HCl) zeigt Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = -96,0^\circ \rightarrow +93,4^\circ$ (W.; $c = 1,328$; Endwert nach 20 Stdn.). — *Triacetylbenzyl-arabinothiosid*, $C_{18}H_{22}O_8S_4$, aus Essigester + PaE. Krystalle vom F. 148°, $[\alpha]_D^{20} = -44,6^\circ$ (Chlf.; $c = 1,188$). — *Benzylarabinothiosid*, Sirup. — *Diacylglycerinethiosat*, $(C_7H_{10}O_4S)_2$, aus A. Nadeln vom F. 158°. — *Acetylglycerinaldehydäthylxanthogenat*, $(C_7H_{12}O_4S)_2$, aus CH_3OH quadrat. Tafelchen vom F. 142—143°. — *Natriumglycerinethiosat*, $(C_3H_5O_2SNa + 2H_2O)_x$, aus wenig W. mit A. kurze Prismen. Zers. bei 230 bis 235°. *Goldsalz*, $(C_3H_5O_2SAu)_x$, grünes, amorphes, unl. Pulver. — *Äthylglycerinethiosid*, $(C_6H_{10}O_2S)_2$, aus Aceton Nadeln vom F. 110°. — *Diglycerinaldehyddisulfid*, $(C_6H_{10}O_4S_2)_x$, unl. amorph. Pulver. Zers. bei 200—205°. — *Acetylglykolothiosid*, $(C_4H_6O_2S)_2$, aus CH_3OH feine kurze Nadeln vom F. 139°. — *Glykolaldehydäthylxanthogenat*, $(C_5H_8O_2S_2)_2$, aus A. feine Nadeln vom F. 112°. — *Natriumglykolothiosat*, $(C_3H_7OSNa + 2H_2O)_x$, aus verd. A. Prismen, Zers. über 300°. — *Äthylglykolothiosid*, $(C_4H_8OS)_2$, aus CH_3OH F. 40—41°. — *Diglykolaldehyddisulfid*, $(C_4H_6O_2S_2)_x$, unl. amorph. Pulver, Zers. bei 223—225°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2696—2702. 11/11. 1931. Berlin, SCHERING-KAHLBAUM A.-G.)

OHLE.

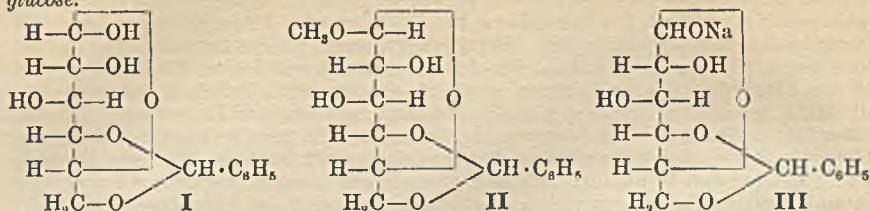
Burckhardt Helferich und Newell Meade Bigelow, *Dicarbonylzucker. II. Über ein neues Oxydationsprodukt der Glucose.* (I. vgl. C. 1929. II. 2665.) *Triacetyl-β-methyl-d-glucoseenid* (I) addiert bei Behandlung mit Pb-Tetracetat 2 Acetylene unter Bldg. des *Pentacetyl-β-methylglucosids* (II). Es reduziert stark h. FEHLINGSche Lsg. u. ist sogar gegen W. sehr empfindlich. Bei der Behandlung mit Jod u. Alkali wird nicht nur die Aldehydgruppe zur Carboxyl oxydiert, sondern auch Jodoform gebildet. Das mit Alkali behandelte Präparat gibt die TOLLENSche Probe auf Uronsäuren. Infolgedessen führte die alkal. Verseifung von II selbst unter mildsten Bedingungen zu keinen definierten Prodd. 5-n. Schwefelsäure löst II rasch zu einer farblosen Fl., deren Drehung in 12 Stdn. auf fast 0° abfällt. HCl in Methanol liefert unter Abspaltung der Acetylene ein amorphes Prod., wahrscheinlich das Dimethylglucosid der Glucose. Schon W. spaltet aus II eine Acetylgruppe u. das glucosid. gebundene Methyl ab unter Bldg. des *Gluconosetetracetates* III. Die durch besonders milde Verseifung dieses Acetats gewonnene freie *Glucose* (Sirup) reduziert FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte u. rötet fuchsin-schweflige Säure. Die große Empfindlichkeit der Glucose hat vielleicht Bedeutung für biolog. Abbauprozesse der Glucose u. auch für den Mechanismus der fermentativen Spaltung der Glucoside. — Die Hydrierung von I mit Pd u. Kohle führt fast ausschließlich zum *Triacetyl-β-methyl-d-isorhamnosid*. Mit Pd-Mohr in Ä. wurde dagegen neben dieser Verb. noch eine stärker links drehende Substanz isoliert, die vermutlich die entsprechende l-Methylose darstellt. Die Hydrierung des β-Tetracetylglucoseens hat bisher nur β-Tetracetyl-d-isorhamnose geliefert.



Versuche. *Pentacetyl-β-methylglucosid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ (II), aus I in Bzl. mit 1 Mol. Pb-Tetracetat bei Zimmertemp. Aus Chlf. mit abs. Ä., dann aus abs. Ä. + PAe. Nadeln vom F. 146—149° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -85,8^\circ$ (Chlf.). Red.-Vermögen 70% der Glucose (nach BERTRAND). Neben II entstehen in sehr geringer Menge 2 andere Substanzen, von denen die eine noch nicht untersucht ist. Die andere ist *Tetracetylglucose*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ (III), die auch aus II mit W. bei Zimmertemp. entsteht. Aus Essigester mit PAe. Nadeln vom F. 103—106° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -40,0^\circ$ (W.). Rötet fuchsin-schweflige Säure. Red.-Vermögen gegen FEHLINGSche Lsg. ist etwa ebenso groß wie das der Glucose. Die Acetylbest. nach FREUDENBERG fällt zu hoch aus infolge Spaltung des Zuckermols in flüchtige Säuren. — *Tetracetylglucosebis-p-nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{N}_6$, hellgelbes amorph. Pulver, in Methanol stark links drehend. — *Bis-p-Nitrophenylhydrazon der Glucose*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_6$, aus A. mit W. gelbe Nadelchen vom F. 121 bis 126° (noch unrein). (Ztschr. physiol. Chem. 200. 263—76. 8/9. 1931. Leipzig, Univ.) OHLE.

Leonidas Zervas, *Über Benzylidenglucose und ihre Verwendung zu Synthesen: 1-Benzylglucose.* Durch Kondensation von Traubenzucker u. Benzaldehyd mit ZnCl_2 erhält man ein Gemisch isomerer Benzylidenglucosen, aus dem sich hauptsächlich die *4,6-Benzyliden-α-d-glucose* (I) abtrennen läßt. Ihre Konst. ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Sie zeigt abwärts gerichtete Mutarotation, reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme sofort, gibt sowohl ein Hydrazon als auch ein Osazon u. liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat u. Alkali das bekannte *Benzyliden-β-methylglucosid* (II). Aus dem *Triacetat* von I läßt sich die Benzylidengruppe durch katalyt. Hydrierung abspalten u. man gelangt zur *1,2,3-Triacetyl-β-glucose*. I verhält sich gegen Alkalien wie eine Säure u. gibt eine kristallisierte Na-Verb. der Konst. III. In wss. Lsg. verändert sie sich bald unter Verfärbung (Übergang in Benzylidenmannose oder in Benzylidenfructose?). Aus der frisch bereiteten Lsg. von III fällt mit Essigsäure I sofort wieder aus. Mit Dimethylsulfat entsteht II, mit Acetanhydrid *Triacetylbenzal-β-glucose*, mit Benzoylchlorid in Chlf. *1-Benzoyl-4,6-benzyliden-β-glucose*. Dieses Verf. dürfte daher zur Darst. von *1-Acylderiv. der Glucose* allgemein anwendbar sein, weil sich die Benzylidengruppe leicht entfernen läßt. Die so gewonnene *1-Benzoyl-β-glucose*

wird von *Emulsin* gespalten u. gibt bei Acetylierung *1-Benzoyl-2,3,4,6-tetracetyl-β-glucose*.



Versuche. *4,6-Benzyliden-α-d-glucose*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (I), aus W. lange Nadeln vom F. 188°, zeigt Mutarotation! $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -4,0^\circ$ (Methanol; Enddrehung nach 4–5 Stdn.). Entwickelt mit äth. Diazomethanlg. sofort N_2 . *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$, aus absol. A. Nadeln vom F. 181°. *Phenylsazon*, $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$, aus absol. A. hellgelbe Nadeln vom F. 210° (Zers.). — *4,6-Benzyliden-d-glucosenatrium*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Na}$, aus W. mit A. prismat. sternförmig angeordnete Krystalle, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -19,1^\circ$ (W.). — *1,2,3-Triacetyl-4,6-benzyliden-β-glucose*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_9$, aus viel A. lange Blättchen vom F. 201°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -51,7^\circ$ (Chlf.). Die daraus durch Abspaltung der Benzylidengruppe gewonnene sirupöse *1,2,3-Triacetylglucose* lieferte bei der Acetylierung quantitativ *β-Pentacetyl-d-glucose*. — *1-Benzoyl-4,6-benzyliden-β-d-glucose*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$, aus viel A. feine Nadeln vom F. 208°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -44,2^\circ$ (Aceton). — *1-Benzoyl-β-glucose*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$, aus CH_3OH kurze Stäbchen vom F. 193°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -26,8^\circ$ (W.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2289–96. 16/9. 1931. Dresden, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Lederforschung.) OHLE.

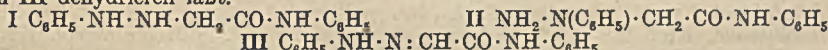
M. L. Wolfrom und Clarence C. Christman, *Das Vorkommen wahrer Hydratronstrukturen in der Zuckergruppe. 2,3,4,5,6-Pentacetyl-d-galaktose* bzw. ihr Äthylhalbacetal liefert mit essigsäurem Phenylhydrazin dasselbe *Pentacetal des Galaktosephenylhydrazons*, welches bei der vorsichtigen Acetylierung des freien *Galaktosephenylhydrazons* erhalten worden ist. Das Gleiche gilt für das *α-Benzyl-α-phenylhydrazon*, *α-Methyl-α-phenylhydrazon* u. *p-Nitrophenylhydrazon der d-Galaktose*. Alle diese Verb. liegen also als echte Hydrzone vor u. nicht als cycl. Galaktosederivv. — *Pentacetal des Galaktosephenylhydrazons*, aus absol. A. diamantartige Krystalle vom F. 135–136°, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +42,0^\circ$ (Pyridin; $c = 3,983$). — *Pentacetal des d-Galaktosebenzylphenylhydrazons*, aus A., F. 128–129°, $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = +91^\circ$ (Pyridin; $c = 1,983$). — *Pentacetal des d-Galaktosemethylphenylhydrazons*, aus A., F. 138–139°, $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = +27,3^\circ$ (Pyridin; $c = 4,014$). — *Pentacetal des d-Galaktose-p-nitrophenylhydrazons*, aus A. diamantartige, hellgelbe Krystalle vom F. 194–195° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21,2^\circ$ (Chlf.; $c = 3,974$). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3413–19. Sept. 1931. Columbus, Univ.) OHLE.

B. Rasso und R. Lüde, *Über Bambuslignin*. Lignin aus Bambus, das zwischen dem Lignin einjähriger Gräser u. dem der Laub- u. Nadelhölzer steht, erscheint durch die mit dem Alter der Pflanze zunehmende Polymerisation u. Kondensation noch wenig verändert. Bei der Entw. des Lignins aus dem Pektin wird mit fortschreitendem Wachstum aus dem Pektin stammendes OCH_3 in das entstehende Ligninmol. eingeführt. Als „Junglignin“, wie es aus Bambus isoliert wird, wird ein gerade fertiges Lignin bezeichnet; es besitzt einen bestimmten, für die verschiedenen Gräser wenig schwankenden OCH_3 -Geh. Die mit der Einheitlichkeit des Junglignins scheinbar im Widerspruch stehende, aus den Unters. hervorgehende Tatsache, daß bei der Isolierung mittels Glykol-HCl ein Gemenge gleichartiger Substanzen erhalten wird, beruht auf der Unzulänglichkeit der Abtrennungsmethoden. Das graue, rötlich scheinende u. körnige Glykollignin u. das vergleichsweise nach WILLSTÄTTER hergestellte HCl-Lignin aus Bambus zeigen beide mit Phloroglucin-HCl erst nach längerer Zeit ganz schwache Rotfärbung. Bei gleichem OCH_3 -Geh. (17%) weichen ihre C- u. H-Werte beträchtlich ab. Für das Glykollignin ergab sich in Campher ein mittleres Mol.-Gew. von 815; für $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_{16}$ (aus der Analyse) berechnet sich 810. Im monochromat. Röntgenlicht lieferten unverändertes u. aus Campher ungelöstes Lignin, Acetylignin u. Nitroignin (s. u.) ein lichtschwaches Linienspektrum vom gleichen Typus wie andere kristallisierte Substanzen. Methylierung, Acetylierung u. Bromierung des Junglignins gaben Prodd. von 29% OCH_3 bzw. 15,2% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ bzw. 40,1% Br. Mit konz. sowie weniger starker HNO_3 entstanden saure u. ll. Abbauprodd., während unter sehr milden Bedingungen 35–60% orangefarbenes, in W. unl. Nitroignin $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_{24}\text{N}_4$ erhalten wurden. Aus dem orangefarbenen, salpetersauren Filtrat wurden bis 5% kristalli-

sierter *Pikrinsäure*, ca. 60% Oxalsäure u. mittels Phenylhydrazin *Galaktose* als Hydrazon isoliert. Die Bldg. der *Galaktose* bildet für die Theorie der Bldg. des *Lignins* aus Pektinstoffen eine erneute u. wesentliche Stütze. In faßbaren Mengen waren außerdem Ameisensäure u. Buttersäure nachzuweisen. Die Acetylierung des Nitrolignins gab ein Prod. mit 30,37% $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (22,75% CH_3CO), die Red. blieb ergebnislos. Oxydation des Junglignins mit KMnO_4 lieferte hauptsächlich Oxalsäure; neben Spuren *Galaktose* auftretender *Glykolaldehyd* wurde durch sein Phenylsazon identifiziert. Möglicherweise ist bei der Darst. des Glykollignins Glykol in das Molekül eingetreten. Bei der Kalischmelze wurden im günstigsten Falle 16% *Protocatechusäure* neben 12,5% Oxalsäure u. höchstens 22% Ligninsäuren isoliert. (Ztschr. angew. Chem. 44. 827—33. 3/10. 1931. Leipzig, Univ.) HELLRIEGEL.

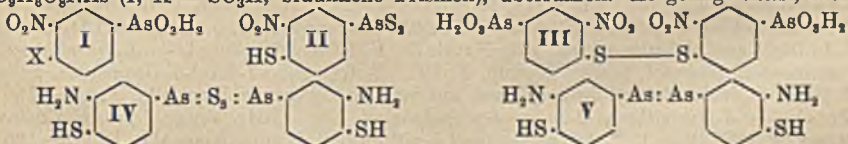
Arthur E. Hill, *Reaktion von Aminen mit Schwefeldioxyd*. I. *Anilin* und *Schwefeldioxyd*. Bei früheren Arbeiten über dasselbe Thema erwies es sich als unmöglich, die Rk.-Prodd. zu analysieren, weil sie sich im Verlauf der Analyse zersetzten. Daher wurden bei der erneut aufgenommenen Unters. die Zuss. der Verb. ausschließlich nach den Methoden der Phasenregel bestimmt. — SO_2 reagiert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (rein oder in wasserfreiem Lösungsm.) unter Bldg. einer einzigen gelbgefärbten Additionsverb. der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2$. Der Dampfdruck der Additionsverb. wurde zwischen 3,5 u. 50° bestimmt u. die *Dissoziationswärme* berechnet (19,630 cal). Die Verb. würde bei Atmosphärendruck sublimieren, ohne zu schmelzen, ihr Dampfdruck ist bei 52° bereits 760 mm. Eine genaue Best. des F. mißlang, extrapolator. ist er bei etwa 65° u. 3,5 at zu erwarten. — Da eine allgemeine Behandlung des Einflusses der 3 Variablen Zus., Temp. u. Druck auf eine Verb. mit kongruentem F. in der Literatur nicht vorliegt, wurde das Raumdigramm eines solchen Systems konstruiert; es ist anwendbar auf jedes binäre System mit einer Verb., welche kongruent schmilzt, u. zwar bei höheren Temp. als den FF. der Komponenten. — Ferner wurden einige Unters. über das ternäre System $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angestellt. Die Existenz eines sauren u. eines n. Sulfits wurde nachgewiesen, die Dissoziationsdrucke dieser Verb. sind erheblich geringer als die der wasserfreien Verb. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2598—2608. Juli 1931. New York Univ., Chem. Labor.) SKALIKS.

W. Renner, *Über die Reaktion zwischen Halogenacetanilid und Phenylhydrazin*. Nach WIDMAN (1894) soll aus *Bromacetanilid* u. Phenylhydrazin I (F. 144°) entstehen, während RUPE (1895) sicher festgestellt hat, daß *Chloracetanilid* mit Phenylhydrazin II (F. 149°) liefert. Außerdem hat RUPE ein Nebenprod. von F. 135° beobachtet. VI. hat die Angaben WIDMANS nachgeprüft u. gefunden, daß auch mit *Bromacetanilid* als Hauptprod. II entsteht, u. daß das RUPESche Nebenprod. I ist, welches sich leicht zu III dehydrieren läßt.



Versuche. Gleiche Mengen *Bromacetanilid* u. Phenylhydrazin in absol. A. einige Min. gekocht, nach mehreren Stdn. ausgefallene u. aus dem Filtrat mit W. (bis zur Trübung) noch erhaltene Krystalle gewaschen u. mit 2-n. HCl digeriert. Aus der Lsg. (Hauptteil) mit NH_4OH α -Phenylhydrazinoacetanilid (II), aus A., F. 149°; *Benzylidenderiv.*, F. 223°. In HCl unl. Teil war β -Phenylhydrazinoacetanilid, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (I), aus A. Blätter, F. 137°. — *Glyoxylsäureanilidphenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (III). I in k. absol. A. mit gelbem HgO versetzt, Filtrat mit W. gefällt. Aus Bzl. hellgelbe mkr. Nadelchen, F. 171°. Durch Kochen mit A.-20%ig. H_2SO_4 (1:1) wird Phenylhydrazin abgespalten, ein Beweis, daß nicht die Azof orm vorliegt. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 342—45. Sept. 1931. Erlangen, Univ.) LINDENBAUM.

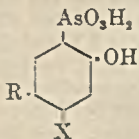
Harry James Barber, *Aromatische Arsenverbindungen, die an den Kern gebundene Schwefelgruppen enthalten*. III. 3,3'-Diamino-4,4'-dithiolarsenobenzol, das *Thiolanalog* des *Salvarsans*. (II. vgl. C. 1931. I. 944.) 3-Nitro-4-rhodanphenylarsensäure (I, X = SCN) läßt sich leicht durch Abdampfen mit HNO_3 in 3-Nitro-4-sulfophenylarsensäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NAs}$ (I, X = SO_2H , bräunliche Prismen), überführen. Es gelingt nicht, diese



XIV. 1.

Säure nach dem C. 1930. II. 2887 beschriebenen Verf. in das zugehörige Disulfid überzuführen. — Durch Umsetzung von I ($X = Cl$) mit KSH erhält man das gelbe amorphe 3-Nitro-4-thiophenylarsendisulfid, $C_6H_4O_2NS_2As$ (II). Die Oxydation dieser Verb. wurde quantitativ untersucht, doch gelang es nicht, völlig klaren Aufschluß über den Verlauf der Rk. zu erhalten. II liefert bei der Oxydation mit HNO_3 die Sulfonsäure I ($X = SO_2H$), bei der Oxydation mit J in KJ 2,2'-Dinitro-4,4'-diarsenodiphenyldisulfid, $C_{12}H_{10}O_{10}N_2S_2As_2$ (III), das sich durch lebhaftere Farberscheinungen bei der Hydrolyse u. bei der Oxydation auszeichnet. Durch Red. von II mit $Fe(OH)_2$ entsteht 3,3'-Diamino-4,4'-dithioldiphenyldiarsentrisulfid, $C_{12}H_{12}N_2S_3As_2$ (IV), gelblich, amorph; durch Red. von II oder IV mit $Na_2S_2O_4$ erhält man unreines 3,3'-Diamino-4,4'-dithiolarso-benzol (Thiosalvarsan), $C_{12}H_{12}N_2S_2As_2$ (V). Dieses zeigt die üblichen physikal. Eigg.; es scheint nicht bas. zu sein. Es ist entgegen der Erwartung nicht gelungen, durch Red. von III ein reineres Prod. zu erhalten. Die zahlreichen Kondensationsrkk. des Salvarsans sind nicht auf V übertragbar. Die o-Aminothiophenolgruppe läßt sich durch Bldg. von heterocycl. Verbb. nachweisen. Verss., V oder IV zur entsprechenden Arsonsäure zu oxydieren, sind bisher nicht gelungen. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2556—61. Okt. London.) OSTERTAG.

P. M. Baranger, Darstellung von substituierten Arylarsinsäuren, Homologen der Resorcinarsinsäure und der 2-Oxy-4-acetaminophenylarsinsäure (Fournéau 270). Um den Einfluß von Alkylen auf die trypanocide Wirksamkeit der Arylarsinsäuren kennen zu lernen, wurden die 6 Arsinsäuren vom nebenstehenden Typus mit $X = NH_2, NH \cdot CO \cdot CH_3$ u. OH , $R = CH_3$ u. C_2H_5 synthetisiert. Es hat sich gezeigt, daß — im Gegensatz zur bisherigen Erfahrung — die Einführung von CH_3 u. C_2H_5 therapeut. ungünstig wirkt. Die Wirksamkeit der Arsinsäure FOURNEAU 270 verschwindet in ihren Homologen vollständig.



Versuche. Darst. der folgenden p-Acylanisole durch Eintropfen des Säurechlorids in eine mit $AlCl_3$ versetzte CS_2 -Lsg. von Anisol. p-Acetylanisol, Kp.₇₆₀ 258°, Kp.₁₅ 146°, aus A., F. 38—39°; Semicarbazol, F. 202°. p-Propionylanisol, Kp.₁₉ 149 bis 150,5°, F. 20,5°; Semicarbazol, F. 177°. p-Butyrylanisol, Kp.₁₉ 158—159°, F. 21 bis 22°; Semicarbazol, F. 183°. p-Isovalerylanisol, Kp.₂₅ 167°; Semicarbazol, F. 220° (Zers.). p-Heptanoylanisol, Kp.₂₃ 203°, F. 43°; Semicarbazol, F. 130°. — Darst. der folgenden Verbb. durch Kochen der vorigen mit amalgamiertem Zn-Staub u. 5-n. HCl. Geruch anisartig. p-Äthylanisol, Kp.₁₆ 83—84°. p-Propylanisol, Kp.₂₂ 107°. p-Butylanisol, Kp.₃₃ 130°. p-Isoamylanisol, Kp.₁₄ 121°. p-Heptylanisol, Kp.₂₃ 164°. — Darst. der folgenden Verbb. durch Einleiten von HBr in eine konz. sd. Eg.-Lsg. der vorigen. p-Äthylphenol, Kp. 217°, aus Bzl., F. 45—46°. p-Propylphenol, Kp.₁₉ 120°, F. 20—21°. p-Butylphenol, Kp.₁₃ 138—139°. p-Isoamylphenol, Kp.₁₄ 126°. p-Heptylphenol, Kp.₂₄ 176°, F. 26°. — 2-Nitro-4-methylphenol. Aus p-Kresol in Bzl. mit verd. HNO_3 bei 5°. Aus verd. A., F. 32°. — 2-Nitro-4-propylphenol. In Eg. mit verd. HNO_3 bei 0—10° (auch die folgenden). Kp.₃ 124°. — 2-Nitro-4-butylphenol. Kp._{3,5} 125°. 2-Nitro-4-heptylphenol, Kp.₃ 149—150°, aus A., F. 38°. — Red. der Nitrophenole in verd. NaOH mit Na-Hydrosulfid. 2-Amino-4-methylphenol, Blättchen aus W., F. 135° (Zers.). 2-Amino-4-äthylphenol, F. 137—138° (Zers.). 2-Amino-4-propylphenol, F. 143° (Zers.). 2-Amino-4-butylphenol, F. 138° (Zers.). 2-Amino-4-heptylphenol, F. 130° (Zers.). — Acetylierung der Aminophenole mit Acetanhydrid in wss. Suspension. 2-Acetamino-4-methylphenol, aus W. Nadeln, F. 159—160° (Zers.). 2-Acetamino-4-äthylphenol, F. 104—105° (Zers.). 2-Acetamino-4-propylphenol, F. 130° (Zers.). 2-Acetamino-4-butylphenol, F. 91—92° (Zers.). 2-Acetamino-4-heptylphenol, aus verd. Eg. oder A., F. 112° (Zers.). — Darst. der folgenden Verbb. (Benzoxazole) durch Dest. der vorigen unter at-Druck. Äthenyl-2-amino-4-methylphenol, Kp.₁₃ 110—111°, Kp.₇₅₄ 220°. Äthenyl-2-amino-4-äthylphenol, Kp.₂₅ 130°. Äthenyl-2-amino-4-propylphenol, Kp.₁₃ 136°. Äthenyl-2-amino-4-butylphenol, Kp.₁₃ 146—148°. Äthenyl-2-amino-4-heptylphenol, Kp.₁₃ 187°. — 5-Nitroäthenyl-2-amino-4-methylphenol. Mit $HNO_3-H_2SO_4$ bei —5°. F. 132°. Liefert mit angesäuertem W. 2-Acetamino-4-methyl-5-nitrophenol, F. 242°. Daraus mit sd. 5-n. HCl im CO_2 -Strom 2-Amino-4-methyl-5-nitrophenol, rote Krystalle, F. 199—220° (Zers.). — 5-Nitroäthenyl-2-amino-4-äthylphenol, seidige Nadeln, F. 69°. 2-Acetamino-4-äthyl-5-nitrophenol, gelb, F. 196°. 2-Amino-4-äthyl-5-nitrophenol, aus wss. A. rotbraune Krystalle, F. 155—156° (Zers.). — 5-Nitroäthenyl-2-amino-4-propylphenol ölig. 2-Acetamino-4-propyl-5-nitrophenol, F. 160° (Zers.). 2-Amino-4-propyl-5-nitrophenol, braune Krystalle, F. 125—126°

(Zers.). — *5-Nitroäthyl-2-amino-4-heptylphenol*. Durch Eintragen in $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. Aus A. Krystalle, F. 119—120° (Zers.). Daraus mit gesätt. absol. alkoh. NH_3 (Rohr, 100°, 100 Stdn.), Verd. mit W. u. Neutralisieren mit Essigsäure *2-Amino-4-heptyl-5-nitrophenol*, krystalline Flocken, F. 76° (Zers.). — *2-Oxy-4-nitro-5-methylphenylarsinsäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{NAs} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus *2-Amino-4-methyl-5-nitrophenol* nach dem BARTSCHEN Verf. durch Diazotieren in HCl u. Umsetzen mit alkal. Na-Arsenitlsg. + CuSO_4 . Ausbeute 30%. Prismen. — *2-Oxy-4-nitro-5-äthylphenylarsinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{NAs} + 2\text{H}_2\text{O}$. Analog. Gemisch je 15 Tage im Eisschrank u. bei Raumtemp. stehen gelassen, mit Kohle behandelt usw. Aus $\text{CH}_3\text{OH} + \text{W}$. Krystalle. Ausbeute 42%. — *2-Oxy-4-amino-5-methylphenylarsinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NAs} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus vorvoriger mit FeSO_4 in verd. NaOH bei 40°. Krystallin. Na-Salz, aus 2-n. $\text{NaOH} + \text{A}$. Krystalle. Mit Acetanhydrid in W. das *N-Acetylderiv.*, Krystalle; Na-Salz, Nadelbüschel. — *2-Oxy-4-amino-5-äthylphenylarsinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{NAs} + 2\text{H}_2\text{O}$, Nadelbüschel. Na-Salz, *N-Acetylderiv.* u. dessen Na-Salz wie vorstehend. — Beim Propyl- u. Heptylderiv. gab das BARTSCHE Verf. keine Resultate. — *2,4-Dioxy-5-methylphenylarsinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$. Obige Oxyaminsäure in 10⁰/₁₀ig. H_2SO_4 bei 0° diazotiert, in verd. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ gegossen, nach beendeter Zers. mit Soda neutralisiert, mit Kohle behandelt, eingeengt, mit konz. HCl gefällt. Sternförmige Prismen. Na-Salz, Nadeln. — *2,4-Dioxy-5-äthylphenylarsinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_7\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$. Bei Raumtemp. zers., neutralisiert, Filtrat angesäuert, verdampft, mit CH_3OH aufgenommen usw. Prismen. Na-Salz krystallisiert schwer. (Bull. Soc. chim. France [4]. 49. 1213—22. Sept. 1931. Paris, Inst. PASTEUR.) LB.

S. Keimatsu und K. Yokota, *Über Organoselenverbindungen*. II. (I. vgl. C. 1930. II. 123.) Nach Verss. von **S. Kondo** ist die baktericide Wrkg. des *p-Oxydiphenylselenids* gegen *Paramaecium caudatum* 150-mal, die des *Di-[p-oxyphenyl]-diselenids* bei hoher Konz. 100-mal, bei niedriger Konz. 1000-mal so stark wie die des Phenols. Gegen *Bact. coli* hat das Selenid den Phenolkoeffizienten 52,8, das Diselenid 24,1. — Vff. haben sodann versucht, in die früher beschriebenen Verbb. NO_2 u. NH_2 einzuführen. — *Di-[p-acetoxyphenyl]-diselenid* lieferte mit konz. HNO_3 für sich oder in Acetanhydrid infolge Oxydation *p-Acetoxyphenylseleninsäure*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SeO}_2\text{H}$, aus Eg. + A . Nadeln, Zers. 139°. — *p-Acetoxyphenol*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SeH}$. Durch Red. des *p-Selencyanphenylacetats* oder des *Di-[p-acetoxyphenyl]-diselenids*. Dicke Fl., Kp._{1,5} 110°. In A. mit wss.-alkoh. Pb-Acetatlg. das *Pb-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Se})_2\text{Pb}$, orangefrot, amorph, Zers. 215°. — *Selenohydrochinondiäcatat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Se}$. Aus vorigem Pb-Salz in A . mit Acetylchlorid. Kp.₁ 150°, aus A. rhomb. Krystalle, F. 61,5°. Wird durch konz. HNO_3 ebenfalls nicht nitriert, sondern zur *p-Acetoxyphenylseleninsäure* oxydiert. — *p-Acetoxyphenylselenolbenzoat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Se}$, aus A. Nadeln, F. 75°. — *p-Selencyanphenylacetat* wird durch konz. HNO_3 in Acetanhydrid nicht angegriffen. Mit $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ entstand ein Gemisch, welches durch A . in einen l. u. einen unl. Teil zerlegt wurde. Ersterer war *2,4-Dinitrophenol* (F. 114°). Letzterer war *3-Nitro-4-oxyphenylseleninsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{NSe}$, aus A. hellgelbe Nadeln, Zers. 132°. Die Stellung des NO_2 folgern Vff. aus der gleichzeitigen Bldg. des *2,4-Dinitrophenols*. — *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyphenylselenolbenzol*, $[(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{Se}]_2$. Durch Red. voriger Säure in alkal. Lsg. mit Na-Hydrosulfit u. Einleiten von CO_2 . Gelbe Nadeln, Zers. 156°, l. in Säuren u. Alkalien. Aus der Lsg. in methylalkoh. HCl mit A . das *Dihydrochlorid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Se}$, gelb, körnig, Zers. 226°. — *m-Bromdiphenylselenid*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrSe}$. Aus diazotiertem *m-Bromanilin* u. Selenophenol. Hellgelbe Fl., Kp.₁ 147—148°. — *o-Bromdiphenylselenid*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrSe}$. Analog. Kp._{1,5} 150—158°, aus A. Nadeln, F. 56°. Die von EDWARDS u. Mitarbeitern (C. 1928. II. 2458) erhaltene Verb. scheint das *p*-Isomere zu sein. — *m-Oxydiphenylselenid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OSe}$. Aus vorvorigem nach dem Verf. von ROSENMUND u. HARMS (C. 1921. I. 365). Hellgelbe, dicke Fl., Kp.₁ 156 bis 157°. *Acetylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}$, Kp._{0,7} 162—163°. — *o-Oxydiphenylselenid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OSe}$, Kp.₁ 150—155° (nicht ganz rein). (Journ. pharmac. Soc. Japan 51. 89—93. Sept. 1931.)

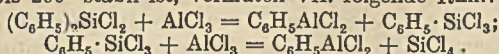
LINDENBAUM.

Walter Eric Evison und Frederic Stanley Kipping, *Tribenzylsilican*. Aus dem durch Einw. von Na auf Benzylsiliciumdichlorid entstehenden Prod. (vgl. STEELE u. KIPPING, C. 1928. II. 755) konnten Vff. durch fraktionierte Krystallisation aus PAE. *Tribenzylsilican*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Si}$, F. 91°, isolieren. Mit einer KOH -Lsg. in Aceton entstand daraus unter H_2 -Entw. *Tribenzylsilicyloxyd*, F. 205°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2830—31. Okt. Nottingham.)

BERSIN.

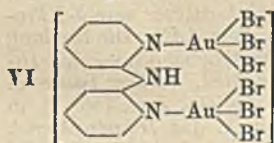
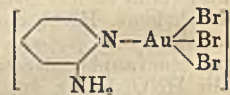
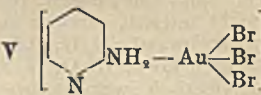
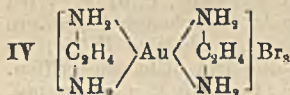
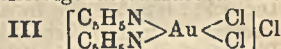
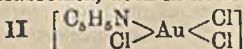
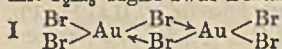
Walter Eric Evison und Frederic Stanley Kipping, *Organische Siliciumderivate*. Teil XLV. *Die Aufspaltung der aromatischen Si—R-Bindungen durch Aluminium-*

chlorid. (XLIV. vgl. C. 1931. II. 1408.) Bei der Einw. von AlCl_3 auf *Diphenylsiliciumdichlorid* (I) entsteht eine rote Lsg., die bis 100° kein HCl abgibt. Zugabe von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ bewirkt Bldg. von Halogenwasserstoff, SiCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ u. Äthylderiv. des Benzols. Da I gegen HCl bis 200° stabil ist, vermuten Vff. folgende Rkk.:



Tatsächlich gibt I mit AlCl_3 bei 70° SiCl_4 u. ein Prod., das bei der Hydrolyse C_6H_5 u. bas. Al-Salz, mit Acetylchlorid Acetophenon gab. *Tetraphenylsilicium* wird von AlCl_3 bei 50° in 30 Min. zu 80% in SiCl_4 verwandelt, *Tetrabenzylsilicium* schon bei gewöhnlicher Temp. *Octaphenylcyclosilicotetran* gab ein Prod., das nach der Hydrolyse evt. Silicoxalsäure enthält; jedenfalls war kein $\text{Si}_4(\text{OH})_8$ entstanden. *Trianhydrotris(diphenylsilicandiol)* gab bei gewöhnlicher Temp. in Chlf. unter Verkohlungs SiCl_4 . (Journ. chem. Soc., London 1931. 2774—78. Okt. Nottingham, Univ. College.) BERSIN.

Charles Stanley Gibson und William Morris Colles, *Organische Goldverbindungen*. II. Teil. *Koordinationsverbindungen*. (I. vgl. 1931. I. 54.) Das für Goldalkylidderiv. bisher verwendete „Goldtribromid“ ist in Wirklichkeit hydratisierte Goldbromwasserstoffsäure der wahrscheinlichen Formel $\text{HAuBr}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Höchstausbeute an Diäthylgoldbromid betrug mit 6 Moll. Äthyl-MgBr $17,4\%$, bezogen auf Au, mehr oder weniger Grignardreagens setzte die Ausbeute herab. Die reinen Äthylendiaminoverbb. (vgl. V der 1. Mitt.) sind unbegrenzt haltbar u. deshalb für die Gewinnung der Dialkylgoldbromide (mitt. HBr) sehr geeignet. Das Di-n-propylgoldbromid von KIARASCH u. ISBELL (C. 1931. II. 2716) dürfte nicht rein gewesen sein, doch konnte das Dicyclohexylgoldbromid derselben Autoren nicht erhalten werden. In den Verbb. des sog. „3-wertigen“ Au liegt wohl eher Au der Koordinationszahl 4 vor als das dreiwertige Ion Au^{+++} . Entsprechend wäre das Tribromid $(\text{AuBr}_3)_n$, wo $n \geq 2$ (vgl. I). — Mit tertiären Basen wurde nach $\text{M}[\text{AuX}_4] + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} = \text{MX} + [\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{AuX}_3]$ (M = einwertiges Metall, X = Cl oder Br) eine Reihe neuer Goldkoordinationsverbb. erhalten, die den nunmehr als II u. III (dieses aus II durch Rekrystallisation aus Pyridin) formulierten, mit Pyridin gebildeten Verbb. von FRANÇOIS (Compt. rend. Acad. Sciences 136 [1903]. 1557) analog sind. In Ä. suspendiert, geben II u. das entsprechende Bromderiv. mit $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ zwar Diäthylgoldbromid, doch in noch unbefriedigender Ausbeute als



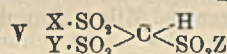
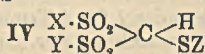
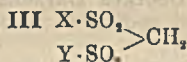
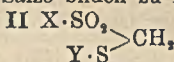
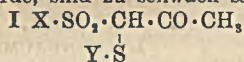
nach dem bisherigen Verf. Pyridintrichlorgold u. -tribromgold entsprechen dem Pyridino- u. Aminodiäthylbromgold der 1. Mitt. (vgl. IV daselbst). Sie sind in W. unl. u. können für die Best. von Au dienen; in Ä. sind sie wl. Die neuen Goldkoordinationsverbb. sind sehr beständig u. werden von Königswasser u. SO_2 nur langsam angegriffen. Mit Äthylendiamin liefert AuBr_3 das stabile,

in Ggw. von Verunreinigungen jedoch leicht reduzierbare *Diäthylendiamingoldtribromid* $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Br}_3\text{Au}$ (IV), das mit HBr Goldbromwasserstoffsäure, identifiziert als Pyridinbromaurat, gibt.

Versuche. Darst. von HAuBr_4 nach einer neuen Methode. *Äthylendiamindiäthylgoldbromid* u. *Aminodiäthylbromgold* (Darst. vgl. 1. Mitt.) geben mit HBr *Diäthylgoldbromid*, F. 58° . — *Äthylendiamindi-n-propylgoldbromid* $\text{C}_5\text{H}_{22}\text{N}_2\text{BrAu}$. Mit n-Propyl-MgBr, wird bei ca. 130° violett, zers. bei ca. 190° , ohne F.; gibt mit HBr in wss. Lsg. *Di-n-propylgoldbromid* als Öl vom Kp. $40-60^\circ$. — *Äthylendiamindi-n-goldbromid* $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{BrAu}$. Mit n-Butyl-MgBr, Zers. von ca. 190° an. — Die folgenden Koordinationsverbb. wurden nach der obigen Gleichung aus Base u. KAuBr_4 erhalten: *Pyridinotribromgold* (analog II) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}_3\text{Au}$ u. *Pyridintrichlorgold* (II) nach FRANÇOIS zers. sich von ca. 150° an u. geben mit Äthyl-MgBr *Diäthylgoldbromid*, F. $57-58^\circ$. *Dipyridinodibromgoldbromid* $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_3\text{Au}$. Durch Krystallisation von Pyridintribromgold aus Pyridin. Ähnlich *Dipyridinodichlorgoldchlorid* (III). — *Chinolinotribromgold* $\text{C}_8\text{H}_7\text{NBr}_3\text{Au}$, Zers. $> 200^\circ$. — *Isochinolinotribromgold*, Eigg. dem vorigen ähnlich. — *2-Aminopyridinotribromgold* $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_3\text{Au}$ (V). Das Goldatom ist wohl eher mit

dem Pyridin-N als mit Amino-N koordiniert. — *Dipyridylaminotribromogold* $C_{10}H_8N_3 \cdot Br_3Au_2$ (VI), zers. sich beim Erhitzen. — $AuBr_3$ u. Diphenylamin gaben ein Prod., das wohl größtenteils auf 2 Moll. Amin 1 Mol. $AuBr_3$ enthielt. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2407—16. Sept. London, GUYS Hospital Medical School, Univ.) HELLR.

David T. Gibson, *Trisulfonylmethane*. Es wird die Darst. unsymm. Trisulfonylmethane vom Typus V beschrieben, welche eine Acidität von der Stärke der Monochlor-essigsäure besitzen. Ermöglicht wurde sie durch die Entdeckung, daß das Verf. von BROOKER u. SMILES (C. 1926. II. 2182) auf Verb. anwendbar ist, die die Gruppen $-SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, $-SO_2 \cdot CH_2 \cdot COCH_3$ u. $-SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2$ enthalten. Es konnten auch Alkylthiolgruppen in das reaktionsfähige Methylen, z. B. eines Sulfonylacetons $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, eingeführt werden — zur Kondensation wurde auch festes Na_2CO_3 statt Na -Äthylat angewandt —, wobei es ratsam ist, einen Thiofonsäureester, $R \cdot SO_2 \cdot S$ -Alkyl, zu benutzen, der von derselben Sulfinsäure her stammt, da Austausch der $R \cdot SO_2$ -Gruppen beobachtet worden war. Die Acetyl- oder Estergruppe des so erhaltenen I konnte unter Bldg. des Sulfidsulfons II abhydrolysiert werden. Durch Oxydation wurde das gemischte Sulfon III — welches auch nach POSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 200) dargestellt wurde — erhalten, das weiterhin wie oben in das Disulfonthiolmethan IV u. letzteres schließlich durch Oxydation in V übergeführt werden konnte. Das derart gewonnene *Phenylsulfonylmethylsulfonyläthylsulfonylmethan* (V; X = C_6H_5 , Y = C_2H_5 , Z = CH_3) lieferte zwar kristalline Salze mit Brucin u. Oxyhydrindamin, eine Spaltung in opt. Antipoden gelang aber nicht. Obwohl eine Enolisierung möglich wäre (vgl. aber SHRINER, STRUCK u. JORISON, C. 1930. II. 1223, u. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie), glaubt Vf., daß eher die Instabilität des opt. akt. Ions $(R \cdot SO_2)_2C'$ daran schuld ist. *Phenylsulfonyl-p-tolylsulfonylmethylsulfonylmethan* u. *Phenylsulfonyl-3,5-dichlorphenylsulfonylmethylsulfonylmethan* lieferten keine Salze mit opt. akt. Basen. — *Disulfonyläthane*, $(R \cdot SO_2)_2CH \cdot CH_3$, deren Zerlegung auch versucht wurde, sind zu schwach sauer, um Salze bilden zu können.



Versuche. Die *Disulfone* III wurden durch Umsetzung von HCHO zuerst mit dem weniger reaktionsfähigen, dann mit dem schneller reagierenden Mercaptan u. anschließende Oxydation mit $KMnO_4$ dargestellt. — *Bisäthylthiomethan*, Kp. 182—184°, wurde aus 40%ig. Formalin u. C_2H_5SH neben etwas Diäthyldisulfid — entstanden nach $CH_2O + 2 C_2H_5SH = CH_3 \cdot OH + C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$ — erhalten. *Disulfon*, F. 104°. — *Bismethylthiomethan*, Kp. 145—150°. Aus CH_3SH u. Formalin. *Dichlorderiv.*, $C_6H_5O_2Cl_2S_2$. F. 152°. — *Bismethylthioäthan*, $C_4H_{10}S_2$. Aus CH_3SH u. CH_3CHO . Kp. 156—158°. *Disulfon*, $C_4H_{10}O_4S_2$. F. 122°. Daraus mit KJ + KJO_3 das *Monojodderiv.*, $C_4H_9O_4JS_2$. F. 225°. — *Methylthioäthylthiomethan*, $C_6H_{10}S_2$. Kp. 163—167°. *Disulfon*, $C_6H_{10}O_4S_2$ (VI). F. 94—95°. Sublimiert bei 110°/11 mm. — *Phenylthioäthylthiomethan*, $C_9H_{12}S_2$. Kp. 147—151°, $n_D^{18} = 1,598$. Daraus das *Sulfon* (VII), welches auch durch Oxydation des Rk.-Prod. aus Äthylphenylsulfonylacetat u. Äthyl-p-toluolthiolsulfonat erhalten wurde. Aus der Mutterlauge das durch Hydrolyse entstandene *Na-Phenylsulfonylacetat*, $C_8H_9O_2SNa$. — α -*Phenylthio- α -methylthioäthan*, $C_9H_{12}S_2$. Kp. 140—145°. *Disulfon*, $C_9H_{12}O_4S_2$. F. 104° aus Bzl. — *Methyl-p-toluolthiolsulfonat*, $C_9H_{10}O_2S_2$ VIII. Durch Methylierung des Na-Salzes. F. 58°, Kp. 10 193° (Zers.). — *Phenylthiomethylthiomethan*, $C_9H_{10}S_2$. Kp. 148—152°. *Disulfon*, $C_8H_{10}O_4S_2$ (IX). Aus dem vorigen. F. 147°. Beim Vers. der Darst. aus Phenylsulfonylacetat u. Methyl-p-toluolthiolsulfonat wurde eine Verb. $C_{11}H_{14}O_4S_2$, F. 77°, erhalten. Verseifung der Acetylgruppen gab eine Verb. $C_9H_{12}O_2S_2$, F. 80°, aus der ein *Disulfon*, F. 154° aus Bzl., erhalten wurde, das mit p-Tolylsulfonylmethylsulfonylmethan (aus den entsprechenden Mercaptanen direkt dargestellt) ident. war. — α -*Phenylsulfonyl- α -p-tolylthioacetat*, $C_{16}H_{16}O_4S_2$. Aus Phenylsulfonylacetat u. p-Tolylidisulfoxyd mit $NaOC_2H_5$. F. 99° aus A. *Phenylsulfonyl-p-tolylthiomethan*, $C_{14}H_{14}O_2S_2$. Aus dem vorigen durch Hydrolyse. F. 85° aus A. *Disulfon*, $C_{14}H_{14}O_4S_2$ (X). Aus dem vorigen mit Perhydrol. F. 115° aus A.

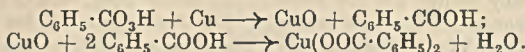
Trisulfone: Bis-(äthylsulfonyl)-phenylthiomethan (IV; X = Y = C_2H_5 ; Z = C_6H_5). Nach FROMM (LIEBIGS Ann. 253 [1889]. 166), sowie aus Bis-(äthylsulfonyl)-methan u. Phenylidisulfoxyd mit $NaOC_2H_5$. Daraus das *Trisulfon* (V), F. 165°. *Br-Deriv.*, F. 134°.

Bi-(äthylsulfonfyl)-chlormethan, $C_6H_{11}O_4ClS_2$. Beim Vers. der Darst. des vorigen Trisulfon aus Bis-(äthylsulfonfyl)-methan u. Benzolsulfonfylchlorid. F. 96°. — *Methylsulfonfyläthylsulfonfylphenylthiomethan*, $C_{10}H_{14}O_4S_3$. Aus VI u. Phenyldisulfoxyd. F. 126°. — *Phenylsulfonfyläthylsulfonfylmethylthiomethan*, $C_{10}H_{14}O_4S_3$. Aus VII u. VIII mit $NaOC_2H_5$. F. 98° aus CH_3OH . — *Phenylsulfonfylmethylsulfonfyläthylsulfonfylmethan*, $C_{10}H_{14}O_6S_3$ (V). Aus den beiden vorigen durch Oxydation. F. 216—219°. Krystallisiert aus wss. Lsgg. nur nach Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure. Sauer gegen Thymolblau. Wird aus seinen Salzen durch Essigsäure nicht gefällt. *Br-Deriv.*, $C_{10}H_{13}O_6BrS_3$. F. 141°. *Brucinsalz*, $C_{35}H_{46}O_{11}N_3S_3$. Prismen aus A. + Chlf. F. 140—150° (Aufbrausen), $[\alpha]_{5461} = -25,7^\circ$ ($l = 1$; $c = 3,5$ in wss. A.). *Oxyhydrindaminsalz*, $C_{19}H_{26}O_7NS_3$. Nach POPE u. READ (Journ. chem. Soc., London 101 [1912]. 764). F. 159°, $[\alpha]_{5461} = +33,2^\circ$ ($c = 6,39$ in Aceton), nach 24 Stdn. +31,7°; +24,5° ($c = 4,265$ in reinem absol. Aceton), nach 4 Stdn. 33,2°; +17,3° ($c = 3,3$ in W.); +18,5° ($c = 7,25$ in absol. A.). — *Phenylsulfonfyl-p-tolylsulfonfyl-3,5-dichlorphenylthiomethan*, $C_{20}H_{16}O_4Cl_2S_3$. Aus X u. 3,5,3',5'-Tetrachlordiphenyldisulfoxyd mit $NaOC_2H_5$. F. 145° nach Sintern bei 123°. — *Phenylsulfonfyl-p-tolylsulfonfylmethylthiomethan*, $C_{15}H_{16}O_4S_3$. Aus X u. VIII mit Na_2CO_3 . F. 105°. — *Phenylsulfonfylmethylsulfonfyl-p-tolylthiomethan*, $C_{15}H_{16}O_4S_3$. Aus IX u. Di-p-tolyldisulfoxyd. F. 169°. — *Phenylsulfonfyl-p-tolylsulfonfylmethylsulfonfylmethan*, $C_{15}H_{16}O_6S_3$. Aus den beiden vorigen mit Perhydrol. F. 174°. — *Phenylsulfonfylmethylsulfonfyl-3,5-dichlorphenylthiomethan*, $C_{14}H_{12}O_4Cl_2S_3$. Aus dem entsprechenden Disulfon u. Tetrachlordiphenyldisulfoxyd. F. 174°. Daraus mit Perhydrol das *Trisulfon*, $C_{14}H_{12}O_6Cl_2S_3$ (V). F. 208° (unter Blaufärbung). — Zur Analyse wurden die halogenierten Sulfone $-SO_2.CX_2.SO_2-$ in alkal. Sulfitlg. gel. u. das Halogen mit $AgNO_3$ gefällt. Vergleich mit der Best. nach CARIUS am *Tetrabrommethyl-1,3,5-trithian-1,3-dioxyd*, $C_4H_4O_4Br_4S_3$, F. 205°, aus dem *Monomethyl-1,3,5-trithian-1,3-dioxyd*, $C_4H_5O_4S_3$. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2637—44. Okt. Univ. of Glasgow.) BERSIN.

Georges Darzens, *Verfahren zur Trennung der Kresole und Eigenschaften des reinen m-Kresols*. (Journ. Usines Gaz 55. 411—12. 20/8. 1931. — C. 1931. II. 1559.) LINDENBAUM.

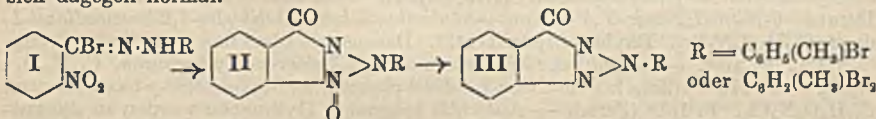
Wilson Baker und Hilary Annot Smith, *Derivate des 1,2,3,4-Tetraoxybenzols*. I. An Abkömmlingen des 1,2,3,4-Tetraoxybenzols finden sich in der Natur Apiol u. 1,2,3,4-Tetramethoxyallylbenzol (im Petersilienöl), Dillapiol u. das Cumarin Fraxetin. Vff. teilen Vorvers. zur Darst. von Substanzen mit, die als Zwischenprodd. zur Synthese dieser Naturstoffe dienen können. — *Pyrogallolcarbonsäure*, aus Pyrogallol u. $KHCO_3$ bei 160—170°. Daraus durch Methylierung mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Alkali u. nachfolgende Vakuumdest. *Pyrogallol-1,2-dimethyläther*. — *2-Oxy-3,4-dimethoxybenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_4$, aus Pyrogalloldimethyläther, HCN, HCl u. $ZnCl_2$ in Ä. Nadeln oder Prismen, F. 74°. $FeCl_3$ -Rk. bräunlichrot. *Phenylhydrizon*, $C_{15}H_{16}O_3N_2$, gelbliche Prismen, F. 156°. Methylierung liefert *2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd*, Prismen, F. 31,5°, *Phenylhydrizon*, $C_{16}H_{18}O_3N_2$, F. 155—156°. — *1,2-Dioxy-3,4-dimethoxybenzol*, $C_{12}H_{14}O_6$, aus 2-Oxy-3,4-dimethoxybenzaldehyd u. H_2O_2 in NaOH. F. 83—84°. $FeCl_3$ -Rk. in W. purpurn, in A. grün. *Dibenzoat*, $C_{22}H_{18}O_8$, Prismen, F. 96°. Methylierung liefert *1,2,3,4-Tetramethoxybenzol*, $C_{10}H_{14}O_4$, Prismen, F. 88,5°. — *1,2-Methylendioxy-3,4-dimethoxybenzol*, $C_9H_{10}O_4$, aus 1,2-Dioxy-3,4-dimethoxybenzol mit Methylensulfat u. Alkali in verd. Aceton. Öl, riecht ähnlich wie Veratrol. *Dibromderiv.* $C_9H_8O_4Br_2$, Nadeln, F. 91°. — *4-Nitropyrogallol-1,2-dimethyläther*, $C_9H_9O_5N$, aus Pyrogalloldimethyläther u. HNO_3 in Eg. + Acetanhydrid bei 3—5°. Prismen, F. 102—104°. Gibt mit $(CH_3)_2SO_4$ u. K_2CO_3 in Xylol *4-Nitropyrogalloltrimethyläther*, F. 44°. — *4,6-Dinitropyrogallol-1,2-dimethyläther*, $C_8H_8O_5N_2$, aus Pyrogalloldimethyläther u. HNO_3 in Eg. ohne Kühlung. Gelbe Nadeln, F. 76°. L. in Alkali gelb. Methylierung gibt *4,6-Dinitropyrogalloltrimethyläther*, F. 85°. — *4-Aminopyrogalloltrimethyläther*, aus der Nitroverb. mit Sn + HCl, gibt mit CrO_3 in W. *2,3-Dimethoxy-p-benzochinon*, $C_8H_8O_4$, orangefarbene Nadeln, F. 66—67°, l. in H_2SO_4 olivgrün, in Alkali rötlichviolett. Das hieraus mit Zn-Staub u. Essigsäure entstehende Hydrochinon zers. sich bei der Vakuumdest. u. liefert mit $(CH_3)_2SO_4$ 1,2,3,4-Tetramethoxybenzol, mit Acetanhydrid + Na-Acetat *2,3-Dimethoxyhydrochinondiäacetat*, $C_{12}H_{14}O_8$, Prismen, F. 54—56°. — *3-Nitroveratrol*, durch Erhitzen von 2-Nitroveratrumsäure mit Cu-Pulver u. Sand. F. 65—66°, Kp.₂₀ 168 bis 169°. Bei der Red. mit Zn u. NH_3 erhält man statt des erwarteten Dimethoxyphenylhydroxylamins *o-Azoxyveratrol*, $C_{18}H_{18}O_5N_2$, gelbliche Prismen, F. 125—126°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2542—49. Okt. Oxford.) OSTERTAG.

Dennis Brook Briggs, Harold Saenger und William Wardlaw, *Die versuchte Isolierung des Benzaldehydkupfers*. Das von BERNOULLI u. SCHAAF (C. 1923. I. 415) bei der Einw. von Cu auf Lsgg. von Benzaldehyd in Toluol bei 50° erhaltene grüne Prod. erwies sich bei der Nachprüfung als *Cu-Benzozat* mit je 1 Mol. Benzaldehyd u. W. Die Verb. konnte auch aus den Komponenten dargestellt werden; sie entsteht vermutlich durch Einw. der bei der Autoxydation des Benzaldehyds sich bildenden Benzopersäure auf Cu nach:



Versuche. *Kupferbenzoatbenzaldehyd*, $\text{Cu}(\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Blaugrüne Krystalle, unl. in W., ll. in Ammoniak. Mit Ä. entsteht hellblaues *Cu-Benzozat*. Bei der pyrogenen Zers. geht erst Bzl., dann Benzoesäure, schließlich Phenol über, während der Rückstand aus Cu besteht. — *Kupferbenzoatpyridin*, $\text{Cu}(\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus dem vorigen oder *Cu-Benzozat* mit Pyridin unter N_2 . Dunkelblaue Nadeln. Geht beim Erwärmen in die smaragdgrüne *Verb. Cu(OOC \cdot C_6H_5)_2 \cdot C_5H_5N* über, die auch aus Cu, Pyridin u. Benzaldehyd zu erhalten ist. Gibt bei längerem Erhitzen Pyridin ab. — *Kupferbenzoatchinolin*, $\text{Cu}(\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Aus dem Monopyridinderiv. mit Chinolin. Hellgrün. — Während auch *p*-Chlorbenzaldehyd mit Cu in Toluol reagiert, findet mit *p*-Nitrobenzaldehyd, das nach Vff. keine Persäure gibt, keine Rk. statt. Aus Cu u. Benzoesäure in Toluol entsteht leicht *Cu-Benzozat*. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2552—55. Okt. Univ. of Birmingham.) BERSIN.

Frederick Daniel Chattaway und Arthur B. Adamson, *Die Einwirkung von Brom auf o-Tolyldiazone und o-Nitrophenylhydrazone*. Die Einw. von Brom auf die *o*-Tolyldiazone des *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzaldehyds verläuft analog der Rk. mit den entsprechenden *p*-Tolyldiazonen (vgl. C. 1930. I. 2879) u. die entstehenden Prodd. zeigen ähnliche Eigg. Nur die ω -Bromderiv. (I) der *o*-Nitrobenzaldehyd-*o*-tolyldiazone lieferten weder mit NH_3 Hydrazidine, noch mit Eg. + N-Acetat β -Acetyldiazide, sondern gaben beim Kochen mit A. oder Einw. von NH_3 HBr ab unter Bldg. der explosiven *Ketoendoaryliminodihydrobenzisodiazolozide* (II), die zu den entsprechenden *Benzisodiazolen* (III) reduziert werden können. Die ω -Halogenderiv. von Hydrazonen mit einer *o*-ständigen NO_2 -Gruppe im Hydrazinkern verhalten sich dagegen normal.

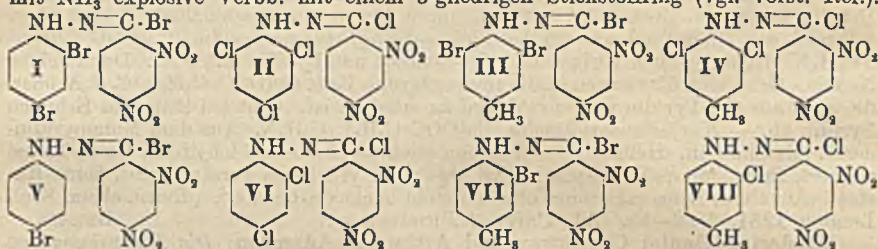


Versuche. ω -Brom-*m*-nitrobenzaldehyd-3-brom-*o*-tolyldiazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. F. 164°. ω -Brom-*m*-nitrobenzaldehyd-3,5-dibrom-*o*-tolyldiazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. F. 152°. ω -Brom-*p*-nitrobenzaldehyd-3-brom-*o*-tolyldiazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Gelbe Nadeln oder orange Prismen. F. 186°. ω -Brom-*p*-nitrobenzaldehyd-3,5-dibrom-*o*-tolyldiazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. F. 175°. — 3-Brom-*o*-tolyldiazon-*m*-nitrobenzenylhydrazidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$. F. 149°. 3,5-Dibrom-*o*-tolyldiazon-*m*-nitrobenzenylhydrazidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$. F. 150°. 3-Brom-*o*-tolyldiazon-*p*-nitrobenzenylhydrazidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$. F. 152°. 3,5-Dibrom-*o*-tolyldiazon-*p*-nitrobenzenylhydrazidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$. F. 171°. — *m*-Nitrobenz- β -acetyl-3,5-dibrom-*o*-tolyldiazid, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}_2$. F. 176°. *p*-Nitrobenz- β -acetyl-3-brom-*o*-tolyldiazid, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$. F. 195°. — ω -Brom-*o*-nitrobenzaldehyd-3-brom-*o*-tolyldiazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. Lichtempfindlich. F. 106°. Daraus 3-Keto-1,2-endo-3'-brom-*o*-tolylimino-2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol-1-oxyd, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (II). Explosionspunkt 151°. Daraus III, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}$. F. 181°. — ω -Brom-*o*-nitrobenzaldehyd-3,5-dibrom-*o*-tolyldiazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_3$. Aus dem entsprechenden Dibromid. Lichtempfindlich. F. 137°. Daraus 3-Keto-1,2-endo-3',5'-dibrom-*o*-tolylimino-2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol-1-oxyd, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ (II). Explosionspunkt 145°. — ω -Brombenzaldehyd-4-brom-2-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$. F. 166°. ω -Brom-*m*-nitrobenzaldehyd-4-brom-2-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$. F. 201°. ω -Brom-*p*-nitrobenzaldehyd-4-brom-2-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$. F. 242°. — 4-Brom-2-nitrophenylbenzenylhydrazidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$. F. 188°. 4-Brom-2-nitrophenyl-*m*-nitrobenzenylhydrazidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_5\text{Br}$. Aus Anilin F. 245° (Zers.). Hydrochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_5\text{Br} \cdot \text{HCl}$. F. 235° (Zers.). 4-Brom-2-nitrophenyl-*p*-nitrobenzenylhydrazidin, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_5\text{Br}$. F. 249°. — *m*-Nitrobenz- β -acetyl-4-brom-2-nitrophenylhydrazid, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4\text{Br}$. F. 173°. — ω -Brom-*o*-nitrobenzaldehyd-4-brom-2-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$. F. 137°. Daraus 3-Keto-1,2-endo-4'-brom-2'-nitrophenylimino-

2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol-1-oxyl, $C_{13}H_9O_4N_4Br$. Explosionspunkt 142° . (Journ. chem. Soc., London 1931. 2787—92. Okt. Oxford.)

BERSIN.

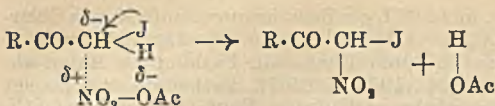
Frederick Daniel Chattaway und Arthur B. Adamson, Die Einwirkung von Brom und Chlor auf 2,4-Dinitrobenzaldehydphenyl- und -p-tolylydrzone. Bei der genannten Rk. tritt mit beiden Halogenen Substitution in o- u. p- im Phenylkern, in o- im p-Tolylrest u. in ω -Stellung ein. Wie bei anderen Hydrazonen mit einem Phenylrest geht die Chlorierung weiter als die Bromierung unter Bldg. von I bzw. II, während mit p-Tolylydrzonen III bzw. IV entsteht. Die Anfangsprod. bei regulierter Halogenierung sind V bzw. VI u. VII bzw. VIII. Die ω -Halogenderivv. sind stabiler, als diejenigen der entsprechenden o-Nitrobenzaldehydhydrazone. Zwei von ihnen lieferten mit NH_3 explosive Verbb. mit einem 3-gliedrigen Stickstoffring (vgl. vorst. Ref.).



Versuche. ω -Brom-2,4-dinitrobenzaldehyd-4-bromphenylhydrizon, $C_{13}H_9O_4 \cdot N_4Br_2$. F. 176° (Zers.). ω -Brom-2,4-dinitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrizon, $C_{13}H_7O_4N_4Br_4$. F. 202° (Zers.). ω -Chlor-2,4-dinitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrizon, $C_{13}H_7O_4N_4Cl_2$. F. 196° (Zers.). ω -Chlor-2,4-dinitrobenzaldehyd-2,4,6-trichlorphenylhydrizon, $C_{13}H_5O_4N_4Cl_4$. Gelbe oder orange Prismen. F. 129° . ω -Brom-2,4-dinitrobenzaldehyd-3-brom-p-tolylydrizon, $C_{14}H_{10}O_4N_4Br_2$. F. 141° . Daraus 6-Nitro-1,2-endo-3'-brom-p-tolylimino-3-keto-2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol-1-oxyl, $C_{14}H_9O_4N_4Br$. Explosionspunkt 133° . 6-Nitro-1,2-endo-3'-brom-p-tolylimino-3-keto-2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol, $C_{14}H_9O_3N_4Br$. Aus dem vorigen durch Kochen mit A. F. 250° . — ω -Brom-2,4-dinitrobenzaldehyd-3,5-dibrom-p-tolylydrizon, $C_{14}H_9O_4N_4Br_2$. Gelbe oder orange Prismen. F. 152° . Daraus 6-Nitro-1,2-endo-3',5'-dibrom-p-tolylimino-3-keto-2,3-dihydro-1,2-benzisodiazol-1-oxyl, $C_{14}H_8O_4N_4Br_2$. Explosionspunkt 142° . Daraus wie oben das Red.-Prod., $C_{14}H_8O_3N_4Br_2$. F. 279° . — ω -Chlor-2,4-dinitrobenzaldehyd-3-chlor-p-tolylydrizon, $C_{14}H_{10}O_4N_4Cl_2$. F. 170° (Zers.). ω -Chlor-2,4-dinitrobenzaldehyd-3,5-dichlor-p-tolylydrizon, $C_{14}H_8O_4N_4Cl_4$. F. 151° (Zers.). — Auch die folgenden Hydrazone wurden in die entsprechenden ω -Halogenderivv. übergeführt. 2,4-Dinitrobenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrizon, $C_{13}H_7O_4N_4Br_2$. F. 204° . 2,4-Dinitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrizon, $C_{13}H_7O_4N_4Cl_2$. F. 207° . 2,4-Dinitrobenzaldehyd-3-brom-p-tolylydrizon, $C_{14}H_{11}O_4N_4Br$. F. 179° . 2,4-Dinitrobenzaldehyd-3,5-dibrom-p-tolylydrizon, $C_{14}H_{10}O_4N_4Br_2$. Dimorph. F. 182° . 2,4-Dinitrobenzaldehyd-3-chlor-p-tolylydrizon, $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl$. F. 192° . 2,4-Dinitrobenzaldehyd-3,5-dichlor-p-tolylydrizon, $C_{14}H_{10}O_4N_4Cl_2$. Dimorph. F. 200° . (Journ. chem. Soc., London 1931. 2792—96. Okt. Oxford.)

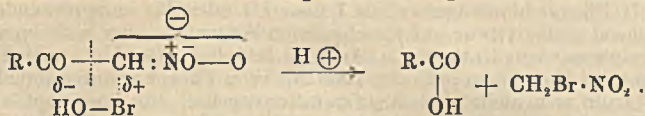
BERSIN.

John William Baker, Reaktionen ω -substituierter Acetphenonderivate. I. Teil. ω -Halogenderivate des ω ,m- und ω ,p-Dinitroacetophenons. Zur Unters. von Seitenkettennitrierung u. Ersatz von Halogenen u. Pseudohalogenen in Acetphenonderivv. Ar·CO·CHRX wird die Einw. von Acetylnitrat auf ω -Halogenderivv. des m- u. p-Nitroacetophenons geprüft. Beim Eindampfen seiner Lsg. in Essigsäureanhydrid- HNO_3 (D. 1,52) gibt ω -Jod-m-nitroacetophenon ein krystallin. Prod., das bei Luftzutritt unter Jodabgabe zerfällt u. mit W. zu m-Nitrophenylglyoxal u. etwas m-Nitrophenylacetat (F. 53°) (durch Synthese identifiziert) zers. wird, also offenbar ω -Jod-m, ω -dinitro-acetophenon ist. Der Verlauf ist demnach: $R \cdot CO \cdot CH_2J \rightarrow R \cdot CO \cdot CHJ \cdot NO_2 \rightarrow [R \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot NO_2] \rightarrow R \cdot CO \cdot CHO + HNO_2$ ($R = NO_2 \cdot C_6H_4$). Analog verhält sich ω -Jod-p-nitroacetophenon. Die Bldg. der Phenylacetate aus den unbeständigen Zwischenprod. ist noch nicht klar. Unter denselben Bedingungen wie die Jodverb. werden ω -Chlor u. ω -Brom-m- u. ω -Brom-p-nitroacetophenon von Acetylnitrat nicht angegriffen. Die induktiven Effekte der Halogene ordnen sich an nach $Cl > Br > J$, die Tautomerieeffekte umgekehrt $J > Br > Cl$, u. da nur bei den Jodderivv. Seitenkettennitrierung auftritt, die zur Kategorie A_2 von INGOLD u. ROTHSTEIN (C. 1928. II. 547) gehört, ergibt sich für die Rk. das Schema:



Einw. von Br₂ auf das K-Salz von ω , p -Dinitroacetophenon in W. gibt nicht die ω -Brom-Verb., sondern p -Nitrobenzoesäure u. Bromnitromethan. Die Rk. zwischen

HOBr u. dem Anion der Aciform des ω , p -Dinitroacetophenons verläuft also nach:



Reagieren aber Br₂ u. das K-Salz in Ä., so entstehen, wie erwartet, ω -Brom- ω , p -u. ω , m -dinitroacetophenon, die gegenüber den unbeständigen ω -Jodderiv. beständig sind u. sich mit h. W. nach $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{BrNO}_2$ zers. Die Beständigkeit des entsprechenden Nitrophenylglyoxals schließt die Annahme seiner intermediären Bldg. bei der Zers. aus. Für den Mechanismus der Hydrolyse dieser α -Halogenketone treten 2 Faktoren besonders hervor: Der polare Effekt einer CO-Gruppe u. der in den betrachteten Fällen noch größere Effekt der am α -C-Atom befindlichen dipolaren NO₂-Gruppe muß an diesem C-Atom eine anfängliche positive Ladung induzieren, u. ferner werden dieselben Effekte, die das α -C-Atom anfänglich positiv machen, auch die Abtrennung des Halogens als Halidion zu hindern suchen. Der Elektronenaffinität $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ nach müßte das Jodderiv. das beständigste sein. Hinwiederum umfaßt der Mechanismus anscheinend eine Stufe, die durch den positiven Charakter des Halogenatoms erleichtert wird (vgl. BENNETT u. BERRY C. 1927. II. 1958). In Verbindung damit dürfte die gegenüber Br größere Neigung des J, ein Proton zu koordinieren, ein wichtiger Faktor beim Angriff eines Reagens sein, das nach H X polarisiert ist.

Versuche. ω -Chlor- m -nitroacetophenon C₈H₆O₃NCl. Durch Chlorierung von m -Nitroacetophenon, F. 103°. Gibt mit KBr das ω -Bromderiv., F. 96°, das auch durch Bromierung von m -Nitroacetophenon entsteht. — ω -Jod- m -nitroacetophenon C₈H₆O₃NJ. Aus dem Br-Deriv. mit KJ, F. 96°. — ω -Jod- p -nitroacetophenon. Aus dem Bromderiv. (F. 98°), F. 97—98°. — ω , p -Dinitroacetophenon nach THIELE u. HÄCKEL (LIEBIGS Ann. 325 [1902]. 1). Durch Einw. von Br₂ auf das K-Salz p -Nitrobenzoesäure (F. 238°) bzw. ω -Brom- ω , p -dinitroacetophenon C₈H₅O₅N₂Br, F. 89—90°. — ω -Brom- m - ω -dinitroacetophenon C₈H₅O₅N₂Br, F. 87°. Aus dem K-Salz des ω , m -Dinitroacetophenons (aus ω , m -Dinitrostyrol \rightarrow α , β -Dibrom- α -nitro- β - m -nitrophenyläthan C₈H₈O₄N₂Br₂, F. 158°, \rightarrow ω -Brom- m , ω -dinitrostyrol, C₈H₅O₄N₂Br, F. 114—115°, \rightarrow α -Brom- α -nitro- β -melhoxy- β - m -nitrophenyläthan C₈H₉O₅N₂Br, F. 103—104°, daraus direkt das K-Salz). — m -Nitrophenacylalkohol, F. 91—92°, durch Hydrolyse des synthet. Acetats (vgl. o.). Semicarbazon, F. 214°. Aus dem Alkohol durch Oxydation m -Nitrophenylglyoxal. Semicarbazon, dessen F. (198° Zers.) mit dem Semicarbazon des aus ω -Jod- ω , m -dinitroacetophenon entstandenen Prod. (F. 203° Zers.) keine Depression zeigte. — ω -Jod- m , ω -dinitroacetophenon wurde in einem besonderen, N₂-gefüllten App. dargestellt u. analysiert (J₂-Best.); ebenso das p -Deriv. Das aus der vorigen m -Verb. durch Zers. mit W. hervorgehende m -Nitrophenylglyoxal gibt mit HNO₃ m -Nitrobenzoylameisensäure, F. 105°, ident. mit dem synthet. Prod. — m -Nitrophenylglyoxal- $oson$, F. 233°. Aus dem Semicarbazon (s. o.) — m -Nitrophenacylacetatsemicarbazon C₁₁H₁₀O₅N₄, F. 177°. — Hydrolyse des instabilen p -Deriv. gab p -Nitrophenacylacetat (?) C₁₀H₈O₅N, F. 124°. Phenylhydrazon, F. 178°. Mit HNO₃ p -Nitrobenzoylameisensäure C₈H₅O₅N, F. 150°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2416—26. Sept. Leeds Univ.)

HELLRIEGEL.

Joseph Kenyon, Alfred George Lipscomb und Henry Phillips, Die Umwandlung von l - α -Chlorformyloxyphenyllessigsäureäthylester in linksdrehenden und rechtsdrehenden Phenylchloressigsäureäthylester. Die Tatsache, daß l -Mandelsäureäthylester (I) mit PCl₅ rechtsdrehenden, mit SOCl₂ linksdrehenden Phenylchloressigsäure (II) gibt, läßt sich durch die Annahme erklären, daß der Mandelsäurerest in dem intermediär entstehenden Prod. im ersteren Fall dem Kationanteil, im letzteren Fall dem Anionanteil zugehört (C. 1930. II. 388. 1977). Diese Annahmen werden dadurch gestützt, daß opt.-akt. C-Atome auch im anion. Zustand ihre Aktivität beibehalten können. Weiter

ist gezeigt worden, daß der bei der Rk. mit SOCl_2 als Zwischenprod. auftretende Chlorsulfinsäureester $\text{ClSO}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (III) sich unter Konfigurationswechsel weiter umsetzen kann, wenn das Cl, z. B. durch Einw. von Pyridin, als Anion abgespalten wird (C. 1930. II. 388; vgl. auch C. 1931. I. 2467). Es konnte nun gezeigt werden, daß die unter Konfigurationsumkehr verlaufende Einw. von PCl_5 u. PCl_3 auf I durch Ggw. von Pyridin nicht beeinflusst wird. — Die Bldg. von rechts- u. linksdrehendem II Phenylchloressigester aus I über III oder das entsprechende Phosphorsäureesterchlorid verläuft zwar auf verschiedenen Wegen, die aber beide im wesentlichen in einer Vereinigung von Kationen u. Anionen bestehen. Der Unterschied liegt darin, daß das Anion bei II aus dem opt.-akt. Radikal, beim Phosphorsäureesterchlorid aus Cl' besteht; Cl' kann sich nicht ohne Konfigurationswechsel mit einem opt.-akt. Radikal verbinden. Es geht daraus hervor, daß man zur Überführung von I in linksdrehendes II (ohne Konfigurationswechsel) solche Reagenzien wählen muß, die mit I Zwischenprod. bilden, in denen Cl noch durch Kovalenz gebunden ist. Immerhin ist auch dann noch Konfigurationswechsel möglich; die Verb. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{PCl}_2$ aus I u. PCl_3 liefert rechtsdrehendes II; die Zers. wird wahrscheinlich durch Abgabe von Cl' eingeleitet. Dagegen verhält sich Chlorformylxyphenylessigester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCl}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (IV), ähnlich wie III; er gibt bei 150° (14 mm) CO_2 u. linksdrehendes II, bei tieferer Temp. in Ggw. von Pyridin, das Cl als Anion abspaltet, rechtsdrehendes II. — Man kann in IV Cl durch andere Gruppen ersetzen; K-Acetat u. -Benzoat u. Na-p-toluolsulfonat liefern unbeständige gemischte Anhydride, die beim Erhitzen in die entsprechenden Acylderivv. von I übergehen. Diese Acylverb. haben dieselbe Drehung wie die direkt aus I dargestellten, haben also die gleiche Konfiguration wie I u. IV, wengleich namentlich beim Benzoat einige Racemisierung festzustellen ist. — Bei Drehungen ohne Bezeichnung ist $l = 2,5$ cm. — *l*-Mandelsäure. 100 g Amygdalin, 400 ccm HCl + 300 ccm W., 1 Stde. Wasserbad. — *l*-Mandelsäureäthylesterphenylurethan, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, fl., Kp._{0,1} 165–166°, $\alpha_{5461} = -123,2^\circ$ (in A., $l = 20$ cm). Die entsprechende *d,l*-Verb. (aus inakt. IV u. Anilin) hat F. 97° . — *Links-drehender* α -Chlorformylxyphenylessigsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ (IV), aus I, COCl u. Chinolin in Toluol. Kp._{0,1} 72–74°, D.₂₀ 1,1742, $\alpha_{5461} = -31,12^\circ$, $\alpha_{4359} = -58,0^\circ$. Daneben linksdrehendes *Bis*- α -carbäthoxybenzylcarbonat, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$, Kp._{0,1} 195–200°, $\alpha_{5780} = -30,8^\circ$, $\alpha_{5461} = -35,96^\circ$. — *l*- α -Acetoxyphenylessigsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus I, CH_3COCl u. Pyridin oder durch Umsetzung von IV mit $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{K}$ u. Dest. Kp.₁₃ 147°, $\alpha_{5780} = -33,52^\circ$, $\alpha_{5461} = -38,97^\circ$, $\alpha_{4359} = -73,2^\circ$ bzw. $\alpha_{5461} = -35,66^\circ$. — *l*- α -Benzoyloxyphenylessigsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$, mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{K}$. Kp._{0,1} 134 bis 135° bzw. 122–123°, $\alpha_{5401} = -48,0$ bzw. $-24,68^\circ$, $\alpha_{4359} = -89,1^\circ$ bzw. $-46,30^\circ$. — *l*- α -p-Toluolsulfinylxyphenylessigsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$, aus I mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SOCl} + \text{Pyridin}$ (a) oder mit $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bei 100° (18 mm) (b) oder aus IV u. $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ nach Dest. des Rk.-Prod. (c) Kp._{0,1} 136–138°, $n_D^{19} = 1,5677$, $\alpha_{5461}^{20} = -6,63^\circ$ (a) bzw. $5,95^\circ$ (b) bzw. $-12,46^\circ$ (c). Beim Verf. (c) erhält man außerdem *Di*-p-tolyldisulfoxid, F. 76–77°. — α -Phenylchloressigsäureäthylester II, aus linksdrehendem IV u. Pyridin bei 0° (Kp.₁₃ 133°, $\alpha_{5461}^{20} = +24,60^\circ$, $\alpha_{4359}^{20} = +45,60^\circ$) oder aus I mit PCl_5 oder PCl_3 mit oder ohne Pyridin ($\alpha_{5461} = +45,5^\circ$ bzw. $+79,3^\circ$; $l = 10$ cm). — *l*-Phenylchloressigsäureäthylester, aus IV bei 150° u. 14 mm (4 Stdn.) Kp.₁₄ 131–133°, $\alpha_{5461}^{20} = -14,35^\circ$, $\alpha_{4359}^{20} = -26,59^\circ$. — *d,l*- α -Carbäthoxybenzyl-p-tolylsulfon, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$, aus inakt. II u. $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2\text{Na}$. Nadeln, F. 112–113°. *d* + *d,l*- α -Carbäthoxybenzyl-p-tolylsulfon, aus rechtsdrehendem II ($\alpha_{5461} = +30,5^\circ$). F. 111–112°, $\alpha_{5461} = +25,6^\circ$ (in Chlf.; $l = 20$ cm); in verd. A. leichter l. als die *d,l*-Verb., die sich aus Lsgg. der *d* + *d,l*-Verb. leicht ausscheidet. Das *d,l*-Sulfon gibt beim Erhitzen mit Barytwasser oder alkoh. NaOH *d,l*- α -Carboxybenzyl-p-tolylsulfon, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Nadeln, F. 169–170° unter Übergang in Benzyl-p-tolylsulfon, F. 144–145°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2275–82. Sept. Battersea Polytechnic, SW 11.) Og.

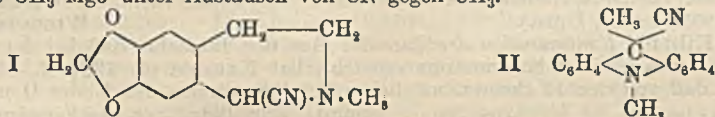
Walter Knapp, Über die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf die Acetate des Phenols und des Thiophenols. Bei Verss. zur Darst. des Thiophenolphthaleins erhielt VI. durch Kondensation von *o*-Phthalylchlorid mit Thiophenylacetat den *asymm.* Dithiophenylester der *o*-Phthalsäure, dessen Oxydation zu zwei Prodd. unbekannter Konst. führte. Bei Verwendung von Phenylacetat wurde neben geringen Mengen Phenolphthalein der *symm.* Diphenylester der *o*-Phthalsäure erhalten.

Versuche. *asymm.* *o*-Phthalsäuredithiophenylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$, aus *o*-Phthalylchlorid u. Thiophenylacetat in CS_2 durch Kondensation mittels AlCl_3 ; Nadeln, F. 101° ; alkoh. KOH verseift. — Oxydation mittels KMnO_4 liefert S-haltige Krystalle

vom F. 142—144° u. Nadeln, F. 105—106°. — *symm. o-Phthalsäurediphenylester*, $C_{20}H_{14}O_2$, aus Phenylacetat u. *o*-Phthalylchlorid in CS_2 durch Kondensation mittels $AlCl_3$; Krystalle, F. 70—71°. (Monatsh. Chem. 58. 176—82. Aug. 1931.) A. HOFFMANN.

Thomas Stevens Stevens, John Murdoch Cowan und John Mac Kinnon, *Einwirkung des Grignardschen Reagens auf Aminonitrile*. In einer früheren Arbeit (C. 1930. II. 3136) wurde die Einw. von $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf α -Dimethylamino- β -phenylpropionitril untersucht. Hierbei entstand nicht das erwartete Keton $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$, sondern Dimethylaminodibenzyl; CN wurde also durch C_6H_5 ersetzt. Bei der Unters. anderer Dialkylaminonitrile wurde gefunden, daß die Rk. in den meisten Fällen in ähnlicher Weise verläuft; die Ketonbildg. tritt nur auf, wenn die Nitrile die Gruppe $CH_2 \cdot CN$ enthalten (vgl. auch BRUYLANTS, C. 1924. II. 336 u. später). Nitrile mit den Gruppen NH_2 oder $NHCH_3$ gaben keine guten Resultate. — Der Austausch von CN gegen C_6H_5 kann formal mit einer Dissoziation von $RN_2 \cdot$

$CH_2 \cdot CN$ in $R \cdot \overset{+}{N} = CH_2$ u. $\overset{-}{CN}$ in Beziehung gebracht werden u. kommt damit in Beziehung zu Atomgruppierungen, die OH-Gruppen pseudobas. Eigg. verleihen. Auf Grund dieser Überlegung wurden die Nitrile I u. II untersucht; sie reagierten in der Tat mit $CH_3 \cdot MgJ$ unter Austausch von CN gegen CH_3 .



Der n. Rk.-Verlauf bei den Nitrilen mit $CH_2 \cdot CN$ kann mit der Tatsache in Beziehung gebracht werden, daß Methyläther schwerer mit $R \cdot MgX$ unter Bldg. von $R' \cdot O \cdot CH_2R$ reagieren als Äthyläther (SPÄTH, Monatsh. Chem. 35 [1914]. 319); in beiden Fällen wird die doppelte Umsetzung durch Substitution in der CH_2 -Gruppe begünstigt. — *Dimethylaminoacetonitril* gibt mit CH_3MgJ Äthyläthylamin (Pikrat $C_4H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$, F. 200—201°) u. *Dimethylaminoacetone* (Jodmethylat, F. 167°), mit C_6H_5MgBr *Phenyläthylamin* (Pikrat, F. 141°). — *Anilinoacetonitril* liefert mit CH_3MgJ Äthylanilin. — *Äthylanilinoacetonitril*. Die Darst. nach KNOEVENAGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37 [1904]. 4083) gibt schlechte Ausbeuten u. läßt sich nicht wesentlich verbessern. *Äthylanilinoacetone*, aus Äthylanilinoacetonitril u. CH_3MgJ oder aus Äthylanilin u. Bromacetone. Kp.₁₁ 143°. *Phenylhydraxon*, $C_{17}H_{21}N_3$, Blättchen, F. 96°. Zers. sich unter noch nicht festgestellten Bedingungen von selbst. — *1- α -Phenyläthylpiperidin*, aus α -Piperidinopropionitril u. C_6H_5MgBr oder aus Acetophenon, Piperidin u. Ameisensäure bei 170—200°. Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_5O_7N_3$, gelbe Prismen, F. 140—142°. — α -*Dimethylaminophenylacetonitril* $C_{10}H_{13}N_2$, aus Benzaldehyd, Dimethylamin u. KCN, Kp.₁₆ 120°. Liefert mit CH_3MgJ α -*Phenyläthyläthylamin* (Pikrat, F. 137—139°), mit C_6H_5MgBr *Benzyläthyläthylamin* (F. 68—69°), mit $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$ α, β -*Diphenyläthyläthylamin*, α, β -*Diphenyläthyläthylamin*, aus Desoxybenzoinoxim u. Na-Amalgam. HCl-Salz, F. 253°. *Acetylverb.*, F. 148°, *Benzoylverb.*, F. 177°. — α -*Dimethylamino- β -phenylpropionitril*, aus Phenylacetaldehyd- $NaHSO_3$, KCN u. $(CH_3)_2NH$. Kp.₂₅ 148—150°. $C_{11}H_{14}N_2 + HCl$, F. ca. 170° (Zers.). — α, β -*Diphenyläthyläthyläthylamin*, aus α, β -*Diphenyläthyläthylamin* u. Formaldehyd, aus α -*Dimethylaminophenylacetonitril* u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgBr$ oder aus α -*Dimethylamino- β -phenylpropionitril* u. $C_6H_5 \cdot MgBr$. $C_{16}H_{15}N + HCl$, Nadeln oder Blättchen, F. 187—188°. Pikrat $C_{16}H_{19}N + C_6H_5O_7N_3$, gelbe Blättchen, erweicht bei 130°, F. 156—157°. Durch Dest. des Hydrochlorids entsteht *Stilben*. — *1-Cyanhydrohydrastinin* (I) gibt mit CH_3MgJ *1-Methylhydrohydrastinin* (Jodmethylat, F. 230°). *9,9,10-Trimethyl-9,10-dihydroacridin* $C_{16}H_{17}N$, aus II oder Methylacridinjodmethylat u. $CH_3 \cdot MgJ$. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2568—72. Okt. Glasgow, Univ.) Og.

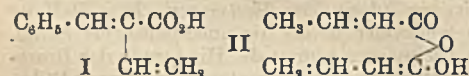
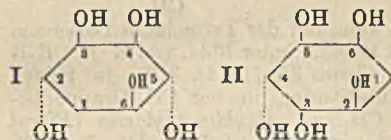
Harry Willstaedt, *Über Bromaddition an substituierte Zimtsäuren*. In *o*-Stellung halogensubstituierte Zimtsäuren addieren langsamer Br als die unsubstituierte Säure. Mit wachsender räumlicher Größe des *o*-Substituenten nimmt die Hinderung der Bromaddition zu. *Zimtsäure* addiert in wenigen Minuten, *o*-*Fluorzimtsäure* in etwa 1 Stde., *o*-*Chlorzimtsäure* in etwa 1 Tag, *o*-*Bromzimtsäure* in etwa 4 Tagen u. *o*-*Jodzimtsäure* in etwa 8 Tagen. 2,6-disubstituierte Zimtsäuren benötigen zur Bromaddition über 4 Wochen, wie am Beispiel der *2-Chlor-6-fluorzimtsäure* u. der *2,6-Dichlorzimtsäure* gezeigt wird. — An *m*- u. *p*-*Chlorzimtsäure* erfolgt die Addition zwar ebenfalls langsamer als an die unsubstituierte Zimtsäure, aber erheblich schneller als an die *o*-Verb.

Versuche. *o*-Fluorzimtsäure. Aus diazotierter *o*-Aminozimtsäure u. HF. F. 175°. Mit Br in Chlf. entsteht *o*-Fluorzimtsäuredibromid, $C_9H_7O_2FBr_2$, Nadeln aus Chlf., F. 183°. — *o*-Chlorzimtsäuredibromid. Aus der Säure mit Br in Chlf. Nadeln aus Chlf., F. 183°. — *o*-Brombenzaldehyd. Aus *o*-Aminobenzaldehyd durch SANDMEYERSche Rk. — *o*-Bromzimtsäure. Durch Schmelzen von *o*-Brombenzalmalonsäure. Mit Br_2 in Chlf. liefert sie *o*-Bromzimtsäuredibromid, Stäbe aus Chlf. — *o*-Jodzimtsäuredibromid. Nadeln aus Chlf. F. 186° (Zers.). — 2-Chlor-6-fluortoluol. Durch therm. Zers. des aus diazotiertem Chlortoluidin (1,2,6) mit HBF_4 erhaltenen Diazoniumborfluorids (Zers.-Punkt 141°). Kp. 153—154°. — 2-Chlor-6-fluorbenzaldehyd. Durch Einw. von $CrOCl_2$ auf 2-Chlor-6-fluortoluol in CS_2 u. Zers. des entstandenen Prod. mit W. Kp.₂₀ 104—105°. Semicarbazon, F. 213°. — 2-Chlor-6-fluorzimtsäure. Durch Schmelzen des beim Erhitzen von 2-Chlor-6-fluorbenzaldehyd, Malonsäure u. Eg. entstandenen Produkts. Plättchen aus Methanol, F. 212°. — 2,6-Dichlorzimtsäure. Darst. entweder analog der 2-Chlor-6-fluorzimtsäure oder aus 2,6-Dichlorbenzaldehyd, Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid. Nadeln aus Methanol, F. 192—193°. — 2,6-Dichlorzimtsäuredibromid. Aus der Säure mit Br_2 in Chlf. F. 192°. — *m*-Chlorzimtsäure. Darst. analog der *o*-Chlorzimtsäure. Dibromid, Quadern aus Chlf., F. 183°. — *p*-Chlorzimtsäure. Darst. analog der *o*-Verb. Dibromid, Nadeln aus Chlf., F. 191°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2688—93. 11/11. 1931. Berlin, Univ.) WILLSTAEDT.

H. Kiliani, Konfiguration des Quercits. Aus der Tatsache, daß bei der HNO_3 -Oxydation des Quercits Schleimsäure entsteht, hat KARRER (C. 1926. I. 2450) abgeleitet, daß von den 10 theoret. möglichen Konfigurationen nur I oder II in Frage kommt. Zur Bldg. von Schleimsäure wird es bei I u. II kommen, wenn die Ringspaltung zwischen C_1 u. C_6 erfolgt. Die Spaltung könnte aber auch zwischen C_1 u. C_2 eintreten. Dann sollte I l-Zuckersäure, II d-Mannozuckersäure liefern. Die Abspaltung des CH_2 würde bei I zur l-, bei II zur d-Trioxyglutarsäure führen. [Bezeichnungen „d“ u. „l“ nach E. FISCHER.] Da Vf. schon 1889 aus Quercit ein K-Trioxyglutarat gewonnen hatte, welches mit dem aus Arabinose dargestellten Salz kristallograph. ident. war, wäre eigentlich das Vorliegen der l-Säure schon bewiesen. Trotzdem hat Vf. die HNO_3 -Oxydation des Quercits nochmals ausgeführt, wobei die Verarbeitung von der früheren wesentlich abwich (vgl. Original). Das erhaltene l-trioxyglutarsäure K zeigte $[\alpha]_D = +8,55^\circ$, übereinstimmend mit den Literaturangaben. l-Trioxyglutarsäure erscheint bei dem neuen Verf. als ein Hauptprod. Obwohl es Vf. nicht gelang, auch l-Zuckersäure aufzufinden, hält er die Konfiguration I des Quercits für genügend begründet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2473—76. 14/10. 1931. Freiburg i. Br., Univ.) LINDENBAUM.

Richard Kuhn und Seiichi Ishikawa, Über konjugierte Doppelbindungen. XX. Zur Kenntnis der Perkinschen Synthese. (XIX. vgl. C. 1931. II. 2984.) Im Anschluß an die Darst. des 5-Phenylpentadienals (VIII. Mitt., C. 1929. II. 36) wollten Vf. in analoger Weise Benzaldehyd mit Crotonsäure kondensieren. Die Rk. gelang schließlich mit Crotonsäureanhydrid in Ggw. tertiärer Amine, am besten $(C_2H_5)_3N$. Die dabei gebildete Säure $C_{11}H_{10}O_2$ ist keine der bekannten Cinnamylidenessigsäuren. Sie nimmt $2H_2$, aber nur $1Br_2$ u. aus Benzopersäure sehr langsam 10 auf, liefert durch Oxydation mit $KMnO_4$ 1 Mol. Benzoesäure u. wird durch CrO_3 völlig verbrannt. Da die Tetrahydrosäure mittels ihres Anilids als α -Äthylhydrozimtsäure erkannt wurde, liegt in $C_{11}H_{10}O_2$ α -Vinylzimtsäure (I) vor. Crotonsäure ist also zur PERKINSchen Rk. nicht fähig u. kondensiert sich mit Aldehyden erst nach Isomerisierung zur Vinyl-essigsäure. Wahrscheinlich wird das Anhydrid durch das tertiäre Amin zu II enolisiert, welches im Sinne der von KALNIN (C. 1929. II. 562) entwickelten Theorie der PERKINSchen Synthese mit dem Aldehyd reagiert. Die KALNINsche Auffassung erhält somit eine direkte Stütze, weil die Enolisierung noch in der Konst. des Endprod. zum Ausdruck kommt. Bemerkenswert ist, daß Benzaldehyd mit Crotonaldehyd am C_4 , mit Crotonsäureanhydrid am C_2 reagiert. Die Synthese ist auf substituierte Benzaldehyde übertragbar.

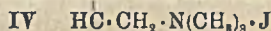
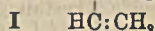
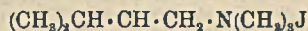
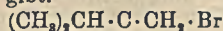
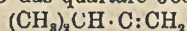
Versuche. α -Vinylzimtsäure, $C_{11}H_{10}O_2$ (I). Gemisch von 2 Moll. Benzaldehyd, 1 Mol. Crotonsäureanhydrid u. 2 Moll. $(C_2H_5)_3N$ unter Ausschluß von Feuchtigkeit



2½ Stdn. auf 125° erhitzt, in Soda aufgenommen, ausgeäthert, mit HCl gefällt. Ausbeute 40%. Aus W. Nadeln, F. 92° (korr.). Wss. Lsg. reagiert lackmussauer. Ozonisierung in Chlf. ergab Benzaldehyd, Formaldehyd u. Oxalsäure. — *Dibromid*, C₁₁H₁₀O₂Br₂. In CCl₄. Aus Bzl., F. 172° (korr.), zersetzlich. — *α-Äthylhydrozimtsäure* (*α-Benzylbuttersäure*), C₁₁H₁₄O₂. Durch Hydrieren von I in verd. Sodalsg. mit Pd-BaSO₄. Reinigung durch Hochvakuumdest. — *Anilid*, C₁₁H₁₀ON. Säure mit SOCl₂ (W.-Bad) in das Chlorid verwandelt, dieses mit Anilin in Pyridin umgesetzt (schließlich W.-Bad), mit verd. HCl gefällt. Aus Hexan monokline Krystalle, F. 89° (korr.). — *α-Vinyl-p-nitrozimtsäure*, C₁₁H₉O₄N. Analog mit p-Nitrobenzaldehyd (100°, 2 Stdn.). Aus W. gelbliche Nadeln, F. 151,2° (korr.). — *α-Vinyl-o-chlorzimtsäure*, C₁₁H₉O₂Cl. Aus 1 Mol. o-Chlorbenzaldehyd, 1,5 Mol. Anhydrid u. 1 Mol. (C₂H₅)₃N (100°, 2 Stdn.). Aus W. Prismen, F. 124,4° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2347—52. 14/10. 1931. Heidelberg, Kaiser Wilh.-Inst. f. med. Forsch.)

LINDENBAUM.

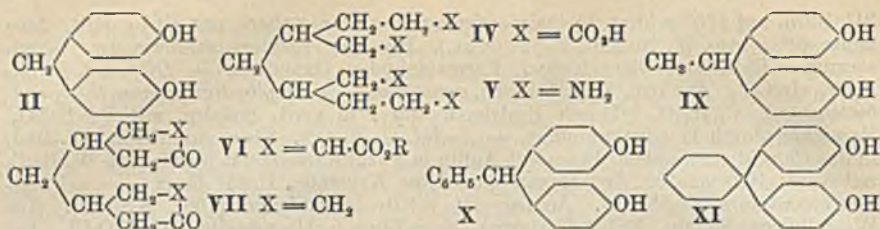
Julius v. Braun und Werner Keller, Konfigurationsbestimmungen in der Terpenreihe. V. (IV. vgl. C. 1929. II. 2552.) Im Gegensatz zur Methylreihe erwies sich in der Isopropylreihe der Weg, von der *β*-Isopropyladipinsäure über das entsprechende Diaminobutan, Dibrombutan, Glykol zur Bernsteinsäure zu gelangen, als nicht gangbar; die Umformung des Dibenzoylisopropyltetramethyldiamins mit PBr₂ verläuft mit zu erheblichen Nebenrkk. — Die Konfigurationsfrage der die Isopropylgruppe tragenden C-Atome bei Terpenverbb. muß deshalb anders als für das das CH₃ tragende C-Atom in Angriff genommen werden. — Das *β*-Isopropyltetramethyldiamin gibt bei erschöpfender Methylierung u. Spaltung nach HOFMANN ohne Verschiebung der Doppelbindung das Analogon des Isoprens (I), das sich weniger leicht als Isopren polymerisiert, u. mit Br III u. mit (CH₃)₂N, der katalyt. Zufuhr von 2 H u. Ersatz des Br durch J das quartäre Jodid IV gibt.



Versuche. *β*-Isopropyladipinsäure gibt in konz. H₂SO₄-Lsg. mit 2,5 Moll. N₃H in Chlf. (vgl. folgendes Ref.) + Alkali *β*-Isopropyl-*α*,*δ*-diaminobutan, C₈H₁₆N₂ = C₃H₇ · CH(CH₂ · NH₂) · CH₂ · CH₂ · NH₂; Kp.₁₀ 88—90°; mit W. mischbar, mit W.-Dampf flüchtig. — *Pikrat*, C₇H₁₀N₂, 2 C₆H₃N₃O₇; gelbe Nadeln, F. 218°. — *Dibenzoylverb.*, C₂₁H₂₆O₂N₂, Kp._{0.2} 274° erstarrt zu einem Glas. — Das Diamin gibt mit Alkali u. (CH₃)₂SO₄ + JK das *diquartäre Jodid* C₁₃H₂₂N₂J₂; aus CH₃OH + A., F. 240° Pt-Salz, Zers. 305—310°. — Die Dibenzoylverb. gibt in Bzl. oder Chlorbenzol mit PBr₂ u. mit HBr bei 120° *β*-Isopropyltetramethylenbromid, C₈H₁₄Br₂ = C₃H₇ · CH(CH₂Br) · CH₂ · CH₂ · Br in sehr geringer Menge; Kp.₁₅ 110°. — Das diquartäre Jodid des Isopropyltetramethyldiamins gibt mit Ag₂O u. KOH ein *Basengemisch* C₉H₁₆N (Kp. 145—150°; Pikrat, F. 108—120°), wahrscheinlich C₃H₇ · CH[CH₂ · N(CH₃)₂] · CH : CH₂ + C₂H₅ · C : (CH₂) · CH₂ · CH₂ · N(CH₃)₂ u. *β*-Isopropyl-*α*,*γ*-butadien, C₇H₁₂ = C₃H₇ · C : (CH₂) · CH : CH₂; Kp. 86—87°; riecht wie Isopren; D.^{24,5}₄ 0,7276; Lichtbrechung α_D²³ = 1,4321; bei Raumtemp. verhältnismäßig beständig; D.^{24,5}₄ nach 2½ Wochen 0,7412. — Mit Br in CS₂ *Bromid* C₇H₁₂Br₂ = C₃H₇ · C(CH₂Br) : CH · CH₂ · Br, Kp.₁₅ 106—107°, riecht intensiv, greift die Augenschleimhäute an. — Gibt mit Pd + H₂ kein *β*-Isopropyltetramethylenbromid, aber mit C₆H₅ · ONa den ungesätt. Äther C₁₉H₂₂O₂ = C₃H₇ · C(CH₂ · OC₆H₅) : CH · CH₂ · OC₆H₅, Kp.₁₅ 220°. — Red. mit Pd + H₂ greift neben der Doppelbindung auch hier die Phenoxylreste an unter Bldg. von Phenol, einem Äther C₇H₁₃OC₆H₅ bzw. C₇H₁₅ · OC₆H₅ u. den Diäthern C₁₈H₂₂O₂ bzw. C₁₈H₂₄O₂. — Das ungesätt. Dibromid gibt mit benzol. (CH₃)₂N, nach Hydrieren mit H₂ + Pd-Kohle u. Umsetzung mit Ag₂O + JH das oben beschriebene diquartäre Jodid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2617—21. 11/11. 1931. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

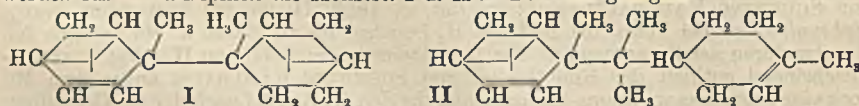
Julius v. Braun und Gerhard Irmisch, Die katalytische Druckhydrierung des p,p'-Dioxydiphenylmethans. (Vgl. C. 1929. II. 1659.) Im Gegensatz zu den Angaben von SCHERING-KAHLBAUM (E. P. 254 753, C. 1929. II. 95. 96) blieb beim *Dioxydiphenylmethan* bei Verss. bis 250° mit H₂-Drucken bis zu 200 at u. Mn-haltigen Ni-Katalysatoren der Zusammenhalt der 13 C-Atome unter Bldg. von II völlig intakt. — Anscheinend enthielt der Kontaktstoff von SCHERING-KAHLBAUM außer dem Mn noch eine besonders wirksame Komponente, die den H₂-Angriff nach der C—C-Bindung lenkt. — Von II aus kommt man leicht zu den Verbb. IV—VII. — Die Dioxyverbb. IX bis XI werden durch Oxydationsmittel weiter als II abgebaut, eine einheitliche Tetracarbonsäure war hier nicht zu fassen.



Versuche. *p,p'*-Dioxydiphenylmethan, $\text{Kp.}_{0,3}$ 215—220°, gibt in Dekalin mit H_2 u. 10% eines Katalysators, der durch Fällen einer Ni-Lsg. als Carbonat mit oder ohne Mn-Salz, eventuell auch mit etwas Co- u. Fe-Salz, deren Ggw. ohne Einfluß war, bei 240° u. über 200 at-Druck 4 *4'*-Methylendicyclohexanol, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (II), glasartig, aus Essigester F. 123—127° (anscheinend raumisomere Verb.). — *Diacylverb.*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$; F. um 80°. — *Diketon* $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus II mit Chromsäure in Eg. bei 50°; Blättchen, aus A., F. 94—95°. — *Oxim* F. 202—203°. — *Semicarbazon*, F. 243°. — Das Phenylhydrazon gibt mit verd. H_2SO_4 unter NH_3 -Abspaltung *Methylenbistetrahydrocarbazol*, $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2$; amorph, F. 85—95°. — β,β' -Methylenadiipinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (IV), aus II mit konz. HNO_3 , Krystalle, aus W., F. 185—187°. — *Tetraäthylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_8$, $\text{Kp.}_{0,1}$ 205°. — β,β' -Methylen-ditetramethylen-diamin (V), aus IV in konz. H_2SO_4 mit N_2H in CHCl_3 bei 30° (vgl. vorst. Ref.). — *Tetrabenzoylverb.*, $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4$, aus CH_3OH , F. 225°. — Mit konz. Lauge u. Dest. meist Zers., Bldg. von wenig freier Base, $\text{Kp.}_{0,2}$ um 180°. — Gibt mit Alkali u. $(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3$ u. KJ das quartäre Jodid; daraus das Chlorid, das ein *Pt-Salz* $\text{C}_{21}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ gibt, F. 270—272°. — *Methylenbisketopentamethylen-carbonsäureester* (VI), aus dem Ester von IV mit Na u. A. bei 120°. — β,β' -Methylen-dicyclohexanon, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (VII), aus VI mit sd. 2-n. H_2SO_4 ; weiße Krystalle, aus Ä. + Gasolin, F. 63—64°; $\text{Kp.}_{0,2}$ 150—160°. — *Semicarbazon*, F. 258°. — *1,1-Bis-p-oxycyclohexyläthan* (IX), aus dem Acetaldehydphenolkondensationsprod. — Gibt mit HNO_3 u. Verestern ein Öl, $\text{Kp.}_{0,3}$ 210—225°, das annähernd die Zus. des *Diglutarsäureesters*, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_8 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$, besitzt. — Auch das IX entsprechende *Diketon*, F. 56°, gibt mit KMnO_4 bei 0° unter Verlust von C eine Säure, deren *Äthylester*, $\text{Kp.}_{0,3}$ 205—215°, mit dem oben beschriebenen ident. ist. — Bearbeitet mit **G. Manz**: *Phenylbis-p-oxycyclohexylmethan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (X), aus *p,p'*-Dioxytriphenylmethan bei 220—230° mit H_2 ; $\text{Kp.}_{0,1}$ 225—230°. — Gibt mit CrO_3 in Eg. bei 50° das *Diketon* $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$, Krystalle, mit Ä., F. 125°; $\text{Kp.}_{0,5}$ 210—220°. — *Semicarbazon*, F. 195 bis 197°. — Oxydation von X mit HNO_3 u. vom *Diketon* mit KMnO_4 liefert uneinheitliche Säuren; Verestern des KMnO_4 -Oxydationsprod. gibt ein Öl, $\text{Kp.}_{0,2}$ 235—243°, dessen Zus. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_8$ dem Abbau der beiden hydrierten Ringe bis zur Bernsteinsäurestufe entspricht. — *1,1-Di-p-oxycyclohexyläthan* gibt bei Hydrierung mit Ni + H_2 bei 200 at-Druck u. 240° *Cyclohexanol*, *Cyclohexylcyclohexanol* u. neben dem früher (l. c.) beschriebenen Phenolalkohol das *1,1-Bis-p-oxycyclohexylcyclohexan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (XI); Krystalle, aus Essigester, F. 165—170° (Gemisch raumisomere Formen). — *Acetylverb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_7$, $\text{Kp.}_{0,1}$ ca. 200°. — Gibt mit CrO_3 -Eg. bei 50° das *Diketon* $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$, aus A., F. 166°. — *Semicarbazon*, F. 239°. — *Oxim*, aus A., F. 196°. — Verb. XI gibt mit HNO_3 eine ölige Säure, deren *Äthylester*, Kp._1 um 250°, sich noch C-ärmer erwies, als es der Glutarsäurestufe $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2621—29. 11/11. 1931. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

R. Dulou, *Beitrag zum Studium der Dipinene*. (Vgl. C. 1931. II. 991.) Durch Polymerisation mittels H_2SO_4 + A. wurde aus α -Pinen α -Dipinen dargestellt, Kp._{27} 194°, $d^{18,1} = 0,930$; ebenso aus Nopinen *Dinopinen*, Kp._{17} 174°. Polymerisation des α -Pinsens mit H_2SO_4 + W. gab daneben 2% krystallin. *Borneol*. Auf Grund theoret. Erwägungen werden für das α -Dipinen die Konstst. I u. II in Betracht gezogen.



Als Monoäthylen-KW-stoff besitzt I 2 mit der aromat. Form unverträgliche CH_3 -Gruppen, II eine, daneben 2 Doppelbindungen. Daß α -Dipinen ein Gemisch von Äthylenverb. ist, zeigten das Ramanspektrum, die Menge der bei der H_2 -Abspaltung

mittels S entwickelten Mercaptane u. die Best. der Br₂-Absorption u. JZ. Aus den Prodd. der H₂-Abspaltung von α -Dipinen wurde über sein *Pikrat* vom F. 132° ein KW-stoff vom F. 65° isoliert, vielleicht *Diisopropylidiphenyl*. Oxydation einer anderen Fraktion dieser Prodd. gab eine Säure vom F. 116,5 (*Oxyisopropylbenzoesäure?*). Mit KMnO₄ gab α -Dipinen ein Gemisch wasserlöslicher Säuren. Das Ramanspektrum von β -Dipinen deutete darauf hin, daß ein Gemisch von Äthylen-KW-stoffen vorliegt. (Bull. Inst. Pin 1931. 159—60. 173—76. 199—200. 219—21. 15/10.) HELLRIEGEL.

Ransac, Versuch zur Trennung des α -, β - und γ -Terpineols. Durch wiederholte Fraktionierung von techn. Terpeneol u. Ausfrieren bei 0° ließ sich reines α -Terpineol vom F. 35°, Kp.₃ 85°, D.²⁰ 0,935 u. n_D²⁰ = 1,4834 gewinnen. Die Abtrennung u. Krystallisation von β - u. γ -Terpineol durch Veresterung mittels Borsäure scheiderte an der Unmöglichkeit, α -Terpineol in den betreffenden Fraktionen völlig zu beseitigen. —

Derivv.: *Phenylurethan* von α , F. 112°; *Nitroschlorid* von α , F. 113°; *Nitrolanilin*, F. 155°. Oxydation von α mit KMnO₄ gab *1,2,8-Trioxy-p-menthan*, C₁₀H₂₀O₃, F. 122°, daraus mit CrO₃ das *Ketolacton*, C₁₀H₁₆O₄ (I), F. 65°, das bei weiterer Oxydation in *Terpenylsäure*, C₈H₁₂O₄, übergang. — *Nitroschlorid* von β , F. 103°; *Nitrolanilin*, F. 145—146°. — Von γ -Terpineol, das nur in ganz geringer Menge vorliegt, waren keine Derivv. zu isolieren. — Am RAMAN-Spektrum von α wurden die allgemeinen Regeln an den Hauptlinien A, B, C u. D bestätigt. (Bull. Inst. Pin 1931. 207. 223—29. 15/10.)

HELLRIEGEL.

J. Houben und E. Pfankuch, Die Überführung von *D-Campher* in *L-Campher*. Über *Campher* und *Terpene*. VIII. (vorläufige Mitt.) (VII. vgl. C. 1931. II. 2869.) Vom *D-Campher* ausgehend, wurde über α -Chlorcampher ein opt.-akt., linksdrehender *4-Chlorcampher* erhalten, der bei der Resubstitution des Cl durch H *L-Campher* lieferte. — Die opt. Umkehrung, die jetzt in 2 Fällen experimentell verwirklicht wurde, erinnert an die WALDENsche Umkehrung, hat aber im Wesen nichts mit dieser gemein.

Versuche. *1-4-Chlorcampher*, aus *D-Campher* ($[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$), F. 198—199°; $[\alpha]_D^{20} = -30^\circ$ (in A.). — *Semicarbazon*, F. 260—265° (Zers.). — *L-Campher*, aus dem Semicarbazon mit Na u. A. u. Spalten in H₂SO₄ mit W.-Dampf; F. 173—174°; $[\alpha]_D^{20} = -29^\circ$ (in A.); besteht zum kleineren Teil aus inakt. Campher. — *Ozim*, F. 118°; $[\alpha]_D^{20} = +25,5^\circ$ (in A.). — Gibt ein *l-Campher-1-carbonsäureamid*, F. 209°; $[\alpha]_D^{19} = -49^\circ$ (in Eg.). — *d-Camphen-1-carbonsäureamid*, $[\alpha]_D = +74$ bis $+78^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2719—20. 11/11. 1931. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst.)

BUSCH.

Harry Willstaedt, Über substituierte *Phenylstyrylcarbinole*. Im Gegensatz zu BURTON, (C. 1930. II. 3020) gelingt es Vf., bei der Einw. von *p-Anisylmagnesiumbromid* u. *p-Bromphenylmagnesiumbromid* auf *Zimtaldehyd* die erwarteten Carbinole krystallisiert zu erhalten, allerdings neben reichlichen Mengen öligiger Substanz.

Versuche. GRIGNARD-Ansätze nach dem Zusatz des Zimtaldehyds nicht kochen, nur über Nacht stehen lassen. Vor der Zers. äth. Schicht von dem unteren Öl abgießen u. nur das letztere verarbeiten. Zers. mit Eis-NH₄Cl ausführen. *Anisylstyrylcarbinol*, C₁₆H₁₆O₂. Aus *p-Anisyl-MgBr* u. *Zimtaldehyd*. Platte Nadeln (aus Methanol). F. 106—107°, mit konz. H₂SO₄ gelbrote Färbung, die fast sofort nach Grün umschlägt. *p-Nitrobenzozat*. F. 105°. *Dibromid*, C₁₆H₁₆O₂Br₂. Aus dem Carbinol mit Br₂ in CS₂. Nadeln aus Bzn, F. 164°. — *p-Bromphenylstyrylcarbinol*, C₁₅H₁₃OBr. Aus *p-Bromphenyl-MgBr* u. *Zimtaldehyd*, F. 100°. Mit konz. H₂SO₄ intensiv gelbe Farbrk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2693—95. 11/11. 1931. Berlin, Univ.)

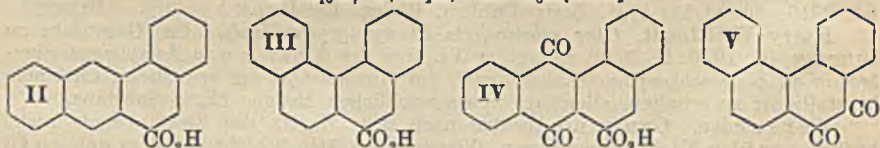
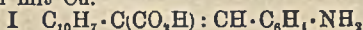
WILLSTAEDT.

Cedric Burton Radcliffe, Ian Russell Sherwood und Wallace Frank Short, Synthese von *4-Methylphenanthrenen*. Der aus Podocarpsäure durch Zinkstaubdest. oder in besserer Ausbeute durch Dehydrierung mittels Se entstehende, von OUDEMANS (LIEBIGS Ann. 170 [1873]. 243) als Methanthren bezeichnete KW-stoff C₁₅H₁₂ gibt ein Chinon C₁₅H₁₀O₂, das durch die Bldg. eines Chinoxalins in dem KW-stoff ein Phenanthrenderiv. u. zwar *4-Methylphenanthren* vermuten läßt. Die Synthese des letzteren wird durch Red. der aus *1- α -Chloräthyl-naphthalin* u. Na-Malonester erhaltenen β -*1-Naphthylbuttersäure*, C₁₀H₇·CH(CH₃)·CH₂·CO₂H (F. 108°) versucht; durchgeführt wurde sie aus *4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren* durch Grignardierung mit Methyl-MgJ u. Dehydrierung mit Se. Das synthet. u. das aus Podocarpsäure erhaltene Prod. zeigten in ihren Eigg. u. in denen ihrer Derivv. keine Unterschiede.

Versuche. In ca. 0,5% Ausbeute *Methanthren* von OUDEMANS (l. c.) durch Zinkstaubdest. von Podocarpsäure, aus A. F. 117°. *Pikrat*, F. 125,5°; *Styphnat*, F. 144,5°. Mit CrO₃ das Chinon, C₁₅H₁₀O₂, F. 187—187,5°; *Chinoxalin*, C₂₁H₁₄N₂,

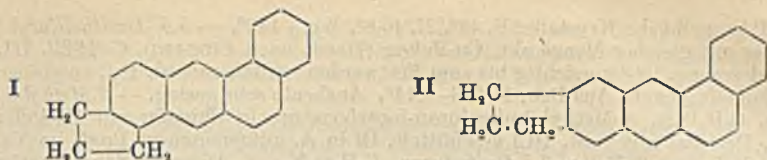
F. 177°. Durch Erhitzen von 20 g Podocarpsäure mit Se auf 290—340° wurden 1 g schwach gefärbter Substanz erhalten; nach Dest. (Kp._{2-2,5} 165—170°) u. Krystallisation aus A. F. 117°. Derivv. mit obigen ident. — β -Naphthylmethylketon (F. 54°), aus β -Naphthonitril u. Methyl-MgJ, gab mit Br₂ in CCl₄ Brommethyl- β -naphthylketon, F. 80°; Pikrat, F. 93°. — Ebenso aus α -Naphthylmethylketon Brommethyl- α -naphthylketon, Kp.₃ 176—178°; Pikrat, F. 80,5°. — 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydronaphtholen. Vorvoriges mit Na-Malonester zu 2-Naphthacylmalonester kondensiert, aus diesem γ -2-Naphthylbuttersäure, welche mit PCl₅ das Keton gab, F. 69°. — 4-Methylphenanthren, C₁₅H₁₂. Aus dem Keton, F. 117°. Wurde die Kondensation des Ketons mit CH₃MgJ in Toluol in Abwesenheit von Ä. durchgeführt, so entstand nur Phenanthren (Chinon, F. 206°; Chinoxalin, F. 224°). — 4-Methylphenanthrachinon, C₁₅H₁₀O₂. Aus dem synthet. KW-stoff, F. 187—187,5°. Chinoxalin, F. 177°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2293 bis 2297. Sept. Auckland Univ., New Zealand.) HELLRIEGEL.

James Wilfred Cook, Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. VI. 3,4-Benzphenanthren und sein Chinon. (V. vgl. C. 1931. II. 2461.) Die PSCHORRSche Phenanthrensynthese mit α -[2-Naphthyl]-o-aminozimtsäure (I) kann zu 1,2-Benzanthracen-4-carbonsäure (II) oder 3,4-Benzphenanthren-1-carbonsäure (III) führen. WEITZENBÖCK u. LIEB (Monatsh. Chem. 33 [1912]. 564) erhielten auf diesem Wege eine Säure vom F. 243° u. daraus einen KW-stoff vom F. 158—160. MAYER u. OPPENHEIMER (C. 1918. I. 1159) erhielten denselben KW-stoff, doch schm. die intermediäre Säure bei 218°. Diese Autoren hielten den KW-stoff für 3,4-Benzphenanthren; es konnte nun gezeigt werden, daß die C. 1930. II. 564 geäußerte Auffassung als 1,2-Benzanthracen zu Recht besteht. Das Prod. der PSCHORRSchen Rk. schm. bei 218°; es ist aber nicht III, wie MAYER u. OPPENHEIMER annahmen, sondern ein Gemisch von II u. III; III hat F. 240—241° u. ist von WEITZENBÖCK u. LIEB zufällig isoliert worden. Die Konst. der Säuren ergibt sich aus der Oxydation mit CrO₃; II liefert IV, aus III erhält man überwiegend V. — Das rohe Gemisch von II u. III gibt bei 230° im Vakuum CO₂ teilweise ab, doch wird das gereinigte Gemisch oder reines III auch bei 400° unter gewöhnlichem Druck nicht merklich decarboxyliert. Demnach wird die Zers. des rohen Gemisches wohl durch Spuren Cu (von der PSCHORR-Rk.) begünstigt. Auf Grund dieser Beobachtung gelang die Überführung von III in den entsprechenden KW-stoff durch Erhitzen mit Cu.



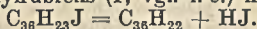
Versuche. Aus dem aus I durch Diazotieren u. Behandeln mit Cu-Pulver erhaltenem Prod. wurden isoliert: 1,2-Benzanthracen (F. 159—160°), 3,4-Benzphenanthren-1-carbonsäure C₁₉H₁₂O₂ (III; gelbliche Nadeln, F. 240—241°) u. 1,2-Benzanthracen-4-carbonsäure C₁₉H₁₂O₂ (II; gelbe Nadeln, F. 281—282°). — 1,2-Benzanthrachinon-4-carbonsäure C₁₅H₁₀O₄ (IV), aus II u. CrO₃ in Eg. Gelbe Nadeln, F. 292—293° (Zers.). Gibt bei 360—380° in CO₂-Atmosphäre 1,2-Benzanthrachinon. — 3,4-Benzphenanthrenchinon-(9,10) C₁₅H₁₀O₂ (V), aus III oder 3,4-Benzphenanthren u. CrO₃ in Eg. Rubinrote Nadeln, F. 187—188°. Gibt mit o-Phenylendiamin 1,2-Benz-3,4-(1',2'-naphtho)-phenazin C₂₂H₁₄N₂, gelbe Nadeln, F. 189—190°. — 3,4-Benzphenanthren C₁₈H₁₂, durch Erhitzen von III mit Cu-Pulver auf 400° im CO₂-Strom. Nadeln, F. 68°. Lsg. in H₂SO₄ farblos. Pikrat C₁₈H₁₂ + C₆H₃O₇N₃, zinnberrote Nadeln, F. 126—127°. — 1,2-Benzanthracenpikrat C₁₈H₁₂ + C₆H₃O₇N₃. Dunkelrote Nadeln, F. 141,5—142,5°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2524—28. Okt. London.) OSTERTAG.

James Wilfred Cook, Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. VII. 5,6-Cyclopenteno-1,2-benzanthracen, ein krebserrregender Kohlenwasserstoff. (VI. vgl. vorst. Ref.) An dem genannten KW-stoff (I; vgl. C. 1931. I. 3120) hat E. L. KENAWAY bei Mäusen krebserrregende Wrkg. festgestellt. Der KW-stoff wurde näher charakterisiert u. seine Konst. durch Oxydation festgestellt. Aus den Mutterlaugen von seiner Darst. durch Erhitzen des aus Hydrinden, 2-Methyl-1-naphthoylechlorid u. AlCl₃ erhaltenen Ketons auf 450° wurde ein Isomeres isoliert (Trennung über die Pikrate), für das höchstwahrscheinlich nur die Konst. II in Frage kommt. Die beiden KW-stoffe geben dasselbe

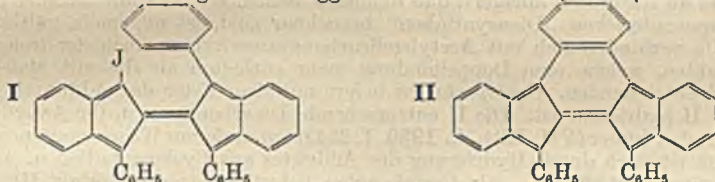


Fluoreszenzspektrum; es ist dem des 1,2-Benzanthracens ähnlich (HIEGER, Priv.-Mitt.). — *5,6-Cyclopenteno-1,2-benzanthracen* (I), F. 199—200°. Pikrat, $C_{21}H_{16} + C_6H_3O_2N_3$, schokoladebraune Nadeln, F. 195°. *5,6-Cyclopenteno-1,2-benzanthrachinon* $C_{21}H_{14}O_2$, orange Nadeln, F. 184,5—185,5°. — *6,7-Cyclopenteno-1,2-benzanthracen* $C_{21}H_{16}$ (II), Nadeln, F. 164—165°. L. in H_2SO_4 karminrot. Pikrat $C_{21}H_{16} + C_6H_3O_2N_3$, rote Nadeln, F. 180°. *6,7-Cyclopenteno-1,2-benzanthrachinon*, $C_{21}H_{14}O_2$, orange Nadeln, F. 182—184°. — *Anthrachinon-1,2,5,6-tetracarbonsäure* $C_{18}H_6O_{10}$, durch Oxydation von 5,6-Cyclopenteno-1,2-benzanthrachinon oder 1,2,5,6-Dibenzanthrachinon mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4 Cremefarbige Nadeln, schm. nicht bis 360°. *Tetramethylester* $C_{22}H_{10}O_{10}$, F. 292—293°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2529—32. Okt. London.) OSTERTAG.

Charles Dufraisse und Marius Badoche, *Untersuchungen über die gefärbten Kohlenwasserstoffe: ein violetter Kohlenwasserstoff, $C_{36}H_{22}$* . (Vgl. C. 1931. II. 2461 u. früher.) Dieser KW-stoff ist um 2 H ärmer als das in der letzten Mitt. beschriebene Dphenylrubren u. kann nach verschiedenen Verf. erhalten werden, z. B. einfach durch Kochen des Joddephenylrubrens (I; vgl. l. c.) mit C_2H_5ONa -Lsg.:

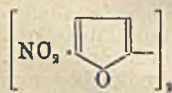


Ausbeute bis 96%. Nach Reinigung tief kastanienbraune Krystalle, F. 270—271° (bloc), zl. in k. Bzl. u. w. Lg. Konz. Lsgg. sind violettbordeaux, verd. (z. B. 1:100 000)



rein violett, permanganatähnlich, nicht fluoreszierend. Sie absorbieren am Licht O unter Entfärbung. Das Absorptionsspektrum weist 3 Banden auf; Maxima bei 5850, 5450 u. 5150. — Der KW-stoff besitzt zweifellos die Konst.-Formel II u. wäre, horizontal oder vertikal betrachtet, ein *Phenylendiphenyldibenzodifulven* oder ein Naphthochinonderiv. Die Formel läßt die tiefe Färbung ohne weiteres verstehen. Alle Doppelbindungen sind konjugiert; die Dibenzodifulvengruppe des Rubrens ist noch mit einer Naphthochinongruppe verschmolzen; die verschiedenen Einzelchromophore sind cycl. miteinander verbunden. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 529—31. 5/10. 1931.) LB.

I. J. Rinkes, *Untersuchungen über Furanderivate*. III. (II. vgl. C. 1931. I. 613.) Vf. hat bewiesen, daß die von MARQUIS (Ann. Chim. [8] 4 [1905]. 233) bei der Nitrierung des Furans als Nebenprod. erhaltene Verb. $C_8H_4O_6N_2$ 5,5'-*Di-nitrodifuryl-(2,2')* (nebenst.) ist. Er hat dieses durch Nitrierung der bekannten 5-Brombrenzschleimsäure zu 2-Brom-5-nitrofurane (Verdrängung des CO_2H durch NO_2) u. Kondensation des letzteren mittels Cu synthetisiert. — Die in der I. Mitt. (C. 1931. I. 280)



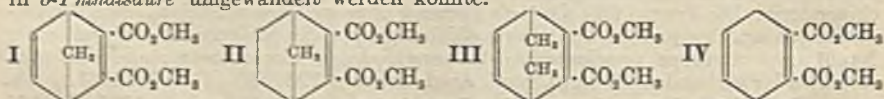
beschriebene 2-Methyl-3-nitrofurane-5-carbonsäure, in welcher der Furankern infolge der 2 negativen Gruppen sehr stabil geworden ist, wurde zum 2-Methyl-3-nitrofurane decarboxyliert u. zu 2-Methyl-3,5-dinitrofurane nitriert (wieder Verdrängung des CO_2H). Letzteres wurde auch durch Nitrierung des 2-Methyl-5-nitrofurans erhalten u. ist dem 2,4-Dinitrotoluol sehr ähnlich. — Das in der I. Mitt. beschriebene 2-Nitro-3-methylfuran wird schon durch mäßig konz. HNO_3 zum 2,5-Dinitro-3-methylfuran weiter nitriert, aber auch erheblich oxydiert. — Aus 3-Methylfuran-2-carbonsäureäthylester (aus Elsholtziaketon; vgl. I. Mitt.) wurde durch Nitrierung u. Eliminierung des $CO_2C_2H_5$ 3-Methyl-5-nitrofurane dargestellt.

Versuche. 2-Brom-5-nitrofurane, $C_8H_4O_6NBr$. 120 g HNO_3 (D. 1,5) bei —10 bis —5° in 180 g Acetanhydrid getropft, bei gleicher Temp. Gemisch von 60 g 5-Brombrenzschleimsäure u. 300 g Acetanhydrid (h. gel., dann abgekühlt) eingetragen, noch 60 g HNO_3 zugegeben, auf Eis gegossen, ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit Dampf dest.

Aus PAe. gelbliche Krystalle, F. 48°, E. 46,8°, Kp.₁₅ 118°. — 5,5'-Dinitrodifuryl-(2,2'). Voriges mit gleicher Menge akt. Cu-Pulver (Darst. nach PICCARD, C. 1922. III. 115) in Bad von ca. 190° vorsichtig bis zum Festwerden erhitzt, mit sd. Bzl. ausgezogen, im Vakuum eingengt. Aus Bzl., F. 213—214°. Ausbeute sehr gering. — 2-Methyl-3-nitro-furan, C₅H₅O₂N. 2-Methyl-3-nitro-furan-5-carbonsäure in Chinolin mit Cu-Pulver erhitzt, Destillat mit verd. HCl geschüttelt, Öl in Ä. aufgenommen, Prod. im Vakuum dest. E. 8°. — 2-Methyl-3,5-dinitro-furan, C₅H₄O₂N₂. 1. Dieselbe Säure in Gemisch gleicher Teile HNO₃ (D. 1,5) u. konz. H₂SO₄ eingetragen (Temp. nicht über 15°), auf Eis gegossen, ausgeäthert, Extrakt mit Soda gewaschen. 2. Ebenso aus 2-Methyl-5-nitro-furan (Temp. nicht über —10°); Ausbeute gering. Aus 50%ig. A., dann PAe., F. 74°. — 2,5-Dinitro-3-methylfuran, C₅H₄O₂N₂. Aus 2-Nitro-3-methylfuran u. HNO₃ (D. 1,2) (W.-Bad, ca. 40 Min.). Aus W.-wenig A., dann Bzl. + PAe. gelbliche Krystalle, F. 89 bis 90°. — 3-Methyl-5-nitro-furan-2-carbonsäureäthylester, C₈H₉O₂N. Lsg. von 10 g Ester in 15 g Acetanhydrid bei unter —5° in Gemisch von 25 g HNO₃ (D. 1,5) u. 40 g Acetanhydrid getropft, weiter wie beim 2-Brom-5-nitro-furan. Aus Bzl. + PAe. hellgelbe Krystalle, F. 61°. — Freie Säure, C₆H₅O₂N. Durch ³/₄-std. Kochen des vorigen mit verd. H₂SO₄ (2 Voll. Säure, 3 Voll. W.). Aus W., dann Bzl., F. 160°. — 3-Methyl-5-nitro-furan, C₅H₅O₂N. Aus voriger analog dem 2-Methyl-3-nitro-furan. Aus PAe. Blättchen, F. 29°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 981—88. 15/10. 1931. Amsterdam, Chem. Lab.)

LINDENBAUM.

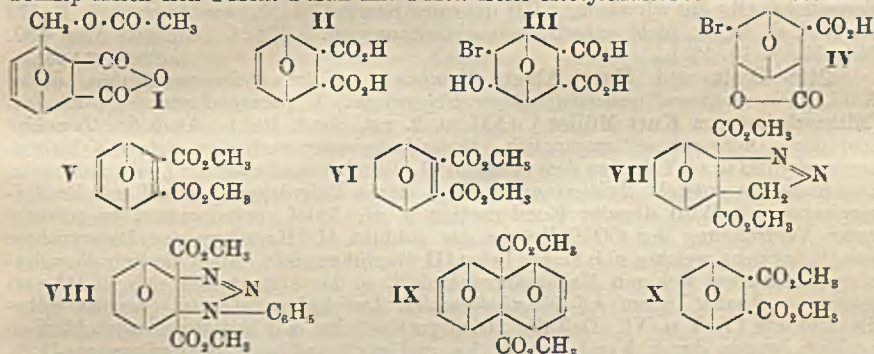
Otto Diels und Kurt Alder, *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*. XI. „Diensynthesen“ des Cyclopentadiens, Cyclohexadiens und Butadiens mit Acetylendicarbon-säure und ihren Estern. (Mitbearbeitet von Hans Nienburg.) (X. vgl. C. 1931. II. 437.) Die frühere Beobachtung (VIII. Mitt., C. 1931. II. 435), daß sich Acetylendicarbon-säureester an Anthracen anlagert, daß demnach auch CO-Verbb. mit 3-facher Bindung als Komponenten von „Diensynthesen“ brauchbar sind, ist allgemein gültig. Dien-KW-stoffe verbinden sich mit Acetylendicarbon-säureestern u. auch der freien Säure zu Addukten, welche eine Doppelbindung mehr enthalten als die mit Maleinsäure-anhydrid entstehenden. Cyclopentadien liefert mit dem Ester das Addukt I, welches leicht zu H hydrierbar ist. Die II entsprechende Dicarbonsäure u. ihr Anhydrid sind ident. mit den früher (VII. Mitt., C. 1930. I. 2245) auf anderem Wege erhaltenen Verbb. Die Säure ist auch durch Hydrierung des Adduktes aus Cyclopentadien u. Acetylen-dicarbon-säure erhältlich. — $\Delta^{1,2}$ -Cyclohexadien liefert analog das Addukt III, welches durch Hydrierung, Verseifung usw. in das früher (VII. Mitt.) auf anderem Wege dargestellte 3,6-Endoäthyl- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäureanhydrid übergeführt wurde. — Auch das einfache Butadien ist zu dieser Synthese fähig. Es liefert das Addukt IV, welches in o-Phthalsäure umgewandelt werden konnte.



Versuche. 3,6-Endomethylen-3,6-dihydro-o-phthalsäuredimethylester (I). Durch Eintropfen des Esters (1 Mol.) in das gekühlte Cyclopentadien. Bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp.₁₀ 134—135°. Entfärbt KMnO₄ in Aceton sofort. — 3,6-Endomethylen- Δ^1 -tetrahydro-o-phthalsäuredimethylester, C₁₁H₁₄O₄ (II). In Aceton mit Pd-Kolloid. Dünnes, angenehm riechendes Öl, Kp.₁₂ 132—133°. Entfärbt KMnO₄ in Aceton sofort. — 3,6-Endomethylen-3,6-dihydro-o-phthalsäure. Durch Lösen von Acetylendicarbon-säure in Cyclopentadien-Ä.-Gemisch unter Kühlung. Aus Lg.-Essigester oder W. Krystalle, F. 170°. Entfärbt KMnO₄-Soda sofort. — 3,6-Endomethylen- Δ^1 -tetrahydro-o-phthal-säure. 1. Durch Verseifen von II mit der berechneten Menge sd. alkoh. KOH. 2. Durch Hydrieren der vorigen in W. mit Pd-Kolloid. Aus W. körnige Krystalle, F. 212°. Mit sd. Acetanhydrid das Anhydrid, F. 98—99°. — Leitet man HCl in die methylalkoh. Lsg. der Säure u. dunstet im Vakuum über KOH ein, so hinterbleiben ein Öl (II) u. Krystalle des Monomethylesters, C₁₀H₁₂O₄, aus Lg.-Essigester Nadeln, F. 131°. — 3,6-Endoäthyl- Δ^1 -tetrahydro-o-phthalsäureanhydrid, C₁₀H₁₀O₃. Cyclohexadienpräparat u. Acetylendicarbon-säureester 1 Stde. kochen, flüchtige Verunreinigungen im Vakuum bei Raumtemp. entfernen, Rückstand (III) in Aceton mit Pd hydrieren, Prod. mit sd. alkoh. KOH verseifen, A. verdampfen, mit verd. Säure zers., getrockneten Nd. mit Acetylchlorid ausziehen. Aus Lg. derbe Prismen, F. 158°. — o-Phthalsäure. Je 1 Mol. Acetondicarbon-säureester u. Butadien im Rohr 20 Stdn. auf 100° erhitzen, flüchtige Prodd. im Vakuum (W.-Bad) entfernen. Rückstand (IV) in Aceton mit Pd hydrieren,

Prod. mit alkoh. KOH verseifen, rohe Säure (F. 175—180°) mit 4 Atomen Br im Rohr auf 200° erhitzen, in Soda lösen, mit KMnO_4 bis zur Rötung versetzen, Filtrat mit Na-Amalgam erwärmen, ansäuern, ausäthern. F. 205°. (LIEBIGS Ann. 490. 236—42. 31/10. 1931.) LINDENBAUM.

Otto Diels und Kurt Alder, *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*. XII. „Diensynthesen“ sauerstoffhaltiger Heteroringe. 2. Diensynthesen des Furans. (Mitbearbeitet von **Hans Nienburg und Olga Schmalbeck**.) (XI. vgl. vorst. Ref. — 1. vgl. C. 1929. I. 2061.) Wie in der 1. Mitt. gezeigt, verhält sich Furan wie ein echtes „Dien“. Auch der Furfuralkohol kondensiert sich in Form seines Acetylderiv. mit Maleinsäureanhydrid in n. Weise zu I. — Abweichend vom Pyrrol u. seinen Derivv. (X. Mitt., C. 1931. II. 437), reagiert Furan auch mit wss. Maleinsäure nach Art der „Diensynthesen“ unter Bldg. der Säure II. Diese nimmt aus wss. Br-Lsg. BrOH auf unter Bldg. der Säure III, welche überaus leicht in das Lacton IV übergeht u. z. B. schon bei der Veresterung mit Diazomethan den Ester von IV liefert. Das Br in IV ist durch H ersetzbar. Durch mäßige Einw. von HBr -Eg. wird IV nur in die trans-Verb. umgelagert. Wird es aber mit konz. HBr -Eg. 12 Stdn. auf 160—170° erhitzt, so entsteht *o*-Phthalsäure, womit die Konst. von II bewiesen ist. — Furan verbindet sich auch mit Acetylendicarbonsäure-ester in n. Weise zu V, welches zu VI hydrierbar ist. Die entsprechende Säure wird durch Diazomethan nicht nur verestert, sondern addiert gleichzeitig 1 Mol. desselben unter Bldg. von VII, welches auch direkt aus VI erhältlich ist. Desgleichen wird Phenylazid unter Bldg. von VIII angelagert. Durch Ozon in Chf. wird VI in Oxal- u. Bernsteinsäure gespalten. — Bei der Darst. von V entsteht als Nebenprod. IX, welches katalyt. 4 H aufnimmt unter Bldg. des entsprechenden Dekalinderiv. Nach demselben Prinzip lassen sich 2 Moll. Furan mit 1 Mol. freier Acetylendicarbonsäure verbinden.

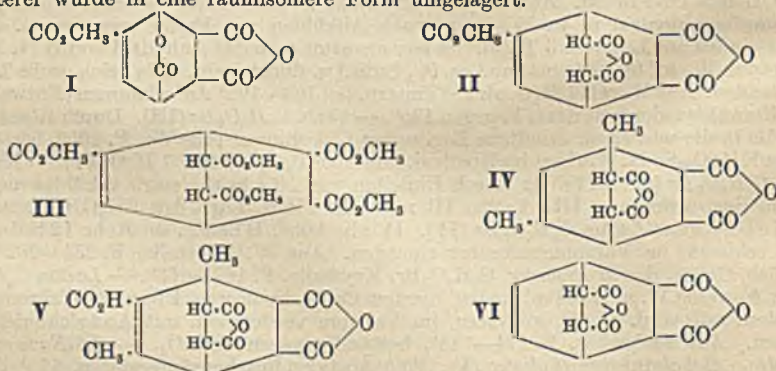


Versuche. Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (I). Darst. in Ä. (einige Tage). Aus Essigester Nadeln, F. 114°. Entfärbt KMnO_4 sofort. — Dihydroderiv., $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{CH}_4\text{O}$. In CH_2OH mit Pd-Kolloid. Aus CH_3OH Krystalle, F. 142—143°. — Säure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ (II). Maleinsäureanhydrid in w. W. lösen, nach Abkühlen mit Furan versetzen u. öfters schütteln bis zur Lsg. (ca. 3 Tage). Besser erwärmt man das Anhydrid von II (1. Mitt.) mit etwas W. auf 60—65° bis zur Lsg. ($\frac{2}{3}$ Stdn.) u. dunstet ein, wobei sich große Tafeln abscheiden. Aus W. mit 1 H_2O , ab 95° Sintern, bei 103—105° Aufschäumen (Entweichen von Furan), wieder fest, dann F. gegen 135°. — Verb. $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{Br}$ (III). Durch Eintropfen von Br in die wie vorst. erhaltene Lsg. unter Eiskühlung. Aus W.. F. 205°, beständig gegen KMnO_4 -Soda. Verliert im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100° 1 H_2O (IV). — Methyl-ester $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{Br}$ (nach IV). 1. Durch Einleiten von HCl in die stark gekühlte methylalkoh. Suspension von III. 2. Aus III mit äth. CH_2N_2 -Lsg. Aus CH_2OH Blättchen, F. 175°. — *trans*-Lacton $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6$ (IV). IV mit konz. HBr -Eg. im Rohr 12 Stdn. auf 100° erhitzen, im Vakuumexsiccator einengen. Aus W. Krystalle, F. 231—232°, wl. Mit äth. CH_2N_2 der Methyl-ester, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6\text{Br}$, Krystalle, F. 167—168°. — Lacton $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$. III in A.-wenig W. u. KOH mit palladiertem CaCO_3 hydrieren, Filtrat im Vakuum eindunsten, mit verd. H_2SO_4 ansäuern, im Vakuum verdunsten, mit Acetylchlorid auskochen. Aus Essigester, F. 174—175°, beständig gegen KMnO_4 . — 3,6-Endoxo-3,6-dihydro-*o*-phthalsäuredimethylester (V). 20 g Acetylendicarbonsäureester u. 11 g Furan im Rohr 16 Stdn. auf 100° erhitzen, nach mehrtägigem Stehen Öl (V) von Krystallen (IX) absaugen. — 3,6-Endoxo- Δ^1 -tetrahydro-*o*-phthalsäuredimethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (VI).

V in Aceton mit Pd-Kolloid hydrieren, Filtrat verdampfen, im H_2SO_4 -Vakuum trocknen u. abpressen. Aus Lg. große Prismen, F. 51—52°. Entfärbt $KMnO_4$ in Aceton sofort. — Freie Säure, $C_8H_8O_5$. Mit sd. alkoh. KOH. Aus Essigester-Lg. Prismen, F. 167 bis 168° (Aufschäumen). Entfärbt $KMnO_4$ -Soda sofort. — Verb. $C_{11}H_{14}O_5N_2$ (VII). Aus VI oder voriger Säure mit äth. CH_2N_2 bei 0°. Aus Essigester-Lg. Krystalle, F. 112 bis 113°. — Verb. $C_{16}H_{17}O_5N_3$ (VIII), aus Lg.-Essigester, F. 162°. — 3,6-Endoxo-1,2-dibromhexahydro-o-phthalsäuredimethylester. VI in wenig Chlf. mit 1 Br₂ versetzen, in Quarzglas mit Uviollampe belichten, in Ä. aufnehmen usw. Zäher Sirup. — $\Delta^{2,6}$ -Hexahydro-1,4,5,8-diendoxo-9,10-dicarboxymethoxyphthalin, $C_{14}H_{14}O_6$ (IX), aus Essigester-Lg. Prismen, F. 148° unter Abspaltung von Furan. Entfärbt $KMnO_4$ in Aceton sofort. — 1,4,5,8-Diendoxo-9,10-dicarboxymethoxydekalin, $C_{14}H_{18}O_6$. IX in CH_3OH mit Pd-Kolloid hydrieren, verdampfen, in Chlf. aufnehmen. Aus Lg.-Essigester Krystalle, F. 158—160°, $KMnO_4$ -beständig. — 1,4,5,8-Diendoxo-9-carboxymethoxy-10-carboxydekalin, $C_{15}H_{18}O_6$. Aus vorigem mit sd. alkoh. KOH. Aus Essigester-Lg. Prismen, F. 212°. — $\Delta^{2,6}$ -Hexahydro-1,4,5,8-diendoxo-9,10-dicarboxymaphthalin, $C_{12}H_{10}O_6$. Aus 1 Mol. Acetylendicarbonsäure u. 2 Moll. Furan mit wenig Ä. (Rohr, 100°, 1½ Stdn.). Aus CH_3OH Krystalle, F. 158° (Zers.). Das Na-Salz entfärbt $KMnO_4$ sofort. — 1,4,5,8-Diendoxo-9,10-dicarboxydekalin, $C_{12}H_{14}O_6$, H_2O . Durch Hydrieren des vorigen in W. mit Pd-Kolloid. Aus W. Prismen, F. 245—246°, $KMnO_4$ -beständig. — cis-3,6-Endoxohexahydro-o-phthalsäuredimethylester (cis-Norcantharidinsäuredimethylester), $C_{10}H_{14}O_5$ (X). Aus dem bei 153° (nicht 146°) schm. Monomethylester (1. Mitt.) mit äth. CH_2N_2 . Nadeln, F. 80—85°, $KMnO_4$ -beständig. Besitzt, wie Cantharidin, starke vesikator. Reizwrgk. Die Lsgg. verursachen auf der Haut schmerzhafte Entzündungen. — trans-Isomeres. X mit NH_2Na in absol. Ä. 5 Stdn. kochen, Lsg. mit verd. H_2SO_4 u. W. waschen usw. Bewegliches Öl. Mit sd. alkoh. KOH die trans-Säure, $C_8H_{10}O_5$, aus Acetonitril, F. 179 bis 180°, sll. in W., nicht anhydrierbar (cis-Säure vgl. 1. Mitt.). (LIEBIGS ANN. 490. 243—57. 31/10. 1931.)

LINDENBAUM.

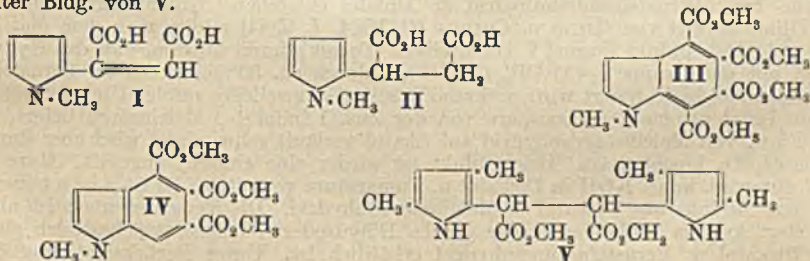
Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. XIII. „Diensynthesen“ sauerstoffhaltiger Heteroringe. 3. Diensynthesen der Cumaline. (Mitbearbeitet von Kurt Müller.) (XII. u. 2. vgl. vorst. Ref.) Auch die Cumaline sind der „Diensynthese“ zugänglich. Cumalinsäureester verbindet sich mit Maleinsäureanhydrid in sd. Toluol zu dem n. Addukt I. Durch Veresterung der I entsprechenden Dicarbonsäure entsteht Trimesinsäureester u. durch Dehydrierung von I mit Br Trimesinsäure. — Wird dieselbe Kondensation in sd. Xylol vorgenommen, so entsteht unter Verdrängung der CO-O-Brücke das Addukt II (Haupttyp der Diensynthesen von Cumalinen), welches sich in den Ester III überführen läßt. Auch die freie Cumalinsäure kondensiert sich mit Maleinsäureanhydrid, u. das Addukt läßt sich zu III verestern. — Analog liefern 4,6-Dimethylcumalin, Isodehydracetsäure u. Cumalin selbst die Addukte IV, V u. VI. Daß die „Diensynthese“ bei den Cumalinen tatsächlich so verläuft, wurde durch Kondensation des cis-Cyclohexadien-(3,5)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrids mit Maleinsäureanhydrid bewiesen. Die so erhaltene Verb. war mit VI ident. u. lieferte denselben Tetramethylester, welcher zum gesätt. Ester hydriert wurde. Letzter wurde in eine raumisomere Form umgelagert.



Versuche. Verb. $C_{11}H_8O_7$ (I). Komponenten in wenig Toluol 2—3 Stdn. kochen, nach Abkühlen Krystalle absaugen, Filtrat wieder kochen usw. Aus Aceto-

nitril, F. 198°. — *Trimesinsäuretrimethylester*, $C_{12}H_{12}O_6$. I in h. W. lösen, verdampfen, Öl in CH_3OH lösen, mit HCl sättigen, nach 1–2 Tagen verdampfen, im Vakuum dest. Aus CH_3OH , F. 143°. — *Trimesinsäure*. I mit 4 Br in Rohr 2 Stdn. auf 200° erhitzen, Prod. in Soda lösen, etwas $KMnO_4$ -Lsg. bis zur Rötung zugeben, mit HCl ansäuern, ausäthern. F. 345–350°. — Verb. $C_{14}H_{10}O_6$ (II). Wie I in Xylol (24 Stdn.). Aus Acetonitril Krystalle, F. 331°. — *Pentamethylester* $C_{18}H_{22}O_{10}$ (III). II in sd. wss. CH_3OH lösen, verdampfen, in reinem CH_3OH lösen, mit HCl sättigen u. stehen lassen. Aus CH_3OH , F. 137–138°. — Verb. $C_{14}H_{12}O_6$ (IV). Durch Verschmelzen gleicher Mengen der Komponenten. Bei 150° lebhaftes Rk. unter starker Temp.-Erhöhung. Aus Acetonitril, dann Eg., F. 274°. — *Tetramethylester* $C_{16}H_{20}O_8$. IV in h. W. lösen, verdampfen, Öl mit äth. CH_2N_2 umsetzen. Aus Essigester Krystalle, F. 155°. — *Pentacarbonsäure* $C_{15}H_{16}O_{10}$. Isodehydracetsäure u. Maleinsäureanhydrid verschmelzen, gebildetes Addukt V, welches sich schwer umlösen läßt, in h. W. lösen. Krystalle, F. 325°. Liefert mit CH_3OH -HCl den *Pentamethylester*, aus CH_3OH , F. 204°, mit sd. Acetylchlorid eine Krystallmasse von F. 345–346°. — Verb. $C_9H_6O_6$. Aus gleichen Mengen Cumalin u. Maleinsäureanhydrid in sd. Toluol (10 Stdn.). Aus Acetonitril Krystalle, F. 187°. — Verb. $C_{12}H_8O_6$ (VI). Cumalin oder cis-Cyclohexadien-(3,5)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid mit Maleinsäureanhydrid vorsichtig verschmelzen (bei 150° heftige Rk.), erstarrtes Prod. mit Acetonitril oder Aceton auskochen. Aus Acetonitril Krystalle, bei ca. 340° braun, F. gegen 349° (Zers.), swl. — *Tetramethylester* $C_{16}H_{20}O_8$. Aus VI mit CH_3OH -HCl oder durch Lösen in h. W., Verdampfen im Vakuum u. Umsetzen des Öls mit äth. CH_2N_2 . Aus Essigester oder CH_3OH Nadeln, F. 130–131°. — *Dihydroderiv.*, $C_{16}H_{22}O_8$. In Eg. mit PtO_2 . Aus CH_3OH Krystalle, F. 157°. Liefert durch Verseifen mit sd. C_2H_5ONa -Lsg. u. Wiederverestern mit äth. CH_2N_2 den *trans-Ester*, aus CH_3OH , F. 112°. (LIEBIGS Ann. 490. 257–66. 31/10. 1931.) LINDENBAUM.

Otto Diels und Kurt Alder, Synthesen in der hydroaromatischen Reihe.
XIV. „Diensynthesen“ stickstoffhaltiger Heteroringe. 2. Diensynthesen der Pyrrole mit Acetylendicarbonsäure und ihren Estern. (Gemeinschaftlich mit Hans Winckler.) (XIII. vgl. vorst. Ref. — 1. vgl. C. 1931. II. 437.) Wie in der 1. Mitt. gezeigt, vollzieht sich die Addition α,β -ungesätt. CO-Verbb. an die Pyrrole unter gleichzeitiger Verschiebung von H. Prinzipiell in derselben Art reagieren die Pyrrole mit Acetylendicarbonsäure u. deren Estern. Aber geringfügige Änderungen in der Zus. der einen oder anderen Komponente beeinflussen die Art der Addukte bzgl. ihres Aufbaus u. des Verhältnisses der Komponenten wesentlich. — *N-Methylpyrrol* liefert mit Acetylendicarbonsäure die Dicarbonsäure I u. deren Anhydrid. I läßt sich zu II hydrieren; II erwies sich als ident. mit der durch Hydrolyse des Adduktes *N-Methylpyrrol-Maleinsäureanhydrid* (Formel VIII in der 1. Mitt.) dargestellten Säure. — Mit Acetylendicarbonsäure ester verbindet sich *N-Methylpyrrol* im Verhältnis 1:2. Die Verb. besitzt zweifellos Konst. III. Sie nimmt katalyt. je nach den Bedingungen 2 oder 6 H auf u. wird durch Br unter Abspaltung einer CO_2CH_3 -Gruppe zum Ester IV dehydriert, welcher sich über die freie Säure zum *N-Methylindol* abbauen läßt. Die Bldg. von III ist von besonderem Interesse, weil hier beide Prinzipien, Anlagerung unter H-Verschiebung u. echte Diensynthese unter 1,4-Addition, zur Geltung kommen. Zuerst bildet sich wohl der Ester von I, an den sich ein 2. Mol. Acetylenester in 1,4 anlagert. — Das schon früher dargestellte Addukt α -*Methylpyrrol-Acetylendicarbonsäuredimethylester* (Formel IX in der 1. Mitt.) wurde in CH_3OH mit Pd-Kolloid hydriert u. lieferte denselben α -*Methylpyrrol- α -bernsteinsäuredimethylester* (F. 71°), welcher bereits aus dem Addukt α -*Methylpyrrol-Maleinsäure* erhalten worden ist. Damit ist seine Konst. gesichert. — 2,4-*Dimethylpyrrol* verbindet sich mit dem Acetylenester im Verhältnis 2:1 unter Bldg. von V.

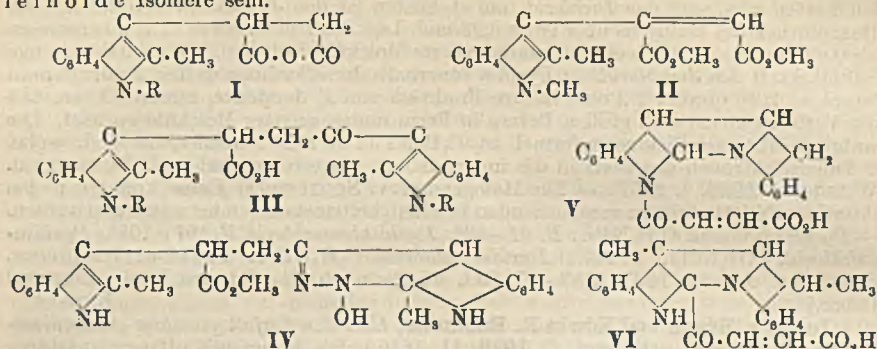


Versuche. *N*-Methylpyrrol- α -maleinsäure, $C_9H_9O_4N$ (I). Komponenten in Ä. 2 Tage stehen lassen, verdampfen, Gemisch mit h. Aceton ausziehen, geringer Rückstand in W. mit Kohle kochen, Filtrat im Vakuumexsiccator verdampfen. Krystalle, F. 222—223° (Zers.). Durch Verdampfen obiger Acetonlsg. als Hauptprod. das Anhydrid, $C_9H_7O_3N$, aus Essigester orangefarbene Krystalle, F. 164°. — *N*-Methylpyrrol- α -bernsteinsäure (II). 1. Voriges Anhydrid mit verd. Sodalsg. bis zur Lsg. kochen, nach Abkühlen u. Zugabe von Pd-Kolloid hydrieren, mit HCl ansäuern, Filtrat im Vakuum über KOH verdunsten, Prod. mit absol. Ä. ausziehen. 2. *N*-Methylpyrrol- α -bernsteinsäureanhydrid (F. 98—99°) in W. bei 45—50° lösen u. verdampfen. Krystalle, F. 124°. Mit CH_2N_2 der Dimethylester, $C_{11}H_{15}O_4N$, aus PAe., F. 72°. — Verb. $C_{17}H_{19}O_8N$ (III). Gemisch der Komponenten 2 Tage stehen lassen u. abpressen. Aus CH_3OH gelbbraune Krystalle, F. 145—148°. — Dihydroderiv., $C_{17}H_{21}O_8N$. In CH_3OH mit Pd-Kolloid. Verdampfen, in Chlf. aufnehmen, Filtrat wieder verdampfen. Aus CH_3OH Krystalle, F. 114—116°. — Hexahydroderiv., $C_{17}H_{25}O_8N$. In Eg. mit Pt-Mohr. Filtrat im Vakuum über KOH verdampfen, in Ä. aufnehmen usw. Aus CH_3OH Krystalle, F. 155—157°. — *N*-Methylindoltricarbonsäuretrimethylester, $C_{16}H_{15}O_6N$ (IV). III mit $1 Br_2$ in CH_3OH über Nacht stehen lassen, wobei sich Nadeln abscheiden. F. 124—126°. — Freie Säure, $C_{12}H_9O_6N$. IV mit 25%ig. methylalkoh. KOH 2 Stdn. kochen, K-Salz (Nadeln) in W. mit verd. HCl zerlegen. Nadeln, F. 292° (Zers.), wl. außer in CH_3OH . Diese u. die alkal. Lsgg. fluorescieren schwach blauviolett, im ultravioletten Licht sehr stark. — *N*-Methylindol, C_9H_7N . Vorige mit CaO im N-Strom dest., Öl nach Zusatz von etwas verd. KOH mit Dampf dest., Destillat ausäthern. Gelbliches, im ultravioletten Licht hellblau fluorescierendes Öl, Kp.₇₅₈ 234°. Pikrat, aus Bzl., F. 149°. — *symm.* Di-[2,4-dimethylpyrrol-(5)]-bernsteinsäuredimethylester, $C_{18}H_{24}O_4N_2$ (V). In Bzl. unter Eiskühlung; nach 24 Stdn. im Vakuum verdampfen. Aus CH_3OH Krystalle, F. 165°. (LIEBIGS Ann. 490. 267—76. 31/10. 1931.)

LINDENBAUM.

Otto Diels und Kurt Alder, *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*. XV., *Dien-synthesen*⁴⁶ stickstoffhaltiger Heteroringe. 3. *Dien-synthesen der Indole*. (Gemeinschaftlich mit Wolfgang Lübbert.) (XIV. u. 2. vgl. vorst. Ref.) α -Methylindol liefert mit Maleinsäureanhydrid 2 Addukte. Das eine (1:1) besitzt zweifellos Formel I (R = H). Dem erstens läßt es sich zu einer Dicarbonsäure hydrolysieren, u. zweitens liefert *N*, α -Dimethylindol ein ganz analoges Addukt (R = CH_3), so daß die Verknüpfung der Komponenten am N nicht in Frage kommt, was auch nach den Erfahrungen in der Pyrrolreihe unwahrscheinlich war. Zudem ist die Beweglichkeit des β -H-Atoms im α -Methylindol wohlbekannt. — Mit Acetylendicarbonsäureester reagiert *N*, α -Dimethylindol ebenfalls unter H-Verschiebung, also Bldg. von II. Dieses nimmt glatt 2 H auf, u. der gesätt. Ester ist ident. mit dem aus I (R = CH_3) durch Hydrolyse u. Veresterung gebildeten. — Neben den Verbb. I entstehen noch solche, die sich aus 2 Moll. des Indols u. 1 Mol. Anhydrid aufbauen. Hier ist die Anhydridgruppe in Funktion getreten, da die Addukte einbas. Säuren sind. Bzgl. des 3. O-Atoms scheidet eine Bindung $>N\cdot CO-$ aus, weil dieser Verb.-Typ auch beim *N*, α -Dimethylindol auftritt; auch sind die Verbb. gegen h. Alkali sehr beständig. Denselben kommt offenbar Konst. III (R = H bzw. CH_3) zu, denn die Rk. des Esters von III (R = H) mit NH_2OH , HCl zeigt, daß eine CO-Gruppe mit α,β -ständiger Doppelbindung vorliegt. Es bildet sich nämlich das Hydrochlorid der Base IV infolge W.-Abspaltung aus dem primär entstandenen Hydroxylaminoxim. — Ganz anders reagiert Maleinsäureanhydrid mit Indol u. Skatol. Diese werden zuerst polymerisiert zu Diindol u. Diskatol, von denen sich dann die Addukte ableiten. Die Indolverb. ist eine einbas. Säure u. nimmt katalyt. 2 H auf. Wichtig ist, daß sie u. ihr Dihydroderiv. auch glatt durch Addition von Malein- bzw. Bernsteinsäureanhydrid an Diindol entstehen. Unter Zugrundelegung der Diindolformel von ODDO u. CRIPPA (C. 1924. I. 2364) müßte man dem Maleinsäureanhydrid-Addukt Formel V zuschreiben. Damit stimmt überein, daß das Hydroderiv. mit der Gruppe $-CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ durch sd. 30%ig. KOH zu Bernsteinsäure u. Indol hydrolysiert wird, während V selbst — zweifellos infolge Umlagerung — 1 Mol. Indol u. eine Dicarbonsäure von der Zus. 1 Indol + 1 Maleinsäure liefert. — Die Einw. von Maleinsäureanhydrid auf Skatol verläuft schwieriger, wird aber durch etwas H_2SO_4 beschleunigt. Das Addukt ist wieder eine einbas., ungesätt. Säure u. wird durch sd. konz. KOH in Diskatol u. Fumarsäure gespalten. Es ist nicht ident. mit dem Addukt aus Diskatol u. Maleinsäureanhydrid. Die Verschiedenheit ist aber nur ster. Art, da beide Verbb. das gleiche Dihydroderiv. liefern, welches auch glatt aus Diskatol u. Bernsteinsäureanhydrid erhältlich ist. Unter Berücksichtigung der

Rk.-Fähigkeit des α -H-Atoms im Diskatol (vgl. ODDO u. MINGOIA, C. 1927. II. 1697) erteilen Vff. dem aus Skatol erhaltenen Addukt Formel VI mit fumaroider Konfiguration an der Doppelbindung; das Addukt aus Diskatol würde dann das maleinoide Isomere sein.

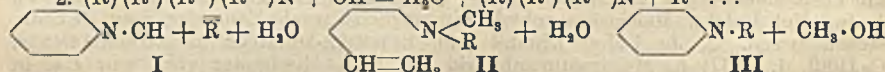
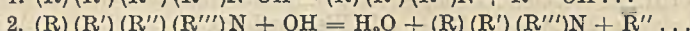
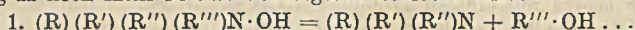


Versuche. (Mit Hans Winckler.) Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (I, R = H). Je 1 Mol. der Komponenten in Bzl. lösen, nach 3 Tagen Krystalle absaugen, Filtrat verdampfen, Gesamtprod. mit Toluol auskochen (Rückstand vgl. unten). Aus der Lsg. I, aus Toluol Krystalle, F. 169°. Durch Erhitzen mit Sodalg. u. Fällen mit HCl die Dicarbonsäure, aus Acetonitril Nadeln, F. 212° (Zers.). Liefert mit sd. Acetylchlorid I zurück, mit äth. CH_2N_2 den Dimethylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$, Krystalle, F. 103°. — Obiger Rückstand ist Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ (III, R = H), aus Acetonitril Krystalle, F. 235—236°. — (Mit Edgar Heinrich.) Methylester von III (R = H), $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$. Mit äth. CH_2N_2 . Aus Acetonitril Krystalle, F. 155—156°. — Hydrochlorid $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ (nach IV). Vorigen in CH_3OH mit NH_4OH , HCl u. 1 Tropfen konz. HCl 5 Stdn. kochen, im Vakuum verdampfen. Aus CH_3OH (Kohle) Krystalle, F. 245—246°. — Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (I, R = CH_3). Analog I (R = H); Rohprod. mit sd. Aceton ausziehen. Aus der Lsg. I, aus Bzl. Krystalle, F. 196—197°. Dicarbonsäure, aus Acetonitril Nadeln, F. 233°. Mit CH_3OH -HCl-Gas unter Eiskühlung oder mit CH_2N_2 der Dimethylester, aus CH_3OH Krystalle, F. 139°. — Der in sd. Aceton unl. Teil ist Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ (III, R = CH_3), aus Pyridin Kryställchen, F. 253°. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ (II). Gemisch der Komponenten mehrere Tage stehen lassen, mit einigen Tropfen CH_3OH erwärmen, in Kältegemisch abkühlen. Aus CH_3OH rotgelbe Nadeln, F. 129°. Daraus durch Hydrieren in CH_3OH mit Pd-Kolloid obigen Ester von F. 139°. — (Mit Werner Lück.) Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (V). 1. Je 1 Mol. Indol u. Maleinsäureanhydrid in möglichst wenig Essigester lösen, 24 Stdn. stehen lassen. 2. Je 1 Mol. Diindol (vgl. SCHMITZ-DUMONT u. NICOLOJANNIS, C. 1930. I. 1937) u. Maleinsäureanhydrid mit etwas Essigester versetzen; Rk. in wenigen Sek. beendet. Aus Essigester-Aceton gelbe Krystalle, F. 157°. — Methylester, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. In Aceton mit äth. CH_2N_2 . Aus Aceton, F. 151°. Mit überschüssigem CH_2N_2 (12 Stdn.) bildet sich ein Additionsprod., $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$, aus Aceton, F. 172°. — Dihydroderiv. von V, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. 1. Aus V in CH_3OH oder A. mit PtO_2 . 2. Aus Diindol u. Bernsteinsäureanhydrid in wenig Essigester. Aus Acetonitril Krystalle, F. 169—170°. In CH_3OH mit äth. CH_2N_2 der Methylester, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Aceton Nadeln, F. 132—133°. — Spaltsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. V mit 30%ig. KOH 3 Stdn. kochen (Abspaltung von Indol), mit W. verd., ausäthern, alkal. Lsg. einengen, mit H_2SO_4 ansäuern, verdampfen, mit Ä. ausziehen. Nach Waschen mit Essigester aus Oxalester oder W. F. 197°. In CH_3OH mit äth. CH_2N_2 der Dimethylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}$, aus CH_3OH , F. 74°. — (Mit Wolfgang Eckardt.) Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ (VI). 25 g Skatol u. 16 g Maleinsäureanhydrid auf W.-Bad verschmelzen, 10 Tropfen konz. H_2SO_4 zugeben, nach 8 Tagen mit 50 cc Essigester erwärmen. Aus A. gelbe Nadeln, F. 246°, l. in Dicarbonat, NH_4OH usw. Mit äth. CH_2N_2 der Methylester (CH_2N_2 -Additionsprod.), $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$, aus CH_3OH , F. 179°. — Dihydroderiv., $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. In A. mit Pd. Aus A. Nadeln, F. 207°. Wird durch sd. 20%ig. KOH in Diskatol u. Bernsteinsäure gespalten. Methylester, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$, aus CH_3OH Prismen, F. 150°. — Isomere Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ (VI). Aus je 1 Mol. Diskatol (ODDO, l. c.) u. Maleinsäureanhydrid in Bzl. Krystallin, farblos, F. 194° (aus A.). Wird durch sd. KOH wie das Isomere gespalten. Hydrierung wie oben. (LIEBIGS Ann. 490. 277—94. 31/10. 1931. Kiel, Univ.) LINDENBAUM.

David Matthew Williams, *Die Dihalogenide des Pyridins*. Die durch Zusammenbringen der Komponenten in CCl_4 dargestellten Dihalogenderivv. des Pyridins waren, bis auf das nicht isolierbare Dijodid relativ beständige feste Körper. Am leichtesten zers. sich das *Dichlorid*, am stabilsten ist das *Jodchlorid*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NJCl}$. Der Dampfdruck des Halogens über einer 0,02-mol. Lsg. des *Dibromids* in CCl_4 war geringer als 0,02 mm Hg, so daß wohl nur undissoziierte Moleküle vorliegen. Da auch die geringe Leitfähigkeit des *Jodchlorids* in Pyridin innerhalb der allerdingen weiten Fehlergrenzen lag ($\lambda_0 = 2,3$), obwohl $1/\lambda$ eine lineare Funktion von λ_0 darstellte, nimmt Vf. an, daß die Verb. zu einem sehr großen Betrag in Form undissoziierter Moleküle vorliegt. Die wahrscheinlichste Elektronenformel ist $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} : \text{J} : \text{Cl}$ mit 2-covalentem Jod, wobei 2 Valenzelektronen des Jods in die innere Schale eingetreten sind (vgl. BENNETT u. WILLIS, C. 1929. I. 2157). — Die Halogenderivv. SCHIFFScher Basen konnten wegen ihrer Instabilität nicht zu vergleichenden Leitfähigkeitsmessungen herangezogen werden. — *Pyridindibromid*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}_2$. F. 62—63°. *Pyridinbromchlorid*, F. 107—108°. *Pyridinjodchlorid*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NClJ}$. F. 134°. *Pyridinjodbromid*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBrJ}$. F. 116—117°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2783—87. Okt. Aberystwyth, The Edward Davies Chemical Labor.)

BERSIN.

Julius v. Braun und Edwin R. Buchman, *Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde*. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1929. II. 1646.) Die bisher mit offenen quartären Basen ausgeführten Verss. wurden auf Piperidinderivv. der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N}(\text{R})(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ übertragen, wobei R in 1. C_2H_5 , 2. C_3H_7 , 3. C_4H_9 , 4. C_6H_{13} u. 5. C_8H_{17} ist. — Die Verss. wurden in Glycerinlg. u. auch in Ggw. von konz. wss. KOH bewerkstelligt. Allgemein ist ein Zerfall in 3 Richtungen, I, II u. III zu erwarten; $\bar{\text{R}}$ bedeutet das dem Rest R entsprechende Olefin. Die Spaltungen I u. II, deren gegenseitiges quantitatives Verhältnis von der Natur von R abhängen wird, entsprechen der Gleichung 2, müssen also bei Anwendung von KOH bevorzugt, bei Ggw. von Glycerin dagegen zurückgedrängt werden, während im letzteren Falle die der Gleichung 1 entsprechende Spaltung III eine Erhöhung erfahren muß. — Mit dieser Voraussicht stimmten die Ergebnisse überein, die in einer Tabelle zusammengestellt sind u. diskutiert werden. Der Wert für I ist bei den Basen 5, 4, 3 fast der gleiche, wächst ein wenig bei 2 u. sehr stark bei 1. — Auch das Verhältnis von I zu II ist bei den Basen 5, 4 u. 3 fast das gleiche, u. zwar wird die Doppelbindung in dem Ring in doppelt so hohem Betrag wie in dem Alkylrest R erzeugt; das bedeutet, daß ein in der Ringkette zu N β -ständiges H-Atom beweglicher als in einer offenen Kette ist. Es ist zu erwarten, daß beim *Pyrrolidinring* sich Spaltung II noch mehr in den Vordergrund schieben wird.

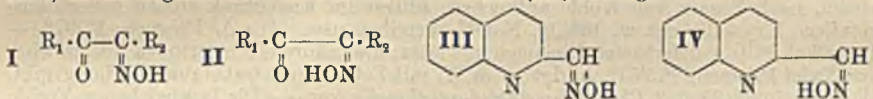


Versuche. Die *Methylalkylpiperidiniumhydroxyde* wurden aus den Jodiden mit Ag_2O bereitet; bei den Glycerinverss. wurde CO_2 ausgeschlossen, was bei den KOH-Verss. ohne Bedeutung ist. — 1. *Methyläthylpiperidiniumhydroxyd*; bis ca. 60° beständig. Spaltung in Glycerin: 74% Äthylenbromid; 69% *N*-Methylpiperidin; 13,5% Aufspaltungsbasis, kein *N*-Äthylpiperidin. Die KOH-Verss. ergaben 70,5% Äthylenbromid; 69% $\text{C}_4\text{H}_{10} > \text{N} \cdot \text{CH}_3$; 17,5% $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — 2. *Methyl-n-propylpiperidiniumhydroxyd*; Glycerinverss.: 33,5% Propylenbromid; 24,5% $\text{C}_6\text{H}_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_7$; 33,5% *N*-Methylpiperidin; 21% (Rest) *N*-Propylpiperidin. — KOH-Spaltung; 35% Propylenbromid; 53,5% ungesätt. u. 35% gesätt. Amin, kein *N*-Propylpiperidin. — 3. *Methyl-n-butylpiperidiniumhydroxyd*, KOH-Spaltung; 30,5% *N*-Methylpiperidin, D.²⁰ 0,818 (Pikrat, F. 218°; Jodmethylat, Zers. 346°); 59% Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N} = \text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$; Kp.₂₀ 74—76°; D.²⁰ 0,780. — Pikrat, F. 80°. — Gibt mit Pt + H_2 *n*-Amyl-*n*-butylmethylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}$; Kp. 182°; D.²⁰ 0,765. — Pikrat, F. 87°. — Jodmethylat, F. 112°. — Spaltung in Glycerin: 29% *N*-Methylpiperidin; 26,5% $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$; 24% $\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. — 4. *Methyl-n-hexylpiperidiniumhydroxyd*. — *N*-*n*-Hexylpiperidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$, aus *n*-Hexylbromid + Piperidin; Kp.₂₂ 110°; riecht bas., fettartig; D.²⁰ 0,830. — Chlorhydrat, F. 200°. — Pikrat, F. 106°. — Jodmethylat, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NJ}$, F. 124°. — KOH-Spaltung des quartären Jodids: 28% Hezen u. *N*-Methylpiperidin; 59% Aufspaltungsprod. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$, Kp.₂₁ 108—109°; D. 0,790. — Pikrat, F. 61,5°. — Gibt bei der Hydrierung mit Pd + H_2 *n*-Hexyl-*n*-amylmethylamin, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$;

Kp.₂₅ 113—114°; D. 0,778. — *Pikrat*, F. 64°. — Spaltung in Glycerin: 24,5% Hexen u. N-Methylpiperidin; 26,5% N-Hexylpiperidin; 30% Aufspaltungsprod. C₈H₅·N(CH₃)·C₈H₁₃, das mit 2 H Verb. C₁₂H₂₇N; D.₂₀ 0,800. — *Pikrat*, F. 57—65°. — 5. *Methyl-n-octylpiperidiniumhydroxyd*. — N-n-Octylpiperidin, C₁₃H₂₇N; Kp.₂₅ 142°; Kp.₁₈ 135°; spermaähnlicher Geruch; D.₂₀ 0,834. — *Chlorhydrat*, F. 189°. — *Pikrat*, F. 70°. — *Jodmethylat*, C₁₄H₃₀NJ, F. 131°; hygroskop. — KOH-Spaltung: *Octen*, C₈H₁₆, Kp. 121°; D.₂₀ 0,715 u. 27,5% Methylpiperidin u. 60% Aufspaltungsprod. C₁₄H₂₉N, Kp.₂₂ 139 bis 140°; D.₂₀ 0,796. — Gibt bei der Hydrierung n-Octyl-n-amylmethylamin, C₁₄H₃₁N; Kp.₁₅ 132°; D. 0,790. — Spaltung in Glycerin: 20,5% Octen u. N-Methylpiperidin; 32% ungesätt. Spaltprod. u. 27% Octylpiperidin. (Ber. Dtsch. ehem. Ges. **64**. 2610—17. 11/11. 1931. Frankfurt a. M.)

BUSCH.

Thomas Weston Johns Taylor, Donald H. G. Winckles und Marcia S. Marks, *Die Konfiguration der Aldoxime*. Zur Aufklärung der Konst. stereoisomerer Aldoxime sollten Analoga der Oximinoketone herangezogen werden, deren α-Form (I) leicht innerkomplexe Metallverb. im Gegensatz zur β-Form (II) liefert (vgl. TAYLOR, C. 1931. II. 3204). Die zuerst untersuchten *Furfuraldoxime* waren nicht geeignet, da die komplexbildende Form keinen Fe⁺⁺⁺-Komplex lieferte, wohl aber eine intensive Rotfärbung mit Fe⁺⁺⁺-Salzen gab. WHITELEY (Journ. chem. Soc., London **83** [1903]. 24) u. TAYLOR u. EWBANK (C. 1927. I. 598) hatten aber gezeigt, daß die komplexbildende Form I blaue benzollösliche Fe⁺⁺⁺-Verb., aber keine Fe⁺⁺⁺-Verb. liefert. Augenscheinlich hat sich das O-Atom des Furanrings nicht an der Komplexbldg. beteiligt. — Im *Chinolin-2-aldoxim* (III u. IV), von dem aber nur eine Form isoliert werden konnte, wurde eine Verb. gefunden, die einen blauen Fe⁺⁺⁺-Komplex, eine graugrüne Cu⁺⁺-Verb., eine Co-Verb. CoR₃, aber keinen Fe⁺⁺⁺-Komplex gab. Die alkal. Hydrolyse des Acetylderiv. liefert das unveränderte Oxim zurück, so daß nach BRADY u. BISHOP (C. 1925. II. 2268) u. im Gegensatz zu HANTZSCH ein α-Oxim (III) vorliegt.



Versuche. *Chinolin-2-aldoxim* (III). Durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Oximinoaceton nach PFITZINGER (Journ. prakt. Chem. **66** [1902]. 263). F. 188°. *Acetylchinolin-2-aldoxim*, C₁₂H₁₀O₂N₂, F. 128—130° (Zers.) aus Bzl. + Lg. PFITZINGER scheint dagegen das Chinaldionitril als Acetylprod. angesprochen zu haben. *Kobaltverb.* von III, C₃₀H₂₁O₂N₆Co. — N a c h t r a g. PFEIFFER u. RICHARZ (C. 1928. I. 1034) beschrieben eine Co-Verb. des β-Benzilmonoxims. Der eine der Vff. hat aber zeigen können, daß bei der Zers. des aus β-Benzilmonoxim u. Cu-Acetat langsam entstehenden Cu-Komplexes mit verd. Mineralsäuren α-Benzilmonoxim erhalten wird. Während der Komplexbldg. tritt demnach Umlagerung ein, was auch durch die beschleunigte Salzbdg. im ultravioletten Licht (vgl. STOERMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 667) erhärtet wurde. Die Verb. aus β-Oximen enthalten also das α-Oxim. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2778—83. Okt. Oxford.) BERSIN.

Hanns John, *Chinolin-derivate*. XXVII. *Derivate der 2-Phenyl-3-methylchinolin-4-carbonsäure*. (XXVI. vgl. C. 1931. II. 2613.) Diese Säure konnte mit Alkoholen u. H₂SO₄ nicht verestert werden, wohl aber mittels des Chlorids. — (Mit Hermann Ottawa.) *2-Phenyl-3-methylchinolin-4-carbonsäurechlorid*. Säure (XXVI. Mitt.) mit SOCl₂ 3 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, abdest., mit absol. Ä. waschen. Als *Hydrochlorid*, C₁₇H₁₃ONCl₂. — *Methylester*, C₁₈H₁₅O₂N. Voriges mit CH₃OH 3 Stdn. kochen, einengen, in 2-n. Soda gießen, Aus Ä. Prismen, F. 76°. — *Äthylester*, C₁₉H₁₇O₂N. Analog. Aus Ä. Prismen, aus 70%ig. A. Nadeln, F. 51°. — *n-Propylester*, hellgelbes Öl. Daraus in A. das *Pikrat*, C₂₈H₂₂O₉N₃, aus A., dann CH₃OH monokline Krystalle, F. 163°. — [*β-Chloräthyl*]-*ester*, C₁₉H₁₆O₂NCl. Mit β-Chloräthanol im Toluolbad (8 Stdn.); in W. gießen, mit Soda schwach alkalisieren. Aus 70%ig. A., dann Ä. Prismen, F. 81°. — [*β-Diäthylaminoäthyl*]-*ester*. Aus vorigem mit wasserfreiem (C₂H₅)₂NH im Rohr (100°, 10 Stdn.). *Pikrat*, C₂₂H₂₀O₉N₃, aus Ä. Prismen, F. 185°. — *Diäthylamid*, C₂₁H₂₂ON₂. Chlorid in Bzl. mit (C₂H₅)₂NH 6 Stdn. kochen, verdampfen, bei 100° trocknen, mit 2-n. Soda verreiben usw., aus Xylol umkrystallisieren, aus 0,1-n. HCl + NH₄OH umfällen. Aus Chlorbz. Prismen, F. 127°. Nitrat bildet Platten. In saurer Lsg. Ndd. mit HgCl₂, K₂CrO₄, K₂Fe(CN)₆ u. J-KJ. — *Hydrazid*, C₁₇H₁₅ON₃. Chlorid mit absol. Ä. überschichten, 100%ig. N₂H₄-Hydrat eintropfen, ca. 10 Stdn. stehen lassen, Ä.

abgießen, Prod. mit 0,1-n. Soda verreiben usw., aus 0,1-n. HCl (Kohle) + NH₄OH umfällen. Aus 70%_{ig}. A., F. 141°. Mit Säuren krystallisierte Salze. *Pikrat*, aus A. Prismen, F. 215°. Ndd. mit HgCl₂ usw. wie oben. — *Isopropylidenderiv.*, C₂₀H₁₀ON₃. Mit sd. Aceton. Aus 70%_{ig}. CH₃OH, dann Bzl. Nadeln, F. 151°. — [*p-Amino-α-methylbenzyliden*]-*deriv.*, C₂₂H₂₂ON₄. Mit p-Aminoacetophenon in sd. A. Aus A., F. 241°. — *Azid*. Hydrazid in 0,5-n. HCl lösen, bei nicht über -5° NaNO₂-Lsg. eintropfen, hellgelben Nd. schnell waschen u. im Vakuum trocknen. — *N,N'-Di-[2-phenyl-3-methylchinolyl-(4)]-harnstoff*, C₃₃H₂₆ON₄. Voriges mit W. 8 Stdn. kochen, im Eisschrank stehen lassen. Aus 0,5-n. HCl Krystalle, F. 279°. Mit Säuren krystallisierte Salze. Ndd. mit HgCl₂ usw. wie oben. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 301—08. September 1931.)

LINDENBAUM.

Hanns John, Chinolinderivate. XXVIII. 2-Phenyl-3-methyl-4-aminochinolin und 2-Phenyl-3-methyl-4-chlorchinolin. (XXVII. vgl. vorst. Ref.) (Mit **Hermann Ottawa**) *2-Phenyl-3-methylchinolin-4-carbonsäureamid*, C₁₇H₁₄ON₂. Säurechlorid (vorst. Ref.) mit eisgekühltem konz. NH₄OH verreiben, im Kältetemisch kurz stehen lassen usw. Aus Xylol Nadeln, F. 286°. — *2-Phenyl-3-methyl-4-aminochinolin*, C₁₆H₁₄N₂. 10 g des vorigen portionsweise mit 1 l 3,30%_{ig}. KOb_r-Lsg. verreiben, allmählich auf 80 bis 90° erwärmen, flockig M. (Ausgangsmaterial) abfiltrieren, Filtrat kochen, wobei Krystalle ausfallen, diese nach längerem Stehen im Eisschrank isolieren, in 0,5-n. HCl lösen, Filtrat mit konz. HCl versetzen. Das ausfallende *Hydrochlorid*, C₁₆H₁₅N₂Cl, bildet aus A. Prismen, F. >300°. Mit NH₄OH das freie Amin, Prismen, F. 118°. Lsg. in konz. H₂SO₄ fast farblos, auf Zusatz von verd. HNO₃ gelbbraun, von NaNO₂ rotbraun. *Pikrat*, aus A. Rhomboeder, F. 265°. — *Acetylderiv.*, C₁₈H₁₆ON₂. Mit Acetanhydrid (W.-Bad). Aus A. Prismen, aus CH₃OH Nadeln, F. 162°. — *2-Phenyl-3-methyl-4-chlorchinolin*, C₁₆H₁₂NCl. Obiges Hydrochlorid mit konz. HCl verreiben, unter Rühren bei nicht über -10° KNO₂-Lsg. eintropfen, noch 1 Stde. in Eis stehen lassen, nach Zusatz von Kohle aufkochen, Filtrat im Eisschrank stehen lassen, ausgefallene Krystalle mit w. 10%_{ig}. NaOH verreiben usw. Aus A. Prismen, F. 97°. — Das alkal. Filtrat liefert nach Einengen mit konz. Essigsäure einen geringen Nd., welcher aus Xylol Prismen, F. 267° bildet u. in W. mit FeCl₃ dunkelrotbraune Färbung gibt. Wahrscheinlich liegt *2-Phenyl-3-methyl-4-oxychinolin* vor. — Die beschriebenen Verbb. geben mit Säuren krystallisierte Salze, ferner in saurer Lsg. Ndd. mit HgCl₂, K₂CrO₄, K₄Fe(CN)₆, H₂PtCl₆ u. J-KJ. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 309—13. Sept. 1931.) LB.

Hanns John, Chinolinderivate. XXIX. 2-p-Tolyl-4-aminochinolin und 2-Phenyl-4-aminochinolin-4'-carbonsäure. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) (Mit **Hermann Ottawa**) *2-p-Tolylchinolin-4-carbonsäurechlorid*. Aus der Säure (XXVI. Mitt.) mit SOCl₂ (vgl. vorvorst. Ref.) als *Hydrochlorid*, C₁₇H₁₃ONCl₂, F. 188°. — *Äthylester*, C₁₉H₁₇O₃N. 25 g Säure in 40 ccm konz. H₂SO₄ lösen, nach Zusatz von 125 ccm absol. A. 5 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, einengen, in W. gießen, mit Soda alkalisieren. Aus A., dann 70%_{ig}. A. Nadeln, F. 54°. — [*β-Chloräthyl*]-*ester*, C₁₉H₁₅O₂NCl. Aus Chlorid u. β-Chloräthanol (vgl. vorvorst. Ref.). Aus A., dann 70%_{ig}. CH₃OH, F. 79°. — *n-Propylester*, C₂₀H₁₉O₂N. Aus Chlorid u. Propylalkohol wie früher. Aus A. Rhomboeder, F. 32°. — *Amid*, C₁₇H₁₄ON₂. Durch Verreiben des Chlorids mit eisgekühltem konz. NH₄OH. Aus A. Nadelchen, F. 208°. Mit Säuren krystallisierte Salze. In saurer Lsg. Ndd. mit HgCl₂, K₂CrO₄, K₄Fe(CN)₆ u. J-KJ. — *Hydrazid*, C₁₇H₁₅ON₃. Äthylester mit 100%_{ig}. N₂H₄-Hydrat 40 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, N₂H₄ im Vakuum entfernen, mit A., dann NH₄OH-haltigem W. waschen, aus 0,1-n. HCl + NH₄OH umfällen. Aus Chlorbzl., F. 232 bis 233°. Mit Säuren krystallisierte Salze. *Pikrat*, aus A. Prismen, F. >300°. Ndd. mit HgCl₂ usw. wie vorst. — *1-[2'-p-Tolylchinolyl-(4')]-3-methylpyrazolon-(5)*, C₂₁H₁₇O₂N₃. Voriges mit Acetessigeste u. Spur A. 2 Stdn. kochen, im Eisschrank stehen lassen, mit A. waschen. Aus viel Amylalkohol Prismen, F. >305°. — *2-p-Tolylchinolin-4-carbonsäureazid*. Aus dem Hydrazid wie früher (vorvorst. Ref.). Zers. ca. 180°. — [*2-p-Tolylchinolyl-(4)*]-*isocyanat*, C₁₇H₁₂ON₂. Voriges mit Bzl. 8 Stdn. kochen, Nd. mit A. waschen usw. Aus Chlorbzl., F. 206°. — *N,N'-Di-[2-p-tolylchinolyl-(4)]-harnstoff*, C₃₃H₂₆ON₄. Aus dem Azid wie früher (vorvorst. Ref.). Aus Bzl., dann Xylol Prismen, F. 163°. Mit Säuren krystallisierte Salze. Ndd. mit HgCl₂ usw. wie oben. H₂SO₄-Lsg. gelb, auf Zusatz von HNO₃ braunrot, von NaNO₂ kirschrot. — [*2-p-Tolylchinolyl-(4)*]-*urethan*, C₁₉H₁₈O₂N₂. Azid in h. absol. A. lösen, stark einengen, im Eisschrank stehen lassen. Aus 70%_{ig}. A., dann CH₃OH Krystalle, F. 98°. — *2-p-Tolyl-4-aminochinolin*, C₁₆H₁₄N₂. 1. Obiges Isocyanat mit 30%_{ig}. alkoh. KOH 10 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, verdampfen, neutral waschen, aus 70%_{ig}. A., dann CH₃OH

umkrystallisieren. 2. Voriges mit viel konz. HCl 12 Stdn. kochen, verdampfen, in W. lösen (Kohle), Filtrat mit NH_4OH alkalisieren, in Eis stehen lassen, Ndd. in 0,2-n. HCl lösen, zum Filtrat etwas konz. HCl geben, nach Stehen im Bisschrank *Hydrochlorid* (aus W. Nadeln, F. $> 300^\circ$) mit NH_4OH zerlegen. Aus Bzl. Nadeln, F. 159° . Mit Säuren krystallisierte Salze. *Pikrat*, aus A. Nadelndrusen, F. 255° . Ndd. mit HgCl_2 usw. wie oben. H_2SO_4 -Lsg. hellgelb, blau fluoreszierend, auf Zusatz von HNO_3 bordeauxrot, von NaNO_2 carmoisinrot. — *Acetylderiv.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, aus A. Nadeln, F. 195 – 196° . — *2-Phenyl-4-aminochinolin-4'-carbonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. 3 g obigen Amins mit 10 g CrO_3 u. 0,5 g MnO_2 in 100 ccm 15 $^\circ$ /ig. H_2SO_4 72 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, mit W. verd., mit NH_4OH alkalisieren, erhitzen, Filtrat u. Waschlage fast verdampfen, in Eis stehen lassen, Prod. waschen, aus verd. Soda (Kohle) + Essigsäure umfällen. Aus Eg. Prismen, F. $> 300^\circ$, swl. Zahlreiche Metallsalze werden beschrieben. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 314–22. Sept. 1931.)

LINDENBAUM.

Hanns John, *Chinolinderivate*. XXX. *Derivate der 2-Phenylchinolin-3-carbonsäure*. (XXIX. vgl. vorst. Ref.) Den Methyl- u. Äthylester dieser Säure vgl. v. BRAUN u. BRAUNS (C. 1927. II. 829). Darst. der folgenden Verbb., falls nicht besonders angegeben, wie in den 3 vorst. Ref. — (Mit **Hermann Ottawa**.) *2-Phenylchinolin-3-carbonsäurechlorid*. Aus der Säure (XXVI. Mitt.) mit SOCl_2 als *Hydrochlorid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ONCl}_2$, F. 220° (Zers.). — [β -Chloräthyl]-ester, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$, aus Ä., dann 70 $^\circ$ /ig. A. Nadeln, F. 55° . — [β -Diäthylaminöthyl]-ester. Vorigem mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ im Rohr 20 Stdn. auf 100° erhitzen, mit 2-n. Soda versetzen, ausäthern, in die getrocknete Lsg. HCl leiten. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus abs. A. Nadeln, F. 102 – 103° . Freier Ester ölig. — [(*Dimethyläthyl*)-methyl]-ester, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Aus Chlorid u. Amylenhydrat im Toluolbad (10 Stdn.). Aus Ä. Prismen, F. 210° . — *Benzylester*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Mit sd. Benzylalkohol (2 Stdn.). Aus A. Nadeln, F. 137° . — *Amid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, aus Xylol Nadeln, F. 216° . — *Äthylamid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Chlorid mit 5 $^\circ$ /ig. benzol. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 3 Stdn. erhitzen, verdampfen, mit 0,1-n. Soda verreiben, waschen, aus 0,1-n. HCl + NH_4OH umfällen. Aus Chlorbz. Nadeln, F. 185° . — *Diäthylamid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Analog. Aus Ä. Prismen, F. 114° . — *Isoamylamid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Analog. Aus Ä., dann 70 $^\circ$ /ig. A. Nadeln, F. 86° . — [β -Oxyäthyl]-amid, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Chlorid u. β -Aminoäthanol im Pseudocumolbad (2 Stdn.); Rohprod. aus 0,1-n. Säure + NH_4OH umfällen. Aus Chlorbz. Nadeln, F. 150° . — β -[2-Phenylchinoyl-(3)]-amino-äthylbenzyläther, $\text{C}_9\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Vorigem mit Benzylechlorid im Rohr 10 Stdn. auf 140 – 150° erhitzen, mit 10 $^\circ$ /ig. NaOH verreiben usw. Aus Ä., dann 70 $^\circ$ /ig. CH_3OH Prismen, F. 107° . — [2-Phenylchinoyl-(3)]-urethan, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus Chlorid u. Urethan in sd. Bzl. (10 Stdn.). Aus A. Nadeln, F. 135° . — [2-Phenylchinoyl-(3)]-harnstoff, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$. Aus je 1 Mol. Chlorid u. Harnstoff im Toluolbad (6 Stdn.). Aus Ä., dann W. Nadeln, F. 86° . — *N,N'*-Di-[2-phenylchinoyl-(3)]-harnstoff, $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$. Ebenso der halben Menge Harnstoff; aus 0,5-n. HCl + NH_4OH umfällen. Aus Bzl.-A. (1:1) Nadeln, F. 236° . — *N,N'*-Di-[2-phenylchinoyl-(3)]-äthylendiamin, $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4$. Aus Chlorid u. Äthylendiamin in sd. Bzl. (10 Stdn.); wie vorst. umfällen. Aus Amylalkohol Nadeln, F. 300° , wl. außer in Chlf. — Alle Amide u. Harnstoffe bilden krystallisierte Salze mit Säuren u. geben in saurer Lsg. Ndd. mit HgCl_2 , K_2CrO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. J-KJ. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 323–30. Sept. 1931.)

LINDENBAUM.

Hanns John, *Chinolinderivate*. XXXI. *2-Phenyl-3-aminochinolin*. (XXX. vgl. vorst. Ref.) VI. hat dieses schon von BARGELLINI u. BERLINGOZZI (C. 1923. III. 1480) beschriebene Amin auf anderen Wegen erhalten. Darst. der folgenden Verbb. im allgemeinen wie in den vorst. Ref. — (Mit **Hermann Ottawa**.) *2-Phenylchinolin-3-carbonsäurehydrazid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Aus dem Methyl- oder dem Chlorid u. N_2H_4 -Hydrat. Aus Chlorbz., dann Toluol Nadeln, F. 212° . Mit Säuren krystallisierte Salze. *Pikrat*, aus A. Prismen, F. 186° . Ndd. mit HgCl_2 usw. wie früher. — 1-[2'-Phenylchinoyl-(3')] -3-methylpyrazolon-(5), $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus vorigem mit Acetessigester. Aus Xylol Nadeln, F. 237° . — *2-Phenylchinolin-3-carbonsäureazid*. Wie früher. — [2-Phenylchinoyl-(3)]-isocyanat, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_2$, nach Auskochen mit Ä., dann Bzl. F. 262° . — *N,N'*-Di-[2-phenylchinoyl-(3)]-harnstoff, $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{ON}_4$. Rohprod. in 0,2-n. HCl lösen, konz. HCl zugeben, ausgefallenes *Hydrochlorid* (Nadeln, F. $> 300^\circ$) mit W. kochen. Aus Chlorbz. Nadeln, F. 268° , swl. in W. Mit Säuren krystallisierte Salze. Ndd. mit HgCl_2 usw. H_2SO_4 -Lsg. farblos, auf Zusatz von verd. HNO_3 orangegelb, von NaNO_2 citronengelb. — [2-Phenylchinoyl-(3)]-urethan, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Ä., dann 70 $^\circ$ /ig. A. gelbliche Nadeln, F. 119° . — *2-Phenyl-3-aminochinolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$. 1. Aus dem Isocyanat mit alkoh. KOH. Ausbeute gering. 2. Aus vorigem mit konz. HCl über das

Hydrochlorid, $C_{15}H_{13}N_2Cl$, gelbe Prismen, F. $> 300^\circ$. 3. Aus 2-Phenylchinolin-3-carbonsäureamid (vorst. Ref.) mit $KOBr$ -Lsg. (vgl. XXVIII. Mitt.). Rohprod. aus Ä. umkrystallisieren, in A. in das Pikrat (aus A., F. 194—195°) überführen, dieses mit NH_4OH zerlegen. F. 115—116°. Mit Säuren krystallisierte Salze. Ndd. mit $HgCl_2$ usw. H_2SO_4 -Lsg. hellgelb, auf Zusatz von verd. HNO_3 dunkelrot, von $NaNO_2$ hellrot. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{15}N_2J$. Im Rohr bei 140—150° (12 Stdn.). Aus absol. A. gelbe Nadeln, F. 236—238°. — *Jodäthylat*, $C_{17}H_{17}N_2J$. Bei 160—180°. Orange gelbe Prismen, F. 212°. — *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{14}ON_2$. Mit Acetanhydrid (W.-Bad). Aus A., F. 124°. — *Diacetylderiv.*, $C_{19}H_{16}O_2N_2$. Aus vorigem mit sd. Acetylchlorid (3 Stdn.). Aus A. Prismen, aus W. Nadeln, F. ca. 173°. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 346—53. Sept. 1931.) LB.

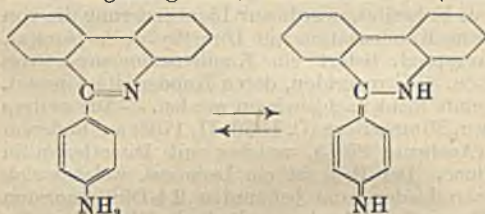
Hanns John, *Chinolinderivate*. XXXII. 2-Phenyl-3-halogenchinoline. (XXXI. vgl. vorst. Ref.) (Mit Hermann Ottawa.) 2-Phenyl-3-aminochinolin (vorst. Ref.) in konz. HCl lösen, bei nicht über -10° diazotieren, noch 1 Stde. in Eis stehen lassen, aufkochen, h. filtrieren, im Eisschrank stehen lassen, jetzt u. nach Einengen der Mutterlauge erhaltene Krystalle mit 10%ig. KOH erwärmen. Filtrat liefert mit Essigsäure 2-Phenyl-3-oxychinolin, $C_{15}H_{11}ON$, Nadelchen, F. 222° (vgl. BARGELINI u. BERLINGOZZI, C. 1923. III. 1480); mit wss. $FeCl_3$ rotbraun. In Lauge unv. Teil ist nach Umfällen aus 0,5-n. $HCl + NaOH$ 2-Phenyl-3-chlorchinolin, $C_{15}H_{10}NCl$, aus Ä. Prismen, F. 92°. — 2-Phenyl-3-bromchinolin, $C_{15}H_{10}NBr$. Amin in konz. H_2SO_4 lösen, mit etwas W. verd., bei nicht über -12° diazotieren, wss. KBr -Lsg. u. Cu-Bronze allmählich einrühren. Nach 3-std. Stehen im Kältegemisch auf Raumtemp., dann auf W.-Bad erwärmen, in viel W. gießen, Filtrat mit NH_4OH alkalisieren, im Eisschrank stehen lassen, Nd. aus 0,1-n. $HCl + NH_4OH$ umfällen. Aus 70%ig. A., dann CH_3OH hellgelbe Nadeln, F. 86°. — Die beschriebenen Verb. bilden mit Säuren krystallisierte Salze, ferner Ndd. mit $HgCl_2$ usw. (Journ. prakt. Chem. [2] 131. 354—56. Sept. 1931. Prag, Dtsch. Hygien. Inst.)

LINDENBAUM.

Hanns John, *Chinolinderivate*. XXXIII. 6-Methyl-2-phenyl-4-aminochinolin und 8-Methyl-2-phenyl-4-aminochinolin. (XXXII. vgl. vorst. Ref.) Es werden Derivv. der in der Überschrift genannten Basen beschrieben. — Versuche. (Mitbearbeitet von Franz Schmit.) 6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure, $C_{17}H_{13}O_2N$. Aus p-Toluidin in absol. A., Benzaldehyd u. Brenztraubensäure. F. 228°. Chlorid, $C_{17}H_{13}ONCl_2$. Aus der Säure u. $SOCl_2$. F. 199° (Zers.). Methyl ester, $C_{18}H_{15}O_2N$. Darst. analog. Aus Ä. Krystalle, F. 85°. β -Chloräthylester, $C_{19}H_{16}O_2NCl$. Aus Ä. Nadeln, F. 81°. Hydrazid, $C_{17}H_{15}ON_3$. Aus dem Äthylester mit Hydrazinhydrat, F. 216°. Azid. Hellgelbe Substanz, die sich bei 210° zers. — 8-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure. Darst. entsprechend oben aus o-Toluidin. F. 245°. Chlorid, $C_{17}H_{12}ONCl$. F. 245° (Zers.). Amid, $C_{17}H_{13}ON_2$. Aus A. Nadeln, F. 241°. Diäthylamid, $C_{21}H_{22}ON_2$. Aus Ä. Nadeln, F. 107°. Methyl ester. Aus Ä., dann Methylalkohol Prismen, F. 86°. Äthylester, $C_{19}H_{17}O_2N$. Aus Ä., dann aus A. plattenförmige Krystalle, F. 70°. β -Chloräthylester. Aus Ä. u. Methylalkohol Nadeln, F. 84°. Hydrazid. Darst. wie oben. F. 222°. Azid. Substanz, die sich bei 90° zers. — 6-Methyl-2-phenyl-4-chinoly- β -aminoäthylalkohol, $C_{19}H_{16}O_2N_2$. Darst. aus dem Säurechlorid u. β -Aminoäthylalkohol. Aus A. Prismen, F. 191°. — Die entsprechende 8-Methylverb. wird analog dargestellt, aus Methylalkohol Nadeln, F. 198°. — Benzyliden-(6-methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure)-hydrazid, $C_{24}H_{19}ON_3$. Aus Methylalkohol Prismen, F. 234°. — Entsprechende 8-Methylverb., aus Xylol Nadeln, F. 226°. — Methylbenzyliden-(6-methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäure)-hydrazid, $C_{25}H_{21}ON_3$. Aus A. Nadeln, F. 227°. — 8-Methylverb. Aus A. Prismen, F. 215°. — (6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methylpyrazolon-5, $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Durch Erhitzen des Säurehydrazids mit Acetessigester (+ wenig A.) auf dem Drahtnetz, Lösen des Rk.-Prod. in $1/10$ -n. HCl u. Füllen mit Na_2CO_3 . Nadeln, F. über 300°. — 8-Methylverb. Darst. u. Reinigung wie vorst. F. über 300°. — 6-Methyl-2-phenyl-4-chinoly-*i*-cyan säureester, $C_{17}H_{12}ON_2$. Aus dem Azid durch Erhitzen mit Bzl. F. 214° (Zers.). Wird durch alkoh. KOH zum 6-Methyl-2-phenyl-4-aminochinolin verseift. — 8-Methylverb. Darst. analog. F. 261° (Zers.). Verseifung mit alkoh. KOH gelang nicht. — *N,N'*-Bis-(6-methyl-2-phenyl-4-chinoly)-harnstoff, $C_{33}H_{26}ON_4$. Durch Erhitzen des Azids mit $1/10$ -n. HCl . Aus Bzl. umkrystallisiert, F. 189°. Farbbrk. — 8-Methylverb. Darst. wie oben mit 2-n. HCl . F. über 300°. — *N,N'*-Bis-(8-methyl-2-phenyl-4-chinoly)-harnstoff, $C_{35}H_{28}O_3N_4$. Aus dem Säurechlorid u. Harnstoff. F. 210°. — 6-Methyl-2-phenyl-4-chinolyurethan, $C_{19}H_{16}O_4N_2$. Durch Erwärmen des Azids mit absol. A. Aus A. Prismen, F. 178°. — 8-Methylverb. Darst. wie oben. Aus Methylalkohol prismat. Nadeln, F. 134°. — 6-Methyl-2-phenyl-4-aminochinolin, $C_{16}H_{14}N_2$. Durch Kochen des

Urethans mit konz. HCl. Aus A. Krystalle, F. 188°. *Chlorhydrat. Sulfat. Nitrat. Pikrat* (Prismen, F. 208°). Farbbrk. der freien Base. — *8-Methylverb.* Aus A. plattenförmige Krystalle, F. 125°. Sonst wie oben (Pikrat, F. 221°). — *8-Methyl-2-phenyl-4-acetylaminochinolin*, $C_{18}H_{16}ON_2$. Aus dem Amin mit Essigsäureanhydrid. Aus A. Krystalle, F. 212°. — *6-Methyl-2-phenyl-4-diacetylaminochinolin*, $C_{20}H_{18}O_2N_2$. Aus dem Amin mit Acetylchlorid. Aus absol. A., Nadeln, F. 247°. — Die entsprechende *8-Methylverb.*, Darst. wie oben; aus Methylalkohol prismat. Nadeln, F. 293°. (Journ. prakt. Chem. [2] 132. 15—23. Nov. 1931. Prag, Deutsches Hygien. Inst.) PANGRITZ.

Gilbert T. Morgan und Leslie Percy Walls, Untersuchungen in der Phenanthridinreihe. I. Teil. *Neue Synthese von Phenanthridin homologen und Derivaten.* Durch W.-Abspaltung mittels $POCl_3$ entstehen aus Acyl-o-xenylaminen Alkyl-, Chloralkyl-, Phenyl- u. Nitrophenylphenanthridine. Phenanthridin selbst ist jedoch (aus Formyl-o-xenylamin) nicht erhältlich. Mit Fe u. verd. Säure erfolgt Red. der isomeren 9-Nitrophenylphenanthridine zu den entsprechenden diazotierbaren Aminoverbb., ohne daß in 9,10 gleichzeitig hydriert wird. Saure Lsgg. der (gelben) o- u. p-isomeren Basen sind orangerot gefärbt, während die der (weißen) m-Verb. farblos ist. Dies erklärt

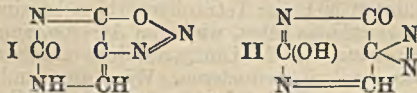


sich aus der Möglichkeit chinonoider Tautomerie bei o- u. p- (nebenstehend für p-, analog o-). Zugabe von konz. Mineralsäure, nicht von Essigsäure, veranlaßt infolge Anlagerung eines Protons an jede endständige bas. Gruppe unter Zurückdrängung der Tautomerie Verminderung der Farbintensität. Die farblosen Acetyl- u. m-Verb. dieser Basen

geben mit Methylsulfat in Nitrobenzol quaternäre Methosulfate. Diese werden mit konz. HCl zu 9-Aminophenyl-10-methylphenanthridiniumchloriden hydrolysiert, die ohne trypanocide Wrkg. sind.

Versuche. *Acetyl-o-xenylamin*, $C_{14}H_{13}ON$, F. 120°, u. *Propionyl-o-xenylamin*, F. 67°, aus der Base u. dem Säureanhydrid. — *Chloracetyl-o-xenylamin*, $C_{14}H_{12}ONCl$. Aus o-Xenylamin (I) u. Chloracetylchlorid, F. 98,5°. — *Benzoyl-o-xenylamin*, F. 86°. — *o-Nitrobenzoyl-o-xenylamin*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$. Aus I u. o-Nitrobenzoylchlorid, F. 129—131°. Analog m- u. p-Nitrobenzoylxenylamin, FF. 134 bzw. 158,5°. — *9-Methylphenanthridin*, $C_{14}H_{11}N$. Aus Acetyl-o-xenylamin mit $POCl_3$ oder in geringerer Ausbeute nach PICTET u. HUBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29 [1896]. 1182) mit $ZnCl_2$, F. 84° bzw. 83—83,5°. — *9-Äthylphenanthridin*, $C_{15}H_{13}N$. Aus Propionyl-o-xenylamin u. $POCl_3$, F. 56,5°. — *9-ω-Chlormethylphenanthridin*, $C_{14}H_{10}NCl$. Aus Chloracetyl-o-xenylamin u. $POCl_3$, F. 134°. — *9-Phenylphenanthridin*, $C_{19}H_{13}N$. Aus Benzoyl-o-xenylamin u. $POCl_3$, F. 105 bis 106,5°. — *9-o-Nitrophenylphenanthridin*, $C_{19}H_{12}O_2N_2$. Aus o-Nitrobenzoyl-o-xenylamin u. $POCl_3$, F. 122,5°. — *9-m-Nitrophenylphenanthridin*, F. 172°. — *9-p-Nitrophenylphenanthridin*, F. 192°. — Durch Red. mit Eisenfeilspänen in angesäuertem verd. A. wurden aus den vorigen Nitroverb. erhalten: *9-o-Aminophenylphenanthridin*, $C_{19}H_{14}N_2$, F. 168,5°. *Acetylderiv.*, $C_{21}H_{16}ON_2$, F. 185°. — *9-m-Aminophenylphenanthridin*, F. 159—161°. *Acetylderiv.*, F. 237,5°. — *9-p-Aminophenylphenanthridin*. Über das *Acetylderiv.*, F. 219°, freie Base, F. 197—199°. — Quaternäre Salze der Phenanthridinreihe: *9-o-Acetamidophenyl-10-methylphenanthridiniummethosulfat*, $C_{23}H_{22}O_4N_2S$, F. ca. 225° (Zers.). *9-o-Aminophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*, $C_{20}H_{17}N_2Cl$, F. 226° (Zers.). — *9-m-Acetamidophenyl-10-methylphenanthridiniummethosulfat*, F. ca. 209° (Zers.). *9-m-Aminophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*. Sintert bei 218°, F. 222° (Zers.). — *9-p-Acetamidophenyl-10-methylphenanthridiniummethosulfat*, Zers. ca. 228°. *9-p-Aminophenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*, F. 247° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1931. 2447—56. Sept. Teddington, Middlesex.) HELLRIGEL.

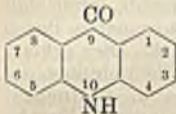
T. B. Johnson, Oskar Baudisch und Alfred Hoffmann, Über die Bildung von Diazouracilanhidrid aus Aminouracil. Vorl. Mitt. Vff. erhielten im Gegensatz zu dem roten Diazouracil von BEHREND u. ERNERT (LIEBIGS Ann. 258 [1890]. 358) u. ANGELI (Gazz. chim. Ital. [2] 24 [1894]. 368) beim Diazotieren von Aminouracil (JOHNSON u. MATSUO, C. 1919. III. 609) ein verhältnismäßig stabiles weißes *Diazouracilanhidrid* von Furodiazol- (I)



oder Chinondiazid- (II) Struktur. Seine Bldg. wird auf einen Unterschied im pH des Rk.-Gemisches zurückgeführt. Das Prod. kuppelt in alkal. Lsg. u. ist empfindlich gegen Hg-Licht.

Versuche. *Diazouracilanhydrid*, $C_4H_2O_2N_4$, aus Aminouracil u. $NaNO_2$ in HCl-Lsg. bei -5° , oder aus dem oben beschriebenen roten Diazouracil durch Versetzen mit 2-n. HCl; teilweise Zers. beim Umkrystallisieren aus W. Verpufft bei 198° . — Beim Eintragen der Rk.-Lsg. in eine Lsg. von α -Naphthol in NaOH fällt ein rotbraunes Prod., das in Laugen u. konz. H_2SO_4 l. ist. Färbt natürliche Seide in schwach alkal. Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2629—31. 11/11. 1931. New Haven, Conn., Yale Univ.) A. HOFFM.

Kurt Lehmstedt, *Die Nitrierung des Acridons*. VII. Mitt. über *Acridin*. (VI. vgl. C. 1931. II. 573.) Die Nitrierung des Acridins (vgl. I. Mitt., C. 1927. II. 577) erfolgt vorwiegend in 2, weniger in 4, daneben aber auch in 1 u. 3. Da sich NH wie ein Substituent 1. Ordnung, CO wie ein solcher 2. Ordnung verhält, war zu erwarten, daß beim *Acridon* (nebenst.) die Nitrierung in 1 u. 3 wegfallen würde. Die Verss. haben dies bestätigt, denn es entstanden 85% 2- (I) u. 15% 4-*Nitroacridon* (II). Da von den 4-Nitroacridonen nur II einen charakterist. F. besitzt, wurde zur Identifizierung die von ULLMANN angegebene Kondensation mit Dimethylanilin benutzt. Das Hauptnitrierungsprod. liefert ein Kondensationsprod. von



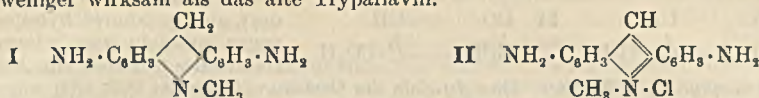
F. 225° , ist demnach I (vgl. I. Mitt.). 1- u. 3-Nitroacridon, deren Kondensationsprod. bei 235 u. 255° schm. (spätere Mitt.), konnte nicht nachgewiesen werden. — Die weitere Nitrierung von I ergab das von BOGERT u. Mitarbeitern (C. 1930. II. 1702) auf anderem Wege dargestellte *2,7-Dinitroacridon* (Ausbeute 85%), welches mit Dimethylanilin viel träger reagiert als die Nitroacridone. Der Rest ist ein Isomeres, welches sich auch durch Nitrieren von II bildet, verschieden vom bekannten 2,4-Dinitroacridon ist u. folglich *2,5(4,7)-Dinitroacridon* sein muß. — Analog verläuft die Nitrierung der *Acridon-4-carbonsäure*. Das Nitroderiv. liefert durch Decarboxylierung (bei 355°) I, ist folglich das *7-Nitroderiv.* — Auf Grund dieser Befunde ist das Tetranitroacridon von EDINGER u. ARNOLD (Journ. prakt. Chem. [2] 64 [1901]. 488) zweifellos das 2,4,5,7-Deriv.

Versuche. *2-Nitroacridon*, $C_{13}H_8O_3N_2$ (I). Lsg. von 9,75 g Acridon in 15 ccm konz. H_2SO_4 bei nicht über 30° mit Gemisch von 2,35 ccm HNO_3 (D. 1,5) u. 5 ccm Eg. versetzt, nach 1-stdg. Stehen $\frac{1}{4}$ Stde. auf W.-Bad erhitzt, in W. gegossen, Nd. mit Eg. ausgekocht, Rückstand aus Nitroblz. umkrystallisiert. — *4-Nitroacridon*, $C_{13}H_8O_3N_2$ (II). Aus dem Eg.-Filtrat. Orangegelbe Nadeln, F. $258-259^\circ$. — *2,7-Dinitroacridon*, $C_{13}H_6O_5N_4$. Aus I wie oben bei nicht über 35° . Rohprod. in sd. Pyridin gel., h. W. zugegeben. Blaßgelbe Nadeln. — Die Verb. wurde auch nach BOGERT (l. c.) dargestellt. Bessere Darst. der *6-Chlor-3-nitrobenzoesäure*: Lsg. von 15,6 g o-Chlorbenzoesäure in 65 ccm konz. H_2SO_4 bei nicht über 50° mit Gemisch von 4,9 ccm HNO_3 (D. 1,5) u. 10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt, kurz auf $90-95^\circ$ erwärmt usw. — *2,7-Dinitro-9-[p-dimethylaminophenyl]-acridin*, $C_{21}H_{16}O_5N_4$. Voriges mit Dimethylanilin u. etwas $POCl_3$ 15 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, alkalisiert, Dampf durchgeblasen, h. filtriert, Rückstand mit Bzl. verrührt, mit 2%ig. NaOH ausgekocht. Aus Nitroblz. xyrol violette Blätter, Zers. 328° (korr.). — *2,5(4,7)-Dinitroacridon*, $C_{13}H_6O_5N_4$. 1. Aus der Pyridin-W.-Mutterlauge der 2,7-Verb. 2. Durch Nitrieren von II wie oben. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. $301-302^\circ$. Aus sd. 2%ig. NaOH leuchtend rote Nadeln des Na-Salzes. — *2(7)-Nitroacridon-5(4)-carbonsäure*, $C_{14}H_8O_5N_2$. In konz. H_2SO_4 mit $HNO_3 \cdot H_2SO_4$ bei unter 50° , dann kurz W.-Bad. Nach Auskochen mit Eg. aus viel Eg. oder Nitroblz. blaßgelbe Nadeln, Zers. 345° . Na-Salz rot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2381—86. 14/10. 1931.)

LINDENBAUM.

Kurt Lehmstedt und Heinrich Hundertmark, *Die Nitrierung des N-Methylacridons und die Herstellung des 2,7-Diamino-10-methylacridiniumchlorids*. VIII. Mitt. über *Acridin*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des *N-Methylacridons* wurde erheblich verbessert. Dessen Mononitrierung ergab das 2- u. 4-Nitroderiv. im Verhältnis 82:18, als in guter Übereinstimmung mit der Nitrierung des Acridons. Die Konst.-Best. erfolgte durch Methylierung der entsprechenden Nitroacridone. Die Acidität des Acridons nimmt mit der Zahl der eingeführten NO_2 zu; Tetranitroacridon ist eine starke Säure. — Die Dinitrierung des 10-Methylacridons führt, wie beim Acridon, zum 2,7-Dinitroderiv., welches auch durch Methylierung des 2,7-Dinitroacridons erhalten wurde. Dasselbe läßt sich leicht zum 2,7-Diaminoderiv. reduzieren. Wird dieses mit Zn-Staub in salzsaurer Lsg. weiter reduziert, so entsteht das Acridanderiv. I, welches

sich leicht zum Acridiniumsalz II, einem Isomeren des Trypaflavins (3,6-Diaminoverb.), oxydieren läßt. Diese Darst. trypaflavinartiger Verb. bedeutet eine wesentliche Verkürzung des bisher eingeschlagenen Weges. II erwies sich gegen Bakterien als weniger wirksam als das alte Trypaflavin.



Versuche. *10-Methylacridon*. Acridin mit wenig $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{4}$ Stde. erhitzen, mit W. erwärmen (Probe darf mit NaHCO_3 keinen Nd. geben), h. mit 2-n. NaOH fällen, Nd. (Methylacridon + Methylacridan) in Eg. mit CrO_3 aufkochen, mit W. fällen, Filtrat mit NaOH alkalisieren, Nd. mit verd. HCl behandeln. — *2-Nitro-10-methylacridon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. 1. Voriges in Eg. mit HNO_3 (D. 1,4) erhitzt, schließlich aufgeköcht. 2. Durch Kochen von 2-Nitroacridin in CH_2ONa -Lsg. mit CH_3J . Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 276°. — *4-Nitro-10-methylacridon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. 1. Aus dem Filtrat des vorigen mit W. 2. Aus 4-Nitroacridin wie vorst. Bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 168°. — *2,7-Dinitro-10-methylacridon*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_3$. 1. Lsg. des vorvorigen in konz. H_2SO_4 bei nicht über 35° mit Gemisch von HNO_3 (D. 1,4) u. konz. H_2SO_4 versetzt, kurz erwärmt. 2. In H_2SO_4 -Lsg. von 10-Methylacridon bei nicht über 35° HNO_3 (D. 1,5) getropft, kurz erwärmt, Rohprod. mit Eg. ausgeköcht. 3. Na-Salz des 2,7-Dinitroacridons mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ auf 80° erwärmt, mit W. erhitzt, mit 2%ig. NaOH ausgeköcht. Aus Anilin hellbraune Prismen, F. 350° (Zers.), swl. — *2-Amino-10-methylacridon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Aus der Nitroverb. in konz. HCl mit SnCl_2 (W.-Bad), Doppelsalz mit NaOH zers. Aus A. gelbe Nadeln, F. 205°. — *2-Oxy-10-methylacridon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Voriges mit 20%ig. HCl im Rohr 5 Stdn. auf 220° erhitzt, Prod. aus h. 2%ig. NaOH + HCl umgefällt. Aus 8%ig. HCl hellbraune Nadeln, F. 275°. — *2-Methoxy-10-methylacridon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Voriges mit CH_3ONa -Lsg. verdampft, mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ auf eben 160° erhitzt, mit 2%ig. NaOH ausgeköcht. Aus 30%ig. A. bräunlichgelbe Nadeln, F. 139°, stark sa. Pikrat bildet gelbe Nadeln. — *2,7-Diamino-10-methylacridon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_3$. Nitroverb. in HCl mit Sn erwärmt, bei zu heftiger Rk. gekühlt, schließlich gekocht, mit sd. NaOH zers., verschlossen stehen gelassen, abfiltrierte Krystalle sofort in h. verd. HCl gel., mit H_2S behandelt. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{Cl}_2$, Prismen. Freies Amin, aus Amylalkohol braune Prismen, F. 245 bis 247°, swl. in W. Die verd. Lsgg. fluorescieren prachttvoll grün. — *2,7-Diamino-10-methylacridinumchlorid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$, $\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ (II). Voriges Hydrochlorid in w. verd. HCl gel., Zn-Staub eingetragen, sd. filtriert, h. mit NH_4OH gefällt, Nd. (I) sofort in verd. HCl + etwas FeCl_3 gel., bei 60° Luft durchgeleitet, bis eine Probe Fe^{III} enthielt, Filtrat im Vakuum eingeengt. Aus HCl schwärzlichrote Prismen, aus A. wasserfreie, dunkelrote Nadeln, l. in W. (rot, ohne Fluorescenz), kaum kongosauer. Doppelsalz mit ZnCl_2 . Mit KCN braune Prismen. Färbt Wolle rötlichbraun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2386—94. 14/10. 1931. Hannover, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

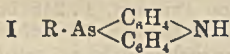
Marcell Bachstsz, *Über die Alkyllderivate der Orotsäure*. (Vgl. C. 1930. I. 3055.) Zur Konstitutionsaufklärung der Alkylverb. der Orotsäure, die verschieden sind, je nachdem sie über die Ag-Salze mit Jodalkylen oder über die freie Säure mit Alkoholen u. HCl erhalten wurden (vgl. auch JOHNSON, C. 1930. II. 2653), werden weitere Alkylorotsäuren hergestellt u. mit den durch Kondensation von alkylierten Harnstoffen mit Oxalessigester erhaltenen Substanzen verglichen. Die auf beide Weisen gewonnenen Prodd. hatten verschiedene FF., waren also isomer. Die aus substituierten Harnstoffen entstandenen Verb. zeigten die höheren FF., Formulierung nach I oder II möglich. Bei der Methylierung von 4-Methyluracil mit Methyljodid erhielten BEHREND u. DIETRICH (LIEBIGS Ann. 309 [1900]. 260) neben Trimethylverb. 2 verschiedene, strukturell sicher bestimmte Dimethylverb. Vf. erhält bei der Kondensation von Methylharnstoff mit Acetessigester eins dieser beiden, das β - oder 1,4-Dimethyluracil (F. 260°). Da also bei der Kondensation substituiert Harnstoffe die 1,4-Derivv. (I) entstehen, ergibt sich für die aus alkylierten Harnstoffen entstehenden Orotsäuren Konst. I, u. es bleibt für die aus den Ag-Salzen hervorgehenden Alkylorotsäuren sehr wahrscheinlich Konst. II einer 3-Alkylorotsäure. — Orotsäure wird durch Diazomethan nicht verändert. Die an den N-Atomen haftenden Wasserstoffe sind wahrscheinlich durch die Carboxylgruppe gebunden, so daß weder diese n. reagiert (Chlorierung u. Veresterung nicht gelungen), noch die H-Atome substituiert werden können. Orotsäureäthylester aber reagiert mit Diazomethan; es treten 2 Methylgruppen ein, von

denen eine das am Carboxyl haftende Äthyl verdrängt hat, denn beim Verseifen wird ein Methyl entfernt u. die mit der aus Methylharnstoff gewonnenen ident. *1-Methylorotsäure* erhalten. Auch *Dimethylsulfat* läßt Orotsäure unverändert, aus Orotsäureäthylester dagegen entsteht ein schwer zu trennendes Gemisch von *Methylorotsäuremethyl- u. -äthylester*. Das *Ag-Salz des Orotsäureäthylesters* läßt sich schwerer mit Jodmethyl methylieren als das *Ag-Salz der freien Säure*. Aus den unreinen Rk.-Prodd. erhält man beim Verseifen *1-Methylorotsäure*.

Versuche. *Methyluracilcarbonsäureäthylester*, aus *Methylharnstoff* u. *Oxalessigester*. Durch Verseifen entsteht die *freie Säure*, $C_8H_8O_4N_2$, Prismen, F. 310°, korr. *Äthyluracilcarbonsäureäthylester*, analog aus *Äthylharnstoff*, F. 86°, korr. Die *freie Säure*, $C_8H_8O_4N_2$, F. 235°, korr. *Allyluracilcarbonsäureäthylester*, aus *Allylharnstoff*, F. 97°, korr. *Freie Säure*, $C_8H_8O_4N_2$, F. 204—205°, korr. *Benzyluracilcarbonsäureäthylester*, aus *Benzylharnstoff*, F. 137°, korr. *Freie Säure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, F. 247°, korr. *1,4-Dimethyluracil*, $C_8H_8O_2N_2$, nach BEHREND (LIEBIGS Ann. 229 [1885]. 10) aus *Methylharnstoff* u. *Acetessigester*, F. 2600°; F. 2699°, korr. — Durch Substitution wurden aus dem *Ag-Salz der Uracilcarbonsäure* hergestellt: *Methyl- u. Äthylderiv.* wurden früher beschrieben (vgl. C. 1930. I. 3055). *Allylderiv.*, $C_8H_8O_4N_2$, durch 13-std. Erhitzen des *Ag-Salzes* im Bombenrohr mit Allyljodid u. A. auf 100°. F. 206—207°, korr. *Benzylderiv.*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, aus dem *Ag-Salz* durch 8-std. Erhitzen in A. mit Benzylchlorid auf dem W.-Bade. F. 208—209°, korr. — *Methylorotsäuremethyl- u. -äthylester*, $C_7H_8O_4N_2$, durch Einw. von Diazomethan auf *Orotsäureäthylester*. F. 140—141°, korr. *Freie Säure*, $C_6H_6O_4N_2$, F. 297° (Zers.), bzw. 310°, korr. Die Verb. entsteht auch durch Einw. von Dimethylsulfat auf *Orotsäureäthylester* u. Verseifen des unreinen Esters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2683—88. 11./11. 1931. Mailand, Labor. d. S. A. Carlo Erba.)

FIEDLER.

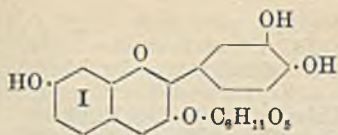
Charles Stanley Gibson und John Dobney Andrew Johnson, *10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin und seine Derivate*. 16. Mitt. *10-Alkyl-5,10-dihydrophenarsazine als bequemes Ausgangsmaterial für aliphatische Dichlorarsine*. (15. vgl. C. 1931. II. 2997.) Die von SEIDE u. GORSKI (C. 1929. II. 2462) aufgefundene Spaltung von 10-Alkyl-5,10-dihydrophenarsazinen (I) durch Salzsäure, bei der Diphenylamin u. Alkyldichlorarsine entstehen, bietet eine bequeme Methode zur Darst. dieser Verb. Die Verb. I



erhält man aus 10-Chlor-5,10-dihydrophenarsazin u. $R \cdot MgBr$; die Ausbeuten hängen anscheinend mit der Vollständigkeit der Rk. zwischen RBr u. Mg zusammen. *10-Alkyl-5,10-dihydrophenarsazine* (I): *Methylverb.*, F. 106—107°. *Äthylverb.*, F. 75°. *Propylverb.*, F. 85,5—86,5°. *Isopropylverb.* $C_{15}H_{16}NAs$, F. 87—88°. *Butylverb.* $C_{16}H_{18}NAs$, F. 94—95°. *Isobutylverb.*, F. 73—74°. *sek.-Butylverb.*, F. 85—86°. *n-Amylverb.* $C_{17}H_{20}NAs$, F. 90—92°. *Diäthylmethylverb.* [R = $(C_2H_5)_2CH$], F. 110—111°. Die Ausbeuten betragen 64, 68, 79, 38, 69, 51, 74, 55 u. 4% des angewandten Chlorderivats. *2-Methyl-10-propyl-5,10-dihydrophenarsazin* $C_{16}H_{18}NAs$, aus 10-Chlor-2-methyl-5,10-dihydrophenarsazin u. Propyl-MgBr. F. 83,4—84,5°. Die Lsgg. in H_2SO_4 sind rot u. werden auf Zusatz von überschüss. HNO_3 braun, mit wenig HNO_3 z. T. grün. — Mit konz. HCl bei 110—130° entstehen die *Alkyldichlorarsine* $R \cdot AsCl_2$: *Methylverb.* F. —42,5°. Kp.₇₆₀ 132,5°, Kp.₅₀ 55,5°. D.₂₀⁴ 1,8358. *Äthylverb.* Kp.₇₆₀ 155,3°, Kp.₅₀ 74,0°. D.₂₀⁴ 1,6595. *Propylverb.* F. —28,2°. Kp.₇₆₀ 175,3°. Kp.₅₀ 88,8°. D.₂₀⁴ 1,5380. *Isopropylverb.* Kp.₇₆₀ 168,6°, Kp.₅₀ 67,0°. D.₂₀⁴ 1,4900. *Butylverb.*, Kp.₇₆₀ 194,1°, Kp.₅₀ 90,5°. D.₂₀⁴ 1,4664. *Isobutylverb.*, Kp.₅₀ 95,8°, Kp.₂₀ 77,8°. D.₂₀⁴ 1,4465. *sek.-Butylverb.*, Kp.₇₆₀ 181,8°, Kp.₂₀ 85,0°. D.₂₀⁴ 1,4128. *n-Amylverb.*, F. —45,5°. Kp.₇₆₀ 212,9°, Kp.₂₀ 103,0°. D.₂₀⁴ 1,4035. Der Geruch der Verb. ist stechend u. erinnert zugleich an verfäulende Pilze. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2518—23. Okt. London.)

OSTERTAG.

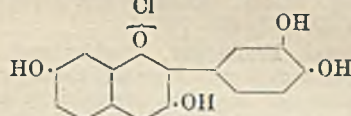
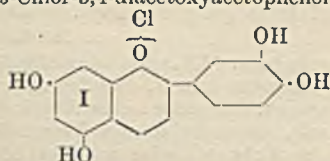
Eric Lawrence Fonseca und Robert Robinson, *Versuche über die Synthese der Anthocyanine*. XI. *Fisetininchlorid*. (X. vgl. GROVE u. ROBINSON, C. 1931. II. 3611.) *ω*-[Tetraacetyl-β-glucosidoxy]-3,4-diacetoxyacetophenon, aus dem Carbinol mit Tetraacetylglucosidylbromid (+ Ag_2CO_3) in Bzl. Daraus mit β-Resorcylaldehyd (+ HCl) in Essigester u. Behandeln des Rk.-Prod. mit wss. Pikrinsäure *Fisetininspikrat*, $C_{27}H_{23}O_{17}N_3 \cdot 5 H_2O$ (lufttrocken). $C_{27}H_{23}O_{17}N_3$ (bei 105° im Vakuum getrocknet). Daraus mit methylalkoh. HCl *Fisetininchlorid*, $C_{21}H_{21}O_{10}Cl \cdot 1,5 H_2O$ (I) (lufttrocken),



$C_{21}H_{21}O_{10}Cl \cdot 0,5 H_2O$ (bei 110° im Hochvakuum getrocknet), dunkel braungrün mit schwachem Glanz. Zeigt Alkalifarbrkk., die denen des Cyaninchlorids sehr stark ähneln. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2730—32. Okt. Oxford, Univ.) BEHRLE.

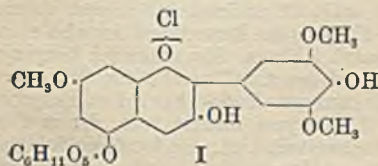
Andrés León und Robert Robinson, *Versuche über die Synthese der Anthocyanine*.

XII. *Fisetinidin- und Luteolinidinchlorid*. (XI. vgl. vorst. Ref.) *O-Benzoyl-β-resorcyaldehyd* (Benzoyloxygruppe in p-Stellung zur CHO -Gruppe), $C_{14}H_{10}O_4$, aus β -Resorcyaldehyd nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 103°. Daraus mit CH_3J (+ K_2CO_3) in sd. Aceton der *Methyläther*, F. 85—86°, dessen Hydrolyse mit wss.-alkoh. $NaOH$ zu 4-Oxy-2-methoxybenzaldehyd, F. 154—155°, führte. — *3,4-Diacetoxyacetophenon*, durch Red. von ω -Chlor-3,4-diacetoxyacetophenon mit Fe , NaJ , A. u. 10% ig. H_2SO_4 , F. 87—88°.



Daraus mit *O-Benzoylphloroglucinaldehyd* (+ HCl) in Essigester *O*⁵-*Benzoylluteolinidinchlorid*, $C_{22}H_{15}O_8Cl \cdot H_2O$, carmoisinrote Krystalle. Hieraus nach Reinigung über das Pikrat, $C_{21}H_{15}O_{12}N_3 \cdot 0,5 H_2O$, *Luteolinidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot 1,5 H_2O$ (I), dessen Farbrkk. ausführlich angegeben sind. — *Fisetinidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$ (II), aus β -Resorcyaldehyd u. ω ,3,4-Triacetoxyacetophenon (+ HCl) in Essigester, eine Reihe von Farbrkk. ist angeführt. — Nach den Methoden der Pelargonensäuresynthese (VII. Mitt., C. 1931. II. 3491) wurden *5-β-Glucosidylmalvidinchlorid* u. *5-β-Glucosidylcyanidinchlorid* (III) hergestellt, wobei das ω ,4-Dioxyacetophenon durch ω ,4-Dioxy-3,5-dimethoxyacetophenon bzw. durch ω ,3,4-Trioxoacetophenon ersetzt wurde. III wurde auch durch partielle Hydrolyse von Cyanidinchlorid gewonnen, u. die Verteilungsprüfung ergab, daß beide Verff. dieselbe Substanz lieferten. Sie war unbeständig gegen $FeCl_3$ (Entfärbung in 3 Min.), nicht ganz so unbeständig waren Cyanidinchlorid u. II (Entfärbung in 10 Min.), während *Cyaninchlorid* so beständig war wie *Chrysanthemchlorid* u. *Fisetininchlorid* (Entfärbung nach ca. 1 Stde. 35 Min.). Bei I brauchte die Entfärbung einige Stdn. Die Wrkg. der freien OH-Gruppe in 3-Stellung, die gegen $FeCl_3$ unbeständig macht, ist auffallend, u. offensichtlich enthält Cyanin diese Gruppe nicht. *Mekocyanin* u. *Idaein* verhielten sich gegen $FeCl_3$ wie Cyanin. — *Malvidin* u. sein *5-Glucosid* waren in 5—10 Min. zerstört, während *Malvin*, *Önin* u. *Resoönin* (*5-Deoxyönin*) 3 Tage unangegriffen blieben. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2732—37. Okt. Oxford, Univ., London, Univ. Coll.) BEHRLE.

Leopold Ferdinand Levy und Robert Robinson, *Versuche über die Synthese der Anthocyanine*. XIII. *5-β-Glucosidyl- und 5-Lactosidylhirsutidinchlorid*. (XII. vgl. vorst. Ref.) *O*²-*Benzoyl-O*¹-*methylphloroglucinaldehyd*, in Verbesserung des Verf. von BRADLEY, ROBINSON u. SCHWARZENBACH (C. 1930. II. 246) aus *O*²-*Benzoylphloroglucinaldehyd*, CH_3J u. Ag_2CO_3 in Aceton, F. 109°. — *3-Oxy-5-[O-tetraacetyl-β-glucosidoxy]-4'-acetoxy-7,3',5'-trimethoxyflavylumchlorid*, $C_{34}H_{27}O_{17}Cl \cdot 3,5 H_2O$ (Analyse zeigt teilweisen Verlust an Acetylgruppen an), aus *O*²-[*Tetraacetyl-β-glucosidyl*]-*O*¹-*methylphloroglucinaldehyd*, $C_{22}H_{26}O_{13}$, mit ω -Oxy-4-acetoxy-3,5-dimethoxyacetophenon (+ HCl) in Essigester. Daraus durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit 8% ig. wss. $NaOH$ u. wss. HCl *5-β-Glucosidylhirsutidinchlorid*, $C_{24}H_{27}O_{12}Cl$ (I) (bei 105° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet), $C_{24}H_{27}O_{12}Cl \cdot 2,5 H_2O$ (lufttrocken), Nadeln, purpurrot bei durchscheinendem Licht u. käfergrün in der M., swl. in verd. HCl . — *O*²-[*Heptaacetyl-β-lactosidyl*]-*O*¹-*methylphloroglucinaldehyd*, $C_{34}H_{42}O_{21}$, aus *O*¹-*Methylphloroglucinaldehyd* u. *O-Heptaacetyl-α-lactosidylbromid* in Aceton mit wss. KOH , Nadeln aus A., F. 164°. Daraus mit ω ,4-Dioxy-3,5-dimethoxyacetophenon (+ HCl) in Essigester *3,4'-Dioxy-5-[O-heptaacetyl-β-lactosidoxy]-7,3',5'-trimethoxyflavylumchlorid*, das durch Hydrolyse mit 8% ig. wss. $NaOH$ u. Behandeln mit wss. HCl übergang in *5-β-Lactosidylhirsutidin-*



XIV. 1.

chlorid, $C_{30}H_{37}O_{17}Cl$ (bei 105° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet), $C_{30}H_{37}O_{17}Cl \cdot 5 H_2O$ (lufttrocken), Nadeln aus 5°/ig. methylalkoh. HCl, rötlich in durchscheinendem Licht u. dunkel käfergrün in der M. Geht mit großer Leichtigkeit in die *Pseudobase*, $C_{30}H_{39}O_{18} \cdot 6 H_2O$ (Nadeln, die bei 102° sich schwärzen, Krystallwasser verlieren u. sich bei 150—165° zers.) über, die nach Erwärmen des Chlorids mit 0,5°/ig. HCl beim Abkühlen auskristallisiert. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2738—42. Okt. Oxford, Univ., London, Univ. Coll.)

BEHRLE.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Seifert, *Zur geschichtlichen Entwicklung unserer Anschauung vom Wesen der Fermentwirkung*. Histor. Übersicht mit besonderer Berücksichtigung der *Hefe*. (Südttsch. Apoth.-Ztg. 71. 403. 1931.)

HERTER.

Sarah Freiberger, *Struktur und Enzymreaktionen*. IX. Die *Amylase-Stärke-Gelatine- bzw. Urease-Harnstoff-Gelatinesysteme*. VI. setzt voraus, daß bei steigender Viscosität des Mediums, in welchem sich Enzymrkk. abspielen, eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit statthatt. Und zwar, entweder infolge Verminderung der Zahl der Zusammenstöße zwischen Enzym u. Substrat, oder zwischen Enzym u. adsorbiertem Substrat in der Zeiteinheit. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt aber im System Amylase-0,6% Stärke-Gelatinesol unbeeinflusst unter einem Geh. von 9% Gelatine u. ist von der Viscosität des Mediums kaum abhängig. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Urease u. Harnstoff ist von der An- oder Abwesenheit von Gelatine unabhängig. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Stärke u. Amylase in Gelatinegelen ist erheblich geringer als in ähnlichen Gelen. (Biochemical Journ. 25. 705—12. 1931.)

NORD.

Richard Willstätter und Margarete Rohdewald, *Über die Amylasen der Leukocyten*. Vortrag. Die nach HAMBURGER aus Pferdeblut frisch dargestellten Leukocyten geben an Glycerin Amylase ab. Das Enzym ist von Pankreas- u. Speichelamylase dadurch verschieden, daß es nur bei Ggw. von Phosphat wirkt. Die Phosphorsäure ist — unter Verminderung der Rk.-Geschwindigkeit — durch Arsensäure ersetzbar, viel weniger gut durch Weinsäure, nicht durch Citronensäure. Die Leukocytenamylase ist von viel geringerer Beständigkeit als die pankreat. Bei sehr geringer Phosphatkonz. wurde eine Aktivierung durch Ca-Ionen beobachtet. Erfolgt die Isolierung der Leukocyten nach SZILLARD, so wird zuweilen ein der Pankreasamylase gleiches Enzym angetroffen, das kein Phosphat bedingt. Die leukocytären Amylasen sind zum Teil l. in Glycerin, zum Teil unl., da die mit Glycerin behandelten Zellreste noch beträchtlich diastat. wirksam sind. Die unl. Enzyme lassen sich nur zum Teil mit Phosphatlg. von $pH = 8$ eluieren, zum Teil bleiben sie unl. Diese wiederum lassen sich teilweise durch Einw. von Papain bei $pH = 5,9$ in Lsg. überführen, teilweise widerstehen sie aber auch dieser Behandlung u. bleiben als wirksames Enzym in den Zellresten zurück. Ganz ähnliches Verh. zeigt die Maltase der Leukocyten. Um proteolyt. Vorgänge auszuschalten, wurden mit viel Accton „schlagartig“ getrocknete Leukocyten untersucht. Solche Trockenmasse gibt an Glycerin häufig gar keine oder sehr wenig Amylase ab im Gegensatz zu getrockneter Pankreasdrüse, die ihre Amylase spielend leicht in Glycerin übergehen läßt. In den Trockenleukocyten befindet sich eine vierte glycerin-unl. Amylase, die sich von den oben beschriebenen scharf unterscheidet. Sie ist im Gegensatz zu jenen phosphorsäurefordernd u. nicht hemmbar durch Glycerin. Die Abweichungen im Verh. der einzelnen Amylasen liegen wahrscheinlich in der Natur des Trägers begründet. Die Bindung der spezif. akt. Gruppe an hochmolekulare Stoffe, die mindestens zum Teil der Proteingruppe angehören, bedingt die Unlöslichkeit in Glycerin. Der proteolyt. Abbau beginnt schon bei der Abtötung der frischen wasserhaltigen Leukocyten. Glycerinlösliche Amylase entsteht wahrscheinlich erst durch einen autolyt. Vorgang. Das Löslichwerden des Enzyms im Experiment ist also eine Folge des am kolloiden Träger einsetzenden proteolyt. Abbaus. Ein ähnlicher Vorgang wird für die Bldg. von l. Enzym in der Pankreasdrüse zum Zwecke der Sekretion angenommen. Die früher gebräuchlichen Bezeichnungen Endo- bzw. Exo-Enzyme werden also besser durch Desmoenzyme bzw. Lyoenzyme ersetzt, von denen die ersteren durch Bindung an hochmolekulare Zellbestandteile unl., die letzteren infolge von proteolyt. Abbau l. sind. Im Sinne von Desmo- u. Lyoamylase dürften eine Reihe

weiterer Enzyme verschieden sein wie unl. u. l. Kathepsin, unl. Leukocytentrypsin u. l. Pankreastrypsin, sowie Spermato- u. Blasto-Lipase des Rizinussemens. (Naturwiss. 19. 745—46. 4/9. 1931.) WEIDENHAGEN.

Hiroichi Nakamura, *Über die Schutzsubstanzen der Amylase*. VIII. Teil. *Takadiastase, Malzamylyase, Pankreasamylyase und Calcium*. (VII. vgl. C. 1931. I. 2629.) Ca-Salze zeigen eine erhebliche Schutzwirkg. gegen die Inaktivierung der *Takadiastase*, *Malz-* u. *Pankreasamylyase* durch Halten der wss. Lsgg. bei 37 bzw. 53°. — Diese Wirkg. ist vom Anion unbeeinflusst. — K-, Na- u. Mg-Salze zeigen diese Schutzwirkg. nicht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 265 B—268 B. Aug. 1931. Tokio, Union-Brauerei.) HESSE.

Leonor Michaelis und Kurt G. Stern, *Über den Einfluß von Schwermetallen und Metallkomplexen auf proteolytische Vorgänge*. In einer vorangegangenen Arbeit (C. 1931. II. 1013) hatte K. G. STERN das Verh. der tier. Zellproteinase (*Kathepsin*) gegen eine Reihe von Salzen verschiedener Schwermetalle, sowie gegen Selenit studiert. Während dort kurz von den Effekten der betreffenden Metallionen gesprochen wurde, wird hier gezeigt, daß ein u. das gleiche Metallatom, je nach der Art seiner Bindung oder seines Zustandes, bald eine hemmende, fördernde oder gar keine Wirkg. besitzt. Von 13 untersuchten Eisenverb. wirkten aktivierend: *Tridipyridylferrosulfat, Ferriammoniumsulfat, Nitroprussidnatrium, Ferrosulfat, Pentacyanoaquoferriat*; hemmend: *Kaliumferrocyanid, Acetylacetonferriat, Ferritartrat*; ohne Einfluß waren: *Kaliumferricyanid, Ferrooxalat, Pentacyanoaquoferrato, Ferropicolinat, Ferrichlorid*. Die Oxydationsstufe des Metalls hat demnach keine entscheidende Bedeutung. Von Komplexsalzen anderer Schwermetalle erwiesen sich z. B. *Zinktridipyridylsulfat* u. *Kobalthexamminchlorid* ebenfalls als Aktivatoren der Kathepsinwirkg. Ferner wurde der hemmende Effekt variierender *Quecksilbersalzmengen* demonstriert. Bei den vorstehenden Verss. diente das Gewebs-eigeneiweiß der Enzymlsg. als Substrat für die *nephelometr.* Analyse. Zwecks Nachprüfung mit anderer Methodik wurde die Spaltung von Gelatine durch Trypsin unter dem Einfluß von Schwermetallsalzen mittels der LINDERSTRÖM-LANG-Titration verfolgt. *Zink-, Quecksilber-* u. *Mangansalz* hemmten *Ferrosulfat* aktivierte, u. zwar stärker bei $p_H = 6$, als bei $p_H = 8$. — Nach Ausschließung anderer Erklärungsmöglichkeiten wird vermutet, daß die beobachteten Phänomene ihre Ursache in dem Einfluß der hochwertigen Komplexionen auf den Ladungszustand von Enzym u. Substrat haben. (Biochem. Ztschr. 240. 192—217. 30/9. 1931. New York, Lab. ROCKEFELLER Inst. für medicin. Forschung.) K. G. STERN.

E. Fränkel, P. Geréb und R. Simke, *Untersuchungen über gewisse Fermentwirkungen des Harns bei Krebs und anderen Erkrankungen*. Die Unters. der Harn-diastase bei Tumor- u. anderen Kranken hat keine konstanten, quantitativen oder qualitativen Hinweise auf Unterschiede im Harn der Tumorkranken ergeben. Dagegen tritt eine beschleunigte Erythroextrink. bei Unters. einer Beeinflussung der pflanzlichen Diastasewirkg. auf. (Med. Welt 5. 1521—23. 24/10. 1931.) NORD.

E₂. Pflanzenchemie.

Kinzō Kafuku und Tetsuo Nozoe, *Untersuchungen über die Bestandteile des flüchtigen Öles aus dem Blatt von Chamaecyparis obtusa, Sieb. et Zucc., F. Formosana, Hayata, oder Arisan-Hinoki*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 3218.) Die Sesquiterpenfraktion wurde unter 12 mm in zahlreiche Fraktionen zerlegt. Die bei weitem größte Fraktion (122—124°) bestand aus einem neuen tricycl. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, welches Vff. *Sesquichamen* nennen. Kp_{12} 122,5—123,5°, $[\alpha]_D^{25} = -89,85^\circ$, $D_4^{25} 0,9277$, $n_D^{25} = 1,5021$, $M_D = 64,81$ (ber. $64,45$). Oxydiert sich langsam an der Luft. Liefert mit NOCl in Ä. (Kältegemisch) ein charakterist. *Nitrosochlorid*, aus Chlf. + CH_3OH Nadeln, F. 77,5—78,5° (Zers.), in sehr reiner Form einige Stdn. haltbar, ll. in Chlf., zl. in PAc., Essigester, Aceton, Ä., swl. in CH_3OH , A., W. Die blauen Lsgg. sind ebenfalls wenig haltbar. Gibt man zur alkoh. Suspension Benzylamin, so tritt langsam Lsg. ein; W. fällt das *Nitrobenzylamid*, aus verd. A., F. 165—166°. — Sesquichamen wurde in Aceton mit $KMnO_4$ bei unter 40° oxydiert, Rk.-Prod. in saure u. neutrale Anteile zerlegt, letztere fraktioniert. Die letzte Fraktion (Kp_4 161—163°) lieferte, in PAc. gel. u. im Eisschrank stehen gelassen ein *Glykol* $C_{15}H_{26}O_2$, aus Bzn. Nadeln, F. 89—91°. Aus den Fraktionen 155—180° (12 mm) wurde ein *Diketon* $C_{14}H_{20}O_2$ in Form seines *Disemicarbazons*, $C_{16}H_{26}O_2N_6$, kristallin, F. 233° (Zers.), isoliert. Der Dest.-Rückstand war, h. mit Aceton ausgezogen, ein weißes Pulver, aus Chlf. + CH_3OH amorph, Sintern 220°. F. 240 bis 245° (Zers.). — Durch 1,5-std. Erwärmen des Sesquichamens mit alkoh. H_2SO_4 (1:1)

auf 40—50° entstand ein Isomeres, *Isososquichamen* genannt. Kp.₁₂ 129—131°, $[\alpha]_D^{21,5} = -8,52^\circ$, D._{21,5}⁴ 0,9320, n_D^{21,5} = 1,5109, M_D = 65,60, luftbeständiger. — In den Fraktionen 134—140° (12 mm) wurde *d-Cadinen* als Dihydrochlorid (F. 118—119°) nachgewiesen. Fraktion 130—132° (12 mm) enthielt wahrscheinlich *Isososquichamen*. — Die Sesquiterpenalkohol- u. Diterpenfraktionen wurden zusammen fraktioniert. Isoliert wurden: 1. *d-Cadinol*, C₁₅H₂₀O, Kp.₁₂ 146—148°, $[\alpha]_D^{22} = +7,76^\circ$, D._{22,5}⁴ 0,9706, n_D^{22,5} = 1,5043, M_D = 67,91 (ber. 68,12). 2. *Diterpen* C₂₀H₃₂, Kp.₁₂ 185 bis 186°, $[\alpha]_D^{25} = -25,1^\circ$, D.₂₅⁴ 0,9648, n_D²⁵ = 1,5185, M_D = 85,56 (ber. 85,21). Durch Behandeln mit alkoh. H₂SO₄ (1:1) oder Erhitzen auf 350° wurde das Diterpen opt.-inakt. Vff. nennen das akt. Diterpen *Chamaecyparen*, das racemisierte oder isomerierte Prod. *Isochamaecyparen*. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 111—18. Mai 1931. Taihoku [Formosa], Governm. Res. Inst.)

LINDENBAUM.

Kinzô Kafuku und Tetsuo Nozoe, *Die Bestandteile des Öls aus dem Blatt von Chamaecyparis obtusa*, Sieb. et Zucc., *F. Formosa*. Inhaltlich ident. mit vorst. Abhandlung. (Chem. News 143. 21—24. 10/7. 1931.)

LINDENBAUM.

Duraiswami Narayanamurti und Coimbatore Venkataramana Ramaswami, *Pflanzliche Proteine*. I. *Die Proteine von Dolichos Lab.* Der Hauptanteil der Eiweißkörper von *Dolichos*, der etwa 80% des Stickstoffs ausmacht, ist im wss. Extrakt enthalten u. läßt sich durch Elektrodialyse rein gewinnen. Er enthält 10,49% Amid-N, 1,33% Humin-N, 16,84% Arginin-N, 1,50% Histidin-N, 8,20% Lysin-N, 0,79% Cystin-N, 56,35% Amino-N u. 3,77% Nichtamino-N. Aminosäuren sind in folgenden Mengenverhältnissen zugegen: Arginin 8,11%, Histidin 0,86%, Lysin 6,63%, Cystin 0,96 bis 1,02%, Tryptophan 2,46—2,95% u. Tyrosin 5,68—4,86%. Der Nährwert des *Dolichosins* ist dem anderer untersuchter Globuline überlegen. (Biochemical Journ. 24. 1650—54. 1930. Bangalore, Ind. Inst. of Science.)

LINSER.

John Ansel Anderson und Arthur George Perkin, *Der gelbe Farbstoff des Khapliweizens, Triticum Diccoccum*. Im Laufe einer Unters. des Weizenbrandes versuchten Vff. aus einer sehr widerstandsfähigen Weizenvarietät „Khapli“ einen für den Brandpilz giftigen Stoff zu isolieren. Sie fanden in sehr geringer Menge einen flavonartigen Farbstoff (aus 68 Pfd. getrockneter Blätter 1,3 g), dem sie den Namen *Tricin* geben. Hellgelbe Nadeln vom F. 288°; die Formel ist C₁₇H₁₁O₇ = C₁₅H₈O₅·(OCH₃)₂. FeCl₃ in A. gibt eine rotbraune Farbrk. *Tricin* färbt auf Al- (Fe-, Cr-) gebeizter Wolle hellgelb (hellbraun, gelbgrün). Acetylierung liefert zuerst ein *Diacetylderiv.*, C₂₁H₁₈O₉, hellgelbe Nadeln, F. 211—213°, dann eine *Triacetylverb.*, C₂₃H₂₀O₁₀, Nadeln vom F. 251 bis 254°. Jodwasserstoffsäure liefert *Tricetin*, C₁₅H₁₀O₇, aus A. hellgelbe Nadeln, Zers. bei 330°, das analoge Farbrk. gibt wie *Tricin*, aber etwas lebhafter färbt. *Tetraacetylderiv.*, C₂₃H₁₈O₁₁, Nadeln, F. 260—261°; *Pentaacetylderiv.*, C₂₅H₂₀O₁₂, Nadeln, F. 244°. Kalischmelze führte zu Phloroglucin u. — wahrscheinlich — zu Gallussäure, was zur Formel eines 5,7,3,4,5'-Pentaoxyflavons führen würde. Doch erwie die Synthese dieser Verb. (unveröffentlicht) die Annahme als falsch, möglicherweise liegt ein Pentaoxyisoflavon vor. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2624—25. Okt. Clothworkers' Res. Lab., Univ. of Leeds.; Univ. of Alberta.)

BERGMANN.

A. Meunier, *Untersuchungen über die Farbveränderungen der Pflanzen im Verlauf ihrer Trocknung*. Das Chromogen von *Orobis niger* L. (*Lathyrus niger* Bernh.) ist *Arbutosid* (*Arbutin*). Unterwirft man genannte Pflanze (schwarze Platterbse) dem von BRIDEL u. CHARAUX (C. 1930. II. 254) für *Orobis tuberosus* angegebenen Verf., d. h. setzt man sie einer mit Ä. gesätt. Atmosphäre aus, so geht die grüne Farbe langsam in schwarz über. Durch Eindringen der Ä.-Dämpfe in die Gewebe erfolgt Plasmolyse, u. die Schwärzung rührt von der Wrkg. eines Ferments auf ein Chromogen her, verläuft aber weniger schnell als bei *O. tuberosus*. — Vf. hat die belaubten Stengel mit sd. 80-grädigem A. ausgezogen u. auf den Extrakt nach dem biochem. Verf. von BOURQUELOT nacheinander Invertin u. Emulsin einwirken lassen. Es hat sich ergeben, daß die belaubten Stengel ein durch Emulsin hydrolysierbares Glykosid in erheblicher Menge (1,5%) enthalten. Dasselbe konnte durch Ausziehen der frischen Pflanze mit sd. 80-grädigem A. u. geeignete Reinigung des Extraktes rein isoliert u. in allen Eigg. mit *Arbutosid* (Hydrochinon-β-glykosid) identifiziert werden. Durch Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ einerseits, Emulsin andererseits wurden auch die Komponenten, Hydrochinon u. d-Glykose, isoliert u. identifiziert. — *Arbutosid*, welches die Schwärzung der Birnbaumblätter verursacht, ist also auch das Chromogen von *O. niger*. Interessant ist, daß bei 2 Pflanzen der gleichen Gattung, *O. tuberosus* u. *O. niger*, die Schwärzung auf ganz verschiedenen Vorgängen beruht: bei *O. tuberosus* auf der schnell erfolgenden Oxydation eines nicht

glykosid., aber phenol. Chromogens (Oroberol); bei *O. niger* auf der Hydrolyse eines Glykosids u. Oxydation des phenol. Aglykons, welcher Vorgang naturgemäß langsamer verläuft. Arbutosid ist hier erstmalig in einer Leguminose aufgefunden worden. (Bull. Soc. Chim. biol. 13. 72—85. Jan. 1931. Nancy, Fac. de Pharm.) LINDENBAUM.

Ch. Béguin, *Biochemische Untersuchung einiger Pflanzen des Neuchâtelers Juras auf Glucide*. 10 im Neuchâtelers Jura vorkommende Pflanzen wurden auf durch Invertin u. Emulsin spaltbare Zucker bzw. Glucoside untersucht. Resultate im Original. (Pharmac. Acta Helv. 6. 195—200. 31./10. 1931. Le Locle.) HERTER.

E. H. Wirth, *Über Lunasia amara var. costulata*. Aus dem Holz von Zweigen u. der Rinde von *Lunasia amara* Blanco var. *costulata* (HOCH), einem auf dem ostind. Archipel vorkommenden Strauch, hat Vf. 2 Alkaloide isoliert, die er analog BOORSMA (1899 u. 1904) *Lumacrine* u. *Lunasine* nennt. Besonders alkaloidreich ist die Rinde des Strauchs. Beide Alkaloide besitzen wahrscheinlich einen Methylchinolinkern. *Lunacrine* C₁₆H₂₀O₃N, Nadeln, F. 115,5—116°. *Lunasine*, Nadeln, F. 188—189°. Sehr ausführliche Zusammenstellung von Eigg. u. Rkk. Pharmakolog. beeinflussen beide Blutdruck u. Atmung. (Pharmac. Weekbl. 68. 1011—20. 10/10. 1931. Leiden, Univ.) TRÜPER.

A. Chistoni, *Über den Gehalt an Öl und über die Gegenwart von Alkaloiden in den Samen von „Papaver somniferum“*. In den Samen der in Italien kultivierten weißen Varietät des Schlafmolns ließen sich giftige Alkaloide nachweisen, welche jedoch nicht Morphin sind. Der Ölgeh. übertrifft in der Regel den von oriental. Saat. (Arch. Farmacol. sperim. 52. 29—32. 1931. Parma.) GRIMME.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

G. M. Armstrong und **W. B. Albert**, *Untersuchungen der Baumwollpflanze mit besonderer Berücksichtigung ihres Stickstoffgehaltes*. Stickstoffreichtum des Bodens führt zu hohem N-Konsum, der sich aber nicht bei der Samen- u. Faserentw. auswirkt. Der N-Geh. der verschiedenen Gewebeteile fällt mit fortschreitender Reife. In den einzelnen Jahren treten relative Verschiebungen auf. (Journ. agricult. Res. 42. 689 bis 703. 1931.) GRIMME.

Frank Knowles und **J. E. Watkin**, *Die Assimilation und Verlagerung der Pflanzennährstoffe im Weizen während des Wachstums*. Zunahme an allen Nährstoffen (N, P₂O₅, K₂O, CaCO₃, SiO₂, Cl) bis zum Eintritt der Ährenblgd. Während der letzten 6 Wochen traten beträchtliche Verluste an CaCO₃, Cl u. K₂O auf, die mengenmäßig so groß waren, daß ihr Verschwinden nicht durch Auslaugung oder Verluste durch mechan. Beschädigung erklärt werden kann. (Journ. agricult. Science 21. 612—37. Okt. 1931. Chelmsford, Inst. of Agriculture.) W. SCHULTZE.

W. H. Schopfer, *Über die Anwendung von Maltose des Handels und synthetischer Maltose bei biologischen Untersuchungen*. Bei der Züchtung von Spaltpilzen der Gattung *Phycomyces* auf maltoschaltigen Nährböden stellte sich heraus, daß Maltosepräparate des Handels von verschiedenen Firmen eine verschiedene Wrkg. auf die Entw. der Pilzkulturen hatten. Am besten wuchsen sie bei Anwendung des KAHLBAUMSchen Präparates. Vf. führt diese Unterschiede auf einen wechselnden Geh. der Maltosepräparate an einem vitaminartigen Stoff zurück. Er stützt diese Annahme durch den Befund, daß synthet. nach dem Verf. von PICTET u. VOGEL hergestellte Maltose unter den gleichen Bedingungen ein viel geringeres Wachstum der Pilzkulturen hervorrief. (Helv. chim. Acta 14. 1067—69. 1./10. 1931. Genf, Univ.) OHLE.

F. W. Tilley, **A. D. MacDonald** und **J. M. Schaffer**, *Keimtötende Wirkung von o-Phenylphenol auf *Mycobacterium tuberculosis**. o-Phenylphenol wurde in Form seiner Lsg. in Cocosfettsäure bakteriol. ausgeprobt. Eine Konz. des Phenols von 1:200 in einer Seifenlsg. 1:100 wirkte in 2 Minuten positiv, während die gleiche Konz. in einer Seifenlsg. 1:20 unwirksam war. Die Konz. 1:400 in Seifenlsg. 1:200 wirkte in Ggw. von freiem Alkali innerhalb 30 Minuten. (Journ. agricult. Res. 42. 653—56. 1931.) GRIMME.

H. L. A. Tarr und **Harold Hibbert**, *Untersuchungen an Reaktionen, die zur Chemie der Kohlenhydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen*. XXXV. *Poly-saccharidsynthese durch *Acetobacter xylinus* aus Kohlenhydraten und verwandten Verbindungen*. (XXXIV. vgl. C. 1931. II. 417.) Vf. studieren die Bedingungen, unter denen *Acetobacter xylinus* hochmolekulare Kohlehydrate aufbaut. Ihre Bldg. erfolgt nur dann, wenn die Nährlsgg. Hexosen oder solche Verbb. enthalten, die leicht in Hexosen übergeführt werden können, speziell Mannit u. *Glycerin*. Arabinose u. Xylose,

Glykole, Polyglykole u. Erythrit können nicht zur Bldg. dieser hochmolekularen Kohlehydrate ausgenutzt werden. Auch bei Zugabe von α -Methylglycerin u. α -Methylglucosid tritt ihre Bldg. nicht ein. Die besten Ausbeuten erhält man aus *Fruktose*, dann folgen *Glucose*, *Galaktose* u. *Mannose*. Das aus Glucose entstehende Prod. ist celluloseartig gebaut u. läßt sich mit methylalkohol. HCl quantitativ zu einem Gemisch von α - u. β -Methylglucosid aufspalten. (Canadian Journ. Res. 4. 372—88. 1931. Montreal, Mc. Gill Univ.)

OHLE.

Harold Hibbert und J. Barsha, *Synthetische Cellulose und Textilfasern aus Glucose*. Die von *Acetobacter xylinus* aus Glucose produzierte Kohlehydrathaut besteht aus echter *Cellulose*. Die Hydrolyse mit HCl + ZnCl₂ gibt quantitativ *Glucose*. Das *Triacetat* hat $[\alpha]_D = -21,3$ u. ist in jeder Hinsicht mit dem Triacetat aus Baumwollcellulose ident. Es liefert bei der Hydrolyse mit methylalkoh. HCl 94,3% Methylglucosid. Es läßt sich zu Fäden spinnen, die nach der Verseifung mit alkoh. NaOH dasselbe Röntgenogramm liefern, wie natürliche Cellulose. Der *Trimethyläther* gibt bei der Hydrolyse 2,3,6-*Trimethylglucose*. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3907. Okt. 1931. Montreal, MC GILL Univ.)

OHLE.

Virgilio Bolcato, *Die Pufferung des Mediums und die Aktivität eines Milchsäure-Essigsäureferments*. (Vgl. C. 1931. II. 1588.) Zusatz von Pepton u. Na-Acetat setzt die Gärkraft in bezug auf Essigsäure herab, während dieselbe durch Dinatriumphosphat begünstigt wird. (Ind. Saccharifera Italiana 24. Nr. 7. 4 Seiten 1931. Pontelagoscuro. Sep.)

GRIMME.

Remo de Fazi, *Alkoholische Gärung von Glucoselösungen mit Bierhefe in Gegenwart von Radiumemanation*. Radiumemanation wirkt je nach Konz. stimulierend auf die alkoh. Gärung von Glucoselsgg. durch Bierhefe. Die höchsten Werte wurden erhalten mit 100 cem 5%ig. Glucoselsg., 5 g Hefe z. 2,0 Millicurie Emanation, 1,5 wirkten schwächer, bei 2,75 findet bereits wieder Abnahme statt. Von 3,75 ab findet Schwächung der Gärkraft statt, bei 6,75 Abtötung. (Industria chimica 6. 1115—19. Okt. 1931. Messina.)

GRIMME.

Remo de Fazi und F. Pirrone, *Cholesterin, bestrahltes Cholesterin und alkoholische Gärung mit Bierhefe*. Cholesterin wirkt gärungshemmend bei wss. Glucoselsg. u. Bierhefe. Bestrahltes Cholesterin wirkt stark stimulierend. Die höchste Wrkg. wurde bei einer Cholesterinkonz. von 0,05% nach 1-std. Bestrahlung erhalten. 2-std. Bestrahlung wirkt bedeutend schlechter. Es werden Vergleiche gezogen zwischen der antirhachit. u. der gärungsbefördernden Wrkg. des bestrahlten Cholesterins. (Annali Chim. appl. 21. 419—35. Sept. 1931. Messina.)

GRIMME.

S. Kostytschew, Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. Bd. 2. Berlin: J. Springer 1931. gr. 8°. 2. Stoffaufnahme, Stoffwanderung, Wachstum und Bewegungen. Unter Mitw. von Friedrich August Ferdinand Christian Went. (VI, 459 S.) M. 28.—; Lw. M. 29.80.

E., Tierphysiologie.

Walter Schiller, *Über die Aufzucht frühgeborener Kinder mit Folliculin*. Sehr gute Erfolge mit weiblichem Sexuallhormon bei Aufzucht von Frühgeburten. Der Beweis, daß der schnellere Gewichtsgewinn der Hormonzufuhr zuzuschreiben ist, liegt im eintretenden Gewichtsverlust beim Absetzen des Hormons. (Arch. Gynäkol. 147. 72—81. 22/10. 1931. Wien, Univ., Frauenklin.)

WADEHN.

S. Loewe, H. E. Voss und F. Lange, *Auswertung des Androkiningehalts von Testispräparaten des Handels*. Prüfung von 26 Hormonpräparaten des Handels (*Okasa*, *Rejuven*, *Spermintabletten Pöhl*, *Tabl. Nona*, *Tabl. Zitovitch*, *Testiglandol*, *Testiphorin*, *Hormin*, *Neosex Testodis*, *Testogon*, *Extrai orchitique Chaiix*, *Hombreol*, *Sanabo*, *Spermin Freund* u. *Redlich*, *Spermin Sacco*, *Telipez*, *Testesopton*, *Lipolysin masc.*). In 16 ließ sich kein Androkinin nachweisen. In 9 Präparaten war Androkinin nachweisbar, aber, wie auch bei dem einzigen mit höherem Geh., in Mengen, deren Wert therapeut. zweifelhaft ist. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 162. 633—48. 15/10. 1931. Mannheim, Städt. Krankenhaus. Hauptlabor.)

OPPENHEIMER.

Hans Henschel und Maria Steuber, *Über die Bedeutung der Schilddrüse für den Stoffwechsel der Amphibien*. Thyreoidin- u. Thyroxin-Zufuhr bei Fröschen zeigen, daß die Schilddrüse für den Wärmehaushalt dieser Tierart keine Bedeutung hat. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 160. 401—27. 6/6. 1931. Berlin, Krankenhaus am Urban, 1. inn. Abt.)

OPPENHEIMER.

Werner Kuhn, Hermann Eyer und Karl Freudenberg, Das optische Verhalten des Insulins und seiner Derivate. VI. Mitt. über *Insulin*. (V. vgl. C. 1930. I. 2436.) Insulin zeigt im Ultraviolett eine bei 2800 Å gelegene Absorptionsbande, welche sich nach Lage u. Intensität auf das im Insulin vorhandene *Tyrosin* u. *Cystin* zurückführen läßt. Eine Inaktivierung braucht keine Änderung im Absorptionsspektrum zur Folge zu haben, aber wenn ein Eingriff die Absorption verändert, dann ist er stets auch von Inaktivierung begleitet. Ohne Änderung der Absorption erfolgt die Inaktivierung durch Alkali u. Säuren. Alkal., physiolog. noch wirksame Insulinlsgg. zeigen sofort nach ihrer Bereitung ein Spektrogramm, das im Vergleich zu dem in saurer Lsg. aufgenommenen eine Verschiebung des Maximums u. Minimums nach der langwelligen Spektralseite hin, sowie eine Erhöhung des $\log k$ erkennen läßt. Schwach alkal., äquimolare Lsgg. von Tyrosin u. Cystin weisen ein ähnliches Verh. auf. Durch CH_3N_2 methyliertes u. physiolog. unwirksames Insulin absorbiert verschieden, je nach der Dauer der Methylierung, u. läßt sich je nach dem Methylierungsgrad mehr oder weniger vollständig wieder regenerieren. Die Absorptionsdiagramme der Regenerate sind einander gleich, unabhängig von ihrer Wirksamkeit. Unter Änderung der Absorption erfolgt die Inaktivierung durch HCHO , H_2O_2 , o-Chlorbenzaldehyd, Desaminieren nach VAN SLYKE, sowie insbesondere durch photochem. Einw. Diese ist für ultraviolettes Licht verschiedener Wellenlänge gleichartig, u. erfolgt rasch u. vollständig zwischen 2725 u. 2400 Å, dem Absorptionsbereich des Tyrosins, doch sind auch Wellen, die länger sind als 2650, wirksam. Durch Alkali inaktiviertes Insulin absorbiert vor u. während der Bestrahlung genau so wie unversehrtes. Es ergibt sich daraus, daß die wirksame Gruppe des Insulins empfindliche Teile enthält, die mit der Tyrosingruppe nichts zu tun haben, daneben aber offenbar ebenso empfindliche Teile, die entweder Tyrosine enthalten, oder selbst im Bereich der Tyrosinbande absorbieren. Von den vorhandenen Tyrosin- u. Cystinmoll. kann auch deshalb nur ein Teil an der Konst. der spezif. wirksamen Gruppe beteiligt sein, weil das Mol.-Gew. des Insulins ca. 20 000 beträgt (vgl. nachst. Mitt.), u. weil sich aus dem Tyrosin- u. Cystingeh. von ca. je 12% die Anwesenheit von 16 Tyrosin- u. 10 Cystinresten errechnet, während der Anteil der wirksamen Gruppe weniger als 3% beträgt. Die photochem. Zerstörung kann jedoch auch an einer anderen Substanz einsetzen, die ähnlich wie Tyrosin absorbieren müßte, oder sie könnte eine indirekte Wrkg. von Tyrosin u. Cystin darstellen, indem aus diesen Stoffen bei der Bestrahlung zunächst Zersetzungsprod., z. B. Aldehyde, entstehen würden, welche die wirksame Gruppe zerstören. Tatsächlich zeigt die Absorption des bestrahlten Insulins Ähnlichkeit mit derjenigen von Formolinsulin u. eines bestrahlten äquimolaren Gemisches von Tyrosin u. Cystin, welches sich wie Insulin durch die Bestrahlung unter Abspaltung von H_2S u. NH_3 in eine gelbe, brenzlige Fl. verwandelt. Die Messung der Rotationsdispersion von Tyrosin, Cystin, akt. u. durch Alkali inaktiviertem Insulin im Sichtbaren u. Ultravioletten macht es wahrscheinlich, daß die wirksame Gruppe des Insulins mindestens 1 asymm. C-Atom enthält; doch werden die Einzelheiten der Rotationsdispersion durch die Eigg. der in überwiegender Menge vorhandenen Aminosäuren der Eiweißkette überdeckt. Die Empfindlichkeit von krystallinem u. amorphem Insulin gegen Licht ist unterschiedlich. Es wird angenommen, daß die wirksame Gruppe in Eiweißketten verschiedener Art eingebaut ist. Die Absorptionskurve des *Caseins*, das etwa 6% Tyrosin, aber wenig Cystin enthält, zeigt dasselbe Maximum wie Insulin oder Tyrosin, möglicherweise etwas verstärkt durch die Anwesenheit des Tryptophans. (Ztschr. physiol. Chem. 202. 97—115. 2/11. 1931. Heidelberg, Univ.) GUGGENHEIM.

Wilhelm Dirscherl, Untersuchung der Einheitlichkeit von Insulinpräparaten. VII. Mitt. über *Insulin*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Die „initiale Hyperglykämie“, die nach intravenöser Zufuhr mancher Insulinpräparate beobachtet werden kann (BÜRGER, C. 1930. I. 2438), ist auf die Wrkg. einer Beimengung zurückzuführen, die dem krystallisierten Insulin nicht mehr anhaftet. Amorphes Insulin, dessen Aktivität durch Alkalibehandlung auf $\frac{1}{4}$ geschwächt war, zeigt die initiale Hyperglykämie in gleichem Maße. Die Vermutung, daß beim krystallisierten Insulin die hyperglykämisierende Komponente ebenfalls vorhanden ist u. durch die vorwiegend hypoglykäm. Wrkg. verdeckt sein könnte, bestätigt sich nicht, indem die initiale Hyperglykämie nicht auftrat, wenn durch Alkali-Inaktivierung die hypoglykäm. Wrkg. auf $\frac{1}{5}$ reduziert wurde. Da sich im amorphen Insulin im Gegensatz zum krystallisierten etwas SCH_3 nachweisen läßt, besteht die Möglichkeit, daß jenes etwas Methionin enthält. Nach der Methode von DINGEMANSE — Adsorption an Supranorit aus einer $\frac{1}{100}$ -n. HCl-Lsg., Zentrifugation u. Waschen mit A., Elution mit 85% ig. Phenol u. Ausfällen mit W. —

gelang die Darst. von Insulinpräparaten, die 2-mal so wirksam waren wie kristallisiertes Insulin. Durch nochmalige Adsorption aus einer Na_2HPO_4 -haltigen Lsg. an Kohle u. Elution mit Phenol ließ sich die Aktivität auf das 4-fache erhöhen. Diese wirksamen Präparate erweisen sich jedoch sehr labil, so daß die Aktivität eines 50 Einheiten im mg aufweisenden Präparates innerhalb 24 Stdn. bei 0° auf 20—25, ohne Kühlung auf 8 bis 10 Einheiten sank. Insulin läßt sich bei $\text{pH} = 4$ gut an Tonerde C u. A., weniger gut an Lignin adsorbieren. Die Elution mit Na_2HPO_4 , Glycerin-Ammonphosphat, verd. NH_3 , Glycerin, Eg., A. u. 80%ig. Phenol mißlang. Das kristallisierte Insulin von ABEL muß als das bisher reinste stabile Insulinpräparat betrachtet werden. (Ztschr. physiol. Chem. 202. 116—27. 2/11. 1931. Heidelberg, Univ.) GUGGENHEIM.

Karl Freudenberg, Wilhelm Dirscherl und Hermann Eyer, *Beiträge zur Chemie des Insulins*. VIII. Mitt. über Insulin. (VII. vgl. vorst. Ref.) Bei Inaktivierung des Insulins mit $\frac{1}{30}$ -n. NaOH bei 30° werden 0,16% NH_3 abgespalten. Zuwachs an NH_2 -N findet nicht statt. Das inaktivierte Präparat wird von Papain langsamer hydrolysiert als Insulin. Durch Einw. von HCl läßt sich die in dem Verh. gegen Papain zutage tretende Veränderung des Insulineiweißes teilweise rückgängig machen. Dagegen konnte durch Behandlung mit wss. u. fl. NH_3 , welche akt. Insulin nicht schädigt, eine physiol. Reaktivierung des alkalinaktivierten Insulins nicht erreicht werden. Bei 1-std. Erhitzen des Insulins mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl tritt 0,5% NH_3 aus, ohne daß eine nennenswerte Schädigung der Wirksamkeit eintritt. Bei länger dauerndem Erhitzen mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl erhöht sich die NH_3 -Menge auf 1,5—2%, wobei die Aktivität auf $\frac{1}{6}$ zurückgeht. Dieses NH_3 muß an anderen Stellen der Eiweißkette entstammen als das durch Alkali aus der wirksamen Gruppe abgespaltene. Mit h. HCl behandeltes, hoch wirksames Insulin enthält weniger N als das Ausgangsinsulin. Die Regenerierung des nach CARR, CULHANE, FULLER u. UNDERHILL (C. 1930. I: 1634) veresterten Insulins gelingt besser an amorphen, weniger wirksamen Präparaten als an kristallinen. Dies liegt daran, daß beim kristallisierten Insulin die Veresterung langsamer u. daß ein zweiter, irreversibler Inaktivierungsvorgang erheblich rascher verläuft als beim amorphen. Die irreversible Inaktivierungsrk. findet an der alkaliempfindlichen Gruppe statt, da ein 24 Stdn. lang verestertes kristallisiertes Insulin mit Alkali kein NH_3 mehr abspaltet. Daß die veresterbare Carboxylgruppe frei ist u. nicht als Lacton usw. vorliegt, wird durch ihre Rk.-Fähigkeit gegenüber CH_2N_2 argetan. Aus dem durch kurz dauernde Einw. mit CH_2N_2 gewonnenen inakt. Ester lassen sich 30—40% wieder regenerieren. Bei länger dauernder Einw. sinkt der reaktivierbare Anteil progressiv bis auf 0, wobei die normalerweise akt. Gruppe so verändert wird, daß sie mit verd. Alkali kein NH_3 mehr abspaltet. Während der Methylierung mit CH_2N_2 sinkt auch der NH_2 -N allmählich ab. Mit NaHg wird Insulin in saurer Lsg. inaktiviert. Dabei werden 0,06—0,08% NH_3 abgespalten. Das reduzierte Insulin gibt unter Bedingungen, unter denen unverschertes Insulin 0,16% NH_3 abspaltet, nochmals 0,06—0,08% NH_3 ab. Ähnlich wirkt MgHg. Die Inaktivierung durch arom. Aldehyde besteht in einer O-Übertragung. Hierbei, ebenso wie bei der Inaktivierung mit H_2O_2 , wird das durch Alkali abspaltbare NH_3 von 0,14 bis 0,16 auf 0,07—0,08% herabgemindert. Diese Verss. führen zu der Annahme, daß mit Alkali aus Insulin 2 Mol. NH_3 abgespalten werden, deren eines sich auch mit Red.- u. Oxydationsmitteln abtrennen läßt. Im Gegensatz hierzu wird nach der Inaktivierung durch H_2S (34°) durch Alkali noch der gesamte Betrag von 0,14 bis 0,16% NH_3 abgespalten. Wenn 0,08% NH_3 einem Äquivalent entspricht, ist als Mol.-Gew. des kristallinen Insulins 20000 anzunehmen. Salpetrige Säure bringt den freien NH_2 -N zum Verschwinden, ohne die gesamte Wirksamkeit zu zerstören. Die Desaminierung selbst scheint mit dem Abfall der Wirksamkeit nichts zu tun zu haben. Dagegen besteht der Angriff auf die wirksame Gruppe wahrscheinlich in einer Oxydation oder Nitrierung. Bei Anwendung von Amylnitrit geht die Inaktivierung der Desaminierung voraus, also haben auch hier beide Rkk. verschiedene Geschwindigkeit, allerdings in verschiedener Folge. Carbonylgruppen lassen sich mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ u. mit NH_2OH nicht nachweisen. (Ztschr. physiol. Chem. 202. 128—58. 2/11. 1931.) GUGGENHEIM.

Karl Freudenberg, Wilhelm Dirscherl, Helmut Eichel und Emil Weiss, *Die Einwirkung proteolytischer Fermente auf Insulin. Vergleich von Hydrolyse und Zerstörung der Wirksamkeit*. IX. Mitt. über Insulin. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von Trypsin ohne Kinase, Aminopolypeptidase oder Dipeptidase wird das Eiweißgerüst des Insulins nicht aufgespalten u. die blutzuckererniedrigende Wrkg. nicht abgeschwächt. Bei Anwesenheit von Pepsin, Trypsinkinase, Papain ohne u. mit Akti-

vatoren oder akt. Kathepsin findet dagegen Hydrolyse statt, ebenso bei der Einw. der im Blut enthaltenen Proteinase. Der Grad der Hydrolyse, bei dem völlige Vernichtung der Wirksamkeit erfolgt, ist bei den einzelnen Fermenten verschieden. Für kristallisiertes Insulin genügt bei der Einw. von Pepsin ($pH = 2$) ein Zuwachs der NH_2 -Gruppen von etwa $0,4\%$, bei Papain ($pH = 5, 3,6$ oder 6) u. Kathepsin von $1,4\%$, bei Trypsin-kinase ($pH = 8$) von über 4% . Zu Beginn der Einw. verläuft die Zerstörung stets rascher als die Hydrolyse. Bei Pepsin, Trypsin-kinase u. aktiviertem Papain setzt sich die Spaltung auch nach vollendeter Inaktivierung fort, während bei der Einw. von Papain auf kristallisiertes Insulin nach abgeschlossener Hydrolyse noch 10% der Aktivität erhalten bleiben, welche auch nach weiterem Zusatz von Papain nicht verschwinden. Wiederholt umkristallisiertes Insulin erleidet durch Papain nur eine Zunahme des NH_2 -N um $0,75\%$ u. eine Schädigung auf etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Stärke. Dagegen beträgt der Aminozuwachs bei einem amorphen Insulin $2,8\%$ bei völliger Zerstörung. Zur Erklärung dieser Unterschiede läßt sich annehmen, daß in den verschiedenen Substraten die wirksame Gruppe nicht gleichartig in den Proteinverband eingebaut ist. Während der Hydrolyse des kristallisierten Insulins durch Papain werden die beiden alkaliempfindlichen N-Gruppen als NH_3 abgespalten. Aus alkalinaktiviertem Insulin wird durch Papain kein NH_3 frei, auch nicht aus Gelatine. Die zwischen Aufspaltung u. Zers. beim amorphen u. beim kristallisierten Insulin bestehenden Zusammenhänge werden durch Änderung der $[H^+]$ u. der Papainmenge nicht beeinflußt. Es bleibt unentschieden, ob NH_3 -Abspaltung u. Hydrolyse gleichzeitig erfolgen oder ob zuerst ein Bruchstück u. dann NH_3 abgespalten wird. Für die Wirksamkeit des Insulins sind auf jeden Fall die Bindungen, die zuerst gel. werden, am wichtigsten. (Ztschr. physiol. Chem. **202**, 159—91. 2/11. 1931.) GUGGENHEIM.

Karl Freudenberg und Wilhelm Dirscherl, *Insulin*. X. Mitt. über *Insulin*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der bisher ermittelten Tatsachen nehmen die Vff. an, daß im Insulin die wirksame, d. h. blutzuckererniedrigende Gruppe in die Kettenmoll. einer bestimmten Eiweißart eingebaut ist. Diese Kettenmoll. sind bei dem amorphen Insulin verschieden nach ihrer Länge, in der Folge ihrer Aminosäuren u. in der Lokalisation der wirksamen Gruppe, beim kristallisierten Insulin (mit einem Mol.-Gew. von mindestens 10000, wahrscheinlich 20000) annähernd gleich, jedoch nicht genügend, um ein regelmäßiges Kristallgitter zu bilden. Physikal., chem. u. fermentative Einww. können die Eiweißkette ohne Inaktivierung der wirksamen Gruppe verändern. Die wirksame Gruppe beträgt höchstens 3% des Gesamtmol., besteht anscheinend ebenfalls aus peptidartig verknüpften Aminosäuren oder Deriv., ist im Gebiet ihrer Absorption sehr leicht empfindlich, enthält eine COOH- u. OH-Gruppe u. 2 säurefeste, mit Alkali leicht NH_3 abspaltende Gruppen, wovon die eine, vielleicht auch die zweite, sich wie eine Säureamidgruppe verhält, die an einem asymm. C-Atom haftet. Die wirksame Gruppe wird durch Fermente leicht angegriffen, kann aber nicht in wirksamer Form aus dem Eiweißverband herausgel. werden. (Ztschr. physiol. Chem. **202**, 192—206. 2/11. 1931.) GUGGENHEIM.

Norbert Henning und Ernst Bach, *Untersuchungen über den Gehalt des menschlichen Magensaftes an sekretionserregenden Stoffen*. Intravenöse oder subcutane Injektion von neutralisiertem Magensaft vom Menschen ruft beim Hunde eine starke Magensaftsekretion hervor. Salzsäure u. Pepsin-NaCl-Lsgg. haben die genannte Wrkg. nicht. Der sekretionserregende Stoff ist auch im anaciden Nüchternsekret enthalten; er ist thermostabil, seine Wrkg. wird durch Atropin nicht beeinträchtigt; der Wirkstoff verschwindet bei organ. Erkrankungen der Magenschleimhaut aus dem Magensaft, sobald die Salzsäuresekretion versiegt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **161**, 511—22. 22/8. 1931. Leipzig, Med. Univ.-Klin.) WADEHN.

Albert Fischer, *Untersuchungen über Muskelkoaguline*. Durch einfache Extraktion mit dest. W. lassen sich vom Muskelgewebe vom Vogel äußerst wirksame gerinnungsfördernde Stoffe gewinnen. Im Trockenextrakt blieb die gerinnungsbeschleunigende Wrkg. über ca. 2 Jahre unverändert; in wss. Lsg. ist die Haltbarkeit der Präparate gering. Gegenüber freiem O_2 sind die wirksamen Stoffe in wss. Lsg. empfindlich, sie werden in kürzester Zeit inaktiviert. Zusatz von H_2O_2 zu einer wss. Lsg. von Muskelextrakt bewirkt völlige Zerstörung der Aktivität, jedoch nicht sofort, sondern erst nach ca. 24 Stdn. u. später. Eine wss. Muskelextraktlsg. ist sehr labil. Bei Aufbewahrung auf Eis erfolgt allmählich Ausflockung, die mit Erhöhung der Temp. schneller verläuft u. bei 56° fast momentan ist. Nach längerem Erhitzen auf 56° oder nach dem Kochen ist die gerinnungsfördernde Wrkg. an das ausgeflockte Eiweiß gebunden. Heparin

verhindert die Ausflockung eines Extrakts u. hemmt dadurch die blutgerinnende Wrkg., Heparinzusatz zum bereits ausgeflockten Extrakt bewirkt keine Hemmung mehr. (Biochem. Ztschr. **240**. 357—63. 12/10. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Biologie, Gastabt.) SIMON.

Albert Fischer, *Zum Mechanismus der Hemmung der Blutgerinnung*. (Vgl. vorst. Ref.) Blutgerinnungshemmende Substanzen (Heparin, Hirudin, Germanin) u. hiermit verwandte Körper hemmen die Eiweißfällung. Zur Messung der Hemmungswrkgg. der Substanzen auf die Globulinfällung wird eine Methode beschrieben. Die Heparinwrkg. läßt sich in Konz. von $1:3 \cdot 10^5$ nachweisen. Die betreffenden Substanzen vermögen nicht nur eine Ausfällung zu verhindern, sondern auch bereits ausgefällte Globuline zu dissoziieren. (Peptisation). Als gemeinsames Merkmal enthalten sie in ihrem Mol.-Aufbau einen voluminösen organ. Komplex in Verb. mit stark elektro-negativen Gruppen (z. B. SO_3H -Gruppen). Die untersuchten Stoffe bewirken eine Verschiebung des isoelektr. Punktes der betreffenden Eiweißstoffe nach der sauren Seite; dem Blutplasma zugesetzt, bewirken sie eine Verschiebung des Gerinnungsoptimums nach der sauren Seite. Kleinste Mengen der gerinnungshemmenden Stoffe wirken fördernd auf die Eiweißausfällungen u. gleichfalls auch auf die Blutgerinnung, während größere Mengen hemmen. Die Wrkg. dieser Stoffe auf die Eiweißfällung u. die Blutgerinnung je nach ihrer Konz., hemmend oder befördernd, beruht darauf, daß sie das Eiweiß negativieren. Vf. schließt aus seinen Unters., daß der Wrkg.-Mechanismus dieser Stoffe bei beiden Vorgängen der gleiche ist. Das Gerinnungsoptimum liegt fest bei $\text{pH} = 7,35$ u. ist von der Konz. von Koagulin oder Thrombokinase unabhängig. Auf die Möglichkeit eines Zusammenhangs zwischen dem Prinzip von Blutgerinnung u. den Vorgängen beim Ab- u. Aufbau des Eiweißes durch die Zellen wird hingewiesen. (Biochem. Ztschr. **240**. 364—80. 12/10. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Inst. f. Biologie, Gastabt.) SIM.

M. von Falkenhausen, *Körpereigene (Antiprothrombin bzw. Heparin) und körperfremde (Germanin, Salvarsan) gerinnungshemmende Substanzen in ihrer Beziehung zur Vorstufe des Gerinnungsfermentes (Prothrombin)*. Die körperfremden gerinnungshemmenden Substanzen verändern das Prothrombin irreversibel (völliger Verlust der thromb. u. komplementären Eigg.), während die körpereigenen die Komplementfunktion des Prothrombins nur gegenüber schwachen hämolyt. Systemen zu maskieren vermag. *Fibrinogen* wird durch Germanin u. Salvarsan nicht beeinflusst. Die Glykolysehemmung, Verschiebung der Eiweißkörper u. Zunahme der Plättchenladung nach Germanininjektion sind sekundäre Erscheinungen u. jedenfalls keine Ursache der Gerinnungshemmung. (Ztschr. ges. exp. Medizin **79**. 18—22. 20/10. 1931. Breslau, Med. Poliklinik.) OPPENHEIMER.

Hans J. Fuchs und **M. v. Falkenhausen**, *Über die Beziehung von Glykolyse zur Blutgerinnung*. (Vgl. vorst. Ref.) In prothrombinfreiem Plasma verändert sich die ursprüngliche Red.-Kraft nicht. Eine Abhängigkeit des chem. Vorgangs bei der Gerinnung in vivo von der Glykolyse (STUBER u. LANG) wird abgelehnt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **79**. 23—28. 20/10. 1931.) OPPENHEIMER.

M. von Falkenhausen, *Prothrombin und Shockwirkung*. (Vgl. vorst. Ref.) Germanin verhindert den anaphylakt. Shock (Unters. am isolierten Uterus der sensibilisierten Meerschweinchen). Das *Prothrombin* (des Muskels wie des Blutes) wird durch Germanin blockiert u. verliert seine komplementären Eigg. Die *Pepton*-Gerinnungsstörung ist eine *Phosphatid*-Wrkg. *Kephalin* wirkt auf den Blutdruck wie Pepton auch nach vorangegangener Prothrombinausschaltung durch Germanin, während der Peptonshock wie der anaphylakt. Shock nach Germanininjektion ausbleibt. (Ztschr. ges. exp. Medizin **79**. 29. 34. 20/10. 1931.) OPPENHEIMER.

J. Sládek, **I. A. Parfentjev** und **B. Sokoloff**, *Der Einfluß der Milchsäure auf die Hämolyse*. Bei einer Konz. von $1:200-300$ u. bei $\text{pH} = 7$ bewirkt *Na-Lactat* Hämolyse, die bei $\text{pH} = 5$ bereits mit $1:100-200$ eintritt. In letzterem Falle setzt auch eine Hämoglobinzerstörung ein, die bei Zusatz von reiner Milchsäure sofort auftritt. Die Hämolyse durch hypoton. NaCl -Lsg. wird durch *Na-Lactat* gehemmt bis zu einer Konz. von $0,4\%$. Darunter, also von $0,3\%$ ab, wird die Hämolyse durch *Lactatzusatz* verstärkt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics **43**. 245—50. Okt. 1931. St. Louis, Missouri, Washington Univ., School of Med.) OPPENHEIMER.

Charles Achard, **Augustin Boutaric** und **Arthur Arcand**, *Über die physikalischen Eigenschaften des Serumeiweiß und des Eiweiß der serösen Ergüsse bei der Lipoidnephrose*. (Compt. rend. Acad. Sciences **193**. 309—14. 10/8. 1931.) OPPENHEIMER.

S. M. Neuschlosz, *Über die Beziehungen der Harnzusammensetzung zum Säure-Basenhaushalt*. III. (II. vgl. C. 1931. I. 2496.) Zur Best. des Base-Säurequotienten u. der Pufferkonstante des Harns wird das frühere unzulängliche Verf. modifiziert. (Biochem. Ztschr. 240. 286—94. 12/10. 1931. Rosario de Sta. Fé, Zentraluntersuchungs-lab. d. Medizin. Fakultät.)

SIMON.

Helen S. Mitchell und **Lila Miller**, *Untersuchungen über ernährungsbedingte Anämie. Quantitative Änderungen in der Zufuhr von Eisen, Kupfer und Mangan*. (Vgl. C. 1930. I. 3803.) Die experimentelle Anämie wurde in allen Verss. an Ratten durch ausschließliche Kuhmilchfütterung nach der Entwöhnung hervorgerufen, was gewöhnlich nach 5—6 Wochen eintrat. Die verfütterte Milch kam mit Gefäßen aus den betreffenden Metallen nicht in Berührung, u. als Zusätze wurden reinste Metall-salzpräparate benutzt. Als Maß der Wrkg. diente die fortlaufend festgestellte Veränderung des Hämoglobingeh. des Blutes. Aluminium-, Zinn-, Antimon- u. Zinksalze hatten als Zulage mit Eisensalz keine Wrkgg. Der n. Hämoglobingeh. wurde mit 15,3 bis 16,6 g-% festgestellt, bei Anämie 3—6 g-%. Es wurde festgestellt, daß Eisen (Sulfat) allein eine langsame, aber deutliche erhöhende Wrkg. auf den Hämoglobingeh. hat. Diese Wrkg. wird durch Zusatz von Kupfer (Sulfat) verstärkt. Optimum ist bei 0,25 mg Eisen mit zwischen 0,1 u. 1,0 mg Kupfer. Mangan hat keine deutliche Wrkg. in dieser Hinsicht, scheint sie aber bzgl. Wachstum u. Futterraufnahme zu haben. (Journ. biol. Chemistry 92. 431—34. Juli 1931. Battle Creek Sanat., Nutrit. Res. Lab.)

SCHWAIBOLD.

A. R. Kemmerer, **C. A. Elvehjem** und **E. B. Hart**, *Untersuchungen über die Beziehung des Mangans zu der Ernährung der Maus*. Mäuse wurden bei ausschließlicher Milchnahrung gehalten. Die Milch enthielt etwa 0,02 mg Mangan im Liter. Zusatz von Spuren von Mangan (0,01 mg Mn täglich pro Tier) zu Milch, die mit Eisen u. Kupfer ergänzt wurde, hatte einen günstigen Einfluß auf das Wachstum. Mäuse, die nur mit durch Eisen u. Kupfer ergänzter Milch ernährt wurden, ovulierten nicht n. Dieser Vorgang wurde durch Zusatz kleinster Mengen Mangan n. (Journ. biol. Chemistry 92. 623—30. Aug. 1931. Madison, Univ., Dep. Agricult. Chem.)

SCHWAIBOLD.

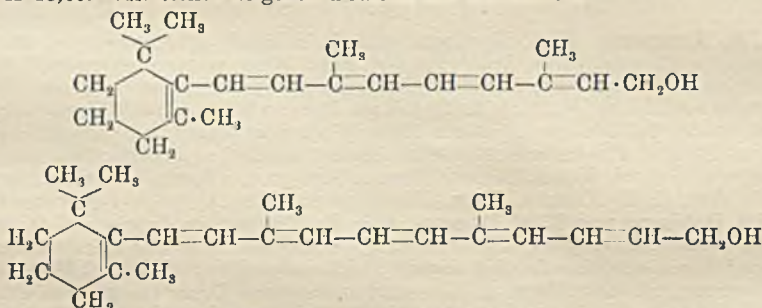
C. S. Robinson und **C. W. Duncan**, *Über die Wirkung von Lactose und des Säure-Basenwertes der Nahrung auf die Wasserstoffionenkonzentration des Darminhaltes der Ratte und dessen möglicher Einfluß auf die Calciumabsorption*. (Vgl. C. 1930. I. 546.) Bei Fütterung mit Getreide u. Alfalfa wird im unteren Ileum ein $p_H = 8$ erreicht, welches weiterhin den Neutralpunkt erreicht. Bei Fleischkost ist die Rk. weniger alkal. Zugabe von 5% Lactose hat kaum einen Einfluß. 25% Lactose setzt das p_H im ganzen Verdauungstrakt nach dem Duodenum bei Pflanzennahrung erheblich herab. Die Wrkg. der erhöhten Acidität durch Lactosefütterung auf die Calciumabsorption scheint von der Art des Grundfutters abzuhängen. (Journ. biol. Chemistry 92. 435—47. Juli 1931. Michigan, Agricult. Exp. Stat., Chem. Lab.)

SCHWAIBOLD.

P. Karrer, **R. Morf** und **K. Schöpp**, *Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen*. I. (Vgl. C. 1931. II. 1875.) Vff. beschreiben die Gewinnung hochakt. Vitamin A-Präparate aus dem Leberöl von Hippoglossus hippoglossus durch Verseifung mit 12% ig. alkoh. KOH (bei 60°) in N₂-Atmosphäre, Entfernen der Sterine aus dem Unverseifbaren durch Auflösen in h. Methanol u. Abkühlen auf —15°, Verdünnen mit etwas W. u. Extrahieren mit PÄe. Der Inhalt des PÄe. wird nochmals in Methanol gel. u. mit CO₂-Aceton eine flockige, teilweise klebrige Substanz ausgefroren, die sich abzentrifugieren läßt. Das erhaltene hellgelbe Öl (C. L. O.-Zahl 8000) wurde durch fraktionierte Adsorption an Fasertonerde weiter fraktioniert. Die Mittelschicht besaß dann die C. L. O.-Zahl 9100, die sich bei nochmaliger gleicher Behandlung auf 10500 erhöhte. Das Präparat ist ein nur in der Wärme fließendes, autoxydables Öl u. besitzt eine 8—9-mal höhere C. L. O.-Zahl als das bisher beste Vitamin A-Präparat, das japan. Biosterin, für das Vff. 1200 fanden. Die Grenzdosis für die n. Zuwachswrkg. ist 0,0005 mg pro Tag u. Tier; es ergibt sich auch hier, daß Zuwachswrkg. u. Intensität der CARR-PRICESchen Rk. parallel gehen. Der C-Geh. der Präparate beträgt 83—84%, der H-Geh. 10,5%, das Mol.-Gew. 320 (vgl. R. BRUINS, OVERHOFF u. L. K. WOLFF, C. 1931. II. 465). Al-Amalgam reduziert, aber langsam, Pt-Oxyd nur sehr schwach. Das Vitamin läßt sich im Vakuum destillieren u. gibt beim Ozonabbau Geronensäure, um so mehr, je höher die C. L. O.-Zahl ist, ist also ein Deriv. des β -Ionons. Aus der gefundenen Geronensäuremenge errechnet sich der Geh. der Präparate an Vitamin A zu 50—80%; sie enthalten noch 5% Vitamin D. Permanganat gibt 8,5% C-Methyl entsprechende Essigsäuremengen, die violettrote Farbrk. mit konz. H₂SO₄ gleicht vollständig der des Dihydro-

crocetins, so daß auch das Vitamin A 6 konjugierte Doppelbindungen enthalten dürfte. (Helv. chim. Acta **14**. 1036—40. 1/10. 1931. Zürich, Univ.) BERGMANN.

P. Karrer, R. Morf und K. Schöpp, *Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1931. II. 689. 3625.) Der unverseifbare Anteil aus dem Tran der Makrelenart *Scombrosox saurus* wurde in der im vorstehenden Referat angegebenen Weise gereinigt; das durch Elution der Mittelschicht in Faser-tonerde gewonnene Präparat wurde noch zweimal analog fraktioniert. Die Mittel-fraktion zeigte schließlich die sich nicht mehr ändernden Analysenwerte C 83,70, H 10,50, woraus sich die Formel $C_{20}H_{30}O$ oder $C_{22}H_{32}O$ berechnet. Das Prod. ist ein Alkohol, da es einen in Methanol schwer l. p-Nitrobenzoesäureester $C_{27}H_{33}O_4N$ u. ein Acetyl-deriv. $C_{22}H_{32}O_2$ gibt. Ersteres wurde mit viel Methylalkohol in 5 Fraktionen zerlegt, die alle gleiche Analysenzahlen zeigten, letzteres gab bei der Verseifung (60°) das Vitamin A zurück; die Analysenwerte waren dieselben wie vor der Veresterung. Das Prod. dürfte danach nicht allzu inhomogen sein; es ist ein nur in der Wärme fließendes, hellgelbes Öl. Es ist opt. inakt. u. gibt in Campher Mol.-Gew.-Werte zwischen 300 u. 320°. Ozonabbau gibt wie beim Hippoglossus-Vitamin Geronsäure; die Permanganat-oxidation zeigte 9,7, die mit Chromsäure 16,3% C-Methyl (als Essigsäure) an. Es werden 4,9 (für C_{20}) bzw. 5,4 (für C_{22}) Mol. H_2 aufgenommen; die durch Vakuumdest. gewonnenen beiden hydrierten Fraktionen zeigten C 81,35 u. H 13,65 bzw. C 81,65 bzw. H 13,69. Vff. stellen folgende Formeln zur Diskussion:



Dieses dem Carotin sehr ähnliche u. wohl aus ihm entstehende Polyen dürfte der oder ein Träger der SbCl_5 -Rk. von Fischtranen sein; infolge der Parallelität der Lovibondzahl u. der Wachstumswirk. dürfte es auch der oder ein Träger der letzteren sein. — Es wird darauf hingewiesen, daß die Lovibondzahlen stets von den äußeren Bedingungen der Best. abhängen. (Helv. chim. Acta **14**. 1431—36. 1/12. 1931. Zürich, Univ.) BERGM.

Bires Chandra Guha, *Beobachtungen über gewisse Faktoren, die für die normale Ernährung der Ratte notwendig sind*. Die früher gemachte Beobachtung, daß Ratten, die außer dem B-Komplex eine vollständige Nahrung erhalten, auch bei Zugabe von B_1 - u. B_2 -Konzentraten kein vollständig n. Wachstum zeigen, wurde näher untersucht. Aus entsprechenden Verss. an Ratten ergab sich, daß ganze Hefe außer B_1 u. B_2 noch einen Faktor enthält, u. Milch außer diesem noch einen weiteren. Der Faktor in der Milch ist auch verschieden von Vitamin A, D, C u. E. Es handelt sich hierbei nicht um Nahrungsstoffe wie Milchproteine. Die Wachstumsintensität hängt dabei nicht von der Menge des aufgenommenen Futters ab. Durch Autoklavieren wird der Faktor in der Milch zerstört. Er ist auch in Eigelb, Eiweiß, Spinat u. ähnlichem enthalten. Näheres über diesen Faktor kann noch nicht ausgesagt werden. Es wird darauf hingewiesen, daß auch bei Zufuhr der unbekanntesten Faktoren in Hefe u. Milch vollständig n. Wachstum nicht aufrecht erhalten werden kann. (Biochemical Journ. **25**. 960—71. 1931.) SCHWAIKOLD.

William John Dann und Thomas Moore, *Über die Wirkung von Vitamin B-Mangel auf den Vitamin A-Vorrat bei der Ratte*. (Vgl. C. 1930. II. 2279.) Erwachsene Albinoratten, die längere Zeit überreichliche Mengen von Carotin erhalten hatten, wurden auf B-freies Futter gesetzt, bis starke Abmagerung eingetreten war. Trotzdem das Fett des Körpers verschwunden war, erfolgte durch diese Behandlung keine wesentliche Verminderung des Vitamin A-Vorrates der Leber, der außerordentlich hoch war. Der Vitamin A-Vorrat in der Leber erscheint daher als ein System, das unabhängig von den Vorräten an Fett des übrigen Körpers ist. So hatte eine A-frei ernährte Ratte

fast n. Geh. an Fett in der Leber, wenn auch in diesem Fall Vitamin A fehlte. (Biochemical Journ. 25. 914—17. 1931. Cambridge, Nutrit. Lab.) SCHWAIBOLD.

Herbert M. Evans und **Samuel Lepkovsky**, *Über günstige Wirkungen von Fett bei an Rohrzucker reichen Futtergemischen, wenn der Bedarf an antineuritischen Vitamin B und fettlöslichem Vitamin vollständig gedeckt ist.* In Vers. an Ratten ergab sich, daß fettfreie Futtergemische, die kein Vitamin B enthalten, durch Zusatz von Fetten (natürliche u. aus solchen hergestellte künstliche) in ihrer biolog. Wertigkeit etwas verbessert werden können, was nicht auf Verunreinigungen (Vitamine u. dgl.) sondern auf das Fett selber zurückzuführen ist. (Journ. biol. Chemistry 92. 615—22. Aug. 1931. Berkeley, Kalif., Univ., Inst. Exp. Biol.) SCHWAIBOLD.

Charles H. Hunt und **W. E. Krauss**, *Über den Einfluß des Futters der Kuh auf den Gehalt der Milch an Vitamin B und Vitamin G.* (Vgl. C. 1929. I. 2552.) Unter Zugrundelegung der früher (C. 1931. II. 78) angegebenen biolog. Methode mit Ratten wurde festgestellt, daß Milch von Kühen auf Grünweide reicher an Vitamin G ist als bei Trockenfutter. Die Güte des Heus dürfte aber auch von Bedeutung sein. Der B-Geh. zeigt geringere Schwankungen. Kühe, die mit wachsendem Gras ernährt werden, geben eine an G reichere Milch als solche, die überreifes Gras erhalten. Bei B ist nur ein geringer Einfluß zu beobachten. Es wird geschlossen, daß der G-Faktor während des starken Wachstums im Gras gebildet wird. (Journ. biol. Chemistry 92. 631—38. Aug. 1931. Wooster, Ohio, Agricult. Exper. Stat.) SCHWAIBOLD.

Anne Bourquin und **H. C. Sherman**, *Die quantitative Bestimmung von Vitamin G (B_2).* Vff. lassen die Frage offen, ob der Faktor B_2 , das pellagraverhindernde Vitamin ist. Da aber sein Fehlen Wachstumsstillstand u. schließlich Gewichtsverminderung verursacht, wurde versucht, darauf eine Bestimmungsmethode zu gründen. Als Grundnahrung dient ein B-komplexfreies Futtergemisch, dem als B_2 -Träger entsprechend mit A. extrahierter, gemahlener ganzer Weizen zugesetzt wird. Nachdem die Versuchstiere in geeigneter Weise durch G-Mangel vorbereitet sind, werden abgestufte Mengen der zu untersuchenden Substanz zugesetzt, wobei bei optimaler Zugabe eine Gewichtszunahme von ca. 3 g pro Tier u. Woche eintreten soll. Es werden einige Vorsichtsmaßregeln angegeben, durch deren Anwendung Komplikationen durch andere Faktoren vermieden werden sollen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3501—05. Sept. 1931. Columbia Univ., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD.

E. F. Chase und **H. C. Sherman**, *Eine quantitative Untersuchung zur Bestimmung des antineuritischen Vitamins B.* (Vgl. vorst. Ref.) Als Träger des G-Faktors bei dem B-Komplexfreien Futtergemisch diente entsprechend autoklavierte Hefe, u. zwar Bäckerhefe, die an sich arm an Vitamin B (B_1) war. Hierbei ist besonders nachzuprüfen, ob B vollständig zerstört u. G in ausreichender Menge vorhanden ist. Der Vers. selbst wird mit Ratten in ähnlicher Weise durchgeführt wie in vorst. Ref. berichtet wird, ebenso auch die Beurteilung u. Auswertung. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3506—10. Sept. 1931. Columbia Univ., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD.

Bires Chandra Guha, *Untersuchungen über die Herstellung und das Verhalten von Vitamin B_1 -Konzentraten aus Hefe.* Es wurden mehrere Substanzen wie Adenin, Guanin, Adrenalin u. a. mit negativem Ergebnis auf B_1 -Wrkg. an Ratten untersucht. Es wird ein Verf. beschrieben, mit dem aus Brauerhefe Vitamin B_1 -Konzentrate erhalten werden, die bei täglicher Dosis von 0,075—0,1 mg u. Ergänzung mit Vitamin B_2 gutes Wachstum von Ratten ermöglichen. Die Heildosis bei Tauben ist 0,047 mg. Die Arbeitsweise der Konzentrierung besteht in Extraktion mit w. A., Fraktionierung mit Bleiacetat, Absorption mit Fullererde (Kieselgur gibt keine guten Resultate), Fraktionierung mit Silbernitrat u. Baryt, Fraktionierung mit Phosphorwolframsäure, Extraktion mit absol. A. u. endlich Fraktionierung mit Platin- u. Goldchlorid, was im einzelnen ausführlich beschrieben wird. Es werden noch einige Unters. über das chem. u. opt. (Absorption) Verh. der Konzentrate mitgeteilt. (Biochemical Journ. 25. 931—44. 1931. Cambridge, Biochem. Lab.) SCHWAIBOLD.

Bires Chandra Guha, *Untersuchungen über Vitamin B_2 .* I. Die Quellen von Vitamin B_2 . II. Die Stabilität von Vitamin B_2 . III. Der Chemismus von Vitamin B_2 . (Vgl. C. 1931. I. 3369 u. vorst. Ref.) Die biolog. Prüfungen wurden an Ratten durchgeführt, wobei es sich zeigte, daß in vorst. Arbeit erhaltene Präparate frei von B_2 waren u. als Quelle für B_2 gegeben werden können. Es werden die B_2 -Werte verschiedener Substanzen bestimmt, wie Milchpulver, w. Extrakte von Brauer- u. Bäckerhefe, Leber, Muskel u. ä. Wss. Leberextrakt ergab als tägliche Dosis von 40—60 mg gutes Wachstum der Versuchstiere. Die Stabilität von B_2 -Zubereitungen gegen Hitze u. Alkalien war

sehr wechselnd je nach der Herkunft. Im Gegensatz zu solchen aus Hefe u. frischer Leber war ein wss. Extrakt aus Handelsleberkonzentrat nach Autoklavierung bei 124° u. $p_H = 9$ frei von B_1 , aber noch reich an B_2 . Verschiedene Fällungsmittel wie Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure u. ä. fällten das Vitamin nicht, Bleiacetat u. Silbernitrat teilweise. Diese u. einige weitere chem. Unterss. führen Vf. zu dem Schluß, daß das Vitamin B_2 wahrscheinlich eine neutrale Substanz ist, die auch gegen SO_2 , H_2O_2 u. Ozon widerstandsfähig ist. (Biochemical Journ. 25. 945—59. 1931.) SCHWAIBOLD.

Kathleen Mary Key und Gordon Kirby Elphick, *Über eine quantitative Methode zur Bestimmung von Vitamin C*. Es wurde die antiskorbut. Wirksamkeit von Orangensaft nach der Methode von HÖJER (C. 1927. I. 2444) bzw. GOETTSCH durchgeführt, die sich auf die histolog. Unters. der Wurzeln der Schneidezähne von Meerschweinchen gründet. Nach Beendigung der 14 Tage dauernden Verss. war keine Wrkg. auf das Gewicht der Tiere vorhanden u. nur geringe skorbutartige Erscheinungen am Körper festzustellen. Es wurde eine Skala 5 verschiedener Stärken des antiskorbut. Schutzes durch Abbildungen histolog. Schnitte der Schneidezahnwurzel gegeben. Es wird des näheren gezeigt, daß auf diese Weise die antiskorbut. Wirksamkeit einer Substanz entsprechend derjenigen einer Standardsubstanz (Citronen- oder Orangensaft) bestimmt werden kann. Es wurde eine Kurve konstruiert, die den Zusammenhang des Schutzgrades mit der entsprechenden Dosis Orangensaft zum Ausdruck bringt. Es wird weiter nachgewiesen, daß von Citronensäure befreiter Citronensaft Nachteile aufweist, daß dagegen die antiskorbut. Wirksamkeit von Orangensaft konstante Werte ergibt u. daher als Testsubstanz sehr geeignet ist. (Biochemical Journ. 25. 888—97. 1931. Pharmaceut. Soc. Great Britain.) SCHWAIBOLD.

W. M. Neal, R. B. Becker und A. L. Shealy, *Über einen natürlichen Kupfermangel in Viehfutter*. Bei der Ernährung von Vieh mit Futter, das auf gewissen Böden gewachsen war, traten verschiedene Krankheitserscheinungen auf, die auf Mangel an Eisen u. Kupfer im Futter zurückgeführt wurden. Bei zusätzlicher Zufuhr von Eisen u. Kupfersalzen im Verhältnis wie 50:1 konnte meist Besserung erzielt werden, vor allem Steigerung des Geh. des Blutes an Hämoglobin. (Science 74. 418—19. 23/10. 1931. Florida, Agricult. Experiment. Stat.) SCHWAIBOLD.

Robert Gordon Sinclair, *Über den Stoffwechsel der Phosphorlipide*. III. *Der vergleichsweise Einfluß von verschiedenen Fetten auf das Maß des Ungesättigtseins der Phosphorlipide und neutralen Fette in den Geweben der Ratte*. (II. vgl. C. 1930. II. 2912.) Die Zusammenhänge wurden verfolgt durch Best. der Jodzahlen der Phosphorlipide u. der Fettsäuren des neutralen Fettes der Gesamtkörper, Skelett mit Skelettmuskeln u. Lebern von fettarm bzw. unter Zulage einzelner bestimmter Fette ernährten Ratten. Im ersten Fall (fettarme Ernährung) waren die Jodzahlen ziemlich niedrig, während sie bei Fettzufuhr immer höher waren. Es wurde kein Parallelismus zwischen den Jodzahlen der verfütterten Fette u. denen der Phosphorlipide der Gewebe gefunden. Cocosnußöl u. Butter, auch Speck, Olivenöl u. Leinsamenöl ergeben niedrige Jodzahlen, Lebertran dagegen hohe. Ein gewisser Parallelismus wurde hinsichtlich der verfütterten u. der im Körper gespeicherten Fette beobachtet. (Journ. biol. Chemistry 92. 245—55. Juli 1931. Rochester, New York, Univ., Dep. Biochem.) SCHWAIB.

Reginald Brettauer Fisher, *Kohlehydratstoffwechsel bei Vögeln*. III. *Der Einfluß von Ruhe und Arbeit auf den Milchsäuregehalt der Organe normaler und mit Reis gefütterter Tauben*. (II. vgl. C. 1931. I. 3583.) Bei n. Vögeln wird die bei der Muskelarbeit entstehende Milchsäure sehr rasch entfernt. Bei polyneurit. Tieren ist dieser Mechanismus gestört. (Biochemical Journ. 25. 1410—18. 1931. Oxford, Dep. of Biochem.) OPP.

E. Freund und B. Lustig, *Über die Muttersubstanz des im Blut und Muskel entstehenden Ammoniaks*. Vf. halten gegenüber den Einwänden von PARNAS (C. 1931. II. 2894.) ihre Ansicht aufrecht, daß neben dem Adeninucleotid Carbaminsäureverbb. als NH_3 -Muttersubstanzen vorkommen. (Biochem. Ztschr. 240. 326—27. 12/10. 1931. Wien, Krankenanst. RUDOLF-Stiftung, Chem.-patholog. Lab.) SIMON.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Einfluß des Hungerzustandes und anschließender Eiweißzufuhr auf die Bildung von Mercaptursäure*. (Vgl. C. 1931. II. 254.) Nach vorausgegangener Hungerperiode erfolgt nach Zufuhr von Brombenzol bei Fütterungsverss. an Hunden zunächst keine oder nur eine sehr geringfügige Mercaptursäurebildg., wobei es sich nicht um ein Versagen des Organismus mit Hinsicht auf die Synthese handelt, da nach Zufuhr von Cystin Mercaptursäurebildg. eintritt. Aller Wahrscheinlichkeit nach steht kein Cystin bzw. Cystein zur Mercaptursäurebildg. zur Verfügung, solange der Organismus genötigt ist, während der Hungerperiode ent-

standene Lücken auszufüllen (Neubldg. von Eiweiß, Insulin, Glutathion usw.). (Ztschr. physiol. Chem. 201. 267—72. 1931. Halle/S., Univ.) SCHWEITZER.

J. H. Orton und **S. T. Burfield**, *Biologische Effekte der kosmischen und γ -Strahlung*. Es werden die Möglichkeiten für die Unters. des Einflusses von kosm. Strahlen auf die Organismen, speziell beim patholog. Wachstum besprochen u. über einige vorläufige Verss. mit den kosm. Strahlen entsprechenden γ -Strahlen sehr niedriger Intensität an Eiern von Weichtieren berichtet. (Nature 128. 376. 29/8. 1931. Liverpool, Univ., Zoology Department.) KLEVER.

Knud O. Møller, *Eisenpräparate und Eisenherapie*. Die verschiedenen medicin. verwandten Eisenpräparate, eingeteilt in ionisierte Fe-Salze, komplexe, kolloide u. organ. Fe-Verbb., ihre Ausnutzung im Organismus u. ihre therapeut. Verwendung werden besprochen. (Dansk Tidsskr. Farmaci 5. 57—70. April 1931.) HERTER.

N. M. Nikolajew und **L. Sparo**, *Zur Frage der therapeutischen Anwendung des Eisens*. Fütterungsverss. mit *Ferrum reductum* bei Meerschweinchen. Histochem. Feststellung der Ablagerungsorte (vor allem in Teilen des Darmtrakts, der je nach Dauer der Zufuhr in verschiedenen Teilen Fe-reicher wird). Verss. mit gleichzeitiger Verabreichung von Fe u. *Phenylhydrazin*, die zu Schlüssen über die Hämatopoese u. Fe-Ablagerung führen. *Fe-Albuminat* ist ohne Wrkg. auf die Blutregeneration. Die klin. Brauchbarkeit des *Ferrum reductum* bei Säuglingsanämien wird mit den Experimentalerfahrungen in Einklang gebracht. (Ztschr. ges. exp. Medizin 76. 673—79. 1931. Moskau, Staatl. Forsch.-Inst. f. Mutter- u. Säugl.-Schutz.) OPPENHEIMER.

L. Lendle und **E. Reinhardt**, *Untersuchungen über den Mechanismus der Arsenwirkung*. Die Hemmung der Atmungsvorgänge im lebenden Gewebe unter der Einw. von arseniger Säure ist ein wesentlicher, aber nicht der einzige Faktor der Giftwrkg. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 162. 585—604. 15/10. 1931. Leipzig, Pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

Hung-Pi Chu und **George K. How**, *Bemerkungen zur Exsudatbildung durch Natriumjodid*. Im Gegensatz zu GOLD (C. 1929. I. 3118) werden ältere Autoren bestätigt u. festgestellt, daß *NaJ*-Lsg. intravenös beigebracht Exsudate in fast allen von serösen Häuten bekleideten Höhlen hervorrufen, besonders stark, wenn die Lsg. auch freies *J* enthält oder die Tiere mit *HgCl₂* vorbehandelt wurden. (Chinese Journ. Physiol. 5. 125—29. 1931. Shanghai, Nat. Centr. Univ. Dep. of Pharmac.) OPP.

W. F. von Oettingen und **E. A. Jirouch**, *Die Pharmakologie des Äthylenglykols und einiger seiner Derivate in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution und ihren physikalischen Eigenschaften*. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Äthylidiäthylenglykol, Äthyläthylenglykol, Äthyläthylenglykolacetat, 1-4 Dioxan- u. Butyläthylenglykol lähmen Muskeln u. Nerven, bewirken Hämolyse u. rufen lokale Reizungen hervor. Reiz- u. Lähmungserscheinungen gehen parallel mit der Fähigkeit der Eiweißfällung, der Oberflächenspannung ihrer wss. Lsgg. u. dem Teilungskoeff. Öl/W. Da die lokalen Wrkgg. der beiden erstgenannten Stoffe relativ schwach sind, ist deren therapeut. Verwendung (vgl. C. 1931. II. 2032) als Lösungsm. oder Vehikel möglich. Nach größeren Dosen per os tritt Gastroenteritis auf. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 355—72. Aug. 1931. Toronto, Canada, Univ., Dep. of pathol. Chem.) OPPENHEIMER.

Franz Neuss, *Zur Pharmakologie der Monobromessigsäure*. Die tödliche Wrkg. durch Monobromessigsäure tritt am ganzen Tier (Mäuse u. Kaninchen) bereits ein, wenn die Stoffwechselwrkg. an der Muskulatur noch nicht bemerkbar ist. Bei nicht tödlichen Vergiftungen beobachtet man Hyperglykämie, n. oder über-n. Milchsäurewerte im Blut. Das isolierte Herz antwortet mit diastol. Stillstand, Uterus u. Darm mit Erregung. *Histamin*, *Acetylcholin* u. *Atropin* rufen am isolierten, mit Monobromessigsäure behandelten Darm Erregung hervor. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 551—59. 16/6. 1931. Münster, Westf. pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

Lathan A. Crandall jr., **Paul H. Holinger** und **Eugene L. Walsh**, *Über die Reizwirkungen verschiedener halogenierter und halogenfreier Fette und ihrer Derivate*. Von 48 verschiedenen Fettverbb. — Olivenöl rein, bromiert, jodiert, methyliert, äthylisiert usw., diese Ester bromiert u. jodiert, ferner Schweinefett mit den gleichen Derivv. — wird die Reizwrkg. bei intraperitonealer u. intrapleuraler Injektion untersucht. Dio für röntgenolog. Zwecke im Handel befindlichen Präparate — *Lipiodol*, *Lipojodin*, *Campiodol* — rufen Reizungen hervor. Zwischen Fetten tier. oder vegetabil. Herkunft fanden sich keine Unterschiede. Die reinen Fette u. die dest. Ester reizen am wenigsten u. sind ebenfalls röntgenolog. verwendbar. Halogenisierung erhöht die Reizwrkg.

sowohl der Öle, als auch der Ester. Bei dieser Gewebsreizung sind es offenbar die Säuren, die ursächlich die größte Rolle spielen. *Stearinsäure* nur 0,5—1,0% in Olivenöl, oder *Oleinsäure* 5—10% lassen Reizungen sofort auftreten. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 41. 347—54. 1931. Chicago, Northwestern Univ., Dep. of Physiol. a. Pharmacol.)

OPPENHEIMER.

John C. Krantz und A. A. Silver, *Der Einfluß einer Natriummalatmischung auf die Magensäure*. Bei peroraler Zufuhr von Natriummalat wird eine erhebliche Erniedrigung der H⁺-Konz. ohne Verminderung der Gesamtsäuretität im Magensaft hervorgerufen. (Ann. Internal Medicine 4. 1441—46. 1931. Baltimore.)

MEIER.

C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth und R. Gulbransen, *Antiseptische und trypanozide Wirkung von Styryl- und Anilbenzthiazolderivaten*. (Vgl. C. 1931. II. 3509.) Nachzutragen ist folgendes: Zur Unters. gelangten die Verb.: 2-(p-Aminoanil)-acetylaminobenzthiazol (335), 2-(p-Methylaminoanil)-acetylaminobenzthiazol (336), 2-(p-Dimethylaminoanil)-benzthiazol (252), 2-(p-Dimethylaminoanil)- α -naphthothiazol (362), 2-(p-Dimethylaminoanil)- β -naphthothiazol (364), 2-(p-Dimethylaminoanil)-acetylaminobenzthiazol (329), 2-(p-Dimethylaminoanil)-chloracetylaminobenzthiazol (341), Kondensationsprod. von Nitrosotetrahydrochinolin u. Acetylaminobenzthiazol (338), 2-(p-Aminostyryl)-benzthiazol (254), 2-(p-Aminostyryl)-acetylaminobenzthiazol (332), 2-(p-Methylaminostyryl)-acetylaminobenzthiazol (349), 2-(p-Dimethylaminostyryl)-benzthiazol (253) u. - α -naphth. (363) u. - β -naphthothiazol (365), 2-(p-Dimethylaminostyryl)-acetylaminobenzthiazol (330), 2-(p-Acetylaminostyryl)-amino- (368), -acetylamino- (333) u. -dimethylaminobenzthiazol (377). In ihrer antisept. Wrkg. zeigen die Styryl- u. Anilbenzthiazole keine besonderen Kontraste. In einigen Fällen (349, 336, 253, 252, 363, 362, 365, 330, 329) waren die Styrylverb. etwas aktiver gegen Staphylokokkus in Pepton-W. als die Anile. In Ggw. von Serum war die Wrkg. auf Staphylokokken stark reduziert, diejenige auf B. edli gesteigert. Wrkg. der Substitution im Bz l. - R i n g: Die Aminostyrylverb. (254) ist weniger akt. als die Dimethylaminoverb. 253, u. 332 ist etwas weniger akt. als 349 oder 330. In der Anilreihe bestehen nur geringe Aktivitätsunterschiede zwischen den prim., sek. u. tert. Verb. (335, 336, 329). Die Acetylaminostyrylverb. 368 u. 333 sind ohne antisept. Wrkg. 337 hat eine größere Wrkg. auf Staphylokokken. 338 ist gegen Staphylokokkus in Pepton-W. sehr akt. Substitution im Benzthiazolring: 363, 365 u. 362, 364 sind etwas aktiver als die entsprechenden Benzthiazolverb. 253 u. 252. In der Anilreihe hatte Einführung einer Acetylaminogruppe (252, 259) keine Zunahme der antisept. Wrkg. zur Folge. Die Chloracetylverb. 340, 341 entsprachen prakt. der Acetylverb. 329. Sowohl die Anil-, als auch die Styrylbenzthiazole zeigten trypanozide Wrkg. (untersucht an mit T. brucei infizierten Mäusen). Die Höchstwrkg. wurde erzielt, wenn der eine Kern eine bas., der andere eine Acetylaminogruppe enthielt. Heilungen wurden erreicht mit 332, 349, 330, 368, 333, 377. In der Anilreihe wurde, mit Ausnahme von 252, eine gewisse Wrkg. beobachtet, Heilung aber nur durch 336 erreicht.

Versuche. 2-Methylbenzthiazolmethochlorid, durch Erwärmen der Base mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ u. Erhitzen des Rk.-Prod. mit wss. HCl u. BaCl₂; Krystalle aus A. — Nitro-2-methylbenzthiazol, C₈H₆O₂N₂S, durch Nitrieren von 2-Methylbenzthiazol in H₂SO₄-HNO₃ unter 10°; F. 165—166° (aus A.). — Amino-2-methylbenzthiazol, C₈H₈N₂S, aus der Nitroverb. mit SnCl₄-HCl; F. 124—125° (aus W.). Acetylaminoverb., C₁₀H₁₀ON₂S, F. 149—150°. — Acetylamino-2-methylbenzthiazolmethosulfat, C₁₂H₁₆O₂N₂S₂, Krystalle aus A. Methochlorid, aus der Lsg. des Methosulfats mit NaCl. Liefert nach Kochen mit konz. HCl das Amino-2-methylbenzthiazolmethochlorid, Krystalle. — Dimethylamino-2-methylbenzthiazolmethojodid, C₁₁H₁₅N₂SJ, durch Kochen von 1 Mol. Amino-2-methylbenzthiazol in wss. Na₂CO₃ mit 3 Moll. Methyl-p-toluolsulfonat u. Erhitzen des gebildeten öligen Rk.-Prod. mit CH₃J in Toluol oder A. im Einschmelzrohr auf 100—110°; Krystalle. — Die Anilbenzthiazolverb. wurden hergestellt durch Kondensation der quaternären Benzthiazolderiv. in A. oder wss. A. mit den entsprechenden Nitroverb. Sie krystallisieren in Prismen u. zeigen blauen oder blaugrünen Reflex. Die Lsgg. in A. sind blau bis blaviolett, die wss. Lsgg. rötlich. Die Styrylbenzthiazole wurden auf analogem Wege erhalten, unter Ersatz der Nitroverb. durch die entsprechenden Aldehyde, u. Anwendung von Piperidin zur Beschleunigung der Rk. Ihre Lsgg. in A. u. W. sind rötlicher, als die der Anile. — 2-(p-Acetylaminostyryl)-aminobenzthiazolmethochlorid, C₁₈H₁₈ON₂SCl, scharlachrote Krystalle aus A. — 2-(p-Acetylaminostyryl)-acetylaminobenzthiazolmethosulfat, orange Krystalle. — 2-(p-Acetylaminostyryl)-dimethylaminobenzthiazolmethochlorid, dargestellt aus dem Metho-

jodid, C₂₀H₂₂ON₃SJ, in CH₃OH mit AgCl. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 108. 119—29. 2/4. 1931. Glasgow, Univ., Leeds, Med. Inst.) SCHÖNFELD.

D. W. Bennet und A. N. Drury, *Weitere Beobachtungen über die physiologische Wirksamkeit von Adeninverbindungen*. Der Geh. verschiedener Organe an Adenylsäure wird ermittelt; er ist am höchsten im gestreiften u. im Herzmuskel. Adenosin u. die aus Muskel oder Hefe hergestellte Adenylsäure verhielten sich physiolog. qualitativ im wesentlichen gleich. Der Blutdruck bei Kaninchen, Katze, Hund u. Affe wird gesenkt, dabei verursacht Hefeadenylsäure eine länger dauernde Senkung als die anderen beiden Verbb.; der Ausfluß aus dem durchströmten Kaninchenohr wird vermehrt; am isolierten Uterus des virginellen Meerschweinchens wird eine Kontraktion erzeugt; am Kaninchenauge wird eine lokale Anhäufung von Leukocyten hervorgerufen. Adenosin u. Guanosin führen beim Kaninchen bei subcutaner Injektion zu allgemeiner Leukocytose geringen Grades; Adenosin wirkt konstriktor. auf die Gefäße der durchströmten Lunge, auf die Nierengefäße ist die Wrkg. wechselnd. (Journ. Physiol. 72. 288—320. 6/7. 1931. Cambridge, Univ., Dep. of Pathol.) WADEHN.

Frederick Bernheim, *Über Beziehungen der Wirkungen von Histamin, Atropin, Adrenalin und von Schwermetallen auf den Darm*. Atropin führt zu einer Erschlaffung des unter Histamin kontrahierten Darms vom Meerschweinchen. Der Grad dieser Erschlaffung ist abhängig vom Verhältnis der Mengen der beiden Wirkstoffe; es ist $x : y = 5,1$, wenn x die Erschlaffung des Darms in mm u. y das Verhältnis Histamin : Atropin darstellt. Histamin u. Atropin haben den gleichen Angriffspunkt im Darmmuskel. — Die nach Adrenalin einsetzende Erschlaffung des durch Histamin kontrahierten Muskels ist nur abhängig von der angewandten Adrenalinmenge. Histamin u. Adrenalin haben nicht den gleichen Angriffspunkt. — Zugabe von KCN verursacht sofort eine Erschlaffung des kontrahierten Darms; die Geschwindigkeit dieses Vorganges u. die geringe erforderliche Konz. ($M/20000$) spricht gegen eine Beteiligung der Atmung an diesem Vorgang. — Kupferlsg. steigert zusammen mit anderen Zusätzen die Kontraktion des unter Histamin stehenden Darmes; allein hat Cu-Lsg. keine Wrkg. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 441—54. Aug. 1931. Durham, N.-Carolina, Duke Univ. Med. School, Dep. of Physiol. u. Pharmacol.) WADEHN.

S. I. Ordynski, *Reaktion der Gefäße der isolierten menschlichen Placenta auf Adrenalin, Papaverin und Nicotin*. Adrenalin kontrahiert die Placentagefäße nur in größerer Konz. Papaverin erweitert die Gefäße der isolierten Placenta u. erniedrigt den Tonus; die Wrkg. hängt ab von der Dosis u. dem p_H. Die Gefäßbrk. der Placenta auf Nicotin ist weniger von der Dosis als vom p_H abhängig. (Arch. Sciences biol., Moscou [russ.] 31. 272—80. 1931.) SCHÖNFELD.

N. Floresco und A. Rafailesco-Floresco, *Chamboucho, eine physiologische Studie. Ernährung einer Kaulquappe mit Chamboucho. Einfluß auf die Entwicklung von Froschlaich*. (Bulet. Fac. Ştiinţe Cernauţi 4. 146—56. 157—58. 159—63. 1930.) TRÜPER.

Harold W. Coles und Helen T. Rose, *Pharmakologische Untersuchungen über Lokalanästhetica. IV. Blut- und Harnuntersuchungen bei Hunden, die subcutan Neothessin erhielten*. Der Ä-Extraktückstand des alkal. gemachten Hundeharns nimmt zu, wenn Neothessin (γ -2-Methylpiperidinpropylbenzoat) subcutan injiziert wird. Der säuretitrierbare Anteil, der im Urin n. Hunde unbedeutend ist, nimmt nach Neothessinzufuhr faßbare Werte an. Der Hundeorganismus ist befähigt, Neothessin abzubauen, doch werden auch — allerdings nur relativ kleine Mengen — unverändert im Urin ausgeschieden. Rest-N., Harnstoff- u. Glucosewerte des Blutes werden durch Neothessininjektion nicht verändert. (Current Res. Anesthesia Analgesia 10. 103—11. 1931. Indianopolis, Lilly Research Labor.) OPPENHEIMER.

G. Kärber, *Methodischer Beitrag zur experimentellen Äthernarkose (Ätherbestimmung und Ätherdosierung)*. Best. des Ä. nach einem modifizierten Chromsäureoxydationsverf. Die beschriebene Apparatur (Destillation wird bei Best. im Blut vermieden) gestattet, den Ä. in 2 cm Blut u. in 20 ccm Luft in Mengen von 0,2—4,5 mg mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ zu erfassen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 428—39. 6/6. 1931. Leipzig, Univ., Pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

G. Kärber und L. Lendle, *Quantitative Untersuchungen über die Wirkung des Äthers auf die Atmung*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei 60 mg Ä. pro Liter Luft liegt ein Maximum der erregenden Wrkg. auf die Atmung. Sowohl bei abnehmenden wie zunehmenden Ä.-Konz. läßt die Atemregung nach der einen Seite etwas rascher, nach der anderen etwas langsamer nach. Höhere Konz., bei denen der Cornealreflex erlischt, führen

am Kaninchen ausnahmslos zum Atemstillstand. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 440—59. 6/6. 1931.)
OPPENHEIMER.

Walter L. Mendenhall und Ruth Connolly, *Pharmakologische Wirkung der Ätherunreinheiten*. Die im Ä. gefundenen Aldehyd- u. Peroxydmenen lähmen die Cilienbewegung. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 43. 315—23. Okt. 1931. Boston, Univ., School of Med., Labor. of Pharmacol.)
OPPENHEIMER.

Adolph Bolliger und Kempson Maddox, *Narkose mit Tribromäthylalkohol (Avertin) und isoamyläthylbarbitursäurem Natrium (Natrium-Amytal) für experimentelle Zwecke*. Unterss. über die Veränderungen des CO₂-Bindungsvermögens des Plasma, des Blutzuckers, der anorgan. Phosphate im Plasma u. des Cholesteringeh. in der Narkose mit den genannten Mitteln. Beide Narkotica sind für Laboratoriumsnarkosen sehr geeignet, weil sie — das Na-Amytal noch weniger als Avertin — im Blutchemismus relativ wenig ändern. (Current Res. Anesthesia Analgesia 10. 112—22. 1931. Sydney, Australien.)
OPPENHEIMER.

O. W. Barlow, James T. Duncan und Joseph D. Gledhill, *Die Eignung von Avertin, Nembutal, Phanolorm und Pernocton zu Vorbehandlung für die Lachgasnarkose*. Durch Variation der Mengen u. Bezugnahme auf die letale Dosis wird unter Heranziehung älterer Ergebnisse (vgl. STORMONT, LAMPE u. BARLOW, C. 1930. II. 3598) festgestellt, daß sich die genannten Körper in absteigender Reihe ihrer Brauchbarkeit für die Vorbehandlung zur Lachgasnarkose wie folgt ordnen: *Nembutal, Avertin, Dial, Allional, Neonol, Phanolorm, Pernocton, Luminal, Amytal, Veronal*. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 41. 367—78. 1931. Cleveland, Ohio, Western Res. Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)
OPPENHEIMER.

Leo Kreis, *Die percutane Behandlung rheumatischer Erkrankungen durch Salicylsäureester und Jod [„Rheukomen“]*. Rheukomen (Herst. ALBERT MENDEL A.-G., Berlin-Schöneberg) enthält in einer kolloiden Salbengrundlage J-Salicylester. Das Präparat bewährte sich bei Behandlung rheumat. Erkrankungen. (Med. Klinik 27. 1356. 11/9. 1931. Graz, Spital d. Barmherz. Brüder.)
FRANK.

R. P. Mac Kay, *Die Verwendung von Schwefel zur Hervorrufung von Fieber*. Injektionen von in Öl gel. Schwefel sind in ihrer Wrkg. anderen Fieber erzeugenden Mitteln, z. B. Paratyphusvaccine überlegen. Als Ursache der Fieberentstehung ist wahrscheinlich der durch die Schwefelinjektion bedingte Eiweißzerfall anzusehen. (Arch. Neurol. Psychiatry 26. 102—14. Juli 1931. Chicago, St. Luke's Hospital.)
MEIER.

Ignaz Kallus, *Erfahrungen mit der Hg-Diurese*. *Salyrgan* erwies sich als bestes u. zuverlässigstes Diuretikum. (Wien. med. Wchschr. 81. 1470—74. 7/11. 1931. Wolfsberg [Kärnten], Landeskrankenhaus.)
FRANK.

Harold L. Hansen, Leonard S. Fosdick und Carl A. Dragstedt, *Untersuchung über den Einfluß einiger Diuretika auf den Chloridgehalt des Blutes bei Hunden*. Charakterist. Änderungen im Cl-Geh. des Blutes im Verlauf der Diurese, erzeugt durch *Euphyllin* oder durch Hg-Verbb. (*Salyrgan, Novasurol*), werden vermißt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 41. 325—31. 1931. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol. a. Pharmacol.)
OPPENHEIMER.

Wilhelm Milbradt, *Pharmakologische Untersuchungen über die Herabsetzung und Steigerung der Salvarsantoxizität*. Nach Prüfung des Einflusses von hydrophilen Kolloiden, z. B. *Serum*, von viscosität erhöhenden Stoffen (*Glycerin, Zucker*), die Oberflächenspannung herabsetzenden (*Gallensäuren, Seifen, Alkalien*), hyperton. NaCl-Lsgg., reduzierenden (*Na₂SO₃*) oder oxydierenden Stoffen (*H₂O₂, KMnO₄*) auf die Kolloidstabilität des Salvarsans wird die kolloidchem. Theorie als Erklärung des Salvarsanshocks abgelehnt. Die Salvarsantoxizität erhöhen *Insulin, Acetylcholin*, Organextrakte aus Leber, *Pilocarpin, Phloridzin, Coffein, Jodgorgon, Ergotamin, Aconitin*, Bakterienpräparate, *NaHCO₃, NaNO₂*. Die Toleranz begünstigen *Hypophysin, Thyroxin, Parathyroidin, Deloxin, Adrenalin, Ephedrin, Sympatol, Somnifen, Morphin, Luminal, MgSO₄, Chlf., Recvalysat, Strontium*. Die Salvarsandermatitis geht auf eine Unterfunktion der Leber zurück u. ist prophylakt. wie therapeut. mit Leberpräparaten zu behandeln. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 160. 489—526. 16/6. 1931. Jena, Univ., Hautklinik.)
OPPENHEIMER.

P. Mulzer, *Zur Wismutfrage*. Übersichtsreferat. (Med. Welt 5. 1557—59. 31/10. 1931. Hamburg, Univ.-Klinik f. Hautkrankheiten.)
FRANK.

B. Groák, L. Rác und J. Erdős, *Über die Adsorptionstherapie der akuten Vergiftungen*. Unterss. unter wechselnden Bedingungen (Magenacidität u. Darmalkalescenz) über die Adsorptionskraft von verschiedenen Kohlesorten (Carbo med. von MERK,

Norit, Carbo (Richter), Carbovent (Chinoin) u. *Zirkonsäure*. Geprüft wurde mit $HgCl_2$, *Morphin*, *Medinal* u. *Acetylsalicylsäure*. *Ca-Saccharat* erhöht die Adsorptionskraft der Kohle sehr beträchtlich. (Ztschr. ges. exp. Medizin 79. 199—216. 20/10. 1931. Budapest, III. Med. Klin. d. Univ.) OPPENHEIMER.

A. Buschke, Ludwig Loewenstein und Walter Joel, *Zur Pathologie der chronischen Thalliumvergiftung*. Verss. an Ratten. Bei einer 2 Jahre lang mit *Tl* gefütterten Ratte konnten Vff. Veränderungen am Ovar, an der Hypophyse u. im Bereich der Sinneshaare beobachten. (Med. Welt 5. 1563—64. 31/10. 1931. Berlin, RUDOLF-VIRCHOW-Krankenhaus, Cecilienhaus.) FRANK.

C. Griebel und F. Weiß, *Vergiftung durch cadmiumhaltigen Kaffee*. Arbeiterinnen, die zum Kaffeekochen W. aus einem Kessel benutzt hatten, der vorher zur Entberung von Kesselstein mit HCl behandelt war, erkrankten unter Vergiftungserscheinungen. In Lsg. gegangenes *Cd* aus der Verzinkung des Kessels wurde als Grund festgestellt. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 689—90. 29/10. 1931. Berlin, Preuß. Landesanst. f. Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtliche Chemie.) HERTER.

Carey P. Mc Cord, *Giftigkeit des Methylalkohols (Methanol) bei Resorption durch die Haut und bei Inhalation*. Eine große Reihe von Tierverss., vorwiegend an Affen, zeigte, daß bei Aufbringen von CH_3OH auf die Haut unter gegen Verdunstung sichernden Kautelen bei 0,5 cm/kg die Gefahrenzone liegt. Wenn innerhalb 24 Stdn. diese Menge 4-mal appliziert wird, treten sicher Krankheitserscheinungen auf. Innerhalb 48 Stdn. tritt der Tod ein, wenn 4-mal täglich 1,3 cem zur Resorption gebracht werden. Bei der Zufuhr auf dem Luftweg erwiesen sich alle geprüften Konz. als tödlich (1000—40 000 pro Million), u. zwar je nach Einw.-Dauer, bei der schwächsten Konz. in 41 Stdn., bei der stärksten in 4 Stdn. Alle Organe enthielten nachweisliche Mengen von CH_3OH , gleichgültig auf welchem Wege er eingeführt war. Kein Organ war formaldehydhaltig. Dagegen ließ sich ganz selten *Formaldehyd* im Urin nachweisen. (Ind. engin. Chem. 23. 931—36. Aug. 1931. Cincinnati, Ohio, Ind. Health Conserv. Lab.) OPPENHEIMER.

A. Sartori, *Cyanwasserstoffvergiftung*. Bericht über die chem. Unters. von Leichenanteilen eines höchstwahrscheinlich infolge Fahrlässigkeit bei der *Cyklonvergasung* an HCN -Vergiftung gestorbenen Kindes. (Chem.-Ztg. 55. 637. 19/8. 1931. Breslau, Chem. Untersuchungsamt.) FRANK.

H. Befke, *Blausäurevergiftung infolge Aufnahme durch die Haut*. Todesfall bei einem Desinfektor durch *Cyklon B*. Infolge der höheren Tagestemp. u. der Schwüle waren die Hautporen erweitert u. die HCN in den Körper eingedrungen. Die Desinfektoren sollten darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Durchgasung mit HCN zweckmäßigerweise auf die kühleren Tagesstn. bzw. auf die Nachtzeit verlegt werden muß. (Ztrbl. Gewerbehygiene Unfallverhüt. 18. 249—50. Okt. 1931. Wiesbaden.) FK.

Ernst Albert Farrington, *Klinische Arzneimittellehre*. Eine Reihe von Vorlesgn. hrsg. von Clarence Bartlett u. durchges. v. S. Lillenthal. Mit einer Lebensskizze d. Verf. von Aug. Korndörfer. Aus d. Engl. übers. von Hermann Fischer. 3., unveränd. Aufl. Nach d. 4. verm. amerikan. Aufl. erg. u. verb. von Paul Klien. Leipzig: Schwabe 1931. (XI, 795 S.) gr. 8°. Hldr. M. 16.50.

Philip Bovier Hawk and Olaf Bergeim, *Practical physiological chemistry; a book designed for use in courses in practical physiological chemistry in schools of medicine and of science*. 10th ed. Philadelphia: Blakiston's 1931. (947 S.) 8°. \$ 6.50.

Rudolf Paschkis, Sand, Grief und Steine des Harnapparates. Wien u. Berlin: Springer 1931. (58 S.) 8°. = Bücher d. ärztl. Praxis. 30. M. 2.70.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Eschenbrenner, *Hefeprodukte Zyma und ihre Verwendung für „ausgefallene“ Pillenvorschriften*. Vff. hat eine Reihe von obsoleten Vorschriften für Pillen, deren Herst. infolge Geh. von Ferr. bromat., Thymol, äth. Ölen, Campher u. metall. Quecksilber Schwierigkeiten bot, mit Erfolg mit Hefepulver bzw. -Extrakt abgeändert. Auch zum „Töten“ des Quecksilbers eignet sich Hefeeextrakt hervorragend. (Apoth.-Ztg. 46. 871—72. 11/7. 1931.) TRÜPER.

L. Ragoucy, *Über einige Charakteristika der alkoholischen Tinkturen: Alkoholgehalt Dichte, Trockenextrakt*. Für eine große Anzahl offizineller u. nichtoffizineller Tinkturen werden Geh. an A., D. u. Trockensubstanz tabellar. zusammengestellt. Angegeben sind Zahl der Bestst., Extremwerte, Mittelwert. Der Einfluß des Wassergeh. der verwandten

Drogen auf Geh. an A. u. Trockenrückstand der Tinkturen wird besprochen. (Bull. Sciences pharmacol. 38. 401—10. 1931.) HERTER.

H. Flück, *Die Stellung der Drogen im heutigen Arzneischatz.* (Schweiz. Apoth.-Ztg. 69. 85—89. 97—100. 1931.) HERTER.

E. A. Lum, *Die Verfälschung von Galenicis.* Bericht über einige in Drogen u. pharmaceut. Zubereitungen gefundene Verfälschungen. Empfehlung bewährter Reagenzien für Reinheitsprüfungen u. Identitätsrkk. (Pharmac. Journ. 127. 258—59. 26/9. 1931.) HERTER.

F. G. E. Olsen, *Arzneimittelverfälschung.* Bericht über Fälschungen von Jodkalium, Jodoform, Dermatol, Vanillin, Ol. cajeputi, Serehöl u. Santoninpräparaten. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 8. 188—90. 1/4. 1931.) TRÜPER.

A. Agrestini, *Über die Herstellung von Quecksilberjodür.* In 10,85 g $HgCl_2$ gel. in 100 ccm A., gießt man portionsweise eine Lsg. von 13,3 g KJ gel. in 5—6 ccm W. u. verd. mit A. auf 200 ccm. Zugabe von überschüssiger $SnCl_2$ -Lsg., kräftig umschütteln, nach 2 Stdn. gelbe Fl. dekantieren, dreimal auswaschen mit 90%ig. A., dann mit W., abfiltrieren u. mit W. auswaschen bis zum Ausbleiben einer Cl-Rk. Trocknen bei 110°. Reingelbes, schweres Pulver. (Boll. chim. farmac. 70. 448—50. 15/6. 1931. Urbino.) GRI.

Alfred Wöhlk, *Über die Haltbarkeit von Magnesiumsuperoxyd.* Der Geh. des officinellen *Magnesium superoxydatum* (auch *Magnesiumperhydrol* MERCK) an MgO_2 geht beim Aufbewahren, besonders bei Luftzutritt, merklich zurück. Es wird empfohlen, das Präparat nur kurze Zeit u. in Gläsern mit gutschließendem Stopfen aufzubewahren. (Dansk Tidsskr. Farmaci 5. 106—08. Juni 1931.) HERTER.

J. J. L. Zwikker, *Untersuchung zu der Bereitung und den Eigenschaften von kolloidalem Aluminiumhydroxyd für den medizinischen Gebrauch.* Zusammenstellung der Anforderungen, die an kolloidale Aluminiumhydroxydpräparate für medizin. Zwecke zu stellen sind. Das Handelspräparat Alucol entspricht diesen Anforderungen. Vf. hat 38 verschiedene Laborpräparate hergestellt u. untersucht. Das den Anforderungen u. dem Alucol am meisten entsprechende hat folgende Vorschrift: 10,0 Al. sulf. werden mit 50 ccm NH_3 von 5% in dem 2,5 $(NH_4)_2SO_4$ gel. sind 4—5 Tage bei 15° oder 18 Stdn. bei 40° behandelt, die erste halbe Stde. gut umgeschüttelt. Das Reaktionsprod. wird gut ausgewaschen und 18 Stdn. bei 40° getrocknet. (Pharmac. Weekbl. 68. 328—43. 18/4. 1931.) TRÜPER.

Waldemar Hök, *Über die Sterilisation von Cocainlösungen.* Wss. Lsgg. von *Cocainhydrochlorid* können im Autoklaven 15 Min. bei 125° sterilisiert werden. Bei Überschreitung dieser Temp. oder Ausdehnung auf 30 Min. tritt Zers. unter Abscheidung von Benzoesäure ein. (Dansk Tidsskr. Farmaci 5. 37—42. März 1931.) HERTER.

Svend Aage Schou, *Studien über Injektionsmedizin. II. Jens Abildgaard, Die Zersetzung der Novocainlösungen beim Sterilisieren und Lagern.* (I. vgl. C. 1931. II. 1327.) Eine teilweise hydrolysierte *Novocainlsg.* enthält Diäthylaminoäthanol u. p-Amidobenzoesäure. Zur Best. des Zersetzungsgrades versetzt man die Lsg. mit $NaHCO_3$ u. schüttelt mit Isopropylalkohol-Chlf. (1 + 3) *Novocain* + Diäthylaminoäthanol aus. Diese Lsg. wird mit 0,1-n. HCl ausgeschüttelt u. der Überschub hieran mit Methylrot + Methylenblau als Indicator zurücktitriert. Der Verbrauch an Säure entspricht dem ursprünglich vorhandenen *Novocain*. Die beim Ausschütteln verbliebene bas. Fl. wird mit 2-n. HCl bis zum Umschlag von Methylorange ($pH = 3,3—3,5$) angesäuert u. mit obigem Gemisch ausgeschüttelt. Man dampft zur Trockne ein, nimmt mit sd. W. auf u. titriert die Amidobenzoesäure mit Phenolphthalein als Indicator. Aus ihrer Menge errechnet sich das zers. *Novocain*. — Unter Verwendung dieser Methode wurde gefunden, daß sich *Novocainlsgg.*, die an HCl 0,001-n. sind, 30 Min. bei 100° oder 20 Min. bei 120° sterilisieren lassen. 1%ig. Lsgg. in reinem W. zeigen nach dieser Behandlung 2 bzw. 5% Zers., gepufferte Lsgg. noch weit mehr. Die Zers. bei jahrelanger Lagerung betrug etwa 20%, nach 5 Jahren bis zu 50%. (Dansk Tidsskr. Farmaci 5. 129—42. Aug. 1931. Rigshospitalets Apotek.) HERTER.

Th. Sabalitschka, *Verderben von pharmazeutischen Präparaten durch Mikroorganismen und dessen Verhinderung.* Vf. empfiehlt zum dauernden Schutz von Arzneimitteln Zusatz von Nipagin u. Nipazol. Beide sind prakt. neutral, chem. indifferent, reiz-, geschmack- u. geruchlos. Die entwicklungshemmende Wrkg. gegenüber *Staphylococcus pyogenes aur.*, bezogen auf Phenol = 1 (in molekularen Lsgg.) ist für Nipagin 3, für Nipazol 17. (Pharmac. Weekbl. 68. 947—55. 19/9. 1931.) TRÜPER.

H. J. Janistyn, *Pektine in der Kosmetik.* Pektin eignet sich als teilweiser Ersatz von Traganth, Agar-Agar u. Gelatine. Es wird entweder als gelbbrauner Extrakt

(*Pomosen*) mit 4—6% *Pektin* u. Weinsäuregch. oder Trockenpektin (Neutralpektin) verwendet. Mit mindestens 40% *A.* entsteht in w. Lsg. eine Gallerte. Glycerin befördert die Bldg. derselben sehr stark (Tabelle). Ein Zusatz zu Zahnpasten verfeinert dieselben geschmacklich. Mit 3—5% *Pektin* lassen sich haltbare Emulsionen mit Mineralölen, fetten Ölen u. äth. Ölen herstellen (*A.-freie Mundwässer*). Es kann ferner verwendet werden als Bindemittel für Kompaktpuder, als Haarfixiermittel u. Grundlage für Hautlotions u. -crems. Vorschriften. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 437—40. 10/10. 1931.) ELLMER.

Alfons Ly, *Kosmetische Mitesserbeseitigung*. Vorschriften. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 455—56. 25/10. 1931.) ELLMER.

Francis Chilson, *Adstringierende Lotions*. Herst. von Gesichtswässern in kleinem Maßstabe. Vorschriften für *A.-haltige* u. *A.-freie* Prodd. Filtriermaschinen (Abb.). (Amr. Perfumer essential Oil Rev. 26. 428—29. Okt. 1931.) ELLMER.

Karl Zieger, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Sterilisation*. Kurze Besprechung der Begriffe „*Sterilisation*“ u. „*Desinfektion*“, der mechan. (Filtration) u. physikal. (Hitze, Dampf, Licht) Sterilisation u. der Desinfektion mittels Chemikalien. (Pharmaz. Presse 36. Wiss.-prakt. Heft 97—100. Juli 1931. Prag.) HERTER.

W. Elsner von Gronow, *Kreolin, Kreosot, Kresol — drei Desinfektionsmittel, ihre Entstehung, Eigenschaften und Verwendung*. Übersicht über Gewinnung, Zus. u. Eigg. von Kreolin, Kreosot u. Kresol, sowie einiger kresolhaltiger Präparate, z. B. Lysol. (Pharmaz. Presse 36. Wiss.-prakt. Heft 100—02. Juli 1931. Berlin.) HERTER.

H. M. Langton, *Emulsifizierte Antiseptica, Desinfektionsmittel und verwandte Substanzen*. Beschreibung der Herst., Verwendung u. Prüfung von Zubereitungen, die Desinfektions- u. Schädlingsbekämpfungsmittel in Form von Emulsionen mit Seife, Leim, Gelatine, Gluten, Casein oder Kaolin enthalten. Besprechung der für gute Wirksamkeit wichtigen Eigg. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 7. 242—44. Juni 1931.) HERTER.

K. Dechow, *Vergleichende Untersuchungen über die baktericide Wirkung einiger Desinfektionsmittel, sowie über deren Einfluß auf Instrumente in der konservierenden Zahnheilkunde*. Berichte über Verss. mit 70, 60 u. 50%₀ig. *A.*, Sagrotan, Fettsäurepräparat *F* (= Undecylensäuredimethylamid), Kasuform u. Carosopt. Die Verss. erstreckten sich auf Löslichkeit u. Haltbarkeit, baktericide Wrkg. verschiedener Konz., Einw. auf Instrumente, Geruch, Geschmack u. Wirtschaftlichkeit. Näheres im Original. (Ztschr. Desinfektion 23. 446—66. Nov. 1931. Greifswald.) GRIMME.

Walter Straub, München, *Verfahren zur Gewinnung der gesamten Oxyanthrachinonderivate in freiem Zustande aus entsprechenden Drogen*, dad. gek., daß in einem Arbeitsgange die trocknen Drogen mit feuchten organ. Lösungsm., die sich mit *W.* nicht unbeschränkt mischen, wie *Ä.*, *Chlf.*, Trichloräthylen, bis zur vollständigen Erschöpfung extrahiert werden. — Z. B. wird *Cortex frangulae* mit *Ä.* in der Weise extrahiert, daß sich in dem dem *Ä.* enthaltenden Sammelgefäß eine Bodenschicht von *W.* von etwa 5 Vol.-% des *Ä.* befindet. Es werden 10,9% *Oxyanthrachinone* in fast reiner Form gewonnen. (D. R. P. 518 215 Kl. 12q vom 6/2. 1929, ausg. 13/2. 1931.) HOPPE.

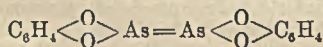
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von Aminoalkoxyverbindungen*. Hierzu vgl. Schwz. P. 146 120; C. 1931. II. 3546. Nachzutragen ist folgendes: Durch Einw. von Chloräthyl-diäthylaminhydrochlorid (*I*) auf Chlorthymol in Ggw. von K_2CO_3 in sd. Aceton entsteht 1-Diäthylaminoäthoxy-isopropyl-4-chlor-5-methylbenzol, Kp_3 142—143°, schwach gelbes Öl, das krystallin. Hydrochlorid ist ll. in *W.* — Aus Tribromphenol u. *I* wird 2,4,6-Tribrom-1-diäthylaminoäthoxybenzol erhalten, Kp_3 170—171°, dessen Hydrochlorid bei 163—164° schm. — Läßt man Br_2 in E.g. auf Diäthylaminoäthoxynaphthalin (dargestellt aus α -Naphthol; F. 159 bis 161°) einwirken, so entsteht zunächst ein Perbromid, das bei Behandlung mit wenig sd. Aceton das 1-Diäthylaminoäthoxybromnaphthalin liefert; die freie Base ist ölig, das Hydrobromid schm. bei 174—175°, das Hydrochlorid bei 179—180°. — Ferner lassen sich darstellen: 1-Diäthylaminoäthoxy-2-amino-4-chlorbenzol (Kp_3 158—160°, leicht bewegliches gelbes Öl) aus *I* u. 2-Amino-4-chlorphenol, — 5,6,7-Trichlor-8-diäthylaminoäthoxychinolin (F. des Dihydrochlorids 134—135°) aus *I* u. 5,6,7-Trichlor-8-oxychinolin, — 2-Diäthylaminoäthoxy-4-methyl-7-chlorchinolin (F. des Dihydrochlorids 154—155°) des Methansulfonats 133—135°) aus *I* u. 2,7-Dichlor-4-methylchinolin (F. 97—98°; dargestellt durch Kondensation von Acetessigester mit *m*-Chloranilin, Erhitzen des entstandenen Anilids vom F. 103—104° mit konz. H_2SO_4 zwecks Ringschluß zum 2-Oxy-4-methyl-7-chlorchinolin (F. 271—272°), welches dann mit $POCl_3$ erhitzt wird), —

1-Dicyclohexylaminoäthoxy-4-chlorbenzol, F. des *Hydrochlorids* 198—199°, — *5-Brom-8-diäthylaminoäthoxychinolin*, F. des *Dihydrochlorids* 158—159°, — *5-Chlor-8-dicyclohexylaminoäthoxychinolin*, F. des *Dihydrochlorids* 239—240°, — *5,7-Dibrom-8-diäthylaminoäthoxychinolin*, F. des *Dihydrochlorids* 165—166°, — *5-Chlor-7-brom-8-diäthylaminoäthoxychinolin*, F. des *Dihydrochlorids* 142—143°, — *5,7-Dijod-8-diäthylaminoäthoxychinolin*, F. des *Dihydrochlorids* 168—169°, — *5-Brom-7-jod-8-diäthylaminoäthoxychinolin*, F. des *Dihydrochlorids* 142—143°. — Als Ausgangsstoffe dienen z. B. *5-Chlor-7-brom-8-oxychinolin*, F. 177—179° (dargestellt durch Bromierung der 5-Chlorverb. in Eg.), — *5-Brom-7-jod-8-oxychinolin*, F. 182—184° (dargestellt durch Einw. von wss. J-KJ-Lsg. auf das Na-Salz des *5-Brom-8-oxychinolins*), — *5,7-Dijod-8-oxychinolin*, gelbe Blättchen, F. 209—210° (durch Einw. von J-KJ auf die alkal. Lsg. des *8-Oxychinolins* erhalten), — *Chloräthylidicyclohexylaminhydrochlorid*, F. 186° (erhalten durch Einw. von Thionylchlorid auf *Dicyclohexylaminoäthanol* vom Kp.₂ 135°, welches aus *Dicyclohexylamin* u. *Glykolchlorhydrin* dargestellt wird). — Die Prodd. können auch durch Ringschluß aufgebaut werden. Z. B. erhält man nach SKRAUP aus *1-Diäthylaminoäthoxy-2-amino-4-chlorbenzol* mit Glycerin, H₂SO₄ u. Arsensäure bei 160—165° das *5-Chlor-8-diäthylaminoäthoxychinolin* vom Kp._{0,6} 165—169°, gelbes Öl, F. des citronengelben *Hydrochlorids* 191—192°. — Die Prodd. sind *antisept.* wirksam. (E. P. 351 605 vom 7/4. 1930, Auszug veröff. 23/7. 1931. Schwz. Prior. 5/4. 1929.) ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Alfred Fehle**, Bad Soden und **Hubert Oesterlin**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Arsenoverbindungen*, dad. gek., daß man in Abänderung des Verf. gemäß Pat. 532 405 zur Darst. der HCHO-Bisulfitverb. asymm. Arsenoverbb. hier an Stelle der aus Aminophenolarsinsäuren u. Glykolylaminoarylsäuren dargestellten Arsenoverbb. die aus *4-Amino-2,3-dimethylpyrazolon-1-phenyl-p-arsinsäure* (I) u. Glykolyaminobenzolarsinsäuren erhaltlichen Arsenoverbb. mit HCHO-Bisulfit umsetzt. — Z. B. läßt sich aus der durch gemeinsame Red. von I u. *p-Glykolyaminobenzolarsinsäure* erhaltlichen Arsenoverb. mit HCHO-Disulfit ein in W. ll., neutral reagierendes Prod. erhalten, das subcutan u. intravenös reizlos vertragen wird. (D. R. P. 535 081 Kl. 12 q vom 28/2. 1930, ausg. 5/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 532 405; C. 1931. II. 2483.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. Erfinder: **Karl Streitwolf**, Frankfurt a. M., **Alfred Fehle**, Bad Soden, Taunus, **Walter Herrmann**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von 2-Oxyessigsäurebenzimidazolarsinsäuren*, dad. gek., daß man Benzimidazolonsarsinsäuren mit Halogenessigsäuren umsetzt. — Z. B. wird *1-Methylbenzimidazol-5-arsinsäure* in verd. NaOH mit ClCH₂COOH (I) 1½ Stde. am Rückfluß erwärmt, nochmals NaOH u. I zugesetzt u. 1 Stde. gekocht. Aus der filtrierten Lsg. fällt man die *1-Methyl-2-oxxyessigsäurebenzimidazol-5-arsinsäure* mit starker HCl; F. 308°, Krystalle aus W. — In gleicher Weise läßt sich *Benzimidazol-5-arsinsäure* mit I zur *2-Oxyessigsäureverb.* umsetzen; weißes, in W. l. Pulver, zers. sich bei 275°. — Die Prodd. sind therapeut. oder als Zwischenprodd. verwendbar. (D. R. P. 536 275 Kl. 12 p vom 23/7. 1930, ausg. 21/10. 1931.)

Hans Legler, Grenzach, Baden, *Darstellung von Brenzcatechindiarsin*, dad. gek., daß man Brenzcatechinarsenhalogenid in einem indifferenten Lösungsm. in Ggw. von Cu erhitzt. — Z. B. wird *Brenzcatechinarsenchlorid* (dargestellt durch längeres Erhitzen von *Brenzcatechin* u. AsCl₃ in einem Lösungsm. bis zur Beendigung der HCl-Entw.) mit Cu-Bronze in Xylol unter Rückfluß langsam zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. ist das Cu-Metall gelöst. Man filtriert h.; beim Erkalten scheidet sich die Verb. nebenst. Zus. ab; F. 99°, ll. in organ. Lösungsmm. Sie



soll therapeut. verwendet werden. (D. R. P. 536 081 Kl. 12 q vom 4/6. 1930, ausg. 19/10. 1931.)

Wellcome Foundation Ltd. und **William Herbert Gray**, London, England, *Darstellung von Organoantimonverbindungen*. Man behandelt *p-Aminophenylstibinsäure* (I) mit *Harnstoff* (II) oder COCl₂. — Z. B. wird frischgefällte I in W. verteilt u. nach Zugabe von II 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Dann läßt man 15 Stdn. stehen, engt im Vakuum ein u. fällt mit absol. A. Die entstandene Verb. H₂O₃Sb·C₆H₄NH·CO·NH·C₆H₄SbO₃H₂ ist ll. in W. — Man kann auch I in Ggw. von Na-Acetat mit COCl₂ umsetzen. Die hierbei entstehende Verb. enthält nur 44% Sb, während die erstgenannte 48,4% Sb enthält. — Die Prodd. haben *trypanocide* Wrgk. (E. P. 357 860 vom 24/11. 1930, ausg. 22/10. 1931.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Goldverbindungen von Keratinabbauprodukten*. Man läßt auf die nach E. P. 345 630; C. 1931. I. 3612 erhältlichen sulphydrylhaltigen Keratinabbauprodukt. Goldsalze einwirken. — Z. B. wird *Wolle* mit verd. HCl (20%/ig) unter Zusatz von etwas Sn am W.-Bad erhitzt, bis Lsg. eingetreten ist. Die Lsg. wird mit H₂S entzimmt, im Vakuum unter Durchleiten eines indifferenten Gasstromes eingedickt (unter 50°) u. dann nach Zugabe von wenig W. solange mit einer 20%/ig. wss. AuCl₃-Lsg. versetzt, bis die zuerst auftretende rote Färbung eben noch verschwindet. Hierauf neutralisiert man mit NaOH u. fällt die *Komplexverb.* mit A.; sie enthält etwa 3,5% Au. Das Prod. dient zu therapeut. Zwecken. (E. P. 357 189 vom 18/6. 1930, ausg. 15/10. 1931.) ALTPEETER.

Hirsch Gregor Jacobson, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Extrakten aus tierischen Stoffen für therapeutische Zwecke*, dad. gek., daß purinreiche tier. Organe mit lokaler Immunität gegen *Tuberkulose* innerhalb der nachstehenden Temp.-Grenzen mit Lösungsm., wie NaCl-haltigem W., ausgelaugt werden u. ihnen so eine immunkörperhaltige Lsg. entzogen wird, wobei die Temp.-Grenzen für das tier. Herz zwischen 40 u. 43°, die tier. Milz zwischen 20 u. 28° u. die Thymusdrüse zwischen 32 u. 40° liegen. (D. R. P. 536 834 Kl. 30 h vom 6/11. 1925, ausg. 26/10. 1931.) SCHÜTZ.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin, *Darstellung von peroral wirksamen Hormonpräparaten*. Die *Hormone* werden zusammen mit schwer verseifbaren *Lipoiden* in flüchtigen Lösungsm. gel. u. die letzteren entfernt. — Man verrührt z. B. *Rinderplacenta* mit CH₃OH, trocknet die M. bei 50° im Vakuum, vermischt dann mit CH₃OH u. Ca(OH)₂ u. kocht 8 Stdn. am Rückfluß. Die Extraktion wird zweimal wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden eingeeengt, die Rückstände in Bzl. aufgenommen; die Bzl.-Lsg. wird eingedampft, der Rückstand in Aceton gel. u. auf —10 bis —15° gekühlt. Die abgetrennte Fl. wird eingedampft, der Rückstand in Bzl. gel. u. in 75%/ig. wss. NaOH erschöpfend extrahiert, wobei das *Hormon* in das Alkali übergeht. Aus dem Bzl. gewinnt man nach Abdest.. Aufnehmen in CH₃OH u. Einengen der filtrierten Lsg. die unverseifbaren *Lipoid*e als dickes, braunes Öl — *Insulin* wird in schwach saurem W. gel., A. zugesetzt u. eine Lsg. von Placentalipoiden in 66%/ig. A. zugefügt. Nach Abdest. des A. u. W. bei 40° im Vakuum kann man das Prod. mit Gallensäure oder Stärke, Insulin u. dgl. vermischen. (E. P. 357 555 vom 10/4. 1930, Auszug veröff. 22/10. 1931. D. Prior. 22/4. 1929.) ALTPEETER.

Chemische und pharmazeutische Fabrikation Dr. Georg Henning, Berlin-Tempelhof, *Gewinnung von weiblichem Sexualhormon aus dem Harn von schwangeren Frauen*, dad. gek., daß der Schwangerenharn mit festen Fettsäuren oder deren Estern oder mit festen, höheren Alkoholen behandelt wird u. daß man diesen Stoffen das *Hormon* durch geeignete Lösungsm. wieder entzieht. — Man versetzt z. B. 100 l Harn in der Wärme mit einer h. gesätt., alkoh. Lsg. von *Walrat*, verrührt 1—2 Stdn., läßt 24 Stdn. stehen, hebt die Kruste ab u. löst sie in h. A.; durch Kristallisation trennt man den *Walrat* ab, dampft ein, versetzt mit W., schüttelt mit PAe. aus u. dann nochmals mit Chf., welches das *Hormon* aufnimmt. — Geeignet sind auch Stearinsäure, Kakaobutter, Cetylalkohol. (D. R. P. 536 191 Kl. 12p vom 28/1. 1930, ausg. 19/10. 1931.) ALTPEETER.

Siegfried Loewe, Mannheim, *Darstellung von Stoffen, welche die Geschlechtsentwicklung verzögern*. Tier. oder menschliche Fil., wie Blut, Lymphe, Serum, Harn, werden unter Auslese der wirksamen Stoffe (durch Injektion des Ausgangsstoffe bei Versuchstieren u. Beobachtung der Herabsetzung ihrer Geschlechtstätigkeit) konzentriert. — Z. B. wird *Kaltsblut* geschleudert. Die Lsg. ist mehr als 3 mal wirksamer als der Nd. Sie wird einer Ultrafiltration unterzogen; das Filtrat wird eingeeengt. — *Serum* von jungen Schweinen wird vorsichtig getrocknet u. das Trockenprod. mit A. verrührt. Die vom A. durch Filtrieren befreite M. wird in W. aufgenommen, dialysiert u. aus dem Dialysat mit CH₃OH ein weniger wirksamer l. Anteil u. ein wirksamer fester Anteil gewonnen. — *Harn* gesunder Kinder wird eingeeengt u. die filtrierte Lsg. mit A. gefällt. Der Nd. liefert bei der Dialyse ein Dialysat, aus dem durch Einengen die wirksamen Stoffe erhalten werden. (E. P. 353 635 vom 16/6. 1930, Auszug veröff. 20/8. 1931. D. Prior. 19/6. 1929.) ALTPEETER.

E. Frederics, Inc., New York, übert. von: **Douglas R. Pinnock**, New Jersey, V. St. A., *Haarmittel*. Das Mittel besteht aus einer wss. Lsg. von (NH₄)₂CO₃ u. (NH₄)₃BO₃ im Verhältnis von 40:3. (A. P. 1 827 801 vom 24/8. 1928, ausg. 20/10. 1931.) SCHÜTZ.

Hermann Thoms, Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie. 9., verm. u. verb. Aufl. d. „Schule d. Pharmacie, chem. Tl.“. Berlin: J. Springer 1931. (VIII, 554 S.) gr. 8°. Lw. M. 28.50.

G. Analyse. Laboratorium.

K. Sommermeyer, *Ein empfindliches Membranmanometer*. Das Membranmanometer wird als Kondensator ausgestaltet u. die Druckänderungen aus der Kapazitätsänderung bestimmt. Eine Empfindlichkeit von 0,01 mm wird ohne Mühe erreicht, eine weitere Empfindlichkeitssteigerung ist möglich. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 155. 208—10. Juli 1931. Greifswald.) SKALIKS.

H. W. Foote und **Gosta Akerlof**, *Ein Thermostat für niedrige Temperatur*. Der mit einer elektr. Kühlanlage in Verb. stehende App. ist nach demselben Prinzip aufgebaut wie Thermostaten für höhere Temp.; das Kühlmittel durchströmt eine 18,28 m lange Cu-Schlange, die im App. liegt. Temp. zwischen Zimmertemp. u. 0° können auf $\pm 0,015^\circ$ konstant gehalten werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 389—90. 15/10. 1931. New Haven, Conn., Yale Univ.) R. K. MÜLLER.

Fritz Friedrichs, *Destillierapparat für Wasser*. An einen Kupferkolben ist etwa in der Mitte die Speisevorr. angeschlossen, deren Rohr bis an den Boden des Kolbens führt. An den Kolben schließt sich oben das Dampfableitungsrohr aus „R“-Glas mit absteigendem Kühler an, dessen Kühlwasser in die Speisevorr. tropft; dadurch wird die Kondensationswärme zur Vorwärmung des Speisewassers ausgenutzt. (Chem.-Ztg. 54. 383. 1930. Stützerbach, Thür.) R. K. MÜLLER.

A. Schleede und **E. Körner**, *Wasserdestillierapparat*. Für phosphoreszenzchem. Unters. muß die Cu-Blase des von FRIEDRICHS (vorst. Ref.) beschriebenen App. mit einem dichten Sn-Überzug versehen oder durch einen Kolben aus „R“-Glas ersetzt werden, wobei für kontinuierliche Dest. eine kleine Änderung der Konstruktion erforderlich ist (Ansatz des Überlaufansatzes am Kolbenboden). (Chem.-Ztg. 55. 808. 21/10. 1931. Leipzig.) R. K. MÜLLER.

E. B. Kester und **R. Andrews**, *Destillieraufsatz für Laboratoriumskolonnen*. Das Kondensat aus dem Rückflußkühler tropft in den ganz oben zunächst mit Hahn verschlossenen Hals des absteigenden Kühlers, wobei ein Überlauf in das Dest.-Gefäß vorgesehen ist. Wenn der niedrigsiedende Anteil sich im Aufsatz angesammelt hat (Minimum an dem in den asbestumwickelten Hals des Dest.-Kolbens eingesetzten Thermometer), wird durch Regulieren des Hahns der Ablauf eingestellt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 373. 15/10. 1931. Pittsburgh, Pa., Bureau of Mines.) R. K. MÜLLER.

S. Palkin, *Verbesserte Rektifikationssäule aus Gazeplatten für den Laboratoriumsgebrauch*. Abb. u. Beschreibung des App. Graph. Wiedergabe der scharfen Trennungen zwischen den einzelnen Fraktionen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 377—78. 15/10. 1931. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) W. SCHULTZE.

Ch. Zinzadze, *Kühler für Extraktions- und Destillierapparate*. (Vgl. C. 1930. I. 3080.) Beschreibung von 5 Aufsätzen für Dest.- u. Extraktionsapp. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1204—05. Sept. 1931.) R. K. MÜLLER.

Paul L. Kirk und **Roderick Craig**, *Verbesserte Technik für mikrogravimetrische Analysen*. Vff. verwenden als Filter für mikrogravimetr. Analysen folgende Vorr.: In ein Glasrohr wird ein Pt-Blech von ca. 0,13 mm Stärke mit einigen Löchern von 0,5 mm oder weniger lichter Weite eingeschmolzen. Etwa 1 cm oberhalb der Filterplatte wird mittels Schliff das Rk.-Rohr eingesetzt, dessen unteres Ende durch einen oben umgebogenen Glasrohrstopfen verschließbar ist; letzterer kann mittels eines ebenso gebogenen Glasrohres herausgedreht werden. Die Filterplatte wird mit feinem Asbest belegt (vgl. C. 1929. II. 3240) u. das Filterrohr nach Waschen mit W., A. u. Ä. auf der Mikrowaage gewogen. In dem mit Stopfen verschlossenen Rk.-Rohr wird die Fällung vorgenommen, wobei es bei $\text{SO}_4^{''}$ -Best. innerhalb eines etwas weiteren Reagensglases im Wasserbad erhitzt wird; Anhaften des Nd. kann evtl. durch vorherige Zugabe von Aceton, das im Rohr verbleibt, verhindert werden. Beim Einsetzen des Rk.-Rohres in das Filterrohr wird der Schliff mit Glycerin geschmiert. Nach Herausnehmen des Stopfens wird Rohr u. Stopfen sorgfältig mit W., A. u. Ä. gewaschen u. das Filterrohr nach Trocknung gewogen. Vff. zeigen, daß die Best. sehr geringer Mengen $\text{SO}_4^{''}$ u. Cl' (0,44—1,5 mg Substanz) mit Hilfe des App. sehr genau ausgeführt werden kann (Fehler 0—1,7%), ebenso Na'-Best. (2 mg) nach BARBER u. KOLTHOFF (C. 1928.

II. 589). (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 345—46. 15/10. 1931. Berkeley, Calif., Univ.) R. K. MÜLLER.

A. Debenedetti, *Über ein Verfahren zur Messung der maximalen Doppelbrechung zweiachsiger Mineralien mit Hilfe der Fedorowschen Platte*. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 134—38. 1931. Turin, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. MÜLLER.

S. Tolansky, *Eine einfache, verbesserte Methode zur Reduktion von Fabry-Perot-Beobachtungen*. Die Methode ist einfacher u. genauer als die bisher bei Feinstrukturmessungen mit dem FABRY-PEROT-Interferometer üblichen. (Journ. scient. Instruments 8. 223—25. Juli 1931. Durham, Univ.) SKALIKS.

A. Guenther, *Quantitative optische Spektralanalyse von Bleilegerungen*. Die Ergebnisse der quantitativen opt.-spektroskop. Auswertung der Emissionsspektren der Systeme: Li, Cu, Zn, Au, Tl u. Bi in Pb, sowie Ag in Sn werden mitgeteilt, die sich zur quantitativen opt. Best. im Bereich von etwa 10—0,001% als günstig bewährt haben. Die Ergebnisse sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 200. 409—18. 14/10. 1931. Freiburg i. Br., Univ., Inst. f. physikal. Chem.) KLEVER.

C. C. Coons, *Kontinuierliche p_{H} -Messung mit Chinhydronelektroden*. An Pufferlsgg. mit $p_{\text{H}} = 1,25—7,85$ wird festgestellt, daß Zugabe von 7 mg Chinhydrone (in Aceton gel.) zu 100 cem Lsg. genügt, um den p_{H} -Wert mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ zu messen. — Die Löslichkeit von Chinhydrone in W. wird durch Titration mit KMnO_4 u. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ bestimmt, sie beträgt bei 0° 0,116, bei 6° 0,122, bei 10° 0,154, bei 20,1° 0,320, bei 30,2° 0,530, bei 40,5° 0,754 u. bei 50° 1,035 g in 100 cem Lsg. Die Löslichkeit von Chinhydronekugeln bei Durchströmen von Leitungswasser genügt von gewissen Grenzbedingungen (100 cem W./Min., 20° Minimaltemp.) an nicht, um genügende Mengen in Lsg. zu bringen. Zweckmäßiger erscheint kontinuierliche Zugabe der erforderlichen Mindestmenge zur strömenden Fl. — Pt-Elektroden sind Au-Elektroden vorzuziehen, da sie ihre Reproduzierbarkeit länger behalten; zur Reinigung wird 3 Min. Kochen in 5—10%ig. NaHSO_4 -Lsg. empfohlen, bei starker Verunreinigung kann vorher in 50%ig. HNO_3 gekocht werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 402—07. 15/10. 1931. Philadelphia, Pa., LEEDS & NORTHRUP Co.) R. K. MÜ.

I. M. Kolthoff und **E. A. Pearson**, *Stabilität von Kaliumferrocyanidlösungen*. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsgg. sind in durchsichtigen Flaschen gegenüber Licht weniger beständig als in braunen Flaschen. Mit zunehmender Acidität (z. B. $p_{\text{H}} = 5,0—5,2$) nimmt die Stabilität der Lsgg. ab. Die Umkrystallisiermethode hat auf die Stabilität der Lsgg. keinen merklichen Einfluß. Durch Ggw. von $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ wird die Zers. begünstigt. Verd. Lsgg. sind weniger beständig als konz. Lsgg. Durch Verwendung von 0,2%ig. Na_2CO_3 -Lsg. als Lösungsm. wird gute Stabilität der Lsgg. erzielt. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 381—82. 15/10. 1931.) R. K. MÜLLER.

A. C. Egerton und **L. M. Pidgeon**, *Gasabsorptionspipette*. Eine Pipette wird beschrieben, welche das zu absorbierende Gas stets frischer Absorptionsfl. aussetzt u. die Fl.-Oberfläche ständig erneuert. (Journ. scient. Instruments 8. 234. Juli 1931) SKAL.

Elemente und anorganische Verbindungen.

D. P. Liebenberg und **S. Leith**, *Vergleich verschiedener Methoden zur Schwefelbestimmung in Eisenpyriten*. Nach Diskussion verschiedener Methoden, die entweder zuviel Zeit erfordern oder unregelmäßige Werte liefern, empfiehlt Vf. für die S-Best. in Pyriten folgendes Verf.: Die Probe wird fein gemahlen u. 1 Stde. im Dampfbogen getrocknet. 0,5 g werden abgewogen u. in einem 15 cem-Nickeltiegel mit 5 g Na_2O_2 innig gemischt, sodann noch 1 g Na_2O_2 darübergeschichtet. Das Gemisch wird geschmolzen u. 1 Min. auf dunkler Rotglut gehalten. Der Tiegelinhalt wird in einem 800 cem-Becher mit 200 cem dest. W. gel. u. ausgespült. Dann wird mit HCl alles $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel. u. noch 10 cem Überschuß zugefügt. Die Lsg. wird auf dem Wasserbad bis zur Klärung erhitzt u. dann auf 400 cem aufgefüllt. Mit 10 cem 10%ig. KJ -Lsg. wird Fe^{++} reduziert u. J abdestilliert. Durch langsame Zugabe von 50 cem h. 10%ig. BaCl_2 -Lsg. wird BaSO_4 gefällt u. über Nacht stehen gelassen. Dann wird in einen gewogenen Goochtiiegel dekantiert, der Nd. dreimal mit h. dest. W. gewaschen, in den Tiegel überführt, Cl -frei gewaschen, im Dampfbogen getrocknet u. in einem Ni-Tiegel bis zur Gewichtskonstanz des Goochtiiegels gegläht. Bei Ggw. von Cu wird zweckmäßig mit Hypophosphit oder Al reduziert. (Journ. South African chem. Inst. 14. 47—51. Juli 1931.) R. K. MÜLLER.

J. R. Andrews, *Volumetrische Bariumchromatmethode zur Sulfatbestimmung*. 100 cem sd. W. mit 2—200 mg SO_4^{--} werden in einem 300 cem-ERLENMEYER-Kolben

mit konz. HCl gegen Methylorange neutralisiert (2—3 Tropfen Überschuß), dann alle reduzierenden Bestandteile mit 0,5%₀ig. KMnO₄ oxydiert, KMnO₄-Überschuß mit H₂O₂ zerstört, 10 ccm 30%₀ig. Na-Acetatlg. u. für je 15 mg SO₄'' 10 ccm BaCrO₄-Reagens (5 g BaCrO₄ + 26 ccm HCl + 975 ccm W.) u. 3 Tropfen konz. NH₃ zugefügt u. noch 5 Min. gekocht. Nach Abkühlung wird filtriert u. das Filtrat nach Zugabe von 10 Vol.-% H₂SO₄ (1:1) mit (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ (39 g + 900 ccm W. + 50 ccm H₂SO₄) bis zu deutlicher Blaufärbung (+ 2 ccm im Überschuß) titriert. Nach 1—2 Min. wird mit KMnO₄ (1 ccm = 2 mg SO₄'') zurücktitriert. Bei Lsgg. mit 0,5—2 mg SO₄'' werden vor der Best. 2 mg SO₄'' zugefügt u. vom Ergebnis abgezogen. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 361—62. 15/10. 1931. Allentown, Pa.) R. K. MÜLLER.

D. S. Reynolds und **K. D. Jacob**, *Methode zur Bestimmung von Fluor in Rhosphat und Thomasschlacke*. Aufschluß durch Schmelzen aus Soda u. SiO₂-Gel. Extraktion des wasserunl. Rückstandes mit verd. HNO₃. Nach Fällung von Ca u. P₂O₅ wird F als Bleichchlorofluorid (PbFCl) gefällt. Ein Vergleich dieser Methode mit der gasvolumetr. Best. an verschiedenen Phosphatmineralien ergibt für erstere immer höhere F-Werte. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 366—70. 15/10. 1931.) W. SCHULTZE.

D. S. Reynolds und **K. D. Jacob**, *Die Wirkung verschiedener SiO₂-Formen bei der gasvolumetrischen Fluorbestimmung*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Verwendung von feinpulverisiertem Quarz zur F-Best. in Phosphatmineralien konnte bis zu 95%₀ des vorhandenen Fluors gasvolumetr. bestimmt werden, bei der Verwendung von ungeglühtem Silicagel nur bis zu 25%₀. Zur Erklärung dieser Tatsache wird die Bldg. einer nichtfl. Zwischenverb. von der Zus. SiOF₂ angenommen. Verss. mit Silicagel, welches bei verschiedenen Tempp. geglüht wurde, ergaben, daß bei 1150° geglühtes Silicagel die gleichen Resultate wie Quarz liefert. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 371—73. 15/10. 1931.) W. SCHULTZE.

Margarete Horn, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Arsens*. Kurze Beschreibung der Methoden nach biolog. u. chem. Nachweis von As u. zu seiner Best. (Ztschr. Desinfektion 23. 365—76. Sept. 1931.) HERTER.

K. L. Ackermann, *Schnellmethode zur Bestimmung von Arsen in Weißmetallen*. 1—3 g Feilspäne werden in HNO₃, D. 1,90, gel., zur Trockne verdampft, evtl. abgeraucht, mit etwas konz. HCl versetzt u. mit HCl in einen 750 ccm-Dest.-Kolben gespült. Nach Zusatz von 2 g CuCl zur Red. des AsCl₅ wird die Lsg. mit HCl gesätt. u. unter Durchleiten von HCl-Gas AsCl₅ restlos überdestilliert, wobei zu weitgehende Konz. zu vermeiden ist (Sb!). Das Destillat wird mit eiskalter NaOH in Eiswasser neutralisiert u. mit festem NaHCO₃ alkal. gemacht. Diese Lsg. wird mit einer Lsg. von 10 g J + 10 g (KJ + H₂O) in 1 l titriert, die mit NaHCO₃-alkal. As₂O₃-Lsg. (aus As + HNO₃ → As₂O₅; + SO₂ → As₂O₃) eingestellt ist. Zur Verringerung des Fl.-Vol. u. zur Ersparnis an Alkalien kann aus dem Destillat As₂S₃ gefällt u. nach Lsg. mit NH₄OH mittels H₂O₂ in H₃AsO₄ überführt werden, die mit SO₂ zu H₃AsO₃ reduziert wird. Dadurch wird jedoch die Dauer des Verf. von 2 auf 7 Stdn. verlängert. (Chem.-Ztg. 55. 702. 12/9. 1931. Dortmund.) R. K. MÜLLER.

A. Jilek und **V. Vicovský**, *Beitrag zur Bestimmung von Eisen in Gegenwart von Mangan mittels Hydrazinhydrats*. Da Fe(OH)₃ bei p_H = 3—7, Mn(OH)₂ aber bei p_H = 8,4—10 ausfällt, läßt sich Fe⁺⁺⁺ u. Mn⁺⁺ durch Zusatz einer schwachen Base einer solchen Konz. trennen, daß nur die für die Fällung von Fe(OH)₃ nötige OH-Konz. erreicht wird. Da NH₃ hierzu nicht geeignet ist, wählen Vff. Hydrazinhydrat. Damit die Red. von Fe⁺⁺⁺ zu Fe⁺⁺ vermieden wird, wird folgendermaßen vorgegangen: Zur verd. Lsg. von Fe⁺⁺⁺ u. Mn⁺⁺ werden etwa 2 g NH₄Cl zugefügt, dann wird mit verd. NH₃ bis zur Gelbfärbung von Methylrot neutralisiert; nach Erhitzen bis zum Sieden wird durch einmalige Zugabe eines schwachen Überschusses einer verd. Hydrazinhydratlg. (1:25) gefällt. Nach kurzem Sieden wird der pulverige Fe(OH)₃-Nd. auf einem Filter gesammelt, mit einer w. Lsg. von 1 g NH₄Cl in 100 ccm W. + 1 ccm Hydrazinhydrat (1:25) u. dann mit w. W. gewaschen. (Collect. Trav. chim. Tchécoslavaquie 3. 379—84. Aug.-Sept. 1931. Brünn, Tschech. Techn. Hochschule, Inst. f. analyt. Chem.) LORENZ.

Organische Substanzen.

John E. S. Han und **T. L. Chu**, *Benzidinmethode zur Bestimmung von Essigsäure in Bleiacetat*. Vff. fällen Pb⁺⁺ in einer Lsg. von 0,94—0,95 g Pb-Acetat in 20 ccm W. durch Zugabe von 0,2-n. H₂SO₄ bis zur deutlichen orangefarbenen Färbung von Thymolblau.

Nach Zugabe von 50 ccm A. wird filtriert u. der H_2SO_4 -Überschuß mit Benzidin gefällt, wieder filtriert u. die Essigsäure mit 0,1-n. NaOH bis zu gelblichgrüner Färbung titriert. Die Ergebnisse stimmen mit den durch H_3PO_4 -Dest. erhaltenen gut überein. Als Indicator kann auch Phenolphthalein verwendet werden. Pb kann durch Wägung des $PbSO_4$ auf Goochtiigel bestimmt werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 379—81. 15/10. 1931. Schanghai.) R. K. MÜLLER.

D. T. Englis und **F. A. Dykins**, *Wirkung der Aminosäuren auf die Drehung von Glucose und Fructose und ihre Bedeutung bei der polarimetrischen Bestimmung von Rohrzucker*. Vff. untersuchen die Einw. von Glykokoll u. Asparagin auf Glucose mit Hilfe vergleichender polarimetr. Messungen u. gleichzeitiger Best. des Red.-Vermögens nach der jodometr. Methode. Die Ergebnisse von EULER u. Mitarbeitern werden bestätigt u. weiter ausgebaut. In schwach alkal. Milieu, $pH = 10,3$, bei 0° tritt eine Rk. zwischen Aminosäure u. Zucker nur in sehr geringem Umfang ein. Der bei 25° gebildete Glykokoll-glucosekomplex wird durch Ansäuern langsam, aber fast vollständig wieder gespalten. Bei 35° entstehen dagegen Prodd., die durch Säuren nicht wieder zerlegt werden. Asparagin verhält sich im Prinzip ebenso wie Glykokoll. — Fructose zeigte keine merkliche Drehungsänderung in Ggw. von Glykokoll oder Asparagin bei $pH = 8,15$ bis $pH = 10,30$. — Bei der polarimetr. Rohrzuckerbest. in Pflanzensäften muß also der Rk. von Glucose mit Aminosäuren Rechnung getragen werden. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 17—21. 15/1. 1931. Urbana, Univ.) OHLE.

F. A. Dykins und **D. T. Englis**, *Die Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Fructose und Glykokoll mittels der jodometrischen Methode*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Best. von Glucose in Ggw. von Fructose u. Glykokoll nach der Methode von CAJORI verbraucht sowohl die Fructose, als auch das Glykokoll Jod, so daß zu hohe Glucosewerte gefunden werden. Dieser Mehrverbrauch an Jod ist am kleinsten, wenn die Lsg. mit Dinatriumphosphat u. NaOH auf $pH = 11,48$ gepuffert wird. Optimale Rk.-Dauer 60 Min. (Ind. engin. Chem. Analytical Edition 3. 21—23. 1931.) OHLE.

Maurice François und **Laure Seguin**, *Bestimmung einiger Derivate des Phenols und der Salicylsäure in Form des Lautemannschen Rots*. (Vgl. C. 1931. II. 1034.) Durch Einw. von J auf eine alkal. Lsg. von Thymol entsteht bekanntlich ein Nd. von Aristol. Versteht man unter Aristolen unl., meist gefärbte, sofort ausfallende J-Verbb., so geben auch Carvacrol, α - u. β -Naphthol u. Guajacol die Rk., nicht aber Phenol u. die mehrwertigen Phenole. Indessen haben LAUTEMANN (1861) u. später BOUGAULT (Journ. Pharmac. Chim. [6] 288 [1908]. 145) gezeigt, daß Phenol, wenn man seine Lsg. in Soda mit J erwärmt, langsam eine unl., Lautemannsches Rot genannte J-Verb. liefert. Man kann diese als ein sich langsam bildendes Aristol ansehen, besonders da man, wie Vff. gefunden haben, die Soda vorteilhaft durch NaOH ersetzen kann, u. darf demnach behaupten, daß alle einwertigen Phenole Aristole geben. — Vff. zeigen, daß sich die Rk. zur genauen quantitativen Best. des Phenols u. der Salicylsäure u. ihrer Derivv. benutzen läßt. Da LAUTEMANNsches Rot die Rohformel $C_{12}H_4O_2J_4$ besitzt, entspricht 1 Mol. desselben 2 Moll. Phenol oder Salicylsäure. Aus letzterer wird bei der Rk. das CO_2H eliminiert. Es gelingt wie folgt, LAUTEMANNsches Rot kristallisiert zu erhalten: Lsg. von 0,5 g Salicylsäure in 100 ccm W. u. 10 g kryst. Soda mit 5 ccm konz. J-Lsg. (12,7 g J u. 20 g KJ in 100 ccm) versetzen u. 48 Stdn. stehen lassen, wonach sich mkr. Nadeln abgeschieden haben. — Best. des Phenols: 2 g Phenol in W. u. Spur NaOH zu 100 ccm lösen, davon 10 ccm mit 5 ccm NaOH (D. 1,33) u. 100 ccm W. auf sd. W.-Bad 20 Min. erhitzen, obige J-Lsg. in Portionen von 1 ccm bis zur deutlichen Braunfärbung zugeben, noch 1 Stde. erhitzen. Nach Erkalten überschüssiges J mit Na_2SO_3 entfernen, Nd. auf gewogenem Doppelfilter sammeln, waschen, bei 100° trocknen. Gew. $\times 0,2732 =$ Phenol. — Best. der Salicylsäure ebenso, jedoch Probe direkt abwägen. Faktor 0,4012. Die Alkalisalze werden ebenso bestimmt. Vom Bi-Salicylat erhitzt man ca. 0,5 g mit 50 ccm W. u. 5 ccm NaOH 1 Stde. auf sd. W.-Bad, dekantiert, wäscht das $Bi(OH)_3$ u. verfährt mit dem Filtrat wie oben. — Vom Aspirin nimmt man ca. 0,3 g; im übrigen keine Abweichung, da Aspirin sehr leicht verseift wird. Faktor 0,4012 (als Salicylsäure) oder 0,5232 (als Aspirin). — Best. des Salols: Obwohl dieses schwer verseifbar ist, liefert es quantitativ LAUTEMANNsches Rot, u. zwar zugleich mit der Salicylsäure u. mit der Phenolhälfte. Man verfährt mit ca. 0,25 g wie oben, erhitzt aber vor Zugabe des J 1 Stde. auf sd. W.-Bad. Faktor 0,3110. — Best. des Salicylsäuremethylesters: 3 ccm desselben genau wägen, mit 50 ccm W., 50 ccm A. u. 20 ccm NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß kochen, in Schale fast verdampfen, in W. aufnehmen, auf 200 ccm auffüllen, davon 20 ccm

mit noch 3 cem NaOH 1 Stde. auf W.-Bad erhitzen, weiter wie üblich. Faktor 0,4418. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1922—29. Sept. 1931.) LINDENBAUM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. M. Joblin, *Bestimmung des Erstarrungspunktes von physiologischen Lösungen*. Es wird ein unkomplizierter App. für die Best. des E. von kleinen Mengen (1 cem) physiolog. Lsgg. beschrieben. (Journ. biol. Chemistry 91. 551—57. Mai 1931.) SCHÖNF.

Martin Jacoby, *Die physiologische und pathologische Bedeutung des Blutzuckers und seine Bestimmung*. (Dtsch. med. Wchschr. 57. 1848—50. 30/10. 1931. Berlin.) PANT.

—, *Die Bestimmung des Chinins im Blut*. Man fand für die von VEDDER u. MASEN (Amer. Journ. of Tropical Med. 11. Nr. 3. S. 217) angegebenen Methoden zur Best. des Chinins im Blut einen mittleren Fehler von 3,5% u. einen maximalen Fehler von 12%. Die Methode wurde zur Unters. der Chininwrkg. bei Malaria benutzt, worüber nähere Angaben gemacht werden. (Journ. trop. Medicine Hygiene 34. 349—50. 15/10. 1931.) PANTKE.

Christian Bomskov, *Methodik zur jodometrischen Mikromagnesiumbestimmung in organischen Flüssigkeiten*. 2 cem Serum + 2 cem W. werden mit 20%ig. CCl_4 , CO_2 , H enteivweiß, zentrifugiert, 3 cem Zentrifugat im Zentrifugenglas mit ca. 10 Tropfen konz. NH_3 u. kryst. NH_4Cl versetzt, auf 80—90° erhitzt, das Mg mit 10—14 Tropfen 4%ig. alkoh. 8-Oxychinolinlg. gefällt, der abzentrifugierte Nd. in HCl gel., mit NH_3 + NH_4Cl umgefällt, abzentrifugiert, mit NH_3 -haltigem W. gewaschen, in verd. HCl gel., mit kryst. KBr versetzt, das 8-Oxychinolin mit 0,01-n. KBrO_3 bromiert u. das überschüssige Br jodomet. mit 0,01-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert. 1 cem verbrauchter 0,01-n. KBrO_3 entspricht 0,03 mg Mg. Fehlergrenze 1—2%. (Ztschr. physiol. Chem. 202. 32—36. 16/10. 1931. Kiel, Univ.-Kinderklinik.) GUGGENHEIM.

Ludwig Heilmeyer, *Die spektrophotometrische Bestimmung des Urobilins und Urobilinogens mit besonderer Berücksichtigung der Terwenschen Methode, zugleich eine Kritik der quantitativen Urobilinbestimmung überhaupt*. Spektrophotometr. Unterr. ergaben, daß Urobilin kein chem. Individuum ist, u. daß die Lichtabsorptionserscheinungen der Zn-Verb. der Urobiline ebenso wie die der Urobiline selbst stark variieren. Eine quantitative Urobilinbest. ist nur über das Urobilinogen möglich u. zwar nach der von TERWEN (C. 1925. I. 2716) angegebenen Methode. Das quantitative Absorptionsspektrum des Urobilinogenaldehydkondensationsprod. zeigte absol. Konstanz; sein Absorptionsverhältnis wurde zu 0,000 009 23 gefunden. Es wird eine Methode zur quantitativen Best. des Urobilinogens sowie der Summe Urobilin + Urobilinogen mitgeteilt. (Ztschr. ges. exp. Medizin 76. 220—35. 2/4. 1931. Jena, Med. Univ.-Klinik.) PANTKE.

J. J. Hofman und **J. de Keuning**, *Zuckerbestimmung im Urin mit dem Glucophot*. Vff. haben Harnzuckerbest. mit dem Glucophot nach H. CITRONS (Hersteller R. KALLMEYER & CO., Berlin) titrimetr. u. polarimetr. nachgeprüft. Der App. arbeitet ungenau u. kommt daher für exakte Bestst. nicht in Frage. (Vgl. auch K. SEILER, C. 1931. II. 3130.) (Pharmac. Weekbl. 68. 584—89. 20/6. 1931.) TRÜPER.

E. Kraft-Boxberger, *Harnpentose*. Hinweis auf die Bedeutung des Vork. von Pentosen im Harn für die Harnzuckerbest. u. deren Bewertung. Zum Nachweis der Pentosen gibt die Orcin-Rk. nach SALKOWSKY u. BLUMENTHAL in ihrer verbesserten Form nach BIAL die besten Resultate. (Apoth.-Ztg. 46. 1132—34. 9/9. 1931.) TRÜPER.

Fr. Luther, *Methode zur quantitativen Bestimmung von o-Oxychinolin neben Phenol im Harn nach Chinoralgaben*. Vf. konnte nachweisen, daß nicht alles Oxychinolin als solches ausgeschieden wird, sondern durch Spaltung im Organismus zu einem nicht geringen Teil als Phenol im Harn erscheint. Es wird eine Methode zur Feststellung des Mengenverhältnisses von Oxychinolin zu Phenol angegeben. (Dtsch. med. Wchschr. 57. 1739. 9/10. 1931. Erlangen, Univ.-Frauenklinik.) FRANK.

E. Renaux, *Diagnose der Trunkenheit. Bestimmung des Alkohols im Harn*. (Vgl. C. 1931. I. 492.) Während der A. im Blute bereits nach 9 Stdn. nicht mehr nachweisbar ist, gelingt sein Nachweis dann noch im Harn auf Grund dessen Geh. an Aceton, Diessigsäure u. Oxybuttersäure nach Entfernung des Formalins. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 827—28. 1/11. 1931.) GRIMME.

J. J. L. Zwickler, *Nachweis und Trennung von Barbitalen bei der toxikologischen Untersuchung*. Zum Nachweis von Barbitalen in Urin u. anderen toxikolog. Objekten schüttelt man 1 Teil des Materials mit Ä. aus, verdampft den Ä., löst den Rückstand in wenig W.-freiem Methanol, fügt Kobaltchlorid trocken oder in Methylalkohol gel.

hinzu bis zur blaßrosa Färbung u. alkalisiert tropfenweise mit gesätt. Lsg. von BaO in Methylalkohol. Bei Ggw. von Barbitalen tritt tiefblaue Färbung auf. Die Abscheidung von Barbitalen in saurem Zustand aus stark verunreinigten äth. Auszügen von Urin usw. kann erfolgen, indem man den Verdampfungsrest in Pyridin-haltigem W. auflöst u. mit einem Reagens fällt, das aus Pyridin, CuSO_4 u. W. besteht. Swl., violettrote Verb. von der Formel $\text{Barbital}_2\text{CuPy}_2$ fallen aus, die nach Auswaschen u. Umsetzung mit verd. Säuren sehr reine Barbitale liefern, die durch den F. u. die Krystallrkk. identifiziert werden können. Die Fällung ist spezifiz., empfindlich u. quantitativ. (Pharmac. Weekbl. 68. 975—83. 26/9. 1931.) TRÜPER.

Willis D. Gallup u. **A. H. Kuhlman**, *Vorläufiger Bericht über die Bestimmung der Proteinverdaulichkeit nach modifiziertem Verfahren*. Vff. empfehlen die Verdaulichkeit aus dem SiO_2 -Geh. des Kotes zu berechnen. (Journ. agricult. Res. 42. 665—69. 1931.) GRIMME.

Hermann Kunz-Krause, *Die botanischen Autornamen der Drogen der 5. und 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches*. (Pharmac. Ztg. 76. 1210—13. 1222—23. 31/10. 1931. Dresden.) HERTER.

Paul Fleury und **Jean Courtois**, *Untersuchung über eine direkte jodo-argometrische Methode*. (Bull. Soc. chim. France [4]. 49. 860—72. Juni 1931. — C. 1931. II. 2363.) HERTER.

Hugo Kollar, *Über den qualitativen und quantitativen Nachweis von Wasser im „Alcohol absolutus“*. Zusammenstellung bekannter Verff. (Pharmac. Presse. 36. Wiss. prakt. Heft 102. Juli 1931. Ratibor.) HERTER.

E. C. M. J. Hollman, *Die Scopoletinreaktion bei Extractum Hyoscyami*. Krit. Nachprüfung der von der niederl. Pharmacopoe V angegebene Fluoreszenzrk. auf Scopoletin in Extr. Hyoscyami. (Pharmac. Weekbl. 68. 1063—68. 24/10. 1913.) TRÜPER.

A. R. Bliss jr., **E. L. Davy**, **W. H. Blome**, **N. T. Chamberlin**, **R. I. Grantham** und **R. W. Morrison**, *Eine vergleichende Methode über drei Untersuchungsverfahren für campherhaltige Opiumtinktur der Pharmakopoe der Vereinigten Staaten*. Von den 3 Methoden erwies sich diejenige nach ST. JOHN als die einfachste, schnellste u. billigste. Die Tinktur wird mit NH_2SO_4 versetzt, eingedampft, mit NaCl versetzt, mit NH_3 schwach alkal. gemacht u. mit Chlf. u. A ausgeschüttelt. Aus der Chlf.-A-Lsg. wird das Morphinsalz mit NaOH-Lsg. ausgeschüttelt, dann die alkal. Lsg. mit HCl schwach gesäuert u. mit NH_3 alkal. gemacht. Das Alkaloid wird mit Chlf. ausgeschüttelt, zur Trockne eingedampft, in A. gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, der Überschuß gegen Methylrot mit NaOH zurücktitriert. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 885—91. Sept. 1931.) TRÜPER.

B. Bleyer, **F. Schlemmer** und **W. Müller-Parcham**, *Neue Bewertungsmerkmale für den Lebertran*. Vff. haben eine Reihe Vitamin-A-haltiger Stoffe mittels der Antimontrichloridrk. nach CARR u. PRICE u. des HELLIGE-AUTHENRIETH-Colorimeters geprüft. Die Versuchsergebnisse berechneten zu der Annahme der Möglichkeit, unter bestimmten Vers.-Bedingungen für Arzneilebertran u. andere Trane Normen bzgl. des Vitamin-A-Geh. aufzustellen. (Apoth.-Ztg. 46. 1128—30. 9/9 1931.) TRÜPER.

Franz Vieböck und **Cornelia Brecher**, *Methoden zur Bestimmung von Senföl*. (Vgl. C. 1931. I. 978.) Mit alkal. H_2O_2 reagiert Senföl unter Bldg. von primärem Amin, CO_2 u. H_2SO_4 . Rhodanide reagieren langsamer u. wahrscheinlich nach dem Schema: $\text{RSCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSH} + \text{HCNO}$; $\text{RSH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{H}$. Auf diese Rk. wird eine acidimetr. Best. von Senföl gegründet. 5 cem einer 2%ig. Lsg. von Senföl versetzt man in einem Guß mit einem Gemisch von 2 bis 3 cem 30%ig. H_2O_2 , ca. 10 cem W. u. 25 cem 0,1-n. NaOH. Nach 3 Min. titriert man bei starker Dimethylgelbfärbung mit 0,1-n. HCl auf deutlichen Umschlag. 1 cem Lauge = 9,912 mg Allylsenföl bzw. Rhodanid. Will man die Rhodanidmenge ermitteln, so setzt man noch 2 cem Säure zu, wobei die Cyansäure gemäß $\text{HCNO} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2$ zerfällt u. titriert nach $\frac{1}{2}$ Stde. wieder auf Gelb. Die Differenz aus den Gesamtmengen Lauge u. Säure gibt jetzt das reine Senföl an. (Pharmac. Monatshefte 11. 203—06. 1930. Wien, Univ.) HERTER.

P. Karsten und **D. van Os**, *Die Beurteilung von Kreolin*. Vff. haben vergleichende Unters. mit Kreolin angestellt, auf Grund deren Ergebnisse sie Anforderungen, die an Kreolin zu stellen sind u. Prüfungsvorschriften für den Ergänzungsband der Pharm. Ned. V. vorschlagen. (Pharmac. Weekbl. 68. 295—303. 4/4. 1931.) TRÜPER.

- Otto Liesche, Rechenverfahren und Rechenhilfsmittel mit Anwendungen auf die analytische Chem. Stuttgart: Enke 1932. (Auszg. 1931). (VIII, 201 S.) gr. 8°. = Die chemische Analyse. Bd. 30. M. 20.—; Lw. M. 22.—.
- Ed. Moreau et J. Beck, Guide pratique d'analyses médicales par des méthodes simples et rapides. Paris: Vigot frères 1931. (XVI, 216 S.) Br.: 15 fr.
- Oskar Mündel, Anleitungen zu bakteriologischen und klinisch-chemischen Untersuchungen. Berlin: Karger 1932. [Auszg. 1931]. (VI, 158 S.) 8°. Durchsch. Lw. M. 5.—.
- John C. Ware, Analytical chemistry. London: Chapman & Hall 1931. (462 S.) 8°. 22 s. 3 d. net.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

- , *Unentflammare Lösungsmittel. Die Chlorderivate von Athan und Athylen.* Ölextraktion; Trockenreinigung. Entfetten der Rohwolle. Reinigen von Textilien. Vorsichtsmaßnahmen bei der Verwendung der Lösungsm. (Chem. Age **24**. 578. 27/6. 1931.) KÖNIG.
- Jas. Mac Gregor, *Trichloräthylen in der Lösungsmittelextraktion.* Beschreibung von Extraktionsanlagen mit dem unentflammaren Trichloräthylen an Hand von Abbildungen der App. (Chem. Age **24**. 576—77. 27/6. 1931.) KÖNIG.
- J. Arthur Reavell, *Einige Ausblicke auf die Rückgewinnung von Lösungsmitteln.* Endbehandlung der rückgewonnenen Lösungsm. Entfernung gel. Verunreinigungen. Abbildungen der App. (Chem. Age **24**. 579—80. 27/6. 1931.) KÖNIG.
- , *Wiedergewinnung von Lösungsmitteln durch den Silicagelprozeß. Seine Vorteile und Wirksamkeit.* Vorteile beim Gebrauch von Silicagel. Mechanismus des Wiedergewinnungsprozesses. Abbildungen der App. (Chem. Age **24**. 581—82. 27/6. 1931.) KÖNIG.
- Hanns Schmidt, *Das Steinfilter in der Industrie. (Unter besonderer Berücksichtigung der Kunstfaserindustrie.)* Es wird der Aufbau der Filtersteine aus den Grundstoffen, die Eigg. der verschiedenen Sorten u. deren Anwendung bei den einzelnen Filtersystemen besprochen. (Chem. Apparatur **18**. 222—25. 233—36. 10/11. 1931.) H. SCHMIDT.
- Link, *Neue Trocknungseinrichtungen für chemische Produkte.* Turbinentrockner mit erwärmter Luft der BÜTTNER-Werke, Uerdingen. Beschreibung u. Abb. (Chem.-Ztg. **55**. 772—74. 7/10. 1931.) ELLMER.
- Max Barthel, *Theorie der Destillierkolonnen.* (Vgl. C. 1931. I. 1421.) Unter Berücksichtigung des in Dest.-Kolonnen herrschenden dynam. Gleichgewichts werden Gleichungen für den Entropiefluß u. die Konz.-Änderung in Fraktionierkolonnen abgeleitet. (Rev. techn. Luxembourgeoise **23**. 186—89. Sept./Okt. 1931. Brüssel.) R. K. MÜLLER.
- G. A. Perley, *Kontrollmethoden bei chemischen Prozessen.* Grundlagen der chem.-techn. Meßmethoden u. -App. (Chem. Markets **29**. 385—91. Okt. 1931.) SCHUSTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Herstellung schmelzbarer Stoffe in Körper einheitlicher Teilchengröße.* Die geschmolzenen Stoffe werden mit Hilfe rotierender Scheiben oder Zentrifugen verspritzt u. die fortgeschleuderten Teilchen während des Fluges abgekühlt. (F. P. 696096 vom 26/5. 1930, ausg. 26/12. 1930. D. Prior. 29/5. 1929.) HORN.

Paul Louis Armand Thiberge, Nanterre, Frankreich, *Verfahren zum ununterbrochenen Mischen oder Emulgieren von Flüssigkeiten,* dad. gek., daß die verschiedenen Fl. getrennt in Form von dünnen Schichten oder Fäden an verschiedenen Punkten der Rührvorr. zugeführt werden. Das Verf. soll insbesondere zum Mischen bzw. Emulgieren von zähen Fl., z. B. von Schmierölen, Firnissen u. Farben in bestimmten Verhältnismengen dienen. (D. R. P. 513 023 Kl. 12e vom 28/5. 1929, ausg. 22/11. 1930. F. Prior. 29/5. 1928.) HORN.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung von Dispersionen.* Als Dispergierungsmittel werden quaternäre Ammoniumverb. von unsymm. gemäß E. P. 294582; C. 1929. II. 2731 hergestellte acylierten Diaminen, wie z. B. Oleylaminoäthyläthylbenzylammoniumchlorid, Oleylaminoäthyläthylmethylammoniummethylsulfat u. Oleylaminoäthyläthylmethylammoniumchlorid, verwendet. (E. P. 358 202 vom 14/8. 1930, ausg. 29/10. 1931.) RICHTER.

Alfred Walker Empson, London, *Vorrichtung zum Emulgieren trockener und flüssiger Stoffe.* (D. R. P. 522 883 Kl. 12e vom 25/12. 1927, ausg. 16/4. 1931.) HORN.

Duncan Stewart und **A. M. Riesen**, übert. von: **Robert H. Hargreaves**, San Jose, Kalifornien, *Emulgiervorrichtung*. (A. P. 1 809 033 vom 17/12. 1928, ausg. 9/6. 1931.) HORN.

William James Davy, East Croydon, *Emulgier- und Mischvorrichtung*. Die Vorr. soll z. B. zum Emulgieren von Ölen, Fetten, Cremes usw. dienen. (E. P. 339 751 vom 8/11. 1929, ausg. 8/1. 1931.) HORN.

Alfred Bartlett Smith und **Clifford Ross Smith**, England, *Mischvorrichtung*. (F. P. 691 275 vom 6/3. 1930, ausg. 20/10. 1930. E. Prior. 22/3. 1929.) HORN.

Valdemar Charles From, Paris und **Charles Donovan Rowley**, London, *Reinigen und Sterilisieren von Flüssigkeiten*. Die zu reinigenden oder sterilisierenden bzw. zu reinigenden u. sterilisierenden Fl. werden der Einw. kräftiger Schallwellen oder von kräftigen Wellen ausgesetzt, deren Längen etwas geringer sind als die Länge von Schallwellen oder deren Länge etwas übertreffen. Geeignet sind von einem Lautsprecher erzeugte Wellen. Die zu behandelnden Fl. werden zweckmäßig erwärmt u. in Bewegung erhalten. (E. P. 356 783 vom 10/5. 1930, ausg. 8/10. 1931.) KÜHLING.

Frank W. Young, Verona, New Jersey, *Filter*. (A. P. 1 780 777 vom 27/7. 1926, ausg. 4/11. 1930.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Filterstoffe für alkalische oder saure Flüssigkeiten*, dad. gek., daß sie aus Celluloseäthern bestehen. (D. R. P. 535 337 Kl. 12d vom 4/1. 1929, ausg. 9/10. 1931.) DREWS.

Christian Feustell, Wolfenbüttel, *Verfahren zur Herstellung von Baumwollfiltermasse*, dad. gek., daß die in der Filtermasse enthaltene Stärke mittels Diastase bei 70° entfernt wird, um eine chem. reine Filtermasse zu erhalten. Die Filtermasse soll z. B. zum Klären von Bier u. Wein dienen. (D. R. P. 494 415 Kl. 12d vom 1/1. 1927, ausg. 22/3. 1930.) HORN.

Robert Brede, Köln, *Verfahren und Vorrichtung zum Auswaschen von Filtern mit loseem Filtermaterial*. Beim Beginn des Waschens wird zunächst Preßluft allein u. dann erst das durch die Preßluft geförderte Waschwasser durch das Filtermaterial gedrückt. Es soll hierdurch vermieden werden, daß die Wandungen des Raumes, in dem das Waschwasser angesammelt ist, mit übermäßigem Druck beansprucht werden. (D. R. P. 512 390 Kl. 12d vom 19/9. 1925, ausg. 10/11. 1930.) HORN.

Soc. Dorr et Cie. und **Arthur Schaus**, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Niederschlägen*. Der zu reinigende Nd. wird durch Pumpen durch mehrere schräg übereinander angeordnete Waschgefäße von unten nach oben geführt, während die Washfl. durch Überlaufrohre im Gegenstrom fließt. Auch kann die Washfl. durch kleinere Überlaufgefäße mehrmals in jedes einzelne Waschgefäß zurückgepumpt werden. (F. P. 700 006 vom 13/11. 1929, ausg. 23/2. 1931.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Rötger** und **Fritz Stöwener**, Ludwigshafen), *Katalytische Umsetzung von Gasen oder Dämpfen*. Man leitet das Ausgangsgemisch durch hochporöse oberflächenaktive Kontaktmassen, deren Porenweite in der Richtung der hindurchstreichenden Gase oder Dämpfe abnimmt. So wird z. B. ein Gemisch von Acetylen u. Ammoniak durch vier hintereinandergeschaltete, auf etwa 350° geheizte Kontaktrohre geleitet. Die Kontaktmassen bestehen in allen Fällen aus Kieselgel mit darauf feinverteilt Thoriumoxyd u. Zinkoxyd. Die beiden ersten Rohre enthalten weitporiges, das dritte Rohr ein Gemisch von weit- u. engporigem Gel u. das vierte Rohr nur engporiges Gel. (D. R. P. 509 582 Kl. 12g vom 31/7. 1927, ausg. 10/10. 1930. A. P. 1 823 380 vom 28/7. 1928, ausg. 20/10. 1931. D. Prior. 30/7. 1927.) HORN.

Comp. Int. pour la Fabrication des Essences et Pétroles, Frankreich, *Behandlung von Gasen, Dämpfen und deren Gemischen mit Katalysatoren oder Reinigungsmitteln*. In weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpatentes sollen die Regenerierungsgase durch Längsrohre den einzelnen in den Katalysatoren bzw. Reinigungsmitteln eingebetteten Verteilungsrohren zugeführt werden. Die Längsrohre können in einem Sammelrohr münden. (F. P. 36 288 vom 24/10. 1928, ausg. 30/4. 1930. Zus. zu F. P. 673 683; C. 1930. II. 4322.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: **Paul Gmelin** und **Adolf Knodel**), Deutschland, *Trennen von Gasen durch Diffusion*. In Ggw. der zu trennenden Gase wird eine Fl. verdampft, der zweckmäßig eine große Oberfläche verliehen wird. Der Dampf u. das in den Dampf diffundierte Gas werden abgezogen u. getrennt. Es sollen z. B. Wasserstoff-Stickstoffgemische getrennt werden. (Aust. P. 24 937/1930 vom

3/2. 1930, ausg. 6/1. 1931. F. P. 687 357 vom 28/12. 1929, ausg. 7/8. 1930. D. Prior. 31/12. 1928.) HORN.

Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Ges. m. b. H. (Erfinder: **Friedrich Jakob Bechthold**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Wiedergewinnung von adsorbierten Stoffen aus im Kreislauf geführten körnigen Adsorptionsmitteln* u. zur Wiederbelebung der letzteren, dad. gek., daß das bewegte Adsorptionsmittel zunächst in einer Vorwärmezone indirekt mit Dampf beheizt, sodann in einer Austreibzone mit direktem Dampf behandelt wird, worauf zweckmäßig eine Kühlung der Adsorptionsmittel erfolgt. Als Adsorptionsmittel dienen z. B. Aktivkohle oder Silicagel. (D. R. P. 535 064 Kl. 12c vom 1/6. 1926, ausg. 7/10. 1931.) HORN.

E. Morderud, Torderöd pr Moss, Norwegen, *Eindampfapparat*. (Schwed. P. 67 621 vom 18/6. 1927, ausg. 9/7. 1929. N. Prior. 25/6. 1926.) DREWS.

Paul H. Müller, Hannover, *Verdampfen von Laugen*. In die zu verdampfende Fl. wird ein Einführungsrohr soweit unter den Fl.-Spiegel eingeführt, daß die Spannung an der Mündung des Rohres gleich oder größer ist als die Verdampfungsdruckspannung der Fl. Der Fl. wird ein Dampfluftgemisch zugeführt. Es soll ein mit Erschütterungen verbundenes Knallen der Dampfblasen verhindert werden. (D. R. P. 494 105 Kl. 12a vom 14/3. 1926, ausg. 18/3. 1930.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Frankenburg** und **Christian Steigerwald**, Ludwigshafen), *Ausführung photochemischer Reaktionen*. Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin ausgebildet, daß das der Behandlung zu unterwerfende Gas- bzw. Dampfgemisch sorgfältig von reaktionsfremden Gasen bzw. Dämpfen befreit wird. (D. R. P. 513 461 Kl. 12 g vom 21/11. 1926, ausg. 4/12. 1930. Zus. zu D. R. P. 458 756; C. 1928. I. 2740.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Ausführung photochemischer Reaktionen mit gelöstem Reaktionsgut*. Die Lsg. wird einem Kreislauf unterworfen. Die zu behandelnde Substanz wird der Fl. vor dem Eintritt in den Bestrahlungsraum zugeführt u. das Rk.-Prod. kontinuierlich nach der Bestrahlung dem fl. Gut entzogen. Es soll z. B. *Ergosterin* nach dem Verf. bestrahlt werden oder Cyclohexanon durch Bestrahlung in *Capronsäure* überführt werden. (Schwz. P. 142 434 vom 9/4. 1929, ausg. 1/12. 1930. D. Prior. 19/5. 1928.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Durchführung katalytischer Prozesse*. Um Kohlenstoffverb., insbesondere CO zu oxydieren, werden diese in Ggw. von O₂ mit Katalysatoren behandelt, welche aus Manganiten der Schwermetalle, Erdalkalimetalle oder der seltenen Erden bestehen. Es werden z. B. Kupfer-Kobalt-Manganite als Katalysatoren verwendet. (E. P. 355 308 vom 14/4. 1930, ausg. 17/9. 1931. F. P. 704 119 vom 15/10. 1930, ausg. 13/5. 1931. D. Prior. 31/10. 1929.) HORN.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Verfahren zur Oxydation von chemischen Stoffen* in Ggw. eines Katalysators, dad. gek., daß die Rk.-Teilnehmer u. ein Katalysator, der als wirksamen Bestandteil Rhenium enthält, miteinander in Berührung gebracht werden. Es sollen z. B. SO₂ in SO₃, KNO₂ in KNO₃ u. K₂SO₃ in K₂SO₄ oxydiert werden. Als Katalysator dient Rheniumoxyd oder eine Rheniumlegierung. (Schwz. P. 146 845 vom 24/10. 1929, ausg. 16/7. 1931.) HORN.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

A. Hutin, *Die Einwirkungen des Tetrachlorkohlenstoffs auf die Haut und die Vorbeugungsmittel dagegen*. (Rev. gén. Matières plast. 7. 533—35. Sept. 1931.) FRIEDE.

Rudolf Ditmar, *Chemische Unfallgefahren in der Kautschukindustrie und ihre Bekämpfung*. Pilzbldg. am Latex u. Rohgummi; Giftigkeit der Füllmittel, Beschleuniger, Farbstoffe u. Lösungsm.; Bldg. von *Dichlordiäthylsulfid* (Gelbkreuz). (Chem.-Ztg. 55. 770. 7/10. 1931.) ELLMER.

Frederick Henry Newington, *Die Bestimmung des von gestrichenen Wänden in beschränkten Räumen entwickelten Kohlenoxyds*. Veranlaßt durch eine tödliche CO-Vergiftung bei Betreten eines lange Zeit verschlossenen mit Leinölfarbe gestrichenen Schiffsraumes hat Vf. eine Anzahl von Luftanalysen in solchen Räumen vorgenommen. Danach wird die entwickelte CO-Menge bestimmt durch die für die Absorption durch das Öl verfügbare O₂-Menge. Als maximale CO-Menge in der abgeschlossenen Atmosphäre sind etwa 0,3—0,4% zu erwarten. Die Gefahr der CO-Entw. aus Ölfarben in beschränkten Räumen muß von deren Herstellern u. Verbrauchern beachtet werden.

Vor Betreten solcher Räume ist für genügende Ventilation zu sorgen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 371—75. 2/10. 1931.) R. K. MÜLLER.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H., Berlin (Erfinder: K. Wollin und E. Smolczyk), *Atmungsschutzapparat für säurehaltige Luft*. Zur Befreiung der Luft von CO bzw. CO₂ verwendet man ein katalyt. wirkendes Filter, welches eine Superoxydmasse enthält, wodurch die gereinigte Luft einen Säurezuschuß erhält. Filter u. Superoxydmasse sind so angeordnet, daß der Säurezuschuß automat. durch die bei der Oxydation entstehende CO₂ u. Verbrennungswärme geregelt wird. (Schwed. P. 67 927 vom 2/10. 1926, ausg. 20/8. 1929. D. Prior. 3/10. 1925.) DREWS.

Alfred Edwin Davis, Greenhithe, England, *Vorrichtung zum Niederschlagen von Staub*. (E. P. 342 439 vom 30/11. 1929, ausg. 26/2. 1931.) HORN.

F. V. Brostrom, Kopenhagen, *Reinigen von Luft*. Nach dem Passieren von einem oder von zwei Filtern wird die Luft innig mit einer zerstäubten, möglichst baktericid wirkenden Fl. gemischt. Die Trocknung erfolgt in einem Schleuderverteiler, welcher die Fl. an die Wandungen der Reinigungskammer wirft. (Belg. P. 354 270 vom 18/9. 1928, ausg. 14/3. 1929.) DREWS.

III. Elektrotechnik.

A. Rüttenauer, *Die Entwicklung neuer künstlicher Lichtquellen*. Es wird die techn. Entw. von künstlichen Lichtquellen, soweit sie die Lichttherapie betreffen, behandelt. (Techn. wiss. Abhandl. Osram Konzern 2. 77—82. 1931.) KLEVER.

Siemens-Elektro-Osmose G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt, *Verfahren und Vorrichtung zur elektroosmotischen Reinigung von Flüssigkeiten*. Die Reinigung erfolgt in Vielzellenapparaten. Die zu reinigende Fl. wird in Zentralräume zwischen den Elektroden geführt, die durch Rohre miteinander in Verb. stehen. (E. P. 339 673 vom 7/9. 1929, ausg. 8/1. 1931.) HORN.

Finspongs Metallverks Aktiebolag, Finspong (Erfinder: O. Apel), *Beschicken von Induktionsöfen*. Induktionsöfen mit Transformator ohne Eisenkern werden in h. Zustand beschickt, indem man die Beschickung vor dem Einbringen in den Ofen möglichst eng gelagert in einen metall. Behälter unter Vermeidung eines Luftzwischenraumes einführt u. das Ganze sodann in den h. Ofen bringt. (Schwed. P. 67 919 vom 12/10. 1927, ausg. 20/8. 1929. D. Prior. 23/12. 1926.) DREWS.

Émile Diamond, Frankreich, *Glimmer enthaltende Massen*. Die Massen bestehen aus zerkleinertem Glimmer u. Paraffin. Die Erzeugnisse werden nicht spröde u. sind als Träger elektr. Heizdrähte geeignet. (F. P. 711 637 vom 23/5. 1930, ausg. 14/9. 1931.) KÜHLING.

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Herstellung von Kohlelektroden*, dad. gek., daß man als Bindemittel für die festen Ausgangsstoffe die bei der Dest. von Pechen, insbesondere Steinkohlenpech, entstehenden salben- bzw. harzartigen Prodd. für sich oder in Mischung mit anderen bekannten Bindemitteln verwendet. (D. R. P. 536 648 Kl. 12h vom 27/7. 1929, ausg. 24/10. 1931.) DREWS.

Siemens-Reiniger-Veifa, **Gesellschaft für medizinische Technik m. b. H.**, Deutschland, *Fluoreszenzschirm, insbesondere für Röntgenzwecke*. Der Schirm, dessen Leuchtschicht dünner als 0,1 mm ist, enthält Mittel, welche das die Zeichenschärfe beeinträchtigende, gestreute oder reflektierte Fluoreszenzlicht der Schicht vermindern. Dies wird dadurch erreicht, daß der Schirm mit einem reflektierenden Hintergrund versehen oder die Schicht bzw. das Bindemittel derselben mit inaktinischen Farbstoffen gefärbt ist. (F. P. 712 611 vom 4/3. 1931, ausg. 6/10. 1931. D. Prior. 24/5. 1930.) GROT.

IV. Wasser; Abwasser.

W. Lohmann, *Silber zum Keimfreimachen von Wasser*. Schilderung des *Katadyn-verf.*, das aber gegenüber Hefekeimen versagt. (Mineralwasser-Fabrikant 35. 1093—94. 31/10. 1931.) GROSZELD.

F. Dienert, *Horizontale Filtration eines Wassers*. Beschreibung eines Filters, bei dem das W. in horizontaler Richtung eine Schicht von gesiebttem u. dann von versilbertem Sand durchläuft. Bericht über günstige Erfahrungen mit dem bereits 2 Jahre arbei-

tenden Filter. Angabe einer Vorschrift zur Sandversilberung für das *Katadynverf.* (Ann. Hygiene publ. ind. sociale 9. 87—98. 1931.) GROSZFELD.

Paul Hansen, *Geschmack und Geruch in der öffentlichen Wasserversorgung, Ursache und Abhilfe.* Überblick über die geschmackliche Verbesserung des Trinkwassers durch Lüftung, Filtration, Zusatz von Chemikalien u. aktivierte Kohle. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 23. 1495—1503. Okt. 1931. Chicago, Ill.) MANZ.

F. W. Mohlman, *Chemische und biologische Merkmale.* Vf. bespricht die für die Ausführung des neuen Westwerkes mit Vorklär- u. Imhoffbecken maßgeblichen Gesichtspunkte, insbesondere die Verarbeitung von Abwasser u. von überschüssigem aktiviertem Schlamm eines älteren Werkes u. die Verwendung des Faulgases aus den Imhoffbecken. (Journ. Western Soc. Engineers 36. 92—94. April 1931. Chicago, Ill.) MANZ.

E. L. Pearson und **A. M. Buswell**, *Schlammabbauvermögen.* Vortrag. Vf. berichtet über einen Vers., die maximale Ausnutzung eines Faulbeckens unter Berücksichtigung der Faulgasausbeute u. der Trockenfähigkeit des gefaulten Schlammes zu ermitteln. (Ind. engin. Chem. 23. 1154—55. Okt. 1931. Urbana, Ill., State Water Survey.) MANZ.

E. L. Pearson und **A. M. Buswell**, *Saure Schlammfäulung.* Vortrag. Aus ungeklärter Ursache trat bei einem Schlamm von höherem Rohfaser- u. Aschen-, aber relativ niedrigem Fettgeh. trotz Kalkzusatz u. n. Einsaat saure Faulung (pH von 7,6 auf 6,1 vermindert) bei geringer Gasldg. auf. Proteinstoffe wurden zu 46,1%, Fett zu 47,2% abgebaut, erheblich weniger als bei n. alkal. Abbau. In der nach 130 Tagen entwickelten Flora waren Kokken weniger zahlreich vertreten. (Ind. engin. Chem. 23. 1144—45. Okt. 1931. Urbana, Ill., State Water Survey.) MANZ.

C. F. Drake, *Wirkung der Ableitung des sauren Grubenwassers auf die Flußwasserversorgung.* Übersicht über die durch die Entw. des Kohlenbergbaues gesteigerte Säuerung der Flüsse in Pennsylvanien u. die bisherigen Bemühungen zur Behebung. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 23. 1474—93. Okt. 1931. Aspinwall, Pa.) MANZ.

J. M. Henderson, *Reinhaltung von Flüssen und Strömen.* Vortrag. Beziehungen zwischen Abwasserreinigung, Flußverschmutzung u. Wasserreinigung. (Canadian Engineer 61. Nr. 14. 13—15. 6/10. 1931. Georgia State Board of Health.) MANZ.

C. C. Ruchhoff, **J. G. Kallas**, **Ben Chinn** und **E. W. Coulter**, *Differenzierung von Coliaerogenes bei der Wasseruntersuchung.* I. (Vgl. C. 1931. II. 101.) Im Verlaufe der Anreicherung in Lactosefleischbrühe überwächst auch bei ursprünglich gleicher Zahl in den ersten 24 Stdn., je nach Dauer der Wachstumsverzögerung, nach Generationsdauer oder nach Empfindlichkeit gegen eigene Stoffwechselprodd. B. Coli oder aerogenes. Für die Isolierung ergibt Eosinmethylenblauagar nach LEVINE, mit oder ohne Zusatz von Krystallviolett, die besten, bzgl. der Reinheit der Kulturen aber noch nicht befriedigenden Resultate. Scheinbar reine Kulturen auf Einzelplatten sind vielfach gemischt; artfremde Gruppen, Clostridium Welchii etc., überdecken die charakterist. Wachstumserscheinungen. Es ist makroskop. unmöglich, die Kolonien auf Eosinmethylenblauagar zu differenzieren; auch die mkr. Unters. gefärbter Abstriche läßt nicht alle Mischungen mit gramnegativen, nicht sporenbildenden Organismen u. nicht die Mischungen von Coli- u. Aerogenes erkennen. (Journ. Bacteriol. 21. 407—40. Juni 1931. Chicago.) MANZ.

C. C. Ruchhoff, **J. G. Kallas**, **Ben Chinn** und **E. W. Coulter**, *Differenzierung von Coliaerogenes bei der Wasseruntersuchung.* II. *Die biochemischen Differentialreaktionen und ihre Auslegung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Methylrot- u. die VOGES-PROSKAUER-Rk. sprechen nur auf die Zahl nach überwiegenden Organismen an, zeigen Mischungen nicht an. Die Indol- u. die KOSERSche Citratprobe ergeben zuverlässige Resultate, auch wenn die fraglichen Organismen in der Minderheit vorliegen. Nach dem Ausfall dieser 4 Rkk. mit reinen Stämmen, der durch Behandlung im Laboratorium nicht beeinflusst wird, ergeben sich 10 bei W. häufige Kombinationen, deren Deutung an Hand einer Tabelle erläutert wird. Bei ungewöhnlichen Kombinationen führt, wenn die Coligruppe nicht in Minderheit vorliegt, vorherige 3-malige Reinigung durch 3-std. Bebrütung bei 37° in Tryptophanfleischbrühe, dann 20—24-std. Kultur auf Eosinmethylenblauplatten, oder Kultur auf Ferrocyancitratagar zum Ziel. (Journ. Bacteriol. 22. 125—81. Aug. 1931. Chicago.) MANZ.

Otto Mohr, *Mechanische Kläranlagen für Städte und Gemeinden. Bauelemente u. betriebl. Maßnahmen auf Grund d. Abwasser-Zersetg. u. d. Verhaltens d. verschiedenartigen Schmutzstoffe.* München u. Berlin: Oldenbourg 1931. (VI, 40 S.) kl. 8°. nn. M. 2.—.

V. Anorganische Industrie.

Theo Frantz, *Eine neuartige Schwefelsäurekonzentration aus Quarzgut*. Beschreibung einer vom JENAER GLASWERK SCHOTT u. GEN. erbauten Anlage. (Chem.-Ztg. 55. 808. 21/10. 1931. Jena.) R. K. MÜLLER.

E. Guérin, *Die Fabrikation der Salpetersäure und synthetischer Nitrats*. (Rev. Chim. ind. 39. 258—62. Sept. 1930. — C. 1931. I. 333.) R. K. MÜLLER.

A. E. Williams, *Aktivierete vegetabilische Kohlen. Darstellung und Verwendung als Entfärbungsmittel*. Vf. gibt einen Überblick über die Ursache der spezif. Eig. von akt. Kohlen, ihre Darst. (insbesondere Wasserdampfaktivierung), pH-Wert, Wrkg. des Zusatzes aktivierter Erden, Bewertung von Entfärbungskohlen, Anwendung in der Zuckerindustrie, zur Entfärbung von Ölen u. verschiedene andere Anwendungsgebiete. (Chem. Trade Journ. 89. 423—24. 447—48. 6/11. 1931.) R. K. MÜLLER.

Viktor Edelstein, *Einfluß der Zusammensetzung der zu entfärbenden Lösung auf Entfärbungsversuche mit Aktivkohlen*. In sieben Vergleichsvers. zeigt Vf., daß außer den physikal.-mechan. auch die physikal.-chem. sowie die rein chem. Einww. ganz besondere Störungsfaktoren darstellen, welche das richtige Bild der Wrkg. einer Aktivkohle gegenüber einer anderen wesentlich zu ändern imstande sind. Untersucht wurde: der Einfluß verschiedener Salze (BaCl_2 , CaCl_2 , CuSO_4 u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) auf das Entfärbungsergebnis, der Einfluß von Klärmitteln ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Neutralsalze, angesäuert oder alkalisiert, in ihrer Wrkg. auf das Entfärbungsmittel, die Wrkg. von Puffersalzgemischen, Wasserstoffionenkonz. u. Entfärbungsgrad. Den Abschluß bilden Vergleichsvers. Norit-Carboraffin u. Vergleichsvers. mit verschiedenen Aktivkohlen in steigender Menge. — Bei Entfärbungsvers. muß stets das pH der Lsg. angegeben u. bei allen Vers. vollkommen gleich gehalten werden; bei Vergleichsvers. müssen stets gleiche pH-Bedingungen inne gehalten werden. Beim Vergleich der Wrkg. verschiedener Aktivkohlen in steigender Menge der Zugabe wirkt sich nicht nur ein spezif. Einfluß der betreffenden Aktivkohle, sondern auch ein solcher ihres pH, ihrer Herst. usw. aus. (Ztschr. Zuckerind. tschechoslovak. Republ. 56. 49—55. 2/10. 1931.) TÄGNER.

Louis E. Lovett, *Regeneration von Natronlauge durch Osmose. Beschreibung der verwendeten Apparatur. Verwendung von Tuchdiaphragmen. Automatisches und kontinuierliches Verfahren*. Beschreibung des Verf. von CERINI (C. 1927. I. 2125. II. 722. 1290). (Rayon synthet. Yarn Journ. 12. Nr. 8. 23—24. 1931.) R. K. MÜLLER.

Sulphur & Smelting Corp., New York, übert. von: **Ernest Waters Wescott**, Niagara Falls, *Apparat zum Kondensieren von Schwefel aus diesen enthaltenden Gasen oder Dämpfen*. (E. P. 355 272 vom 17/2. 1930, ausg. 17/9. 1931. A. Prior. 5/6. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Bähr**, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Sulfit-Bisulfitgemischen aus schwefeldioxyd- und ammoniakhaltigen Gasgemischen*, die bei der katalyt. Behandlung von schwefelwasserstoff- u. ammoniakhaltigen Gasen gewonnen werden, dad. gek., daß man so viel NH_3 aus dem Gas vor dem Kontaktprozess abscheidet oder gegebenenfalls so viel NH_3 vor oder nach dem Kontaktprozess dem Gas zufügt, daß aus dem NH_3 u. dem entstandenen SO_2 eine Mischung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ u. $\text{NH}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{SO}_3$ gebildet wird, in der auf einen Teil $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 2 oder mehr Teile $\text{NH}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{SO}_3$ kommen. — Zweckmäßig scheidet man zunächst das NH_3 aus dem Ausgangsstoff durch Kühlung weitgehend ab u. setzt es dann nach u. nach vor, während oder nach der katalyt. Umsetzung des H_2S dem Reaktionsgas in den erforderlichen Mengen zu. (D. R. P. 536 719 Kl. 12k vom 22/2. 1928, ausg. 26/10. 1931.) KÜHLING.

Heinrich Koppers Akt.-Ges., übert. von: **Fried. Krupp Akt.-Ges.**, Essen, *Ammoniumsulfat und Schwefel*. Zwecks Gewinnung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. S_2 in Gefäßen, welche, wie Gefäße aus Nickelchromstahl von H_2SO_4 angegriffen werden, werden wss. Lsgg., die Gemische von $\text{NH}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{SO}_3$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, von Ammoniumpolythionaten u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. H_2SO_3 oder H_2SO_4 u. gegebenenfalls $\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$ oder ähnlich zusammengesetzte Gemische, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen von H_2SO_3 oder H_2SO_4 erhitzt, die Rk. aber ununterbrochen, wenn noch eine geringe Menge der Rohstoffe unverändert ist. (E. P. 356 739 vom 6/5. 1930, ausg. 8/10. 1931. D. Prior. 21/5. 1929.) KÜHLING.

Consolidierte Alkaliwerke, Westeregeln, *Herstellung von Halogenwasserstoffsäuren* aus den Elementen u. ihren Salzen, dad. gek., daß die Säure durch Verbrennung in

einem geeignet konstruierten Tauchbrenner erzeugt wird, der in eine geeignete Fl. taucht. (D. R. P. 536 545 Kl. 12i vom 1/8. 1930, ausg. 21/10. 1931.) DREWS.

Universitäts-Institut für Physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M., Ammoniaksynthese. Die bekannte Einw. dunkler elektr. Wechselstromentladungen auf strömende Mischungen von N₂ u. H₂ wird bei Temp. ausgeführt, welche oberhalb der krit. Temp. des NH₃ (etwa 132°) liegen. Die Ausbeuten sind erheblich besser als beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temp. u. steigen mit den Hitzequellen. Katalysatoren, besonders Co(NO₃)₂, bewirken weitere Verbesserung der Ausbeuten. (Schwz. P. 147 785 vom 28/2. 1930, ausg. 1/9. 1931. D. Prior. 1/3. 1929.) KÜHLING.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Cyril B. Clark, Scarsdale, Oxydieren von Ammoniak. Der Katalysator ist in Form eines hohlen Gasezylinders im Oxydationsapp. angebracht. Das NH₃ wird rechtwinklig zur Achse des Zylinders eingeführt. (A. P. 1 828 318 vom 20/2. 1930, ausg. 20/10. 1931.) DREWS.

Jew Yam Yee, Washington, Apparat zur Oxydation von Ammoniak. Der App. enthält ein Pt-Netz; er ist des weiteren mit W.-Kühlung versehen. Die Gaszu- u. die Gasableitungsrohre erweitern sich nach dem Netz zu trichterförmig; sie bilden auf dem Netz eine Reihe von konzent. Ringen. Durch die näher beschriebene Anordnung wird die Zufuhr von Wärme bei der Oxydation des NH₃ erübrigt. (A. P. 1 821 956 vom 30/6. 1928, ausg. 8/9. 1931.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., Gewinnung von Phosphor und Phosphoroxiden durch Red. von Phosphaten mit Kohle (Koks) in Schachtöfen, z. B. Hochöfen, dad. gek., daß der zur Erhitzung der Ofencharge dienende Gebläsewind entwässert wird, z. B. durch Tiefkühlung, Adsorption usw. oder auf chem. Wege, z. B. durch Bindung an Trocknungsmittel, wie CaCl₂ o. dgl. — 2. dad. gek., daß zur Trocknung des Windes Phosphorsauerstoffverb. verwendet werden, die z. B. durch Verbrennung des aus dem Ofen abgehenden Phosphordampfes oder des durch Kondensation aus den Ofengasen niedergeschlagenen P gewonnen werden. — 3. dad. gek., daß der Gebläsewind in den h. Verbrennungsvorr. für den P bzw. Phosphordampf u./oder in den h. Apparaturen zur Niederschlagung der bei der Verbrennung entstehenden Phosphorsauerstoffverb. einer Vortrocknung bzw. u. zugleich Vorwärmung unterworfen wird. (D. R. P. 536 445 Kl. 12i vom 5/6. 1930, ausg. 23/10. 1931.) DREWS.

Soc. An. pour le Traitement des Minerais Alumino-Potassiques, Lausanne, Herstellung von Phosphorsäureanhydrid. Zu einer aus natürlichem Ca-Phosphat u. einem Si, Al u. K enthaltenden Mineral bestehenden Charge gibt man Kalk u. Tonerde in solchen Mengen, daß sich eine genügend saure Schlacke ergibt, um das P₂O₅ völlig in Freiheit zu setzen; andererseits soll die Schlacke genügend bas. sein, um die restlose Gewinnung des vorhandenen Kalis zu gewährleisten. Die Zus. der Charge wird zweckmäßig so gewählt, daß die erhaltene Schlacke 35% SiO₂, 25% Al₂O₃ u. 40% CaO enthält. In der Charge soll außerdem 1 Mol. K₂O auf 2 Moll. P₂O₅ kommen. (Schwz. P. 147 444 vom 26/6. 1929, ausg. 17/8. 1931.) DREWS.

Peter Spence & Sons Ltd. und Alfred Kirkham, Manchester, Herstellung von reiner, leichter Kieselerde. Silicate, welche auch gegebenenfalls Ti-haltig sein können, werden mit Mineralsäuren aufgeschlossen. Der hierbei erhaltene Rückstand wird mit h. Lsgg. von Alkalicarbonat behandelt, wobei z. B. nicht weniger als 5 Äquivalente Na₂CO₃ auf 1 Äquivalent SiO₂ kommen. Beim Abkühlen auf Temp., welche etwas oberhalb des Krystallisationspunktes des Alkalicarbonats liegen, scheidet sich der größere Teil der SiO₂ in flockiger, leicht filtrierbarer Form aus. Das erhaltene Prod. wird anschließend mit W. gewaschen, gegebenenfalls mit verd. Säure behandelt u. nochmals gewaschen. Das getrocknete Prod. stellt ein weiches, sehr lockeres Pulver dar. (E. P. 357 993 vom 28/3. 1930, ausg. 29/10. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Stöwener und Adolf Rößler, Ludwigshafen), Herstellung von weiporiger aktiver Kieselsäure gemäß D. R. P. 444 914, dad. gek., daß man an Stelle von Kieselsäuregallerten nicht-gallertige, am besten unter Verwendung eines Säureüberschusses gefällte Kieselsäure benutzt. (D. R. P. 536 546 Kl. 12i vom 3/2. 1927, ausg. 26/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 444 914; C. 1927. II. 474.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Ruß. Diacetylen oder seine Substitutionsprodd. werden der partiellen Verbrennung mittels O₂ oder dieses enthaltenden Gasen bzw. mittels CO oder dieses enthaltenden Gasen oder Gemischen beider Gase unterworfen. Man arbeitet in Ggw. von dehydrierend

wirkenden Katalysatoren, z. B. Pt-Asbest. Der erhaltene Ruß zeichnet sich durch tiefschwarze Farbe u. starkes Haftvermögen aus. Er eignet sich als Füllmittel bei der Vulkanisation von Gummi. Ein zur Durchführung des Verf. geeigneter App. ist beschrieben. (E. P. 357 749 vom 8/9. 1930, ausg. 22/10. 1931.) DREWS.

Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund (Erfinder: **Wilhelm Glud**, Dortmund-Eving), *Herstellung von Alkalinitraten durch Umsetzung von Ammoniumnitrat mit Alkalicarbonaten* unter Verflüchtigung des dabei gebildeten NH_4HCO_3 , dad. gek., daß ein Gemisch der Komponenten in trockenem oder schwach feuchtem Zustande auf 100—130° erhitzt wird. (D. R. P. 536 992 Kl. 121 vom 4/11. 1927, ausg. 29/10. 1931.) DREWS.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **O. F. Kaselitz** und **Paul Höfer**, Berlin), *Herstellung von Kaliumnitrat durch Umsetzung von Calciumnitrat mit Kaliumsulfat* unter ständiger Kreisführung der Mutterlauge, 1. gek. durch die Durchführung der Umsetzung in zwei Stufen in der Weise, daß das KNO_3 aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -freier, der Gips dagegen aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -haltiger Lsg. ausgeschieden wird. — 2. dad. gek., daß das $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in der Mutterlauge mittels nitrosen Gase u. Kalkstein erzeugt wird. (D. R. P. 536 076 Kl. 121 vom 1/2. 1929, ausg. 19/10. 1931.) DREWS.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **O. F. Kaselitz**, **Paul Höfer** und **Herbert Pollatschek**, Berlin), *Herstellung von Kaliumnitrat aus Chloralkalium und Ammoniumnitrat im Kreisprozeß* nach D. R. P. 505 209, 1. dad. gek., daß man eine bei erhöhter Temp. (z. B. 50°) an K-Carnallit, NH_4 -Carnallit, KNO_3 u. KCl gesätt. Lsg. (1) mit KCl u. W. in solchen Mengen versetzt, daß bei der Abkühlung (z. B. auf 20°) reines KNO_3 zur Abscheidung gelangt unter Bldg. einer außer an KNO_3 auch an KCl annähernd gesätt. Mutterlauge (2), die dann eingedampft wird unter Zusatz von solchen Mengen NH_4NO_3 , K-Carnallit u. Bischoffit bzw. MgCl_2 -Lsgg., daß sich während des Verdampfens eine dem erhaltenen KNO_3 äquivalente Menge NH_4 -Carnallit abscheidet, wobei als Mutterlauge die Ausgangslsg. (1) sowohl in bezug auf Menge, wie Zus. zurückgehalten wird. — 2. dad. gek., daß an Stelle von Bischoffit bzw. MgCl_2 -Lsg. das nach bekannten Verf. gewonnene wasserfreie MgCl_2 in den Betrieb zurückgeführt wird. (D. R. P. 536 077 Kl. 121 vom 29/4. 1930, ausg. 19/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 505 209; C. 1930. II. 2294.) DREWS.

Alfred Mentzel, Berlin-Schöneberg, *Herstellung von Natriumhydroxyd und Ammoniak*. (E. P. 347 426 vom 26/3. 1930, ausg. 21/5. 1931. D. Prior. 26/3. 1929. — C. 1931. I. 336 [F. P. 690 680].) DREWS.

Alfred Mentzel, Deutschland, *Herstellung von Natriumhydrat und Ammoniak*. Das bei dem NH_3 -Soda-Prozeß erhaltene Gemisch von NaHCO_3 u. Na_2CO_3 wird durch Einw. von N_2 in NaCN übergeführt. Letzteres wird mittels W.-Dampf unter Bldg. von NaOH u. NH_3 zers. Während das NaOH zunächst mittels Kohle u. N in NaCN u. weiterhin durch Einw. von O in NaNO_3 übergeführt wird, kehrt das NH_3 in den Sodaprozeß zurück, wobei es in NH_4Cl übergeht. Die etwa frei werdenden Stickoxyde werden in NaNO_3 übergeführt. (F. P. 38 940 vom 14/8. 1930, ausg. 10/8. 1931. D. Prior. 31/8. 1929. Zus. zu F. P. 690 680; C. 1931. I. 336. E. P. 353 733 vom 22/8. 1930, ausg. 20/8. 1931. D. Prior. 31/8. 1929. Zus. zu E. P. 347 426; vgl. vorst. Ref.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung konzentrierter Natronlauge von Natriumchlorid* nach D. R. P. 522 676, 1. dad. gek., daß man der h. Lauge gleichzeitig mit dem Na_2SO_4 Oxyde, Hydroxyde oder Sulfate des Mg oder Ca zusetzt. — 2. dad. gek., daß man das für die Chloridentfernung nötige Na_2SO_4 in der Lauge entstehen läßt. (D. R. P. 536 888 Kl. 121 vom 14/11. 1928, ausg. 28/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 522 676; C. 1931. I. 104.) DREWS.

Anni Jacob, Deutschland, *Gewinnung von Natriumcarbonat und Chlorammonium*. Mischungen äquivalenter Mengen von NaCl u. NH_4HCO_3 werden in einem Druckgefäß mit einer zur Lsg. des NaCl nicht ganz ausreichenden Menge fl. NH_3 verrührt. Es entsteht NH_4Cl u. NaHCO_3 , von denen das erstere in fl. NH_3 l., das letztere darin unl. ist. Die Erzeugnisse werden durch Filtrieren getrennt u. das NaHCO_3 durch Erhitzen in Na_2CO_3 verwandelt. (F. P. 711 366 vom 16/2. 1931, ausg. 8/9. 1931.) KÜLLING.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin, *Herstellung der Salze und Hydroxyde von Rubidium und Cäsium aus den Silicomolybdaten*, dad. gek., daß man die Silicomolybdate in alk. Lsg. zersetzt u. die Molybdän- u. Kieselsäure als Erdalkalisalze ausfällt. (D. R. P. 535 357 Kl. 121 vom 17/5. 1930, ausg. 9/10. 1931.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Aluminiumnatriumchlorids*, $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{NaCl}$, dad. gek., daß man metall. Al auf geschmolzene Schwermetall-

chloride in Ggw. von mindestens 6 Moll. NaCl auf je 3 an das Schwermetall gebundene u. in AlCl₃ überzuführende Moll. Cl₂ einwirken läßt. — Als Schwermetallechlorid dient PbCl₂. (Hierzu vgl. D. R. P. 522 031; C. 1931. I. 3496.) (Schwz. P. 147 329 vom 8/6. 1929, ausg. 17/8. 1931. D. Prior. 4/7. 1928. Zus. zu Schwz. P. 144 571; C. 1931. II. 1043.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Aluminiumkaliumchlorids, AlCl₃ · KCl*. 1. dad. gek., daß man metall. Al auf geschmolzene Schwermetallechloride in Ggw. von mindestens 2 Moll. KCl auf je 3 an das Schwermetall gebundene u. in AlCl₃ überzuführende Moll. Cl₂ einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß als Schwermetallechlorid PbCl₂ verwendet wird. (Schwz. P. 147 330 vom 8/6. 1929, ausg. 17/8. 1931. D. Prior. 4/7. 1928. Zus. zu Schwz. P. 144 571; C. 1931. II. 1043.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Aluminiumkaliumchlorids, AlCl₃ · 1,5 KCl*. 1. dad. gek., daß man metall. Al auf geschmolzene Schwermetallechloride in Ggw. von mindestens 3 Moll. KCl auf je 3 an das Schwermetall gebundene u. in AlCl₃ überzuführende Moll. Cl₂ einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß als Schwermetallechlorid PbCl₂ verwendet wird. (Schwz. P. 147 331 vom 8/6. 1929, ausg. 17/8. 1931. D. Prior. 4/7. 1928. Zus. zu Schwz. P. 144 571; C. 1931. II. 1043.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Aluminiumkaliumchlorids, AlCl₃ · 3 KCl*. 1. dad. gek., daß man metall. Al auf geschmolzene Schwermetallechloride in Ggw. von mindestens 6 Moll. KCl auf je 3 an das Schwermetall gebundene u. in AlCl₃ überzuführende Moll. Cl₂ einwirken läßt. — 2. dad. gek., daß als Schwermetallechlorid PbCl₂ verwendet wird. (Schwz. P. 147 332 vom 8/6. 1929, ausg. 17/8. 1931. D. Prior. 4/7. 1928. Zus. zu Schwz. P. 144 571; C. 1931. II. 1043.) DREWS.

Titania Corp., Los Angeles, übert. von: Foord von Bichowsky, Glendale, *Herstellung von Titanverbindungen*. Zur Vermeidung von Nebenrkk. durch bei der Einw. von H₂SO₄ auf Ti-Stickstoffverbb., z. B. TiN₂, u. Alkalinitrat entstandene HNO₃ arbeitet man in Ggw. von Phosphationen. (A. P. 1 828 710 vom 22/5. 1929, ausg. 20/10. 1931.) DREWS.

Wiede's Carbidwerk Freyung m. b. H., Freyung v. W., *Herstellung von gelbgrünen Spinellen*, dad. gek., daß man der aus der Tonerde u. Mg-Verbb. bestehenden Spinellgrundmischung Mn oder dessen Verbb. zusetzt u. zur Nuancierung Be oder Ni oder beide bzw. deren Verbb. hinzugibt u. das Gemisch in bekannter Weise zum Kristallisieren bringt. (D. R. P. 536 548 Kl. 12m vom 19/2. 1929, ausg. 24/10. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung synthetischer, violetter Spinelle*, dad. gek., daß man dem aus Tonerde u. Magnesia bestehenden Ausgangsgemisch Fe u. Co zusetzt, wobei der Co-Geh. in der Größenordnung zwischen einigen Tausendsteln bis einigen Hundertsteln des Fe-Geh. liegt, u. das Gemisch in an sich bekannter Weise verschmilzt. (D. R. P. 535 251 Kl. 12m vom 30/4. 1930, ausg. 8/10. 1931.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Oscar Knapp, *Die Fortschritte der Glasindustrie im vorigen Jahre*. Fortsetzung von C. 1931. I. 1958. (Glashütte 61. 169—170. 489—90. 699—701. 28/9. 1931.) SALMANG.

A. Q. Tool und R. Stair, *Die Wiederherstellung sonnenbelichteter ultraviolett durchlässiger Gläser durch Wärmebehandlung*. An einer Reihe durchlässiger Gläser wurde festgestellt, daß die Temp. des Kühlbereiches am geeignetsten sind zur Erhöhung der Durchlässigkeit. Sie lagen bei den verwendeten Gläsern bei 500°. Zuweilen genügt Erhitzung auf etwa 300° für einige Stunden, wenn die ursprüngliche Durchlässigkeit beträchtlich geringer als die bei Erhitzung auf 500° erzielte war. Das kommt besonders bei leicht solarisierten Gläsern vor. Wärmebehandlung unterhalb 300° ist ohne Rücksicht auf ihre Dauer wenig geeignet zur Wiederherstellung der Durchlässigkeit mit Ausnahme langer Wellenlängen. Die bei der Belichtung auftretende Färbung dieser Gläser verschwindet schon bei Temp. unter 300°. Die Kraft der Aussendung von Thermolumineszenz u. die Färbung scheinen gleichzeitig zu verschwinden. Dann sind die dem sichtbaren Spektrum benachbarten Wellenlängen durchlässig. Thermolumineszenz u. Färbung verschwinden mit steigender Temp. Deshalb wird die Intensität der Lumineszenz bedeutend erhöht, während die Periode ihrer Sichtbarkeit entsprechend abnimmt in dem Maße, wie sich die Temp. der Behandlung der Kühlt. nähert. (Bureau Standards Journ. Res. 7. 357—74. Aug. 1931. Washington.) SALMANG.

E. Fenske und F. Koref, *Über die Vorgänge bei der chemischen Mattierung des Glases*. Ausgehend von der Frage, ob es sich bei den am matten Glas zu beobachtenden Krystallgebilden um Ätzvertiefungen oder Glashügel handelt, werden dieselben nach ihrer chem. Zus. u. ihrer äußeren Form untersucht. Es wird dabei festgestellt, daß es sich um flache, bei der Ätzung stehenbleibende Glashügel handelt. Die Entstehung dieser Glashügel wird experimentell aufgeklärt u. damit der Mechanismus der chem. Glasmattierung klargestellt. Es wurde ferner der Einfluß des im Mattierbrei enthaltenen ungelösten Körpers auf die chem. Mattierung untersucht, wobei gefunden wurde, daß die größten Krystalle bei gänzlicher Abwesenheit von ungelösten Fremdkörpern in der Ätze erhalten werden. (Techn. wiss. Abhandl. Osram Konzern 2. 270—76. 1931.) KLEVER.

K. Koyanagi, *Hydratation von Kalkaluminat in Portlandzement*. Eingehendero Wideregabe von C. 1931. II. 3528. (Zement 20. 968—73. 5/11. 1931. Tokio.) SALM.

Johann Flieger, *Die Festigkeitswerte der Siebkurven*. Verschiedene D.D. der Körner der Einzelfraktionen können neuen Hohlraum schaffen. Der Verlauf der Siebkurven ist bei gleicher D. aller Fraktionen geradlinig. Die Kornabstufung läßt sich ausdrücken durch $K_1 = K_0 \cdot H$, wo K_1 der verlangte Korndurchmesser, K_0 der der nächst größeren Körnung u. H der verbleibende Hohlraum ist. Je größer der Hohlraum, um so größer ist die Anzahl. der Zwischenkörnungen. Bei verschiedener D. der Kornstufen ist die Siebkurve krumm. (Zement 20. 976—78. 5/11. 1931.) SALMANG.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Eisenlohr**, Frankfurt a. M.), *Säurebeständige Schmelzfarben geeigneter Schmelzflüsse*, welche bas. Bestandteile, wie Alkalien, Erdalkalien, PbO o. dgl. u. saure Bestandteile, wie SiO₂, B₂O₃ o. dgl. enthalten, gek. durch Ggw. von Fe₂O₃ in die Säurebeständigkeit des Schmelzflusses bzw. der daraus hergestellten Schmelzfarben erhöhenden Mengen, vorzugsweise solchen von 0,05 Molen u. mehr. — Es können z. B. 1—2 Moll. SiO₂ neben 0,1—0,4 Moll. B₂O₃ vorhanden sein. (D. R. P. 536 528 Kl. 80 b vom 8/7. 1928, ausg. 23/10. 1931.) KÜHLING.

Chance Brothers and Co. Ltd. und John English, Smethwick, England, *Reinigen von Sand*. (A. P. 1 824 807 vom 13/12. 1929, ausg. 29/9. 1931. E. Prior. 12/2. 1929. — C. 1930. I. 3478 [E. P. 325386].) KÜHLING.

E. O. E. Tydén, Stockholm, *Reinigen von Quarz o. dgl. Quarz oder feldspatrische Rohstoffe*, wie Granit, Gneis, Glimmer, Hornblende, Turmalin o. dgl. werden erhitzt, zerkleinert u. mittels Starkmagnete angereichert. (Schwed. P. 67 934 vom 18/2. 1929, ausg. 27/8. 1929.) DREWS.

Soc. des Produits Chimiques „Alterra“ Soc. an., Luxemburg, *Enteisenen von Mineralstoffen*, wie Sand, Ton, Asbest u. dgl. Die Rohstoffe werden mit wss. Lsg. behandelt, welche H₂SO₄, FeSO₄ u. gegebenenfalls etwas Fe₂(SO₄)₃ enthalten. Die gebrauchten Lsgg. werden mit Reduktionsmitteln behandelt, FeSO₄ zum Teil durch Auskrystallisierenlassen entfernt, u. die Mutterlauge von neuem verwendet. (F. P. 705 281 vom 8/11. 1930, ausg. 4/6. 1931.) KÜHLING.

Buderus'sche Eisenwerke und Waldemar Paulsen, Wetzlar, *Herstellung von Zement* durch Körnen des Rohmehles vor dem Brennen im Drehrohrofen, 1. dad. gek., daß an sich nicht plast. Rohmehle (Hochofenschlackenmehl o. dgl.) unter Einw. von Dampf- oder Kohlensäure- oder Dampf- u. Kohlensäureströmen bzw. unter Dampfdruck gekörnt u. dann im Drehrohrofen zu Klinkern erbrannt werden. — 2. dad. gek., daß die Bldg. der Granalien in einer rotierenden Härtetrommel, die innen mit Leitflächen versehen ist, oder auf einem entsprechend ausgebildeten, in einem abgeschlossenen Raum untergebrachten Rütteltisch vorgenommen wird. — Die Härtetrommel ist zweckmäßig ummauert u. von Heiz- oder Abhitze gasen umspült. (D. R. P. 536 711 Kl. 80 b vom 18/9. 1930, ausg. 29/10. 1931.) KÜHLING.

Emmanuel Prouteau, Frankreich, *Zementmischung*. Portlandzement wird mit K enthaltenden Stoffen, vorzugsweise Asche u. gegebenenfalls Härtungsmitteln, wie Alkalisilicate oder Aluminiumsalze, vermischt. Die abge bundenen Erzeugnisse zeichnen sich durch Leichtigkeit aus. (F. P. 711 689 vom 28/5. 1930, ausg. 15/9. 1931.) KÜ.

National Tube Co., New Jersey, übert. von: **Eugene L. Chappell**, V. St. A., *Verfahren zum Überziehen von Metallrohren und anderen Metallflächen*. Die Rohre werden in vertikaler Lage einzeln in einem zylindrischen Gefäß stehend mit dünnfl. Zementmasse überflutet. Nach dem Abziehen der überflüssigen Auftragsmasse werden die Rohre am oberen Ende mit einer Haltevorr. gefaßt u. durch eine mit gesätt. Wasser-

dampf von hoher Temp. gefüllte Kammer geführt. (A. P. 1 826 301 vom 31/5. 1928, ausg. 6/10. 1931.) BRAUNS.

Soe. „Lap“, Paris, *Metallisieren von tonerereichen Zementgegenständen*. Auf die glatten Innenflächen einer Form werden Metallpulver, sehr dünne Metallblättchen o. dgl. befestigt, der Zementbrei eingebracht u. einer Druck-, Schlag-, Stoß-, Schüttel- oder Zentrifugalbewegung unterworfen. Man läßt dann abbinden u. entfernt die M., an der die Metallteilchen fest haften, aus der Form. (Oe. P. 124 735 vom 11/10. 1924, ausg. 10/10. 1931.) KÜHLING.

Rudolf Hayden, Gmunden, Österreich, *Glasierender rauher, besonders Asbestzement-schieferplatten*. Zwischen der zu glasierenden u. einer Glasplatte wird eine Schicht von Kunstharz in fl. oder formbarem Zustande angeordnet, das Kunstharz in bekannter Weise gehärtet, wobei es sich fest mit der zu glasierenden Schicht verbindet, u. die Glasplatte abgehoben. (Oe. P. 124 730 vom 24/7. 1929, ausg. 10/10. 1931.) KÜHLING.

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: E. Rodling), *Brennen von Kalkstein*. Zum Brennen verwendet man die Abgase eines Ofens, in welchem CaC₂ hergestellt wird. Der Brennofen ist über dem Carbidofen angeordnet, so daß die Abgase des letzteren unmittelbar in den ersteren eintreten können. Die aus dem Carbidofen stammenden Gase werden unter Luftzufuhr im unteren Teil des schachtförmigen Brennofens verbrannt. Das Gemisch von Kalk u. Kohle wird in den oberen Teil des Brennofens eingebracht. Der gebrannte Kalk wird sodann nach Zusatz von Kohle in den Carbidofen übergeführt. (Schwed. P. 67 323 vom 24/9. 1925, ausg. 30/4. 1929.) DREWS.

Otto Nikielewski, Zürich, *Verfahren zur Herstellung eines Trocken-Weißputzmittels, insbesondere für Gipsflächen*, dad. gek., daß in eine auf kleinem Feuer siedende Gummi arabicum-Lsg. ein kalt angeteigter Kartoffelmehlbrei in solcher Menge u. so lange hineingeschwungen wird, daß eine zähe, konsistente, glänzende kittige, feuchttrockene M. entsteht. (Schwz. P. 147 740 vom 15/3. 1930, ausg. 1/9. 1931.) M. F. MÜ.

A. Nuhma und S. G. Ahrås, Stockholm, *Masse für Fußbodenbelag oder Zwischenwände*. Die M. besteht aus zwei Lagen. Die untere setzt sich zusammen aus 6 Vol.-Teilen MgCO₃, 6 Vol.-Teilen Sägespäne oder Fichtenholzmehl, 6 Vol.-Teilen Sägespäne von Laubbäumen, 30 Vol.-Teilen grobgesichtetem Kokslein, versetzt mit einer Lsg. von MgCl₂ (6—30° Bé.). Die obere Schicht besteht aus 6 Vol.-Teilen MgCO₃, 6 Vol.-Teilen Fichtenspäne, 6 Vol.-Teilen Laubbaumspäne, 15 Vol.-Teilen fein gesichtetem Kokslein, versetzt mit einer Lsg. von MgCl₂ (6—30° Bé.). (Schwed. P. 67 525 vom 26/10. 1928, ausg. 18/6. 1929.) DREWS.

Tito Bianchi, Italien, *Kunststeinmasse*. Etwa 59 Teile Alaunstein u. etwa 2 Teile W. werden so lange auf unterhalb des Kp. des W. liegende Temp. erhitzt, bis sich eine gleichmäßige fl. M. gebildet hat. Dann werden etwa 22 Teile gepulverten Alabasters in unerhitztem Zustande u. etwa 17 Teile geglühten gepulverten Alabasters hinzugegeben u. so lange unter fortgesetztem Erhitzen gerührt, bis ein krümliges Erzeugnis entstanden ist. Letzteres dient zur Herst. von Kunstgegenständen, u. wird zu diesem Zweck in befeuchtete Formen gepreßt. (F. P. 710 997 vom 11/2. 1931, ausg. 1/9. 1931. It. Prior. 11/12. 1930.) KÜHLING.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Geformte Massen*. Metalle, Kohle, Si, ZrO₂, Al₂O₃, Th₂O₃, MgO, Aluminate, Silicate o. dgl. in Pulverform werden mittels eines Bindemittels, vorzugsweise Stärkekleister, welches mittels geringer Elektrolytmengen, vorzugsweise NH₃, stabilisiert worden ist, geformt, getrocknet u. in dem jeweiligen Zweck entsprechender Weise weiter verarbeitet. (F. P. 702 077 vom 18/6. 1929, ausg. 28/3. 1931. A. Prior. 13/11. 1928.) KÜHLING.

Amiesite Asphalt Co. of America, Philadelphia, übert. von: Samuel S. Sadtler, Springfield Township, V. St. A., *Straßenbelagmasse*. Feuchtes Steinklein wird mit etwa 0,15—0,4% feingepulvertem kolloidem Ton, vorzugsweise Bentonit, innig verührt, ein flüchtiger KW-stoff zugegeben u. die M. schließlich mit h. Asphalt gemischt. (A. P. 1 824 931 vom 18/8. 1927, ausg. 29/9. 1931.) KÜHLING.

Association Routière et Chimique A. R. C., Frankreich, *Straßenbelagmasse*. Steinkohlenteer wird, zweckmäßig h., mit mehr Bitumen gemischt, als er zu lösen vermag, u. zu der Mischung eine geringe Menge eines Emulgierungsmittels u. ein Plastifizierungsmittel gegeben. Die M. wird dann zum Schmelzen erhitzt u. ihr so viel W. zugemischt, daß eine dicke Emulsion von W. in der Mischung entsteht. Diese wird, gegebenenfalls nach Zusatz von Füllstoffen, wie Sand, Kies o. dgl., h. auf den Straßen-

grund aufgebracht. Sie entmischt sich bei gewöhnlicher Temp., das W. verdunstet, der Rückstand bildet einen gleichmäßigen Belag. (F. P. 711 113 vom 2/5. 1930, ausg. 4/9. 1931.) KÜHLING.

William Lawrence Bragg, The structure of silicates. 2., enlarged ed. Leipzig: Akad. Verlags-ges. 1932. [Ausg. 1931]. (78 S.) gr. 8°. M. 4.50.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

August Kadel, *Erörterungen zur Frage des Nährstoffverhältnisses im Nitrophoska*. Hinweis auf die teilweise beträchtlichen Abweichungen von dem garantierten Nährstoffverhältnis (bei Nitrophoska IGI 16,64—18,02 statt 17,5% N; 12,34—15,56 statt 13,0% P₂O₅; 19,52—23,58 statt 22,0% K₂O; ähnlich bei den übrigen Sorten). Vf. ist der Ansicht, daß die meisten Nitrophoskasorten einen zu niedrigen Geh. an K₂O u. vor allem an P₂O₅ aufweisen. Die Nährstoffverhältnisse nach WAGNER betragen für Getreide: N:P₂O₅:K₂O = 1:1,81:1,91, für Kartoffeln 1:1,29:3,23, für Zuckerrüben 1:1,20:1,72, für Futtermittel 1:1,35:1,94. Dies ergibt im Mittel 1:1,41:2,21, während sich das Nährstoffverhältnis der 3 üblichen Nitrophoskasorten zu 1:0,82:1,94 berechnet. (Fortschr. d. Landwirtschaft. 6. 651—55. 15/10. 1931. Darmstadt, Landw. Vers.-Station.) W. SCHULTZE.

A. Weihe, *Beitrag zur Kieselsäuredüngung*. Verss. mit Abfallkieselsäure der Superphosphatfabrikation nach der NEUBAUER-Methode, MITSCHERLICH-Gefäßverss. u. Feldverss. Die Kieselsäure gelangte in geglühtem u. ungeglühtem Zustande zur Anwendung. Die ertragssteigernde Wrkg. der geglühten Form trat im Gefäß- u. im Feldvers. deutlich in Erscheinung. Eine einheitliche Erklärung für die Wirkungsweise kann nicht gegeben werden. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung. Abt. A. 22. 281—306. 1931. Kiel, Univ.) W. SCHULTZE.

W. Jessen, *Über die physiologische Reaktion einiger Stickstoff- und Kalidünger-mittel*. Gefäßverss. mit Ammonsulfat, Ammonnitrat, Harnstoff u. Natronsalpeter auf leichtem, schwach alkal. Sandboden. Durch eine Ammonsulfatdüngung von 3,8 g N je Gefäß wurde der Boden so sauer, daß fast jedes Wachstum unmöglich wurde. Durch Behandlung einer gleichen Bodenprobe mit 150—200-Säuremilliäquivalenten von HNO₃ oder H₂SO₄ wurde der gleiche Aciditätsgrad erreicht. Ammonnitrat u. Harnstoff zeigten in allem gleiche physiolog. Wrkgg. Sie reagierten schwach sauer, u. es genügten 37 Milli-äquivalente Säure, um den gleichen Aciditätsgrad zu erhalten. Der geringe Anstieg in der Alkalität wirkte bei Natronsalpeter auf dem leichten Boden schon teilweise ertragsschädigend. Wasserkulturverss. mit KCl u. K₂SO₄. Beide Salze reagieren sauer, K₂SO₄ mehr als KCl. Nur geringe saure Rk. wurde auf Quarzsand festgestellt. Es wird nachgewiesen, daß mit dem Kali beträchtliche Mengen gebundener Anionen aufgenommen werden, wodurch die geringe physiolog. saure Rk. der Kalisalze erklärt werden kann. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung. Abt. A. 22. 307—32. 1931. Berlin-Dahlem, Landw. Hochsch.) W. SCHULTZE.

R. B. Espino und Roman P. Estioko, *Kritische Studie über den Nährwert von Nitratsstickstoff für junge Reispflanzen*. Verss. mit Kulturlsgg., die teils NO₃-N (CaNO₃) teils NH₃-N [(NH₄)₂SO₄] enthalten, zeigen, daß die junge Reispflanze in den ersten 15 Tagen am besten in einer NH₃-N-enthaltenden Lsg. gedeiht, u. NO₃-N schädlich wirkt. Später ergab ein Gemisch von NO₃-N u. NH₃-N die höchste Wachstumsintensität. (Philippine Agriculturist 20. 27—42. Juni 1931. Univ. of the Philippines.) W. SCHULTZE.

Rafael B. Espino und Eleuterio Palisoc, *Widerstandsfähigkeit junger Reis-pflanzen gegen relativ hohe Gaben an Magnesiumsulfat, welches in Kulturlösungen enthalten war*. Die von ESPINO vorgeschlagene Kulturlsg. zeigt in ihrer abgeänderten Zus. [1 Teil KH₂PO₄, 1 Teil (NH₄)₂SO₄, 1 Teil Ca(NO₃)₂, 32 Teile MgSO₄] noch bessere Wrkgg. Die wachstumsfördernde Wrkg. der hohen MgSO₄-Menge ist nicht allein auf Mg, sondern auf MgSO₄ insgesamt zurückzuführen, da andere Mg-Salze, wie Mg(NO₃)₂ u. MgH₄(PO₄)₂·H₂O, in der gleichen Konz. schädliche Wrkg. zeigten. (Philippine Agriculturist 20. 269—86. Sept. 1931. Univ. of the Philippines.) W. SCHULTZE.

Wm. H. Martin, B. E. Brown und H. B. Sprague, *Der Einfluß von Stickstoff, Phosphorsäure und Kalium auf Anzahl, Form und Gewicht der Kartoffelknollen*. Die größten Kartoffeln wurden bei hoher N-Gabe, geringer P₂O₅-Gabe u. geringer bis hoher K₂O-Gabe erzielt, die höchste Knollenzahl dagegen bei geringer N-Gabe, geringer bis

hoher P₂O₅-Gabe u. hoher K₂O-Gabe, während eine hohe N-Gabe mit wenig K₂O die niedrigste Knollenzahl lieferte. (Journ. agricult. Res. 43. 231—60. 1/8. 1931. New Jersey, Agricultural Experiment Station.)
W. SCHULTZE.

J. van Baren, *Die Bildung von Ackererde aus Löß in Holländisch-Limburg*. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung. Abt. A. 22. 359—73. 1931. Wageningen, Holland, Landbou. Hoogeschool.)
W. SCHULTZE.

Fritz Dannenberg, *Über die Änderung der Wasserpermeabilität von Böden durch Einwirkung von Gelatinesol*. Die Durchlässigkeit des Bodens wird im Vergleich zu W. durch ein Gelatinesol von höherer Konz. (0,01—0,1 g im l) erniedrigt u. durch ein Gelatinesol von geringerer Konz. (0,001 g im l) erhöht. Eine eindeutige Erklärung hierfür ist nicht möglich. (Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung. Abt. A. 22. 353—59. 1931. Berlin, Landw. Hochsch.)
W. SCHULTZE.

C. S. Piper, *Die Löslichkeit des Mangans im Boden*. Die beiden Formen, welche für die Nachlieferung von assimilierbarem Mn in Frage kommen, sind MnO₂ u. austauschbares Mn. Die Wurzellöslichkeit dieser beiden Formen wird durch hinreichende Bodenacidität u. durch ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Reduktions- u. Oxydationskraft des Bodens bedingt. Mn-Mangelverss. in Töpfen zeigten bei Erhöhung der Acidität oder bei Vermehrung der Reduktionskraft des betreffenden Bodens durch vorübergehende Sättigung mit W. mehr als 100%⁰/₁₀g. Ertragszunahme. (Journ. agricult. Science 21. 762—79. Okt. 1931. Univ. of Adelaide.)
W. SCHULTZE.

Carl Schlichter, *Chinosol zur Pflanzenkonservierung*. Die Pflanzen werden kurz nach dem Pflücken mit einer Lsg. von 1:1000 konserviert u. später für die Dauer aufbewahrung in eine 0,005—0,01-gewichtsprozentige Lsg. gebracht. (Umschau 35. 851. 24/10. 1931.)
W. SCHULTZE.

E. Pannewitz, *Über die Auswahl und Behandlung der Petroleumbasis bei Insektenvertilgungsmitteln*. (Vgl. C. 1931. II. 3030.) Als Typus einer guten Petroleumbasis wird hingestellt eine Fraktion mit Kp. 160—297°, wovon 50 Vol.-% bis 221° übergehen. Dest.-Rückstand ca. 0,5%. Außerdem sollen solche Öle bevorzugt werden, welche von Natur aus reich an tox. Bestandteilen sind, z. B. russ. Öle an Naphthenen, oder durch Cracking an olefin. arom. oder naphthen. KW-stoffen angereichert sind. Die Verdunstung soll möglichst vollständig sein (kein Fettgeh. u. geringes Anfleckungsvermögen). (Ztschr. Desinfektion 23. 466—76. Nov. 1931. Berlin-Tegel.) GRIMME.

Joseph M. Ginsburg, *Das Eindringungsvermögen von Petroleumölen in pflanzliche Gewebe*. Petroleumöle verschiedener Fraktion wurden durch Farbstoffe sichtbar gemacht u. auf die obere u. untere Seite von Obstbaumblättern gegeben. Das Eindringungsvermögen u. die weitere Durchdringung des Blattgewebes ist von der Viscosität abhängig. (Journ. agricult. Res. 43. 469—74. 1/9. 1931. New Jersey, Agricult. Exp. Stat.)
W. SCHULTZE.

R. Dietz, *Versuche zur Abkürzung des Keimpflanzenverfahrens von Neubauer*. Abkürzung der Wachstumszeit auf 10 Tage durch künstliche Belichtung der Keimpflanzen während der Nacht mit einer 500 Wattbirne bei 1 m Abstand. Am 5. Tage nach dem Ansetzen waren die belichteten Keimlinge bereits doppelt so groß wie die unbelichteten Kontrollproben. Gute Übereinstimmung der Analysenwerte für beleuchtete u. nichtbeleuchtete Keimpflanzen. (Ernährung d. Pflanze 27. 429—32. 15/10. 1931. Wien, Landwirtschaftl.-chem. Bundesvers.-Anst.)
W. SCHULTZE.

H. L. Jensen, *Vergleich von zwei Agarmedien zur Auszählung von Bodenmikroorganismen*. Bei Auszählungen von Bakterien u. Actinomyceten auf Platten von Mannit-Asparagin-Agar u. Dextrose-Cascin-Agar ergab letztere in 76% aller Fälle höhere Bakterienzahlen u. in 60% aller Fälle eine höhere Actinomycetenzahl. (Journ. agricult. Science 21. 832—43. Okt. 1931. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Stat.)
W. SCHULTZE.

M. H. Liese und Felix Bornemann, Eisenach, *Herstellung eines belebten organischen Düngemittels aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen*, wie Torf aller Art, Braunkohle o. dgl., die gemahlen u. durch Zusatz biochem. wirksamer Stoffe für Bakterien gärfähig gemacht u. danach einem bakteriolog. kontrollierten Gärprozeß unterworfen waren, dad. gek., daß als Erreger dieser Gärung die N₂-bindenden u. gleichzeitig oxydierenden Bakterien der Azotobactergruppe verwendet werden. — Die sonst sehr langsam wirkenden Rohstoffe werden in rasch wirkende, CO₂, K u. P₂O₅ abgebende Düngemittel verwandelt. (D. R. P. 536 461 Kl. 16 vom 25/9. 1929, ausg. 23/10. 1931.)
KÜHLING.

Dietrich Witt, Berlin, *Herstellung eines Kohlsäuredüngemittels*, 1. dad. gek., daß Braunkohlenschwefelrückstände mit Katalysatoren versetzt werden, welche die Oxydation des kohlenstoffhaltigen Materials zu CO_2 beschleunigen. — 2. dad. gek., daß als Katalysatoren Oxyde des Fe, Cr, Mn, Cu, Ni, Co, Th, Zr, Si, Al einzeln oder im Gemisch miteinander, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkali zur Anwendung gelangen. — Die Katalysatoren können auch in Form ihrer wasserlöslichen, gegebenenfalls gel. Salze verwendet werden. (D. R. P. 536 193 Kl. 16 vom 15/7. 1930, ausg. 19/10. 1931.) KÜHLING.

Concordia Bergbau Akt.-Ges., Oberhausen, und **Jegor Israel Bronn**, Berlin, *Düngemittel*. Wss. Lsgg. von Salzen der Alkalien, des Mg oder der Erdalkalien, z. B. CaCl_2 , Kaliumphosphat, MgSO_4 , K_2SO_4 usw., oder mehrerer solcher Salze werden gegebenenfalls unter Druck mit CO_2 u. NH_3 oder diese Stoffe enthaltenden Gasen, wie Koksofengas, oder mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ behandelt, u. die Erzeugnisse zur Trockne verdampft, oder in anderer Weise ohne Trennung ihrer Bestandteile getrocknet. (F. P. 710 350 vom 28/4. 1930, ausg. 21/8. 1931, u. E. P. 352 476 vom 4/4. 1930, ausg. 6/8. 1931.) KÜ.

Soc. d'Etudes Scientifiques et d'Entreprises Industrielles (übert. von: **Edmond Voitron**), Ougrée, Belgien, *Düngemittel*. Bei dem Verf. des Hauptpatentes enthält das nach Ausscheidung von $(\text{NH}_4)\text{Na}\cdot\text{H}\cdot\text{PO}_4$ aus der Mutterlaug e krystallisierendes Gemisch von KCl u. NH_4Cl stets H_3PO_4 . Um das zu verhindern, wird diese Mutterlaug vor der zweiten Krystallisation schwach, zweckmäßig mittels HCl angesäuert. (E. P. 356 624 vom 16/1. 1931, ausg. 1/10. 1931. D. Prior. 6/2. 1930. Zus. zu E. P. 342 931; C. 1931. II. 112.) KÜHLING.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Deutschland, *Düngemittel*. Rohphosphate werden mittels HNO_3 aufgeschlossen, welche K_2SO_4 enthält, u. es wird in den Aufschluß so lange gasförmiges NH_3 eingeleitet, bis die sich zunächst stark erhaltende M. fest geworden ist. Überschüssiges NH_3 verflüchtigt sich beim Liegen an der Luft oder Durchleiten eines Luftstromes. Die körnigen Erzeugnisse sind vollständig trocken u. luftbeständig. (F. P. 710 932 vom 9/2. 1931, ausg. 31/8. 1931. D. Prior. 20/2. 1930.) KÜHLING.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Deutschland, *Düngemittel*. Fein gepulvertes Rohphosphat wird in Ggw. eines getrockneten Erzeugnisses einer früheren Ausführung des Verf. gemäß vorliegender Erfindung unter ständigem Rühren schnell mit einer Lsg. von K_2SO_4 in HNO_3 aufgeschlossen. Der Zusatz des getrockneten Erzeugnisses kann während oder vor dem Zumischen der K_2SO_4 enthaltenden HNO_3 erfolgen. Die erhaltlichen Düngemittel sind nach dem Trocknen streubar u. luftbeständig. (F. P. 710 933 vom 3/2. 1931, ausg. 31/8. 1931. D. Prior. 20/2. 1931.) KÜ.

Eduard Dedolph, Hedley, Kanada, *Insekticides Düngemittel*. Die Düngemittel bestehen aus Mischungen von Kalkstein, Schwefel u. geringen Mengen unl. Verbb. des Mn, Fe, Cu, Zn u. As, welche durch die im Boden aus dem Schwefel entstehende H_2SO_4 aufgeschlossen werden u. dann Schädlinge vernichten. (E. P. 356 195 vom 31/5. 1930, ausg. 1/10. 1931. Can. Prior. 1/6. 1929.) KÜHLING.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, übert. von: **Leon C. Heckert**, Bristol, V. St. A., *Insekticides Mittel*, bestehend aus aliphatic. Thiocyanaten, bei denen der organ. Rest ein negatives Element besitzt, wie z. B. S, J oder besonders O oder eine negative Gruppe, insbesondere die Carbonyl-, Alkoxy- oder Estergruppe. Z. B. verwendet man *Acetonthiocyanat*, *Amyl-*, *Cyclohexylthiocyanacetat* bzw. *-propionat*, *Äthylbutylätherthiocyanat*, die *Thiocyanate* der *Monoalkyläther* des *Diäthylenglykols* usw. in Form von 1%ig. Lsgg. in Petroleum. (A. P. 1 808 893 vom 2/5. 1930, ausg. 9/6. 1931.) SARRE.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Friedrich Vogel, *Amalgamation, Cyanidprozeß und Flotation*. In einer Unters. u. Gegenüberstellung der charakterist. Merkmale u. Erfordernisse der Amalgamation, Cyanidlaugung u. Flotation versucht Vf. den Anwendungsbereich der einzelnen Verff. gegeneinander abzugrenzen u. ihre möglichen Kombinationen festzustellen. (Chem.-Ztg. 55. 806—07. 21/10. 1931.) R. K. MÜLLER.

Werner Hessenbruch, *Zur Kenntnis des Hochfrequenz-Induktionsofens*. IV. Weitere Beiträge zur Metallurgie des eisenlosen Induktionsofens. (III. vgl. C. 1928. I. 2746.) Es wird eine Hochfrequenzanlage beschrieben, die mit einem 100 kW-Hochfrequenz-generator von 500 Perioden einen 300 kg-Stahlöfen betreibt; Energieverbrauch sowie die Verteilung der zugeführten Energie in den einzelnen Teilen der Anlage werden be-

sprochen. Im 2. Teil der Arbeit wird über Verss. berichtet, eine geeignete saure u. bas. Zustellung zu ermitteln. Weiterhin wurden zur Unters. der Frischvorgänge Abbrandverss. bei blankem Bad u. bei bedecktem Bad sowohl bei saurer als auch bei bas. Zustellung durchgeführt. Es zeigt sich, daß auch im Hochfrequenzofen eine Wechselwrg. des Bades mit dem Ofenfeuer u. der Schlacke vorhanden ist u. daß die Rk.-Möglichkeiten denen eines n. Lichtbogenofens nicht nachstehen. Zum Schluß wird noch auf die Beheizung der Schlacke durch induktiven Strom u. auf die Güte der Stahlerzeugnisse kurz eingegangen. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 13. 169—81. 1931.) EDENS.

W. E. Moore, *Elektrische Lichtbogenöfen für die Erzeugung von Eisen und Stahl*. (Vgl. C. 1931. II. 3247.) Entw. des Schmelzens in elektr. Lichtbogenöfen u. seine Vorteile. Beschreibung der verschiedensten Lichtbogenöfen, mit Angabe von Stromverbrauch, Elektrodenabnutzung u. Kosten der Ausmauerung. (Canadian Chem. Metallurgy 15. 246—54. Sept. 1931.) NIKLAS.

H. A. Schwartz, *Moderne Fortschritte auf dem Gebiete des Tempergusses*. Zusammenfassende Besprechung der neueren Literatur über Temperguss u. über die Fortschritte hinsichtlich Herst. u. Eigg. (Metals & Alloys 2. 143—49. Sept. 1931. Cleveland, O., National Malleable & Steel Castings Co.) EDENS.

H. Thyssen, Jean R. Marechal und Paul Lénaerts, *Die thermische Leitfähigkeit von Gußeisen zwischen 0° und 100° C.* Nach Besprechung der theoret. Grundlagen zur Ermittlung der therm. Leitfähigkeit u. nach Beschreibung einer modifizierten Methode zur Best. der therm. Leitfähigkeit wird über Verss. an verschiedenen Gußeisensorten berichtet, wobei auch der Einfluß des Probestabdurchmessers berücksichtigt wird. Es zeigt sich, daß die therm. Leitfähigkeit mit steigendem P-Geh. u. abnehmendem Probestabdurchmesser zunimmt. Ferner wird festgestellt, daß die Größe der Graphitlamellen mit steigendem Probestabdurchmesser zunimmt. (Foundry Trade Journ. 44. 405—07. 11/6. 1931. Liège, Univ., Dep. Met.) EDENS.

Franz Rapatz und Hans Kallen, *Anlaßbeständigkeit und Warmhärte von Schnelldrehstahl*. Es wird über Verss. berichtet, die Anlaßbeständigkeit u. Warmhärte von niedrig- u. hochlegierten Schnelldrehstählen zu ermitteln. Es zeigt sich, daß niedriglegierte Schnelldrehstähle bei 600° nach 1½ Stdn. schon erweichen, während die höherlegierten Stähle während 15 Stdn. keine nennenswerten Störungen des Martensits aufweisen. Auch die Warmhärte der höherlegierten Stähle ist erheblich höher u. zwar schon bei Temp. unterhalb 550—600°, bei denen der Martensit noch lange Zeit beständig ist. (Stahl u. Eisen 51. 1339—40. 29/10. 1931. Düsseldorf u. Essen.) EDENS.

Eug. Prost und R. Brosius, *Materialbilanz eines Zinkofens während drei Arbeitstagen*. (Rev. universelle Mines, Métallurgie, Travaux publics etc. [8]. 6. 179—85. 1/10. 1931.) COHN.

S. L. Archbutt, *Mechanische und physikalische Eigenschaften der Magnesiumlegierungen*. Zusammenfassung der Unterss. der letzten Jahre, Darst. der Fortschritte hinsichtlich der Reinheit des Metalls u. der Gießertechnik. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 251—56. 1930. Teddington, England, National Phys. Lab.) TRÖMEL.

W. Schulze, *Sonderlegierungen auf Kupfer als moderne technische Werkstoffe*. Zusammenfassung. (DINGLERS polytechn. Journ. 346. 164—67. Okt. 1931. Berlin.) LESZYNSKI.

I. L. Haughton, *Neue Fortschritte in der Metallographie*. Zusammenfassende Darst. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen. Gruppe A. 316—19. 1930. Teddington [England].) TRÖMEL.

A. Pomp, *Materialien bei hohen Temperaturen*. Die Zugfestigkeit bei erhöhten Temp. wird durch die Vers.-Geschwindigkeit in starkem Maße beeinflusst. Wesentlich geringer macht sich der Zeiteinfluß bei der Best. der Streckgrenze oder der 0,2%-Grenze bemerkbar. Die im Schrifttum sich findenden Angaben deuten darauf hin, daß die Warmstreckgrenze zur Zugfestigkeit bei Raumtemp. für bestimmte Werkstoffklassen in einem bestimmten Verhältnis steht. Für die langwierigen Dauerbelastungsverss. ist von POMP u. DAHMEN (C. 1931. I. 518) ein abgekürztes Prüfverf. vorgeschlagen worden. Die sogenannte Dauerstandfestigkeit gilt als erreicht, wenn die Dehngeschwindigkeit in der 3. u. 6. Stde. nach Aufbringung der Last 0,001⁰/_h beträgt. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 80—84. 1930. Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch.) TRÖMEL.

A. Michel, *Untersuchungen über die mechanische Festigkeit von Stählen und Legierungen bei hohen Temperaturen*. Überblick über die Unterss., die in Frankreich über die mechan. Eig. von Stählen u. Legierungen bei hohen Temp. durchgeführt worden sind. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 85—88. 1930. Amieux, Loire, Frankreich.) TRÖMEL.

P. Schoenmaker, *Zerreiß- und Schlagversuche bei tiefen Temperaturen*. Das verschiedene Verh. der Metalle mit flächenzentriertem u. mit raumzentriertem Gitter bei der plast. Deformation wird durch den Unterschied im Gleitvermögen erklärt. Der Gleitwiderstand im flächenzentrierten Gitter ist kleiner als im raumzentrierten. Da der Gleitwiderstand von der Beweglichkeit der Atome abhängt, muß die Temp. in Betracht gezogen werden. Durch Temp.-Steigerung wird die Beweglichkeit der Atome u. das Gleitvermögen größer, die Fließgrenze liegt tiefer. Umgekehrt erhöht Temp.-Erniedrigung die Fließgrenze. Verss. mit Cu u. Messing zeigen, daß sich durch Temp.-Erniedrigung die Beweglichkeit der Atome im flächenzentrierten Gitter so weit herabsetzen läßt, daß sie sich ähnlich wie die Atome im raumzentrierten Gitter verhalten. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen. Gruppe A. 237—50. 1930. Nijmegen [Holland].) TRÖMEL.

R. Pawliska und M. Schmidt, *Kerbschlagproben — Normenproben*. An Kerbschlagproben verschiedener Formen ist eine einfache Proportionalität nicht vorhanden, sondern die Ergebnisse werden von der Versuchtemp., Probenform u. Versuchsgeschwindigkeit beeinflusst. Bei Stahl u. Stahlliegierungen ist eine Hoch- u. Tieflage der Kerbzähigkeit zu unterscheiden. Eine einheitliche Probenform wird vorgeschlagen. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 217—21. 1930. Kapfenberg, Österreich, BÖHLER & Co.) TRÖMEL.

M. Moser, *Kerbschlagproben — Normenproben*. Bericht über den Stand der Ausarbeitung einer deutschen normierten Kerbschlagprobe. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 222—24. 1930. Essen, FRIED. KRUPP A.-G.) TRÖMEL.

P. Ludwik, *Ermüdung*. Zug-, Härte-, Dauerbiege- u. Schlagdauerbiegeverss. mit Metallen, Legierungen, Gußeisen, Bau-, Konstruktions- u. Werkzeugstählen ergaben, daß zwischen der Schwingungsfestigkeit u. der Elastizitäts- oder Dehnungsgrenze (Streckgrenze) keine allgemeingültige Beziehung besteht. Wohl aber ließ sich die Schwingungsfestigkeit σ_D (polierte Stäbe bei $n = 10^7$) der untersuchten Stähle u. Nicht-eisenmetalle (mit Ausnahme der vergüteten Leichtmetalle) aus $\sigma_D = 0,3 (\sigma_{0,2} + K_2)$ mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ bestimmen (wenn $\sigma_{0,2}$ die Dehngrenze u. K_2 die Zugfestigkeit). Auch mit Zugfestigkeit u. Härte stand die Schwingungsfestigkeit häufig in enger Beziehung. Selbst durch beträchtliche Kaltreckung konnte ebenso wenig wie durch künstliche Alterung eine erhebliche Erhöhung der Schwingungsfestigkeit erzielt werden. Um so bemerkenswerter ist die starke Zunahme der Dauerfestigkeit durch Zeithärtung (14 Tage bei 20°) eines durch Abschrecken von 700° veredelten Baustahles. Gegenüber einer oftmals wechselnden Stoßbeanspruchung verhielten sich manche Werkstoffe grundsätzlich anders als im Dauerbiegeverss. Der Einfluß von Oberflächenbeschaffenheit u. Kerbwirkg. wurde an gedrehten, geschliffenen u. polierten Probestäben mit verschiedenen Kerben, Oberflächenbeschädigungen u. Querschnittsübergängen untersucht. Die Tiefe der Kerbe war nur von geringem, dagegen die Oberflächenbeschaffenheit des Kerbgrundes meist von großem Einfluß. Zwischen Kerbempfindlichkeit u. Kerbzähigkeit ergaben sich keine Zusammenhänge; auch Kerbempfindlichkeit u. Dämpfungsfähigkeit scheinen in keiner einfachen u. eindeutigen Beziehung zu stehen. Die Dämpfung ist keine Stoffkonstante, sondern ändert sich oft vollständig nicht nur mit der Art u. Größe der Beanspruchung, sondern auch mit der Zahl der vorangegangenen Lastwechsel, wie Verss. mit Baustählen, Cr-Ni-Stählen u. austenit. Stählen ergaben, wobei Lastwechselzahlen bis zu 100 Millionen erreicht wurden. Die Dauerbrüche verliefen vorwiegend intragranular. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 119—33. 1930. Wien, Techn. Hochsch.) TRÖMEL.

K. Laute, *Normalisierung des Prüfverfahrens zur Ermüdung an Metallen*. Für die Höhe der Schwingungsfestigkeit sind die Faktoren der Ermüdung u. der Verfestigung maßgebend. Kurzprüfverf. versagen, da die Verfestigung selbst nach einer Million Lastschwingungen noch nicht abgeschlossen ist. Die Beanspruchungsformen: Stetig wechselnde u. schlagartige Belastung u. die Belastungsarten: Zug-Druck-, bzw. Biege- u. Verdrehungsbeanspruchung lassen sich nicht vereinigen. Die Schwingungsfestigkeit ändert sich mit der Werkstoffzus. Sie wird beeinträchtigt durch gelegentliche Über-

lastungen u. hängt sehr stark von der Glätte der Staboberfläche ab. Weniger beträchtlich sind die Einflüsse mechan. u. therm. Vorbehandlung. Bedeutungslos sind Schwankungen der Vers.-Temp. u. der Frequenz. Der Einfluß der Prüfstabmessung ist wahrscheinlich verschwindend. Der Oberflächeneinfluß steht der Normalisierung der Ermüdungsprüfung vor allem im Wege. Die Schwierigkeit der Ermittlung u. Einhaltung von BeanspruchungsgröÙwerten im prakt. Betrieb hindert oft die Nutzenanwendung der Schwingungsfestigkeit. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 111—18. 1930. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) TRÖMEL.

K. Ljungberg, *Konstante Brucharbeit als Erklärung für den Bruch durch Ermüdungs- und andere Belastungen*. Es wird gezeigt, daß die Arbeit, die pro Raumeinheit zur Herbeiführung des Bruches durch Ermüdung an irgend einer Stelle des Körpers erforderlich ist, konstant ist, unabhängig davon, ob die Brucharbeit auf einmal oder in verschiedenen Phasen geleistet wird. Wird ein Zugvers. sehr häufig unterbrochen, so zeigt sich, daß der Bruch dann eintritt, wenn die Summe aller Hysteresisflächen zuzüglich der bereits entstandenen Arbeitsfläche gleich der gesamten Brucharbeitsfläche ist. Auch einige Bruchvorgänge, die nicht auf Ermüdungserscheinungen zurückgeführt werden müssen, wie der gewöhnliche Biegevers. bei Blech oder Draht, können durch diese Beziehungen erklärt werden. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 149 bis 154. 1930. Stockholm, Techn. Hochsch.) TRÖMEL.

F. P. Mc Kibben, *Vergleich der Schweiß- und Nietverbindungen*. Vergleichung der Vorteile der verschiedenen Ausführungen der Niet- u. Schweißverb. Nietverb. sind Schub- u. Zugbeanspruchungen unterworfen, Schweißnähte Schub-, Zug- u. Druckbeanspruchungen. Es wird auf verschiedene an Schweißnähten durchgeführte Prüfungen u. auf noch ausstehende, die die Schubfestigkeit betreffen, hingewiesen. Ergebnisse an 48 Probestücken sind in Tabellen wiedergegeben. Es kann kein Verhältnis zwischen spezif. Schubfestigkeit u. Länge der Schweißnaht festgestellt werden. Die Schubfestigkeiten in Nietverb. u. in Schweißnähten werden verglichen u. angegeben, welche Länge einer fehlerfreien Schweißnaht einer Nietverb. entspricht, die einfacher Schubbeanspruchung ausgesetzt ist. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen. Gruppe A. 155—62. 1930. Pennsylvania [U. S. A.]) TRÖMEL.

D. Rosenthal, *Vergleich der genieteten und geschweißten Verbindungen*. Die geschweißte Verb. besitzt größere Anwendungsmöglichkeit als die genietete, da sie außer der Überlappung auch die Eckanschlüsse u. Stumpfschweißungen gestattet. Mit einem guten Schweißdraht (gute Festigkeit u. Dehnung) ausgeführt, ist die geschweißte Verb. widerstands- u. dehnungsfähiger als die genietete. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen. Gruppe A. 163—67. 1930. Brüssel, Univ.) TRÖMEL.

Thews, *Verwendung von Cyaniden in Silber- und Goldlösungen*. (Vgl. DOBBS C. 1931. II. 2507.) „Graues“ KCN, welches etwa 5% KCNO, K₂CO₃ u. Fe enthält, ist für die Versilberung besser geeignet als das reine Salz. — Auch das bessere Arbeiten alter Silberbäder wird auf die Anreicherung von Verunreinigungen, namentlich von K₂CO₃, zurückgeführt. (Dtsch. Goldschmiede-Ztg. 34. 433—34. 10/10. 1931.) KURTZ.

Heribert Grubitsch, *Untersuchungen über die Vorgänge beim Verzinken. Über die Löslichkeit von reinem Eisen in geschmolzenem Zink*. Es wird die Löslichkeit von Arcoo-Eisen in chem. reinem Zink in O₂-freier trockener N₂-Atmosphäre zwischen 450—600° untersucht. Bis 475° ist die Löslichkeit des Fe sehr gering, steigt aber dann schnell an bis zu einem Höchstwert bei 495°; mit weiter steigender Temp. sinkt die Löslichkeit wieder bis zu einem Minimum bei 515°, um bei noch höheren Temp. wieder anzusteigen. Bis 475° ist die im Zinkbad gel. Fe-Menge nahezu von der Rk.-Zeit unabhängig, im Temp.-Bereich 475—540° wächst sie für jede Temp. proportional der Einwirkungsdauer; oberhalb 540° geht die Zeitabhängigkeit der Löslichkeit wieder fast vollständig zurück. Bei Änderung der angewandten Zn-Mengen zeigt sich, daß bis 480° der Prozentgeh. des im Zn gel. Fe konstant bleibt, bei höheren Temp. aber mit Zunahme der für die gleiche Fe-Menge verwandten Zn-Menge sinkt. Der Anteil der gel. Gesamtisenmenge, welcher sich in der Diffusionsschicht u. in der Fe-Zn-Legierungsschicht des Verzinkungsüberzuges befindet, sinkt etwas im Temp.-Gebiet erhöhter Löslichkeit. — Versuchsbedingungen, die sich an den prakt. Verzinkereibetrieb anlehnen (Ggw. von Luft u. ruhendes Zn-Bad) geben eine quantitative Übereinstimmung mit obigen Ergebnissen. (Stahl u. Eisen 51. 1113—16. 3/9. 1931.) COHN.

Charles C. Haas, Whitewood, V. St. A., *Verarbeitung von Erzen*. Erze, welche neben Fe, Zn, Cu, Pb oder mehrere dieser Metalle enthalten, u. beim Rösten in verd.

Säuren u. NH_3 unl. Ferrite bilden, werden (nach dem Rösten) einer gemäßigten Red., z. B. bei 400—600°, mittels reduzierender Gase, wie CO , H_2 u. dgl. oder Gemische solcher Gase mit nicht reduzierenden Gasen, wie CO_2 , unterworfen. Es entstehen freie Oxide des Zn, Cu oder Pb u., wenigstens vorzugsweise Fe_3O_4 . Beim Auslaugen mit NH_3 gehen nur Zn u. Cu, aber kein Fe, beim Auslaugen mit verd. Säuren auch ein Teil des Fe in Lsg. (A. P. 1 825 949 vom 28/5. 1928, ausg. 6/10. 1931.) KÜHLING.

Paul Gredt, Luxemburg, *Eisenerze*. Kleinstückige oder pulverförmige Eisenerze werden in Ggw. von W. einer Druck-, Vermahlungs- oder Reibbewegung unterworfen. Dabei scheiden sich die Erze in metallreiche, gegebenenfalls auch metallärmere Bestandteile u. taubes Gestein, die durch magnet., Dichtesecheidung oder in ähnlicher Weise getrennt werden. (F. P. 711 727 vom 20/2. 1931, ausg. 16/9. 1931.) KÜHLING.

Walter Kangro und Agnes Lindner, Braunschweig, *Chlorieren von Eisenerzen*. Die den Chlorierungsvorgang der Eisenerze fördernde Wärme wird mittels, zweckmäßig indifferenten Gase zugeführt, welche den durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen Gleichgewichtszustand aufrecht erhalten. Die Erwärmung der Gase kann dadurch erfolgen, daß sie über z. B. elektr. geheizte indifferenten Stoffe geleitet werden. Durch Mitverwendung von Verb. solcher Elemente, welche, wie Si u. Al, Säureradikale bilden können, wird die Rk. katalyt. begünstigt. (Schwz. P. 146 848 vom 21/10. 1929, ausg. 16/7 1931. D. Prior. 24/10. 1928.) KÜHLING.

William Henry Smith, Detroit, V. St. A., *Reduktion von Metalloxyden, insbesondere Eisenerzen ohne Schmelzen*, bei der das Erz in Ggw. von Reduktionsmitteln durch eine auf einer bestimmten Temp. gehaltene Reduktionszone stetig hindurchgeführt wird, in welcher von Heizkammern aus Wärme auf den Erzstrom übertragen wird, dad. gek., daß die Übertragung der Wärme von den Heizkammern auf die Retorte über zwischen beiden angeordneten Ausgleichszonen erfolgt. — Die Führung des Erzes durch die Ausgleichzone geschieht vorteilhaft in vom Ausgleichraum allseitig umschlossenen Einzelretorten, die zweckmäßig in einer Ebene nebeneinander angeordnet sind. (D. R. P. 537 307 Kl. 18a vom 25/2. 1930, ausg. 31/10. 1931. A. Prior. 22/10. 1929.) KÜHLING.

Flodinjern Aktiebolag, Stockholm (Erfinder: E. G. T. Gustafsson), *Herstellung von Metallen, wie Eisen oder Eisenlegierungen*. Die metallhaltige Beschickung wird period. oder kontinuierlich in den mit verschiebbaren Elektroden versehenen Ofen eingeführt. Sobald eine geeignete Menge der Beschickung geschm. ist, u. das erhaltene Metall sich am Boden des Ofens ansammelt, überschichtet durch die gebildete Schlacke, werden das Metall u. die Schlacke abgelassen, so daß der Ofen prakt. entleert ist. Hierauf wird, gegebenenfalls nach Vornahme erforderlicher Ausbesserungen, eine bestimmte Menge der zuvor erhaltenen Schlacke oder einer anderen das Ofenfutter nicht angreifenden Schlacke in geschm. Zustand in den Ofen gebracht. Die Schmelze soll den Ofenboden vor der schädlichen Einw. der elektr. Ströme schützen. (Schwed. P. 67 462 vom 16/5. 1925, ausg. 4/6. 1929.) DREWS.

Electro-Metallurgical Co., V. St. A., *Stickstoffhärtung von Eisen und Eisenlegierungen*. Die Härtung erfolgt im übrigen in üblicher Weise, vorzugsweise durch Erhitzen in einer Atmosphäre von NH_3 , aber in Ggw. von stickstoffhaltigen organ. Verb., wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{-N}$ o. dgl., die vorzugsweise in Dampfform dem NH_3 o. dgl. beigemischt werden. Der Härtungsvorgang verläuft „energischer“ als bei Abwesenheit der organ. Verb. (F. P. 711 747 vom 21/2. 1931, ausg. 16/9. 1931. A. Prior. 26/2. 1930.) KÜHLING.

Electro-Metallurgical Co., V. St. A., *Stickstoffhärtung von Eisen und Eisenlegierungen*. Die Stickstoffhärtung erfolgt in im übrigen üblicher Weise, aber mittels Gemische des Härtungsmittels, vorzugsweise NH_3 , u. eines Stickstoffoxyds, z. B. mittels äquivalenter Mengen von NH_3 u. NO . Die Härtung wird durch die Mitverwendung von Stickstoffoxyden erheblich beschleunigt. (F. P. 711 748 vom 21/2. 1931, ausg. 16/9. 1931. A. Prior. 26/2. 1930.) KÜHLING.

Electro-Metallurgical Co., V. St. A., *Stickstoffhärtung von Eisen und Eisenlegierungen*. Die Härtung erfolgt in Ggw. von Cu oder kupferreichen Legierungen, wie Messing, z. B. derart, daß der zu härtende Gegenstand mit einem Drahtnetz aus Cu umhüllt wird. Der Härtungsvorgang wird durch die Ggw. des Cu usw. erheblich beschleunigt. (F. P. 711 749 vom 21/2. 1931, ausg. 16/9. 1931. A. Prior. 26/2. 1930.) KÜHLING.

Lewis B. Lindemuth, New York, *Kohlenstoffarmer rostfreier Stahl*. Kohlenstoffreicherer, rostfreier Stahl oder Abfälle von der Herst. rostfreier Stähle werden im elektr. Ofen geschmolzen, der Schmelze 1—2% eines exotherm. wirkenden Reduktionsmittels

zugefügt, sie dann in einen Bessemer-Konverter, zweckmäßig mit neutralem Futter, überführt u. dort so lange verblasen, bis der Geh. an C weniger als 0,07% beträgt. Dabei verschlacken etwa 8% des vorhandenen Cr. Zur Wiederanreicherung der Schmelze mit Cr wird ihr Ferrochrom u. der Schlacke Si zugesetzt, welches die beim Verblasen entstandene Oxydverb. des Cr zu Metall reduziert, das von der Schmelze gel. wird. (A. P. 1 825 463 vom 30/7. 1930, ausg. 29/9. 1931.) KÜHLING.

Erich Becker, Tschechoslowakei, *Schnellstähle*, enthaltend neben Fe 0,6—0,8% C, 13—7% W, 0,6—1,8% V, u. gegebenenfalls Cr o. dgl. Die Stähle besitzen gleich gute, zum Teil sogar bessere Schmiebarkeit als die bekannten bis 28% W enthaltenden Legierungen. (F. P. 711 059 vom 12/2. 1931, ausg. 2/9. 1931. Tschechoslow. Prior. 22/2. 1930.) KÜHLING.

Soc. d'Études & de Réalisation dite „Ereal“, S. A., Belgien, *Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung stark endothermer Reaktionen*. Eine, insbesondere für die Zn-Gewinnung geeignete Reduktions- u. Dest.-Retorte ist direkt in einem Gasentwickselungssofen angeordnet, so daß sie nach Anblasen des Ofens vollkommen von weißglühendem Koks umgeben ist. Das aus dem Generator entwickelte Gas kann direkt in die Retorte u. von dort in eine Kondensationskammer u. in einen Wärmeaustauscher geführt werden. Das an CO reiche Gas wird entstaubt u. anderen Zwecken nutzbar gemacht. (F. P. 686 462 vom 12/12. 1929, ausg. 26/7. 1930. Belg. Prior. 27/12. 1928.) HORN.

L'Air Liquide (Soc. an. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude), Frankreich, *Zinkgewinnung*. Mischungen von gegebenenfalls abgerösteten Zinkerzen u. Kohle werden im Schachtofen mit CO behandelt, welches in einem besonderen Ofen hergestellt u. auf sehr hohe Temp. erhitzt worden war. (F. P. 711 652 vom 24/5. 1930, ausg. 15/9. 1931.) KÜHLING.

Soc. di Montepioni und Livio Cambi, Italien, *Elektrolyse von Zinklösungen*. Zinklsgg., welche verhältnismäßig große Mengen von Ni u. Co, Cl₂ u. gegebenenfalls Cd enthalten, werden kleine Mengen einer stickstoffhaltigen Base, vorzugsweise Pyridin o. dgl., oder solche Basen enthaltender Gemische u. Kolloidstoffe zugesetzt. Bei der Elektrolyse dieser Lsgg. wird das Zn in einer Ausbeute von 80—90% u. frei von Ni u. Co erhalten. (F. P. 711 029 vom 11/2. 1931, ausg. 1/9. 1931. It. Prior. 12/2. 1930.) KÜHLING.

Pinto Valley Co., übert. von: **Garrett Mott**, New York, *Auslaugen sulfidischer Kupfererze*. Die auszulaugenden Erze werden fein gemahlen u. unter Luftzutritt mit wss. Lsgg. behandelt, welche Fe₂(SO₄)₃ u. H₂SO₄ enthalten. Das in den Erzen enthaltene Cu₂S wird in CuSO₄ verwandelt u. gel. Das gleichzeitig entstandene FeSO₄ bildet unter der Einw. des Luftsauerstoffes u. der freien H₂SO₄ Fe₂(SO₄)₃ zurück, welches neue Mengen Cu₂S in CuSO₄ überführt. Die erhaltene Lsg. wird in bekannter Weise entkupfert. (A. P. 1 825 752 vom 2/3. 1927, ausg. 6/10. 1931.) KÜHLING.

Gustaf Newton Kirsebom, Gottenburg, *Verarbeiten von Cadmium enthaltenden Materialien*. Man läßt das Cd enthaltende Material in Ggw. von geschmolzenen Alkaliverbb., wie z. B. NaOH, mit As reagieren. Das erhaltene metall. Cd wird von der Schlacke getrennt. (A. P. 1 827 755 vom 28/6. 1930, ausg. 20/10. 1931.) DREWS.

Fritz Singer, Nürnberg, *Verbesserung der Ätzzähigkeit von durch Kaltziehen oder Kaltspritzen hergestellten Aluminiumgegenständen*, dad. gek., daß man dem Al die Knetbarkeit nicht oder nur unwesentlich herabsetzende Mengen anderer Metalle, besonders Schwermetalle, z. B. Cu, zusetzt. — Es werden sehr schöne u. gleichmäßige Ätzungen erhalten. (D. R. P. 536 773 Kl. 48d vom 30/6. 1928, ausg. 26/10. 1931.) KÜHLING.

Louis Friderich, Lausanne, *Magnesium*. Pulverförmige Mischungen von MgO u. einem Reduktionsmittel, wie Al oder siliciumreichem Ferrosilizium, werden bei gewöhnlichem Druck erhitzt. (Schwz. P. 146 912 vom 16/4. 1930, ausg. 16/7. 1931.) KÜHLING.

Meyer Mineral Separation Co., Pittsburgh, übert. von: **Ralph F. Meyer**, Freeport, V. St. A., *Silber aus Schwefelerzen*. Die feingepulverten, gegebenenfalls neben anderen metall. oder metalloiden Elementen, wie Fe, Cu, As, Sb, Bi o. dgl., Zn u. Ag enthaltenden Erze werden unter Bedingungen geröstet, unter denen aus den Schwermetallen, besonders Zn, Sulfate entstehen. Dann wird bis zum Übergang des Zn in bas. ZnSO₄ erhitzt, wobei die vom ZnSO₄ abgegebene H₂SO₄ Ag₂SO₄ bildet. Beim Auslaugen mit W. von 15—30° geht unverändertes ZnSO₄ u. das gesamte Ag₂SO₄ in Lsg. Aus letzterer wird metall. Ag durch Zn o. dgl. oder elektrolyt. gefällt, die Lauge

mit dem ausgezogenen Erz vereinigt u. die Mischung wie vorher behandelt. (A. P. 1 824 093 vom 13/12. 1928, ausg. 22/9. 1931.) KÜHLING.

International Nickel Co., Inc., New York, übert. von: **Norman B. Pilling**, Elizabeth, V. St. A., *Legierungen*. In üblicher Weise gereinigten, geschmolzenen u. gegebenenfalls mit einer fl. Schlacke bedeckten Legierungen, besonders Nickellegierungen, werden kurz vor dem Gießen 0,005—0,5% Ca, Sr, Ba oder Legierungen dieser Erdalkalimetalle zugesetzt. Die physikal. Eig. der Mutterlegierungen, besonders ihre mechan. Verarbeitbarkeit werden durch den Zusatz des Erdalkalimetalles verbessert. (A. P. 1 824 966 vom 30/9. 1927, ausg. 29/9. 1931.) KÜHLING.

Precious Metals Developing Co., Inc., V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus Pd u. Rh. Die Legierungen sind gegen die Einw. alkoh. Lsgg. von J₂ unempfindlich u. deshalb zum Schutz chirurg. u. zahnärztlicher Geräte geeignet. Die zu schützenden Geräte werden als Kathoden eines Gleichstromes geschaltet, als Anoden dienen Pt oder ein anderes widerstandsfähiges Metall, als Elektrolyte Alkaliphosphat u. H₃BO₃ enthaltende Lsgg. von Salzen des Pd u. Rh. Bei Verwendung von Chloriden dieser Metalle ist (teilweise) Ausfällung des Cl₂ mittels Silberphosphat zweckmäßig. (F. P. 711 081 vom 12/2. 1931, ausg. 2/9. 1931.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung poröser Metalle und Metalloxyde*. Aus feinverteilten Metallen, Metalloxyden oder deren Mischungen, einer Fl. u. einem Schaum erzeugenden Mittel wird eine schaumartige Mischung hergestellt u. diese gegebenenfalls durch Erhitzen getrocknet bzw. gefestigt. Es sollen z. B. poröse Artikel aus Kupfer-, Nickel- u. Eisenoxyden nach dem Vorf. hergestellt werden. Als Schaum erzeugendes Mittel dient z. B. isopropyl-naphthalinsulfosaures Na. (F. P. 710 829 vom 24/5. 1930, ausg. 29/8. 1931. D. Prior. 11/6. 1929.) HORN.

Fritz Badertscher, Bern, *Lötmittel*, enthaltend Zn, Sn, Pb, Sb u. Al, z. B. 250 g Pb 400 g Zn, 200 g Sn, 100 g Sb u. 50 g Al. Alle gebräuchlichen Metalle können mit dem Mittel gelötet werden. (Schwz. P. 147 867 vom 31/12. 1930, ausg. 1/9. 1931.) KÜHLING.

Elektro-Thermit G. m. b. H., Berlin, *Aluminothermisches Schweißen*. Bei dem bekanntesten Zusatz von Eisenschrott u. Stahl zu Thermitgemischen zwecks Schweißens von Schienen u. dgl. wird unerwünschte Oxydation des Mn, Si u. C grobenteils vermieden u. ein gleichmäßig zusammengesetztes Metall erhalten, wenn das verwendete Eisenschrott vor dem Zusatz zu dem Thermit mit dem Stahl legiert wird. (Schwz. P. 146 917 vom 21/3. 1930, ausg. 16/7. 1931. D. Prior. 17/4. 1929.) KÜHLING.

Copper Plate Sheet & Tube Co., übert. von: **William E. Watkins**, New York, *Metallüberzüge auf anderen Metallen*, besonders Eisen u. Stahl. Die zu überziehenden Metalle werden abgebeizt, gewaschen, mit der innigen Mischung eines fein verteilten Metalles, besonders Cu, oder einer geeigneten Metallverb. in einer viscosen Fl. bedeckt u. auf Temp. erhitzt, bei denen sich ein fest haftender Belag des aufgetragenen Metalles bildet. Hierauf wird von neuem gebeizt u. durch das Bad eines zweiten, niedriger schm. Metalles, besonders Sn gezogen. (A. P. 1 825 763 vom 9/4. 1929, ausg. 6/10. 1931.) KÜHLING.

P. L. & M. Co., Los Angeles, übert. von: **Harry J. Morgan**, Walnut Park, V. St. A., *Beläge auf Metallen*. Die zu überziehenden weicheren Metalle werden mit Mischungen von oxyd. Erzen oder Verb. schwer schm. Metalle, besonders W u. reduzierenden Stoffen, wie Kohle, Si o. dgl., bedeckt u. bis auf Red.-Temp. erhitzt oder ohne Zumischung fester Red.-Mittel mittels geeigneter Gase, wie H₂, reduziert. Bei Mitverwendung von Kohle besteht der Überzug aus dem Carbid des hochschm. Metalles. (A. P. 1 824 166 vom 16/1. 1929, ausg. 22/9. 1931.) KÜHLING.

„Hütte“. Des Ingenieurs Taschenb. Hrsg. vom Akad. Verein Hütte, E. V. in Berlin. 26. neu bearb. Aufl. [4 Bde.] Bd. 2. Berlin: Ernst & Sohn 1931. kl. 8°.

2. (XX, 1196 S.) Lw. p. M. 17.50; Ldr. M. 20.50.

Travail des fils métalliques; coupe, enroulage, redressage, tension, ligaturage, soudure, polissage, patinage. Paris-Liège: Ch. Béranger 1931. (153 S.) 8°. 45 fr.

IX. Organische Präparate.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von 2,3-Dimethyl-5-phenylpenten-(2)* aus 2,3-Dimethylbutadien u. Toluol, dad. gek., daß man beide Verb. in Ggw. von Alkalimetall bei erhöhter Temp. unter Druck aufeinander einwirken läßt.

Man erhitzt z. B. 150 Teile 2,3-Dimethylbutadien, 500 Teile Toluol u. 6 Teile Na in einem Schüttelautoklaven auf 160°. Man erhält durch Fraktionieren des 2,3-Dimethyl-5-phenylpenten-(2) als wasserhelle Fl. von Kp. 235—238°, die einen geraniolähnlichen Geruch haben. (Schwz. P. 147 664 vom 3/7. 1929, ausg. 1/9. 1931. D. Prior. 11/6. 1928. Zus. zu Schwz. P. 144 850; C. 1931. II. 1055.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Franz Runge, Heidelberg), Verfahren zur Darstellung von Butenolen, dad. gek., daß man 1,3-Butylenglykol oder dessen Homologe für sich allein oder gemischt mit Gasen oder anderen Dämpfen bei erhöhter Temp. mit Katalysatoren behandelt, die aus Gemischen von Oxyden von Metallen der 5.—7. Gruppe des period. Systems der Elemente mit beliebigen bas. Metalloxyden, Metallhydroxyden oder -carbonaten u. bzw. oder den Metallsalzen der sich von den Metallen der 5.—7. Gruppe des period. Systems ableitenden Säuren bestehen oder diese enthalten. — Man leitet z. B. über einen durch Zusammenschmelzen von WO_3 , Natriumwolframat u. primärem Natriumphosphat erhaltenen Katalysator bei 275° den Dampf einer 66%ig. Lsg. von 1,3-Butylenglykol. Man erhält als Rk.-Prod. nur Butenol. Analog erhält man aus 2-Methyl-1,3-butylenglykol Methylbutenole vom Kp. 120—135°. (D. R. P. 536 362 Kl. 12o vom 13/6. 1930, ausg. 29/10. 1931.)

DERSIN.

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Frankreich, Herstellung von Chlorderivaten des Acetaldehyds. Paraldehyd wird gegebenenfalls in Ggw. organ. Lösungsm. wie Ester, Äther, aliphat. oder aromat. KW-stoffe, Monochloracetaldehyd usw., u. vorzugsweise in Ggw. von Mineralsäuren mit einer höchstens 6 Atome auf ein Mol. Paraldehyd betragenden Menge Chlor bei einer unter 50° liegenden Temp. behandelt, worauf der in der Rk.-M. gel. HCl bei unterhalb 50° liegenden Temp. neutralisiert wird. Die chlorierten Paraldehyde (Monochlorparaldehyd, Kp.₁₀ 72—73°, D.²⁰ 1,196, $n_D^{20} = 1,444$; Dichlorparaldehyd, Kp.₈ 98°, D.²⁰ 1,3, $n_D^{20} = 1,463$, Trichlorparaldehyd) können sodann durch Rektifikation isoliert u. vor oder nach der Trennung durch Einw. von Mineralsäuren zu Chlorsubstitutionsprodd. des Acetaldehyds depolymerisiert werden. Zwecks Gewinnung der Chloracetale kann man die chlorierten Paraldehyde bzw. das ursprüngliche Chlorierungsgemisch mit einem Alkohol in Ggw. von wasserbindenden Salzen u. einer geringen Menge einer Mineralsäure erhitzten u. aus dem so erhaltenen Rk.-Gemisch durch Rektifikation, z. B. das Monochloracetal vorzugsweise nach erfolgter Neutralisation isolieren. Je nach dem zur Acetalisierung angewendeten Alkohol werden beispielsweise gemäß dem Verf. folgende Acetale erhalten: Chloracetaldehyddimethylacetal (Kp.₇₆₀ 140°, D.²⁰ 1,068, $n_D^{20} = 1,4183$), Chloracetaldehyddipropylacetal (Kp.₇₅₀ 186°, D.²⁰ 0,954, $n_D^{20} = 1,4244$), Chloracetaldehyddiisopropylacetal (Kp.₇ 49°, D.²⁰ 0,975, $n_D^{20} = 1,4192$), Chloracetaldehyddibutylacetal (Kp.₇₅₀ 215°, D.²⁰ 0,959, $n_D^{20} = 1,4286$), Chloracetaldehyddiisobutylacetal (Kp.₇ 78°, D.²⁰ 0,949, $n_D^{20} = 1,4249$), Chloracetaldehyddiamylacetal (Kp.₇₄₀ 224°, D.²⁰ 0,94, $n_D^{20} = 1,4321$), Chloracetaldehyddiisomylylacetal (Kp.₈ 103°, D.²⁰ 0,941, $n_D^{20} = 1,4313$), Chloracetaldehyddibenzylacetal (Kp.₈ 190°, D.²⁰ 1,147, $n_D^{20} = 1,5503$), Chloracetaldehyddiphenyläthylacetal (Kp.₈ 202°, D.²⁰ 1,114, $n_D^{20} = 1,5403$), Chloracetaldehyddiallylacetal (Kp.₇ 68°, D.²⁰ 1,021, $n_D^{20} = 1,4414$), Chloracetaldehyddicrotylacetal (Kp.₇ 115°, D.²⁰ 1,008, $n_D^{20} = 1,4473$), Chloracetaldehyddihydrocitronnellacetal (Kp.₇ 204, D.²⁰ 0,930, $n_D^{20} = 1,4492$). (F. P. 711 095 vom 13/2. 1931, ausg. 2/9. 1931. D. Prior. 4/3. 1930.) R. H.

Ernst Berl, Darmstadt, Verfahren zur Herstellung von Keten aus Aceton, dad. gek., daß als Kontaktsubstanzen in dem Temperaturintervall von 625—725° die Oxyde des V, Ce, Th, W u. Al, sowie Aluminiumcarbid oder Mischungen aller dieser Stoffe angewendet werden. — Man leitet Acetondampf bei 670—680° über auf Bimsstein niedergeschlagenes V_2O_5 u. erhält eine Ausbeute an Keten von 74—77%. (D. R. P. 536 423 Kl. 12o vom 2/7. 1927, ausg. 23/10. 1931.)

DERSIN.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Herstellung von Alkalisalzen von Fettsäuren. Olefine, wie Äthylen oder seine Homologen, oder solche enthaltende Prodd., wie Crackgase, werden mit Alkaliverbb., wie Alkalihydroxyden, Alkaliphenolaten, -naphthenaten oder anderen Alkalisalzen aus schwachen Säuren, u. W. bei höheren, über 300° liegenden Temp. einer Druckbehandlung unterworfen, wobei die Alkalisalze der den Olefinen entsprechenden Carbonsäuren beispielsweise gemäß der Gleichung $C_2H_4 + NaOH + H_2O \rightarrow CH_3 \cdot COONa + 2H_2$ entstehen. Günstige Resultate werden bei einer Temp. von 360° u. einem Drucke von 46 at erhalten. Bisweilen ist es günstig, die Rk. in Ggw. eines indifferenten fl. Mediums, wie Paraffinöl, oder in Ggw. eines fl. Mediums, das während der Rk. eine Umwandlung, z. B. eine

Hydrierung oder eine sonstige Rk. mit dem freiwerdenden H₂, erleidet, wie Phenol, Kresol, Naphthensäure, Ölsäure u. dgl., durchzuführen; ebenso ist A. ein geeignetes fl. Medium, der während der Rk. ganz oder teilweise in Essigsäure umgewandelt wird. Z. B. wird Äthylen in einem 2 l-Autoklaven mit einer Lsg. aus 250 g W. u. 90 g KOH bei 20° bis zu einem Drucke von 25,5 at eingeleitet. Danach wird auf 400° erhitzt u. 1 Stde. bei dieser Temp. gehalten. Nach dem Abkühlen auf 18° beträgt der Druck ca. 38,5 at. Das Gas, betragend 61,6 l mit einem H₂-Geh. von 78,5 %, wird abgelassen. Der Autoklavinhalt wird mit W. verd. u. mit H₂SO₄ angesäuert, wonach eine wss. Lsg. von 71,5 g Essigsäure abdest. wird. In ähnlicher Weise wird Propylen in Propionsäure übergeführt. (E. P. 355 866 vom 19/6. 1930, ausg. 24/9. 1931.) R. HERBST.

Commercial Solvents Corp., übert. von: **Jerome Martin und Ignace J. Krehma**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Herstellung von Estern*. Primäre aliph. Alkohole werden einzeln oder in Mischung, gegebenenfalls unter Verwendung eines Trägergases, wie CO₂, bei Drucken von 1—200 at u. Temp. von 200—450° über Katalysatoren geleitet, die aus Ca-, Sr-, Ba-, Mg-, Zn-, Ag- oder Pb-Uranylcarbonat, einer Ag-Verb. bzw. metall. Ag, einer Co-, Ni-, Fe- oder Cu-Verb. bzw. einem dieser Metalle u. einem Hydroxyd des Al, Th, Zr oder Be bestehen. Z. B. erfolgt die Bldg. von *Athylacetat* aus A. gemäß der Gleichung: $2 C_2H_5 \cdot OH \rightarrow CH_3 \cdot COOC_2H_5 + 2 H_2$. Weiterhin können nach dem Verf. aus Propylalkohol *Propylpropionat*, aus einer Mischung von A. u. Butanol *Äthylbutyrat*, aus einer Mischung von A. u. Propylalkohol *Äthylpropionat* usw. erzeugt werden. (A. P. 1 817 899 vom 16/5. 1928, ausg. 4/8. 1931.) R. HERBST.

Ges. für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund, *Blausäure*. NH₄·CNS wird bei erhöhter Temp. mit HNO₃ behandelt u. es werden Bedingungen eingehalten, unter denen die Konz. der freien HNO₃ in der Reaktionsmischung stets mehr als 1% beträgt. Zweckmäßig läßt man Lsgg. von NH₄·CNS u. HNO₃ zu einer etwa 95—97° h. wss. Lsg. tropfen, welche NH₄·H·SO₄ u. HNO₃ enthält. (E. P. 356 190 vom 22/5. 1930, ausg. 1/10. 1931. D. Prior. 6/6. 1929.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Erdalkalicyanamiden*. Die Oxyde oder Carbonate der Erdalkalimetalle u. des Mg werden, vorzugsweise in körniger Form, bei oberhalb 300° liegenden Temp. mit Dicyan behandelt. Die Temp. von 400° wird zweckmäßig nicht überschritten. (F. P. 710 119 vom 29/1. 1931, ausg. 19/8. 1931. D. Prior. 11/2. 1930.) DREWS.

Paul W. Prutzman, übert. von: **Willard L. Vogel**, Los Angeles, *Herstellung von Monobromfluorescein*. Herst. u. Eig. des Monobromfluoresceins sind bereits in dem Ref. über A. P. 1 749 201 (C. 1930. II. 1100) angegeben. (A. P. 1 812 669 vom 28/5. 1928, ausg. 30/6. 1931.) NOUVEL.

E. C. Klipstein & Sons Co., New York, übert. von: **Gregg Dougherty**, Princeton, New Jersey, V. St. A., *Herstellung von Benzophenon oder seinen Derivaten oder seinen Homologen*. Benzoylbenzoesäuren oder deren Deriv. oder deren Homologen, insbesondere o-Benzoylbenzoesäure, werden mit Katalysatoren, wie Metallen, leicht oder schwer reduzierbaren Metalloxyden oder Metallhydroxyden, auf Temp. von 150—305° erhitzt, wobei unter CO₂-Abspaltung das entsprechende Diphenylketon sich bildet. Als Katalysatoren sind geeignet: Ni, Co, Fe, Pt, u. vor allem Cu, zweckmäßig in feiner Verteilung, sowie die Oxyde oder Hydroxyde des Cu, Ni, Co, Fe. Sie werden in einer Menge von 0,5—5% des Gewichtes der Benzoylbenzoesäuren, bezogen auf das Metall, angewendet bei einer Temp. von 250—270°. Weniger wirksam sind die Hydroxyde oder Carbonate der Alkali- oder Erdalkalimetalle; sie erfordern eine Temp. von 305 bis 306°, u. sind in einer Menge anzuwenden, die sich auf 1 Mol pro Mol Benzoylbenzoesäure beläuft. Mit Vorteil können z. B. auch die Cu-, Fe-, Ni- oder Co-Salze der o-Benzoylbenzoesäure als Katalysatoren benutzt werden. (A. P. 1 814 025 vom 28/6. 1927, ausg. 14/7. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Aminoazyanthracinonen* durch Einw. von Phthalsäureanhydrid oder Substitutionsprodd. auf Acylaminophenole in Ggw. eines Kondensationsmittels u. nötigenfalls Verseifung der Acylaminogruppe sowie Ringschluß der als Zwischenverb. entstehenden Benzoylbenzoesäuren. — Ein Gemisch von 13,5 Teilen 2,2'-Dimethoxydiphenylharnstoff u. 50 Teilen Phthalsäureanhydrid wird bei 100° in eine Mischung von 200 Teilen AlCl₃ u. 40 Teilen NaCl eingetrag. Das in üblicher Weise abgeschiedene Benzoylbenzoesäurederiv. wird mit 96%ig. H₂SO₄ auf 125—135° erhitzt. Beim Verdünnen der H₂SO₄ auf 80% kristallisiert das Sulfat des 2-Amino-3-oxyanthracinons aus. Aus dem Filtrat

kann *1-Amino-2-oxyanthrachinon* erhalten werden. Analog wird mit *3-Chlorphthalsäureanhydrid* zunächst der Harnstoff der *6-Chlor-2-[3'-amino-4'-oxy(methoxy?)benzoyl]benzoesäure*, F. 274—276° unter Zers., gebildet, der durch Erhitzen mit konz. H₂SO₄ u. Borsäure auf 130° in *2-Amino-3-oxy-5-chloranthrachinon* übergeführt wird. Durch Erhitzen von *1-Benzoylamino-4-phenol* mit Phthalsäureanhydrid u. NaCl-AlCl₃ auf 120—130° entsteht neben wenig Carbonsäure *1-Benzoylamino-4-oxyanthrachinon*, hieraus mit H₂SO₄ bei 90—95° *1-Amino-4-oxyanthrachinon*. Aus dem Harnstoff des *1-Amino-3-chlor-6-methoxybenzols* wird mit Phthalsäureanhydrid u. AlCl₃ in Trichlorbenzol bei 140° u. darauffolgende Verseifung des sodaunl. Hauptprod. mit H₂SO₄ u. Borsäure *1-Oxy-2-amino-4-chloranthrachinon*, aus Dichlorbenzol braunrote Nadeln, F. 254—255°, erhalten. In gleicher Weise liefert der Harnstoff des *1-Amino-3-methyl-6-methoxybenzols* das *1-Oxy-2-amino-4-methylantrachinon*, aus Dichlorbenzol F. 204—205°. (E. P. 337 047 vom 26/7. 1929, ausg. 20/11. 1930.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Mieg, Opladen, Berthold Stein, Wuppertal-Elberfeld, und Willy Trautner, Leverkusen), *Darstellung von neuen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*. Zu dem Ref. nach Schwz. P. 136 039; C. 1930. II. 2695 ist nachzutragen: *2-Aminoanthrachinon* liefert bei mehrstd. Sieden mit 25%_{ig}. alkoh. KOH unter Durchleiten von Luft ein Prod. unbekannter Konst. als braungelbes Krystallpulver, nahezu unl. in organ. Lösungsm. u. konz. H₂SO₄ u. nicht verküppbar. Ebenso erhält man aus *1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure* (K-Salz) eine S-freie Verb., aus Anilin gelbe Nadeln, l. in H₂SO₄ mit orangefelber Farbe u. starker gelbgrüner Fluoreszenz, aus *1-Amino-2-bromanthrachinon* eine Br-freie Verb. von gleichen Eigg. u. aus *1-amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäurem K* eine gelbe Nadelchen bildende S- u. Br-freie Verb. mit bas. u. sauren Eigg. (D. R. P. 518 213 Kl. 12q vom 3/5. 1927, ausg. 13/2. 1931.) HOPPE.

Scottish Dyes Ltd., William Smith und John Thomas, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von 1,1'-Dianthrachinonylderivaten* durch Kondensation von Anthrachinonderiv., die in 2-Stellung ein Halogenatom oder eine Sulfongruppe u. in 1-Stellung ein Halogenatom oder eine Diazogruppe enthalten, in Ggw. von Cu. — *1,2-Dichloranthrachinon*, erhältlich aus *1-Amino-2-chloranthrachinon* durch Diazotieren in konz. HCl u. Behandeln mit Cu₂Cl₂, wird mit Cu-Pulver u. Nitrobenzol einige Stdn. unter Rühren gekocht. Das rohe *2,2'-Dichlor-1,1'-dianthrachinonyl*, blaßgelb, F. über 300° kann aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Wird das trockene *Diazoniumsulfat* aus *1-Amino-2-bromanthrachinon* mit Essigsäureanhydrid u. etwas Cu-Pulver auf dem Wasserbade erhitzt oder zu einer sd. Lsg. gegeben, die 2,5 Teile CuCl₂ u. 1 Teil Cu-Pulver in 50 Teilen W. enthält, so entsteht *2,2'-Dibrom-1,1'-dianthrachinonyl*. In gleicher Weise wird aus diazotierter *1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure* *1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-disulfonsäure* erhalten. (E. P. 336 982 vom 16/4. 1929, ausg. 20/11. 1930.) HOPPE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max A. Kuntz, Mannheim, Rudolf Stroh und Hermann Dimroth, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Derivaten des Benzanthrone*, dad. gek., daß man auf Benzanthron oder seine Deriv. alkylierte arom. Amine in Ggw. von Aluminiumhalogeniden einwirken läßt. — In 10 Teile Dimethylanilin trägt man unter Kühlung 2 Teile AlCl₃ u. 1 Teil Benzanthron ein, rührt 2 Stdn. bei 60—70° u. dest. nach Zusatz von NaOH mit Dampf. Man erhält ein braunrotes krystallisierbares Prod. vom F. 234—236°, l. in konz. u. verd. H₂SO₄ mit orangefarbener Fluoreszenz. In gleicher Weise entsteht aus *6-Chlorbenzanthron* anscheinend ein *Dimethylaminophenyl-6-chlorbenzanthron*, rotes Pulver, l. in verd. Säuren fast farblos. (D. R. P. 517 069 Kl. 12q vom 12/3. 1929, ausg. 30/1. 1931.) HOPPE.

National Aniline & Chemical Co., Inc., übert. von: Wilfred M. Murch, Hamburg, New York, *Herstellen von Flavanthron*. Man erhitzt *2-Aminoanthrachinon* mit einer Lsg. von SbCl₅ in Nitrobenzol möglichst rasch auf 145—160°, hält $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei dieser Temp. u. entfernt gleichzeitig das gebildete W. u. HCl durch Dest. oder durch den Strom eines inerten Gases, man erhitzt dann weiter auf 205—210°, bis die Rk. beendet ist. Nach dem Abkühlen auf 110—115° wird filtriert, mit h. Nitrobenzol u. dann mit w. Bzl. gewaschen. Das erhaltene Flavanthron ist reiner als die bekannten. (A. P. 1 827 254 vom 19/10. 1925, ausg. 13/10. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten*. Man erhitzt *Sorbinsäurenitril* mit *2,3-Dimethylbutadien* oder mit *2,4-Dimethylbutadien* im geschlossenen Gefäß unter Druck. Im ersten Falle erhält man ein bei 10 mm Druck bei 126,5—127,5° u. im 2. Falle ein bei 120—121° sd., farbloses, stark lichtbrechendes Öl. (Schwz. P. 147 037 vom 3/10. 1929, ausg. 1/8. 1931.)

D. Prior. 15/10. 1928. Schwz. P. 147 038 vom 3/10. 1929, ausg. 17/8. 1931. D. Prior. 15/10. 1928. Zus. zu Schwz. P. 141 523; C. 1931. I. 2937.) DERSIN.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

W. Schramek und H. Velten, *Über die Wirkungsweise einiger Färbereihilfsmittel, insbesondere von Netzmitteln, bei ihrer Anwendung in der Indanthrenfärberei und -druckerei.* Gegen Elektrolytflockung in der Kuppe ist am wirksamsten Dekol. Nekal AEM wirkt wie Leim. Beim Imprägnieren von Geweben mit unverküpten Indanthrensuspensionen zeigt sich nicht die gleiche Wrkg. Textilöle zeigen fast die gleiche Schutzwrgk. wie Leim. Unter den durch geeignete chem. Behandlung der Hydratation zugänglich gemachten lipiden Körpern finden sich vermutlich noch andere brauchbare Prodd., die beim Imprägnieren die gleiche Wrkg. haben wie Prästabilöl, wobei der Grad der Wrkg. wahrscheinlich von dem Verhältnis der lipophilen zu den hydrophilen Gruppen im Schutzmittel abhängt. (Kolloidchem. Beih. 34. 80—114. 1/11. 1931.) SÜVERN.

—, *Die Nutzbarmachung der höheren Alkohole für die Behandlung von Textilien.* Zunächst erwähnt Vf. unter Anführung der einschlägigen Literatur die katalyt. Red. von Fettsäuren u. Fettsäureestern zu den entsprechenden Alkoholen. Solche Alkohole sind bei höherer C-Zahl unl. in W., geben aber gute Emulsionen oder Dispersionen, wenn man sie mit Sulfociecinaten mischt. Diese Emulsionen vermögen große Mengen von KW-stoff mit zu emulsionieren, so daß sie als geruchfreier Ersatz der mit KW-stoff versetzten Fettlösungsseifen gebraucht werden können. Vorteile der höheren Alkohole u. ihrer Derivv., vor allem ihrer Sulfosäureestersalze, sind ihre Kalkfestigkeit, ihre Eig. im W. nicht hydrolysiert zu werden, ihr hohes Netzvermögen u. ihr gutes Schaum- u. Emulgiervermögen. Die nicht mehr emulgierten Alkohole können durch katalyt. Anlagerung von HCl zu Lösungsmm. gemacht oder mit KW-stoff u. Seifen in Rk. gebracht werden. Alkohole mit langer C-Kette aus den natürlichen Fetten oder den höheren Paraffinen können durch Einführung von OH-, NH₂-, Ester- oder Sulfogruppen in seifenähnliche, aber kalkfeste Prodd. verwandelt werden. (Rev. gén. Teinture, Impression, Blanchiment, Apprêt 9. 1059—63. Okt. 1931.) FRIEDEMANN.

Herbert C. Roberts, *Methoden zum Färben von Seidenstrümpfen.* (Vgl. C. 1931. I. 1971.) Zum Abkochen u. Entbasten sind Abkochöle, auch mit Zusatz von sulfoniertem Öl, Na-Silicat u. Soda, geeigneter als Seife. Die Vor- u. Nachteile der Ein- u. Zweibad- u. der Säurefärbemethode werden erörtert. (Canadian Textile Journ. 47. Nr. 48. 21—22. 1930.) H. SCHMIDT.

K. Mätzsch, *Etwas über Färben und Ausrüsten von Ware und Strümpfen aus Kunstseide.* Hinweise für zweckmäßiges Arbeiten beim Waschen, Färben, Avivieren u. Ausrüsten. (Kunstseide 18. 396—97. Nov. 1931.) SÜVERN.

W. Williams, *Färben von Küpenfarben auf Stückware.* Prakt. Winke für die Stückfärberei mit Küpenfarben; für besseres Durchfärben wird Perminol der IMPERIAL CHEM. INDUSTRIES empfohlen. (Textile Recorder 49. Nr. 583. 65—66. 15/10. 1931.) FRIEDEMANN.

Willy Hacker, *Das Färben von Celluloid.* Besprechung der verschiedenen Techniken der Celluloidfärbung. (Seifen-Fachblatt 3. 225—26. 239—40. 15/10. 1931. Hermsdorf.) HERZOG.

Fritz Döring, *Färben von Kunststoffmassen.* Kurze Übersicht über verschiedene Verff. zum Färben von Kunstleder, Wachstuch u. Kunststoffmassen unter besonderer Berücksichtigung des Metallsalzfärbverf. (Kunststoffe 21. 226—27. Okt. 1931.) W. WOLFF.

Benjamin Joachim, *Formulierung von Farbe und Firnis.* XIII. u. XIV. (XII. vgl. C. 1931. II. 3396.) XIII. Synthet. Harze u. deren Gewinnung. Esterharze u. chines. Holzöl. Cumarone u. Inden. Polymerisierte Cumarone oder Paracumarone. Eigg. dieser Harze. — XIV. Rasch trocknende, dauerhafte Überzüge mit chines. Holzöl, Nitrocellulose u. synthet. Firnissen. Phenolharze in Verb. mit chines. Holzöl; zu beachtende Momente beim Firniskochen, Eigg. der Prodd. gegenüber Harzesterfirnissen. (Amer. Paint Journ. 15. Nr. 51. 7—9. 54—56. 16. Nr. 2. 7—10. 26/10. 1931.) KÖNIG.

P. Kraus, *Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel.* (Schluß zu C. 1931. II. 2518.) Die Firma R. BERNHEIM, Augsburg-Pfersee brachte unter der Bezeichnung Avivan 99 ein Aviviermittel für Kunstseide u. Kunstseidemischgewebe in den Handel, ferner zur Herst. von Ölemulsionen Emulgator C i. Plv. u. i. Tg., zum Wasserdichtmachen von Stoffen aller Art Imprägnol M, zum Entschlichten das Terhyd E u. zum

Aufschließen von Stärke *Terhyd CB*, endlich als Ersatz für Fette verschiedene Marken *Textale*. — Zum Präparieren von Baumwollgarnen vor dem Wirken oder Stricken dient *Florit* von LOUIS BLUMER, Zwickau, für Kunstseide dient *Soietine*. — Zum Verbessern von W. u. als Waschmittel dient *Gardinol R*, ein Fettalkoholsulfonat von H. TH. BÖHME A.-G., Chemnitz, vielseitiger Anwendung fähig ist weiter das *Gardinol CA*. Ein hochwertiger Fettlöser der Firma ist *Lanaclarin LM*, das auch Leinölschlichte entfernt, als Färbe- u. Reinigungsmittel dient *Oxycarnit L 5 O* der Firma, *Sirial B* ist ein neues Beuchmittel. — Um bei der Wollwäsche schädliche Einw. der Seife auszuschalten, empfiehlt die CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU A.-G. *Metasal K*. — Die Firma CHEMISCHE FABRIK POTT u. CO., Pirna-Copitz, brachte in dem *Demerpin W* ein neues Entschlichtungsmittel für Kunstseide, *Cottomerpin K* u. *M* derselben Firma sind Netzmittel für Mercerisierlaugen. — *Aktivin S special* der CHEMISCHEN FABRIK PYRGOS ist für die Schlichterei solcher Garne geeignet, die von dünnfl. Schichten zu wenig aufnehmen. *Peraktivin* der Firma, ein neues organ. Oxydations- u. Bleichmittel enthält 50% mehr akt. Cl. als *Aktivin*. — Ein neutrales Mittel zum Weichmachen von Seide u. anderen Fasern ist das von der CHEMISCHEN FABRIK VORM. SANDOZ, Basel, in den Handel gebrachte *Finish I*, *Imerol W spez.* der Firma ist ein säure- u. CaO-beständiges, nicht flüchtiges Reinigungsmittel, *Liovin FL* ein Hilfsmittel für den Druck von Küpenfarbstoffen. *Revalol S* soll das Auslaufen von Küpenfärbungen beim Vorkochen in Na₂CO₃-Lsgg. vermeiden u. ist auch als Zusatz zur Druckreserve beim Ätz- u. Küpdruck verwendbar. *Sansapol* ist ein Netzmittel besonders für Pflanzfaserstoffe, *Thiotan MS* eine Beize für bas. Farbstoffe. — Ein Fettalkoholderiv. ist das *Adulcinol* der FARB- u. GERBSTOFFWERKE CARL FLESCHE JR., Frankfurt a. M. mit allen guten Eigg. der Seife, schäumt auch in hartem oder saurem W. u. wirkt nicht verfilzend auf Wolle. Als Netzmittel für die Trockenmercerisation dient *Mercerisier-Flerhenol* der Firma. — Um in der Halbwooll- u. Halbseidenfärberei die tier. Faser vor zu starkem Anfärben durch Direktfarben zu schützen, empfiehlt die J. R. GEIGY A.-G., Basel *Briental L*, ein neutrales Waschmittel der Firma ist *Eriopylon*. — *Albatex WS* der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL verhindert das Aufziehen vieler Farbstoffe auf Wolle u. Seide u. erleichtert das Nachdecken der Baumwolle u. Kunstseide in Mischgeweben. Ein ll., neutrales, stark wirkendes u. säurebeständiges Netz- u. Dispergiermittel der Firma ist *Invadin N*, *Migasol P* ist eine dauerhafte Paraffinemulsion. — Die I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. brachte mit dem *Igepon A* ein neues, Seife an Waschrkg. übertreffendes Waschmittel, *Reservol B* der Firma dient zum Reservieren von Küpenfarbstoffen beim Färben u. Drucken, *Soromin F* ist ein Weichmachungs- u. Appreturmittel für Kunstseide u. Kunstseidemischgewebe. — Die Firma RUDOLF u. CO., Zittau, stellte das Imprägniermittel *Supporter PW* her, ein- oder zweibadig anzuwenden. — Ein Netzmittel für die Mercerisation ist *Americit M extra* der ORANIENBURGER CHEMISCHEN FABRIK A.-G., Charlottenburg, *Melioran F 6* ist ein Schutzmittel für Wolle, unempfindlich gegen hartes W., Säuren u. Salze, als *Oranienburger Emulgatoren* bezeichnet die Firma eine Reihe von Mitteln zur Herst. von Imprägnierungen, Schmalzen, Appretur- u. Schlichtflotten. Zum Weichmachen u. Füllen von Garnen u. Geweben dient *Oraprel WT* der Firma, die *extra-Marke* ist härtebeständig. *Oranit N konz.* sind 3 neue Typen von Netzmitteln mit verstärkter Wirksamkeit. — Das *Produkt CFD 1931* der CHEMISCHEN FABRIK ZSCHIMMER u. SCHWARZ, Dölau, ist ein beständiges Wasch- u. Hilfsmittel, das bei Mitverwendung von Seife CaO-Seifenbildg. unterdrückt. Wolle wird nicht verfilzt. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 319—21. Sept. 1931. Dresden.)

SÜVERN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Karten der Firma zeigen seewasserechte Färbungen auf Kammzug mit Helindonfarben gefärbt, dann waschechte Färbungen auf loser Wolle mit Palatinechtfarben, Saisonfarben für Winter 1931/32 (Halbwolle) auf Wollstrümpfen u. für Sommer 1932 (Wolle), weiter Modetöne auf Mischgeweben aus Woll-Viscosekunstseide mit weißen Effekten aus Acetatseide u. Siriusfarbstoffe auf Baumwollplüsch. Neue Wollfarbstoffe sind *Palatinechtgrün BGN*, *Supraminorange R* von lebhaftem Farbton, *Guineabraum RLS* für rot-schöne Brauntöne u. *Chromazanmarineblau* für volle Tuchblautöne. Für die Seidenfärberei dient *Cellitonechtgelb GR Pulver*, auch geeignet für direkten u. Ätzdruck. Ein neuer Indanthrenfarbstoff ist *Indanthrenbrillantrosa BBL Pulver fein für Färbung*, weiter *Indanthrenbrillantrosa 3 B* u. *Indanthrenbrillantorange GR doppelt Teig*. *Indanthrenorange 7 RK Teig* ist vorteilhaft für Kunstseide, *Indanthrenbrillantblau RCL Pulver fein für Färbung* zeigt gute Wetter-, Chlor- u. Lichtechtheit. *Siriusblau 3 R*

eignet sich namentlich für Mischgewebe, in denen Acetatseide rein weiß bleiben soll. In einem Rundschreiben sind Farbstoffe der Benzoechtkupferfarben in ihrer Anwendungsweise u. ihren Echtheitseigg. besprochen. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 589. 21/10. 1931.)

SÜVERN.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Neue Farbstoffe. Riganblau 3 G pat. u. Riganrau G pat., neue substantive Farbstoffe, die sich besonders zum Färben von Kunstseide eignen, die leicht streifig sich färbt. *Riganhimmelblau G pat.* gehört ebenfalls zu dieser Reihe, im k. Bade zieht es stark auf Baumwolle u. kann zum Nachdecken bei der Halbwoollfärberei verwendet werden. Ebenfalls ein neuer substantiver Farbstoff ist *Chlorantindictorange 2 GL*, geeignet als Gelbkomponente für ätzbare lichtechte Brauntöne, deckt streifige Kunstseide gut, läßt Acetatseide weiß. Zum Färben u. Bedrucken von Acetatseide dient *Cibaceblau BR-Pulver*, sein klarer Blauton u. gute Lichtechtheit wird hervorgehoben. In einer Musterkarte gruppiert die Firma ihre Chlorantinfarben nach ihrer Lichtechtheit. Ein neuer saurer Alizarinfarbstoff der Firma ist *Alizarinsaphirblau GGR*, empfohlen für Teppichgarne, Damenkleiderstoffe, Vorhang- u. Möbelstoffe. Auf unerschwerter Seide erhält man lebhaft, gut lichtechte Töne. (Dtsch. Färber-Ztg. 67. 678. 1/11. 1931.)

SÜVERN.

Georg Rudolph, Schwefelfarbstoffe. Nach Besprechung der für die einzelnen Farbtöne zur Verfügung stehenden Farbstoffe wird das Färben, Nachbehandeln u. Avivieren beschrieben. (Monatsschr. Textil-Ind. 46. 289—90. 318—19. Sept. 1931.) SÜV.

K. Albert, Über xylolfreie Tiefdruckfarbe. (Vgl. C. 1931. II. 2960.) Nach Verss. erscheinen an Stelle der giftigen u. brennbaren Bzl.-KW-stoffe als Bindemittel wss. Lsgg. aus Harzseifen mit wasserlöslichen organ. Lösungsm., wie Alkohole, Aceton etc., geeignet. (Dtsch. Drucker 37. 666—68. Sept. 1931. Wien.)

DIETRICH.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, Netz-, Reinigungs-, Dispersions- und Schaummittel, erhalten durch Sulfonierung von aliph. ungesätt. oder Oxyaminen mit mehr als 8 C-Atomen. — 325 kg *Octadecylamin* werden mit 400 kg konz. H₂SO₄ bei 25° sulfoniert, bis das Prod. wasserlöslich geworden ist. Auf Eis gegossen wird das Rk.-Prod. mit Na₂SO₄-Lsg. gewaschen u. mit NaOH neutralisiert. — 380 kg *Octadecylamin* wird in Ggw. von 200 kg Trichloräthylen mit 120 kg Cl·SO₃H bei 10° sulfoniert u. wie vorher aufgearbeitet. (F. P. 698 880 vom 4/7. 1930, ausg. 30/1. 1931. D. Prior. 21/9. 1929.)

M. F. MÜLLER.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, Netz-, Emulgierungs- und Durchdringungsmittel, bestehend aus Alkyl- oder Cycloalkylestern aromat. Sulfonsäuren. Man setzt die Ester den sauren, neutralen u. alkal. Bädern der Textil- u. Lederindustrie zu, allein oder zusammen mit aromat. Sulfonsäuren, sulfonierten Ölen, Seifen oder Fettlösungsmitteln, wie KW-stoffen, Chlorkohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen o. dgl. Wss. Dispersionen der Ester, besonders zusammen mit Öl- oder Fettstoffen sind als *Spinnöle* geeignet. Die Ester können auch als *Schaummittel* für die Schaumfärberei verwendet werden. (E. P. 849 586 vom 9/12. 1929, ausg. 25/6. 1931. D. Prior. 29/12. 1928.)

SCHMEDES.

Ullstein A.-G. und Maximilian Kern, Berlin, Herstellung kartographischer Erzeugnisse im Mehrfarbendruck. Man verwendet Teilfarbendruckplatten, welche je durch Zusammenfassung einer von einem von scharfen Linien freien Original erhaltenen, einem Farbenbezirk entsprechenden gerasterten Flächenvorlage mit einer ungerasterten gleichfarbigen Strichvorlage zu einer Sammelvorlage gewonnen werden. So stellt man z. B. drei je einer Grundfarbe entsprechende u. eine schwarze Teildruckplatte her u. druckt diese in einem Druckgang nach Art des Vierfarbendrucks. Hierdurch wird die bisher notwendige große Anzahl von Druckplatten für den Druck von Landkarten erheblich vermindert. (Schwz. P. 147 490 vom 24/4. 1930, ausg. 17/8. 1931. D. Prior. 27/4. 1929.)

GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Druckverfahren. Die zu bedruckende Fläche wird zuerst mit einem Druckgrund aus Lack, Öl oder Spachtelmasse versehen, worauf Lacke aus Cellulosederiv. aufgedruckt werden. (Schwz. P. 146 781 vom 4/2. 1929, ausg. 16/7. 1931. D. Prior. 24/3. 1928. Zus. zu Schwz. P. 143 737; C. 1931. I. 4211.)

GROTE.

Robert Jeannin, Joseph Bouillon und Célestin Bouillon, Frankreich, Seine, Druckverfahren für Papier. Die dem Papier nach dem Hauptpatent einzuverleibenden Gerbmittel werden trocken, z. B. durch Zerstäubung oder auch nach Elektrisierung des Papiers durch Reibung zwischen Walzen (Reibungselektrizität), auf das Papier

aufgebracht. (F. P. 39 220 vom 27/8. 1930, ausg. 8/10. 1931. Zus. zu F. P. 680 555; C. 1930. II. 4324.) GROTE.

Robert Jeannin, Joseph Bouillon und Célestin Bouillon, Frankreich, Seine, *Druckverfahren für Papier*. Die nach dem Hauptpatent auf das Papier gedruckte Farbe wird durch Behandlung des Papiers mit Säurelsg., z. B. H₂SO₄, wieder zerstört, wodurch das Papier wieder druckfähig wird. (F. P. 39 232 vom 19/9. 1930, ausg. 8/10. 1931. Zus. zu F. P. 680 555; C. 1930. II. 4324.) GROTE.

Gaerano Muzzioli, Italien, *Übertragung von Schrift oder Mustern auf Holz, Gewebe o. dgl. mittels Plättdruck*. (F. P. 655 640 vom 12/6. 1928, ausg. 22/4. 1929. Ital. Prior. 22/5. 1928. — C. 1929. II. 2830 [E. P. 312 220].) GROTE.

P. I. R. I., Frankreich, Seine, *Übertragung von Schrift oder Mustern auf Holz, Gewebe o. dgl. mittels Plättdruck*. Das Verf. nach dem Hauptpatent wird folgendermaßen vereinfacht: Die Leimung des Papiers ist nur eine vorläufige; der den Farben zuzusetzenden Mischung wird unmittelbar nach dem Verlassen des Siebes Zucker oder Jungferöl zugesetzt. (F. P. 39 490 vom 26/12. 1930, ausg. 20/10. 1931. Zus. zu F. P. 655 640; vgl. vorst. Ref.) GROTE.

Paul Weiss, Frankreich, *Herstellung von Druckklischees*. Das Original wird als Strichzeichnung oder Halbtonbild mit einer besonderen M., bestehend aus einer Mischung von Lsgg. von Lithographenfarbe, Asphalt u. Wachs in Terpentin u. Lack, auf ein mit Gummi arabicum, Zaponlack u. Glycerin präpariertes Papier aufgebracht, worauf das Papier auf eine Zn-Platte gepreßt u. abgezogen wird, so daß sich die Zeichnung auf dem Metall befindet, welches dann in üblicher Weise geätzt wird. (F. P. 710 530 vom 29/1. 1931, ausg. 24/8. 1931.) GROTE.

Sachtleben Akt.-Ges. für Bergbau und Chemische Industrie, Homburg, Niederrhein, *Trocknen chemischer und ähnlicher Produkte*. Vorr. für die Trocknung schwierig zu behandelnder Stoffe, z. B. *Lithopone*. (E. P. 341 140 vom 22/10. 1929, ausg. 5/2. 1931. D. Prior. 25/10. 1928.) HORN.

James B. Pierce jr., Charleston, *Herstellung von Blanc Fixe*. Man läßt NaHSO₄ u. BaCO₃ in Form eines wss. Schlammes miteinander reagieren. Das erhaltene BaSO₄ wird von der Na₂SO₄-Lsg. getrennt. (A. P. 1 828 846 vom 16/5. 1928, ausg. 27/10. 1931.) DREWS.

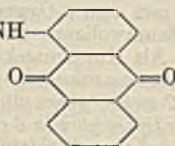
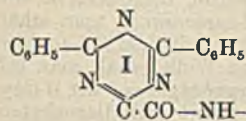
Newport Co., Carrollville, V. St. A., *Herstellung von 2-[3'-Amino-6'-halogenbenzyl]-benzoesäuren*. Die nach dem Verf. des E. P. 314804 (C. 1930. I. 1056) erhältliche 2-[3'-Aminobenzyl]-benzoesäure oder ihre in 4'-Stellung substituierten Deriv. werden nach erfolgter Acylierung der Aminogruppe chloriert oder bromiert. Alsdann kann der Acylrest wieder abgespalten u. ein anderer Acylrest eingeführt werden. — Z. B. werden 50 Teile 2-[3'-Amino-4'-methoxybenzyl]-benzoesäure mit 150 Teilen Eg. u. 50 Teilen *Essigsäureanhydrid* 10 Minuten gekocht. Man gibt 12 Teile W. zu, kühlt auf 25° ab u. versetzt innerhalb 1 Stde. mit 35 Teilen Br₂, gel. in 50 Teilen Essigsäure. Der Nd. wird filtriert, mit wenig Essigsäure gewaschen u. aus Essigsäure unkrystallisiert. Die erhaltene Acetylverb. schm. bei 228—229°. Sie liefert beim Verseifen mit verd. NaOH die 2-[3'-Amino-4'-methoxy-6'-brombenzyl]-benzoesäure vom F. 189—190°. In ähnlicher Weise werden folgende Verb. erhalten: 2-[3'-Amino-4'-methoxy-6'-chlorbenzyl]-benzoesäure vom F. 190° (F. der Acetylverb. 226°; die Phthaloylverb. bildet weiße Krystalle), 2-[3'-Amino-4'-methyl-6'-brombenzyl]-benzoesäure vom F. 193—194° (F. der Acetylverb. 246°), 2-[3'-Amino-4'-methyl-6'-chlorbenzyl]-benzoesäure vom F. 196 bis 197° (F. der Acetylverb. 256°; die p-Toluolsulfonsäureverb. u. die Benzoylverb. bilden weiße Krystalle), 2-[3'-Amino-4',6'-dichlorbenzyl]-benzoesäure vom F. 164—165° (F. der Acetylverb. 246—247°), 2-[3'-Amino-4'-chlor-6'-brombenzyl]-benzoesäure, 2-[3'-Amino-4'-äthoxy-6'-brombenzyl]-benzoesäure u. 2-[3'-Amino-4'-äthoxy-6'-chlorbenzyl]-benzoesäure (F. der Acetylverb. 219—220°). — Die Prodd. lassen sich zu *Anthronen* kondensieren, welche Zwischenprodd. für die Herst. von *Farbstoffen* der *Anthrachinonreihe* sind. (E. P. 347 171 vom 16/12. 1929, Auszug veröff. 21/5. 1931. A. Prior. 2/1. 1929. Zus. zu E. P. 314 804; C. 1930. I. 1056.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Winfrid Henrich**, Nürnberg und **Josef Hilger**, Köln-Mülheim), *Darstellung von Oxyulfaminsäuren* der cycl. Reihe, dad. gek., daß man ClSO₃H oder andere N-sulfonierend wirkende Mittel auf Aminoarylverb., die eine reaktionsfähige Methylengruppe in cycl. Bindung oder in einer Seitenkette benachbart zu einer Carbonylgruppe enthalten, bei Ggw. säurebindender Mittel einwirken läßt. — Hierzu vgl. E. P. 328 032; C. 1930. II. 805. Nachzutragen ist folgendes: Durch Kuppeln von 2 Moll. des 1-(3'-Sulfaminophenyl)-

3-methyl-5-pyrazolons mit 1 Mol. der Tetrazoverb. der 4,4'-Diaminodiphenylharnstoff-3,3'-dicarbonsäure entsteht ein Farbstoff, dessen direkte Färbung auf Baumwolle beim Nachbehandeln mit Cu-Salzen ein sehr leichtes Orange ergibt. (D. R. P. 535 073 Kl. 12 p vom 9/11. 1928, ausg. 5/10. 1931.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von wasserlöslichen Schwefelsäureestern von Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen. Man läßt auf die Leuko-



verb. des α -Anthrachinonyldiphenyltriazin-carbonsäureamid (I) SO_3 dieses liefernde Verb. in Ggw. von tertiären Basen einwirken u. führt die Säure in die beständigen Salze über. Das K- oder NH_4 -Salz bildet gelbe krystallin. Plättchen, II. in w. W., durch Zusatz von sauren Oxydationsmitteln wird der grünstichgelbe Farbstoff abgeschieden. Der Ester liefert auf der pflanzlichen oder tier. Faser nach dem Behandeln mit sauren Oxydationsmitteln sehr klare grünstichgelbe

Färbungen. Dieser Ester kann auch zum Bedrucken von Baumwolle verwendet werden. (E. P. 357 986 vom 30/6. 1930, ausg. 29/10. 1931.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: August Dorrer, Wilhelm Scheurer und Arthur Ohmer, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von Farbstoffen. (D. R. P. 533 963 Kl. 22a vom 28/4. 1929, ausg. 21/9. 1931. — C. 1931. I. 1178 [E. P. 338 930].)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: August Dorrer, Wilhelm Scheurer und Arthur Ohmer, Ludwigshafen a. Rh.), Herstellung von Farbstoffen nach D. R. P. 533 963, dad. gek., daß man N-Nitrosoverb., die einen Diphenylaminrest enthalten, auf solche Amino-, Oxy- oder Aminoxyverb. der arom. Reihe einwirken läßt, die selbst keine Farbstoffe sind. — Man kann die Farbstoffe in Substanz darstellen, oder erst beim Färben sich bilden lassen. Die N-Nitrosoverb. des Azofarbstoffs Sulfanilsäure \rightarrow Diphenylamin kocht man 2 Stdn. mit 2,5-Aminonaphthol-7-sulfonsäure in W., der erhaltene Farbstoff färbt Chromleder grau. Ähnliche Färbungen erhält man auch auf sumachger Leder u. auf Wolle. Kocht man das angeführte Gemisch unter Zusatz von Soda, so entsteht ein Chromleder braunfärbender Farbstoff. Die N-Nitrosoverb. des Azofarbstoffs sulfoniertes Naphthylamin (enthaltend 2,5- u. 2,8-Naphthylaminsulfonsäure) \rightarrow Diphenylamin liefert beim Erhitzen mit 4-Amino-1-toluol-2-sulfonsäure in W. einen Chromleder gelbbraun färbenden Farbstoff. Beim Färben von Chromleder mit einem Gemisch aus der N-Nitrosoverb. des Azofarbstoffs Sulfanilsäure \rightarrow Diphenylamin erhält man orange Färbungen. Eine Mischung aus der N-Nitrosoverb. des Azofarbstoffs Sulfanilsäure \rightarrow Diphenylamin u. α -Naphthylaminchlorhydrat färbt Chromleder dunkelbraun, die aus der N-Nitrosoverb. des Azofarbstoffs 4-Chloranilin-3-sulfonsäure \rightarrow Diphenylamin u. 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure bläulichgrau, die aus der N-Nitrosoverb. des Azofarbstoffs Sulfanilsäure \rightarrow Diphenylamin u. 2-Amino-3-oxynaphthalin-6-sulfonsäure dunkelbraun, die aus der N-Nitrosodiphenylaminsulfonsäure u. 4-Amino-1-toluol-2-sulfonsäure grünstichiggrau, die N-Nitrosodiphenylaminsulfonsäure u. 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure weinrot, die aus N-Nitrosomethylantranilsäure u. 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure hellbraun. (D. R. P. 535 671 Kl. 22a vom 4/7. 1929, ausg. 14/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 533 963; vgl. vorst. Ref.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von Azofarbstoffen. Man vereinigt Diazoverbb., die kein SO_3H , COOH u. OH enthalten, mit einem 3-Oxydiphenylamin-4-carbonsäurearylid in Substanz, auf der Faser oder in Ggw. eines Substrates; die auf der Faser erzeugten Färbungen sind braun u. eignen sich besonders zur Herst. von Batikfärbungen. Da die Arylide Verwandtschaft zur pflanzlichen u. tier. Faser besitzen, können die Färbungen ohne vorheriges Trocknen mit den Diazoverbb. entwickelt werden. Ein mit 3-Oxydiphenylamin-4-carbonsäureanilid getränktes Baumwollgarn liefert beim Entwickeln mit diazotiertem 3,5-Dichloranilin gelbbraune Färbungen. Die Färbungen des Farbstoffes 2,5-Dichloranilin \rightarrow 3-Oxy-4'-chlordiphenylamin-4-carbonsäure-o-anisidid sind braun, die des Farbstoffes 3-Chloranilin \rightarrow β -Naphthylamid der 3-Oxydiphenylamin-4-carbonsäure dunkelbraun, die des Farbstoffes 5-Nitro-2-amino-1-methylbenzol \rightarrow Dianisidid der 3-Oxydiphenylamin-4-carbonsäure dunkelbraun; bei Verwendung von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-methylbenzol erhält man

gelbbraune Färbungen. Auf entbasteter Seide sind Färbungen des Farbstoffes 2,5-Dichloranilin \rightarrow *o*-Anisidid der 3-Oxy-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure gelblichbraun; mit dem *p*-Nitranilid der 3-Oxy-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure erhält man dunkelgelbbraune, mit 2,5-Dichloranilid olivbraune Färbungen. Auf Viscoseseide erhält man mit dem *p*-Nitranilid der 3-Oxy-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure nach dem Entwickeln mit diazotiertem 4-Aminoazobenzol ein Violetrot, mit dem *o*-Anisidid ein klares Rot. Man imprägniert Acetatseide mit 4-Aminoazobenzol, diazotiert u. entwickelt mit dem *o*-Anisidid der 3-Oxy-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure, man erhält ein volles Rot, mit dem 2,5-Dichloranilid ein Braun. Auf einer mit dem 2,5-Dichloranilid der 3-Oxy-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure getränkten Wolle erhält man mit diazotiertem 2,5-Dichloranilin ein Braun. Ein mit dem 3-Oxyphenylamid der 3-Oxy-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure geklotztes Baumwollgarn liefert mit diazotiertem 5-Chlor-2-aminotoluol ein lebhaftes Gelbbraun. Als Kupplungskomponente verwendet man ferner 3-Oxy-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure-*o*-toluidid, *p*-anisidid, *p*-phenetidid, *p*-phenoxyanilid, *p*-chloranilid, -(4-chlor-2-methoxyphenyl)-amid, -4-acenaphthylamid, -2-anthracinonylamid, -bis-(3-Oxy-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure)-(4-methylphenyl)-1,3-diamid, -(2,5-dichlorphenyl)-1,4-diamid, 3-Oxy-2'-chloridiphenyl-4-carbonsäure-*o*-anisidid, 3-Oxy-4'-methylidiphenylamin-4-carbonsäure-*o*-anisidid, 3-Oxy-2'-methylidiphenylamin-4-carbonsäure- β -naphthalid, 3-Oxy-3'-methylidiphenylamin-4-carbonsäureanilid, 3-Oxy-2'-methoxydiphenylamin-4-carbonsäureanilid, 3-Oxy-4'-methoxydiphenylamin-4-carbonsäureanilid, 3-Oxy-4'-phenoxydiphenylamin-4-carbonsäure-*p*-nitranilid, 3-Oxy-2',4'-dichloridiphenylamin-4-carbonsäureanilid, 3-Oxy-2'-methyl-5'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure-*p*-nitranilid, 3-Oxy-3'-methyl-4'-chloridiphenylamin-4-carbonsäure-(5-chlor-2-methoxyphenyl)-amid, 3-Oxy-3'-methyl-4'-methoxydiphenylamin-4-carbonsäure-*p*-nitranilid, 3'-Oxy-4'-methylidiphenylamin-4'-carbonsäure-3-oxypyphenylamid u. -4-oxypyphenylamid, 3'-Oxy-2''-methylidiphenylamin-4'-carbonsäure-4-oxypyphenylamid, 3'-Oxy-4''-methoxydiphenylamin-4'-carbonsäure-3-oxypyphenylamid, 3'-Oxy-2''-methoxydiphenylamin-4'-carbonsäure-3-oxypyphenylamid u. -4-oxypyphenylamid, 3'-Oxy-4''-chloridiphenylamin-4'-carbonsäure-3-oxypyphenylamid, -4-oxypyphenylamid, -4-oxypyphenylamid, -3-oxypy-6-methylphenylamid u. -2-oxypy-5-methylphenylamid, 3'-Oxy-2''-chloridiphenylamin-4'-carbonsäure-3-oxypyphenylamid, -4-oxypyphenylamid u. -3-oxypy-2-naphthylamid. (E. P. 357 959 vom 21/6. 1930, ausg. 29/10. 1931.)

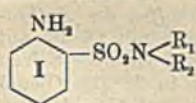
FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Winfrid Henrich, Wiesdorf, und Carl Taube, Leverkusen), Darstellung von Azofarbstoffen in Substanz u. auf der Faser, dad. gek., daß man Kondensationsprodd. beliebiger Diazoverbb., die frei von Sulfon- oder Carbonsäuregruppen sind, mit solchen primären Aminen verwendet, die mindestens je eine Sulfon- u. Carbonsäuregruppe enthalten. — Die Diazoaminoverbb. sind in W. l., mit Säuren oder sauren Salzen leicht spaltbar, gegen Alkalien beständig. Die Diazoaminoverb. aus diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure löst man in W., gibt Essigsäure u. Alaun zu u. entwickelt mit dieser Lsg. eine mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-naphthalid geklotzte Baumwolle, man erhält ein sehr echtes Rot. Man kann die Diazoaminoverbb. auch zum Bedrucken verwenden. — Die Diazoaminoverb. aus 4-Chlor-2-amino-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure liefert nach der Spaltung beim Kuppeln mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-äthoxyanilid scharlachrote, mit Di-(acetoacetyl)-tolidid rotstichiggelbe, mit 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure-2'-methylanilid braune, die Diaminoverb. aus 5-Nitro-2-amino-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methylanilid bordeauxrot, mit 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure-2'-methylanilid rotstichigbraune, die Diazoaminoverb. aus 2,5-Dichlor-1-aminobenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2',5'-dimethoxyanilid gelbstichigbraune, mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methoxyanilid rote, die Diazoaminoverb. aus 4,5-Dichlor-2-amino-1-benzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure u. 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2',5'-dimethoxyanilid türkisrote, die Bisdiazoaminoverb. aus 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methylanilid (2 Moll.) braunstichigviolette, die Diazoaminoverb. aus 6-Nitro-3-amino-4-methoxy-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-1'-naphthalid rotstichigviolette, die Diazoaminoverb. aus 3-Chlor-2-amino-1-methyl u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure mit Di-(acetoacetyl)-tolidid grünstichiggelbe, die Diazoaminoverb. aus 4,6-Dichlor-2-amino-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methylanilid leuchtend rote, die Diazoaminoverb. aus 4-Benzoylamino-5-methoxy-2-chlor-1-aminobenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoensäure mit

2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methylanilid blaustichigviolette, die Diazoaminoverb. aus 4-Chlor-3-nitro-2-amino-1-methylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoessäure mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methylanilid rote u. die Diazoaminoverb. aus 2,6-Dichlor-4-amino-1,3-dimethylbenzol u. 4-Sulfo-2-aminobenzoessäure mit 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure-2'-methoxyanilid [bzw. -2'-methylanilid] scharlachrote Färbungen. (D. R. P. 535 670 Kl. 22a vom 17/7. 1928, ausg. 14/10. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von Azofarbstoffen. Man vereinigt die Diazoverbb. von o-Aminodiarylsulfonen, die eine Sulfamido- oder alkylierte Sulfamidogruppe enthalten, oder ihre Kernsubstitutionsprodd. in saurer Lsg. mit 2-Aminonaphthalinsulfonsulfonsäure oder 2-Amino-8-oxynaphthalinsulfonsäuren oder ihren N-Substitutionsprodd. — Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade sehr gleichmäßig licht- u. walkecht an. — Diazotierte 2-Amino-4'-oxydiphenylsulfon-4-sulfo-N-monomethylamid-3'-carbonsäure, darstellbar durch Einw. von Sulfinsalicylsäure auf 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfo-N-monomethylamid, erhältlich durch Behandeln von 1-Nitro-2-chlorbenzol-5-sulfonsäure mit PCl₅ u. Umsetzen des Sulfochlorids mit Methylamin, gibt in mineralischer Lsg. mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure einen Wolle rot färbenden Farbstoff. Der in analoger Weise hergestellte Farbstoff 2-Amino-4'-methyl-diphenylsulfon-4-sulfo-N-monomethylamid → 2-Methylaminonaphthalin-7-sulfonsäure färbt Wolle lebhaft rot, der Farbstoff 2-Amino-4'-oxydiphenylsulfon-4-sulfonamid-3'-carbonsäure → 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure rot. Das 2-Amino-4'-methyl-diphenylsulfon-4-sulfo-N-monomethylamid erhält man durch Kondensation von 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfo-N-monomethylamid mit p-Toluolsulfinsäure in wss. alkoh. Lsg. u. Red. von NO₂ mit Fe u. Essigsäure, das 2-Amino-4'-methyl-diphenylsulfon-4-sulfonamid durch Kondensation von 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonamid mit p-Toluolsulfinsäure in wss. alkoh. Lsg. u. Red. von NO₂ mit Fe u. Essigsäure, das 2-Amino-4'-chlordiphenylsulfon-4-sulfonamid durch Kondensation von 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonamid mit Chlorbenzol-p-sulfinsäure in wss. alkoh. Lsg. u. Red. der NO₂ mit Fe u. Essigsäure, das 2-Amino-4'-oxydiphenylsulfon-4-sulfonamid-3'-carbonsäure durch Kondensation von 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonamid mit 4-Sulfinsalicylsäure in wss. alkoh. Lsg. u. Red. von NO₂ mit Fe u. Essigsäure. (E. P. 358 055 vom 7/7. 1930, ausg. 29/10. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von Azofarbstoffen. Man vereinigt Diazoverbb. von Aminen der Formel (I), worin R₁ eine wenigstens eine OH-Gruppe enthaltende Alkylgruppe, oder eine die —O·SO₃·H enthaltende Alkylgruppe, R₂ eine keine SO₃H- oder COOH-Gruppe substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe bedeutet, in saurer Lsg. mit 2-Aminonaphthalin- oder 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Die erhaltenen Farbstoffe dienen zum Färben von Wolle. Diazotiertes 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfoxyäthylanilid, F. 127—128°, darstellbar durch Kondensation von 4-Nitro-1-chlorbenzol-2-sulfochlorid mit Oxyäthylanilin u. Ersatz des Cl durch NH₂, gibt mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure in saurer Lsg. einen Wolle blau färbenden Farbstoff. Durch Red. der NO₂-Gruppe erhält man hieraus einen bordeauxrot färbenden Farbstoff; durch Acetylieren entsteht ein Wolle rot färbender Farbstoff. Verwendet man als Endkomponente



2-Methylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, so erhält man einen blau färbenden Farbstoff. Diazotierter 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfanilid-N-oxyläthylschwefelsäureester gibt mit 2-Methylaminonaphthalin-7-sulfonsäure einen rötlichblau, mit 2-Naphthylamin-6- oder 7-sulfonsäure einen röter, mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure einen blau färbenden Wolllfarbstoff. Der Farbstoff aus diazotiertem 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfo-2'-anisidid-N-oxyläthylschwefelsäureester u. 2-Methylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure färbt blaustichiggrün. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus den entsprechenden -2'- u. 4'-toluidid- oder -chloroxyäthylanilidschwefelsäureestern. (E. P. 358 136 vom 8/7. 1930, ausg. 29/10. 1931.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: Leon W. Geller, Hamburg, New York, Entfernen überschüssiger Diazoverbindungen bei der Herstellung von Azofarbstoffen. Bei der Herst. von Polyazofarbstoffen aus Azo- oder Polyazoverbb. u. im Überschuß benutzten Diazoverbb. zers. man die letztere nach Beendigung der Farbstoffbildg. durch wasserlösliche Arylhydrazine, wie Phenylhydrazin-p-sulfonsäure. Zu der alkal. Lsg. des Diazodisazozwischenprod., das man durch Kuppeln von 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure mit 1 Mol. tetrazotiertem Benzidin in saurer Lsg. u. darauffolgende Einw. von überschüssigem Diazobenzol in alkal. Lsg. erhält, gibt man langsam eine k. verd. alkal. Lsg. von Phenylhydrazin-p-sulfonsäure bis eine

Probe auf Zusatz von R-Salz die Abwesenheit von Diazobenzol anzeigt; unter diesen Bedingungen wird das überschüssige Diazobenzol rasch zerstört, während die im Benzidinkern befindliche Diazogruppe nicht angegriffen wird; das Zwischenprod. wird dann mit m-Phenylendiamin oder m-Toluyldiamin gekuppelt. Durch die Abwesenheit von Diazobenzol wird die Bldg. von unerwünschten Farbstoffen vermieden. (A. P. 1815 908 vom 23/12. 1925, ausg. 28/7. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Josef Haller**, Leverkusen, und **Georg Rösch**, Köln-Mülheim), *Darstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man die *Sulfaminsäuren* des *2-Aminoanthrahydrochinon-9,10-dischwefelsäureesters* oder der Kernsubstitutionsprod. desselben diazotiert u. die so erhältlichen Verb. mit Azokomponenten kuppelt, die keine Sulfon- oder Carbonsäuregruppen enthalten. — Die erhaltenen Azofarbstoffe sind als Derivv. der sauren Schwefelsäureester des Leukoanthrachinons in W. ll., sie können durch Abspalten der Schwefelsäurereste u. Oxydation in die unl. Form übergeführt werden. Die diazotierte *Sulfaminsäure* des *2-Aminoanthrahydrochinon-9,10-dischwefelsäureesters* gibt mit *2,3-Oxynaphthoyl-o-anisidin* einen violett färbenden Farbstoff, beim Behandeln der Färbung mit Oxydationsmitteln, wie salpetrige Säure, entsteht der wasserunl. rote Farbstoff, den man auch aus diazotiertem *2-Aminoanthrachinon* u. *2,3-Oxynaphthoyl-o-anisidin* erhält. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus *2-Amino-3-bromanthrahydrochinon-9,10-dischwefelsäureester*. Die durch Diazotieren der *Sulfaminsäure* des *2-Aminoanthrahydrochinon-9,10-dischwefelsäureesters* erhaltene Suspension des roten Diazoniumsalzes vermischt man mit einer Lsg. von β -Naphthol in NaOH, der erhaltene Farbstoff färbt die tier. Faser braunrot, auf Baumwolle zieht er etwas schwächer, durch Behandeln mit sauren Oxydationsmitteln erhält man den orange gefärbten Farbstoff, der mit dem aus diazotiertem *2-Aminoanthrachinon* u. β -Naphthol erhältlichen übereinstimmt (GATTERMANN, Ann. der Chem. 425. 157). Mit Phenylmethylpyrazolon erhält man einen Wolle rot färbenden Farbstoff, der durch Behandeln mit sauren Oxydationsmitteln rotstichigbl wird. (D. R. P. 537 021 Kl. 22a vom 15/5. 1930, ausg. 30/10. 1931.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., New York, übert. von: **Leon W. Geller**, Hamburg, New York, *Herstellen von Monoazofarbstoffen der Pyrazolonreihe*. Man vereinigt Diazoverbb. der Benzolreihe mit 4'-Halogenaryl-5-pyrazolonen. Der Farbstoff *3-Chlor-4-aminobenzolsulfonsäure* \rightarrow *1-(4'-Chlor-2'-sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon* färbt Wolle sehr leicht grünstichigbl. Ähnliche Farbstoffe erhält man mit *4'-Chlor-*, *4'-Chlor-3'-sulfo-*, *4'-Chlor-3'-carboxy-*, *4'-Chlor-2'-methyl-*, *4'-Chlor-2'-oxy-*, *4'-Brom-3'-oxy-*, *4'-Chlor-3'-methyl-*, *4'-Chlor-2'-methoxy-*, *4'-Chlor-3'-methoxyphenyl-5-pyrazolon*. Die Farbstoffe dienen zum Färben von Wolle oder zur Herst. von Lacken oder Pigmentfarben. (A. P. 1 809 030 vom 23/12. 1925, ausg. 9/6. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Tust**, Leverkusen a. Rh., und **Walter Mieg**, Opladen), *Darstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe* durch Erhitzen von *1,1'*- bzw. *1,2'*-Dianthrachinonylamin mit Oleum auf höhere Temp., dad. gek., daß man die Rk. in Ggw. von Borsäure u. Hg oder Salzen oder Oxyden derselben durchführt. — In eine Lsg. von Borsäure in 30%ig. Oleum trägt man *1,1'*-Dianthrachinonylamin u. HgO, erwärmt 6—10 Stdn. auf 150—160° u. gießt nach dem Erkalten in W., der hieraus durch Aussalzen gewonnene Farbstoff färbt Wolle violettblau, durch Nachchromieren werden die Färbungen blaugrau. Aus *1,2'*-Dianthrachinonylamin erhält man einen Wolle rotstichigblau färbenden Farbstoff, die Färbungen gehen durch Nachchromieren in grünstichiggrau über. Man sulfoniert *1,1'*-Dianthrachinonylamin mit 20%ig. Oleum durch Erwärmen zur *1,1'*-Dianthrachinonylamin-4,4'-disulfonsäure, gibt dann Borsäure u. weitere Mengen Oleum zu; man erhitzt solange auf 190—200°, bis eine in W. gegebene Probe eine Fällung des als Zwischenprod. entstandenen *4,4'-Dioxy-1,1'-dianthrachinonylamins* zeigt; nach dem Abkühlen auf 40—50° gibt man HgO u. soviel 65%ig. Oleum zu, daß ein Sulfonierungsgemisch von etwa 30% Oleum entsteht, man erhitzt dann wieder auf 190—200°, bis Wasserlöslichkeit erreicht ist; der erhaltene Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade graublau, die Färbungen gehen beim Nachchromieren in blaugrau über. (D. R. P. 536 827 Kl. 22b vom 26/6. 1929, ausg. 27/10. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky** und **Otto Chrzescinski**, Ludwigschafen a. Rh.), *Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man die Einw.-Prodd. von Aminoanthrachinonen auf 5,8-Dihalogen-1,2-benzanthrachinone mit sauren Kondensationsmitteln behandelt. — Das Prod. aus *5,8-Dichlor-1,2-benzanthrachinon* (I) u. *1-Aminoanthrachinon* trägt man

bei 100° in eine unter Kühlen hergestellte Lsg. von AlCl₃ in Pyridin u. rührt bis zur Beendigung der Rk. Der erhaltene Farbstoff, der erforderlichenfalls gereinigt werden kann, färbt Baumwolle in kräftigen chlor- u. seifenechten Tönen an. Ebenfalls braune Küpenfarbstoffe erhält man aus den Prodd. aus *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* mit (I) u. *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* mit (I). (D. R. P. 536 294 Kl. 22b vom 15/6. 1929, ausg. 21/10. 1931.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen von stickstoffhaltigen Küpenfarbstoffen.* Bz.-1-Benzanthronyl-1-aminoanthrachinone, die in 4-, 5- oder 8-Stellung des Anthrachinonkerns eine Alkylamino-, Cycloalkylamino-, Arylalkylamino-, Arylamino-, Dialkylamino-, oder Alkylaralkylaminogruppe, aber nicht mehr als einen Anthrachinonrest unmittelbar durch die NH-Gruppe an den Benzanthronylrest gebunden enthalten, behandelt man mit alkal. Kondensationsmitteln. Hierdurch werden die nicht oder kaum verküpbaren Ausgangsstoffe in leicht verküpbare Farbstoffe verwandelt, die die pflanzliche Faser aus der Küpe grau färben. Die so erhaltenen Farbstoffe können noch mit sauren Kondensationsmitteln, wie H₂SO₄, AlCl₃NaCl usw. behandelt werden; hierdurch wird die Löslichkeit der Farbstoffe verbessert. *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-5-butylaminoanthrachinon*, darstellbar durch Kondensation von Bz.-1-Brombenzanthron mit *1-Amino-5-butylaminoanthrachinon*, trägt man langsam in eine auf 150—160° erwärmte Mischung von KOH u. A. u. erhöht die Temp. auf 180—200°; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle graublau, durch Behandeln mit H₂SO₄ erhält man einen gleichmäßigere Färbungen liefernden Farbstoff. *1-Amino-5-butylaminoanthrachinon* erhält man durch Einw. von Butylamin auf 1-Amino-5-chloranthrachinon bei 180° in Ggw. von A. u. Na-Acetat, rote Kristalle l. — *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-5-β-äthanolaminoanthrachinon*, darstellbar aus Bz.-1-Brombenzanthron u. *1-Amino-5-β-äthanolaminoanthrachinon*, liefert in der Alkalischmelze einen blaugrau färbenden Küpenfarbstoff. — *1-Amino-5-(β-äthanolamino)-anthrachinon* entsteht durch Einw. von Aminoäthanol auf 1-Amino-5-chloranthrachinon, rote Kristalle, F. 175°. — Durch Einw. von *Hexahydroanilin* auf *1-Amino-4-* oder *-5-* oder *-8-chloranthrachinon* erhält man *1-Amino-4-* oder *-5-* oder *-8-hexahydroanilidoanthrachinon*, die durch Kondensation mit Bz.-1-Brombenzanthron das *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-4-* oder *-5-* oder *-8-hexahydroanilidoanthrachinon* liefern. Der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-4-hexahydroanilidoanthrachinon* durch Alkalischmelze gebildete Farbstoff färbt Baumwolle olivgrau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-5-hexahydroanilidoanthrachinon* blaugrau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-8-hexahydroanilidoanthrachinon* grünlichgrau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-5-benzylaminoanthrachinon*, darstellbar aus Bz.-1-Brombenzanthron u. *1-Amino-4-anilidoanthrachinon*, darstellbar aus Bz.-1-Brombenzanthron u. *1-Amino-4-anilidoanthrachinon* unter Zusatz von Nitrobenzol, olivgrau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-5-p-tolylaminoanthrachinon*, darstellbar aus Bz.-1-Brombenzanthron u. *1-Amino-5-p-tolylaminoanthrachinon*, graublau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-5-amino-1,1'-dianthrimid*, darstellbar durch aufeinanderfolgende Einw. von je 1 Mol. Bz.-1-Brombenzanthron u. 1-Chloranthrachinon auf 1 Mol. 1,5-Diaminoanthrachinon, reingrau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-5-amino-1,2'-dianthrimid*, darstellbar durch aufeinanderfolgende Einw. von 1 Mol. Bz.-1-Brombenzanthron u. 1 Mol. 2-Chloranthrachinon auf 1 Mol. 1,5-Diaminoanthrachinon, rötlichgrau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-5-amino-5'-oxy-1,1'-dianthrimid*, darstellbar durch Kondensation von Bz.-1-Brombenzanthron mit *5-Amino-5'-oxy-1,1'-dianthrimid*, rötlichgrau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-4-* oder *-8-amino-1,1'-* oder *-1,2'-dianthrimid* rötlichgrau, der aus *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-5-dimethylaminoanthrachinon*, darstellbar durch Kondensation von Bz.-1-Brombenzanthron mit *1-Amino-5-dimethylaminoanthrachinon* graublau. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *Bz.-1-Benzanthronyl-1-amino-5-diäthyl-* u. *-5-äthylbenzylaminoanthrachinon*. Das *1-Amino-5-äthylbenzylaminoanthrachinon* entsteht durch Einw. von Äthylbenzylamin auf 1-Benzoylamino-5-chloranthrachinon u. Abspalten der Benzoylgruppe. (E. P. 358 074 vom 31/5. 1930, ausg. 29/10. 1931.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Braunsdorf, Eduard Holzapfel und Hans Lange, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von stickstoff- und schwefelhaltigen Benzanthronderivaten.* Zu dem Ref. nach E. P. 275 271; C. 1929. II. 2380 ist nachzutragen: Analog werden aus *Bz.-1-Benzanthronylmethylsulfid* oder aus *Bz.-1-Benzanthronyl-p-tolylthioäther* durch Einw. von NH₄OH amidierter Prodd. von ähnlichen Eigg. erhalten. (D. R. P. 518 410 Kl. 12q vom 3/8. 1926, ausg. 16/2. 1931. Zus. zu D. R. P. 479 356; C. 1930. I. 1227.)

HOPPE.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **John Thomas, Robert Fraser Thomson und William Smith**, Grangemouth, Schottland, *Herstellen von Küpenfarbstoffen der N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazinreihe*. Man kondensiert Chlor-substitutionsprodd. des Phthalsäureanhydrids mit Chlorbenzol mit Hilfe von AlCl₃ zu einer chlosubstituierten 4'-Chlor-2-benzoylbenzoesäure, führt diese durch Nitrieren in die chlorierte 4'-Chlor-3'-nitro-2-benzoylbenzoesäure über, reduziert diese zur Aminoverb. u. stellt durch Ringschluß die Anthrachinonderivv. her; die erhaltenen Mischungen können durch fraktionierte Krystallisation aus H₂SO₄ getrennt werden. Aus diesen Verb. kann man substituierte Indanthrone herstellen. Eine Mischung von 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid, AlCl₃ u. Chlorbenzol erhitzt man auf 80—90°; das erhaltene Prod. wird mit HNO₃ nitriert, mit FeSO₄ u. NH₃ reduziert, die erhaltene Aminoverb. mit Monohydrat bis zur Beendigung des Ringschlusses auf 180° erwärmt. Durch fraktionierte Fällung aus H₂SO₄ erhält man 2-Amino-3,6,7- u. 1-Amino-2,6,7-trichloranthrachinon. 2-Amino-3,6,7-trichloranthrachinon gibt mit Br in H₂SO₄ 1-Brom-2-amino-3,6,7-trichloranthrachinon, das mit Soda u. CuCl₂ in Nitrobenzol auf 160—165° erhitzt 3,3',6,6',7,7'-Hexachlorindanthron liefert, das grünstichiger färbt als 3,3'-Dichlorindanthron. — Aus 1-Amino-2,6,7-trichloranthrachinon erhält man in ähnlicher Weise nach vorhergehender Bromierung 6,6',7,7'-tetrachlorindanthron. (E. P. 358 078 vom 4/6. 1930, ausg. 29/10. 1931.) FRANZ.

Newport Co., Carrollville, Wisconsin, *Herstellen von Küpenfarbstoffen der N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazinreihe*. Man behandelt ein wenigstens in einer 3-Stellung durch Br substituiertes N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin mit chlorierenden Mitteln in inerten organ. Lösungsm. bei mäßiger Temp. u. zers. das gebildete aus N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin u. dem Chlorierungsmittel bestehende Zwischenprod. unter Abspalten des Br; je mehr Br abgespalten wird, desto leichter l. ist die Leukoverb. Die so erhaltenen Farbstoffe, dunkelblaue krystallinische Pulver, liefern sehr chlorechte blaue Färbungen; ihre Leukoverb. sind leichter l. als die des 3,3'-Dibrom-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins (I). Eine Mischung von Nitrobenzol mit I u. SO₂Cl₂ erwärmt man unter Rühren auf 70° 1½ Stdn.; hierbei entweicht SO₂, beim Erhöhen der Temp. auf 205—210° entweicht Br, der erhaltene Br u. Cl enthaltende Farbstoff liefert mit Hydrosulfit eine l. Küpe, er färbt Baumwolle blau. Die Mengen SO₂Cl₂ können geändert werden, als Chlorierungsmittel kann man Thionylechlorid usw. verwenden. (E. P. 357 536 vom 18/6. 1930, ausg. 22/10. 1931. A. Prior. 1/7. 1929. F. P. 700 271 vom 14/6. 1930, ausg. 26/2. 1931. A. Prior. 1/7. 1929.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., *Herstellen von basischen Farbstoffen*. Man behandelt Salze der α,β,β -Trimethylnaphthindolenine oder die Basen selbst mit Orthoameisensäureester oder seinen Vinylhomologen oder mit den Salzen der Ameisensäure. Man löst das Jodmethylat des α,β,β -Trimethyl-2-naphthindolenins, erhältlich durch Einw. von CH₃J auf Pr. 2-Methyl-2-naphthindol, in Essigsäureanhydrid u. erhitzt nach Zugabe von Orthoameisensäureester zum Sieden; nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids krystallisiert der Farbstoff aus, er färbt gebeizte Baumwolle violett. Das Jodmethylat oder Brommethylat des α,β,β -Trimethyl-1-naphthindolenins liefert einen blauen, das Jodmethylat des α,β,β -Trimethyl-8-chlor-1-naphthindolenins einen rotstichig blauen Farbstoff. (F. P. 37 855 vom 24/12. 1929, ausg. 4/2. 1931. D. Prior. 24/12. 1928. Zus. zu F. P. 578 435; C. 1925. I. 1454.) FRANZ.

National Aniline & Chemical Co., Inc., übert. von: **Theodore L. Masterson**, Buffalo, New York, *Herstellen von Indigopulver*. Man vermischt die wss. Indigopaste mit geringen Mengen Türkischrotöl u. trocknet. Das erhaltene Pulver ist leicht netzbar. (A. P. 1 827 757 vom 4/6. 1925, ausg. 20/10. 1931.) FRANZ.

Dow Chemical Co., übert. von: **Charles J. Strosacker, Harold Kendall, Chester C. Kennedy und Earl L. Pelton**, Midland, Michigan, *Herstellen von Indigopulver*. Man vermischt trockenen Indigo oder ähnliche Farbstoffe mit Schutzkolloiden, wie Gelatine, Eiweiß oder ihre Hydrolyseprodd., Ätzalkali, u. dispergierend wirkende Stoffe, wie Monopolöl, u. trocknet. Das erhaltene Farbstoffpulver läßt sich leicht mit W. netzen. (A. P. 1 794 805 vom 4/12. 1925, ausg. 3/3. 1931.) FRANZ.

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Chemische Fabriken, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Spachelmassen*, 1. dad. gek., daß als Bindemittel für die Füllstoffe Lsgg. von in bekannter Weise hergestellter niedrig viscoser Nitrocellulose, von welcher auch noch 30—40%_{ig} Lsgg. streichfähig sind, verwendet werden. — 2. gek. durch einen Zusatz von Weichmachungsmitteln, Harzen oder Ölen. Ausführungsbeispiel: 30 Teile niedrig viscoser Kollodiumwolle werden in einem Gemisch von 15 Teilen

A., 30 Teilen Butylacetat, 5 Teilen Milchsäureäthylester, 10 Teilen Trikresylphosphat u. 10 Teilen Toluol gel. u. die Lsg. mit etwa 50 Teilen Ocker verrührt. (D. R. P. 536 206 Kl. 22h vom 11/3. 1926, ausg. 24/10. 1931.)
 ENGEROFF.

Samuel Alden Frazar Akt.-Ges., Zürich, *Ölfreier schnelltrocknender Porenfüller*, gek. durch einen Geh. an Lösungsml., Celluloseester, Bindemittel u. vegetabil. Mehl, z. B. Reismehl. Evtl. werden noch feindisperse anorgan. Pigmente zugesetzt. (Schwz. P. 146 866 vom 4/4. 1930, ausg. 1/8. 1931. D. Prior. 22/3. 1930.)
 M. F. MÜLLER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

C. Stark, *Edelkunsthharze*. Beschreibung der Eigg. u. Verarbeitungsweise von plast. Massen auf Phenol-Formaldehyd- u. Harnstoff-Formaldehydbasis. Genannt werden *Dekorit, Leukorit, Vigorit, Herolith, Pollopas* u. *Priscal*. (Kunststoffe 21. 218—21. Okt. 1931.)
 W. WOLFF.

—, *Das Harz „Cumar“*. Cumar ist ein synthet. neutrales Harz, aus einer Mischung von Paracumaron, Parainden u. anderen Polymeren von Steinkohlenteer-KW-stoffen bestehend. Herst. u. Anwendung in den Firnissen mit Beispielen u. Vorschriften. (*Matières grasses-Pétrole Dérivés* 23. 9277—78. 15/9. 1931.)
 KÖNIG.

Gilbert T. Morgan und N. J. L. Megson, *Anwendung von Tieftemperaturteer bei der Herstellung von Phenolformaldehydharzen*. (Vgl. C. 1930. II. 1290.) Ausgangsmaterialien; vergleichende Studien an den gewonnenen Harzen. Elektr. Unters. Nebenprodd. der Harzkondensation. Zusammenfassung der Ergebnisse. Graph. Darst. u. Tabellen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 191—93. 5/6. 1931. Teddington, Middlesex.)
 KÖNIG.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: Richard Sprenger, Hennigsdorf bei Berlin), *Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten*, 1. dad. gek., daß man die aus einwertigen Phenolen u. Aldehyd einerseits, aus Resorcin u. Paraformaldehyd andererseits getrennt gebildeten Anfangskondensationsprodd. vereinigt, mit einem Füllmittel verbindet u. gegebenenfalls verpreßt. — 2. dad. gek., daß man zur Erzielung einer höheren Kondensationsstufe die Mischungen geringer Erwärmung aussetzt. — 3. dad. gek., daß die Menge des angewandten Monophenolkondensats bis zu 250% des Resorcinkondensats beträgt. — Hierzu vgl. F. P. 667207 (C. 1930. II. 824). (D. R. P. 536 553 Kl. 12q vom 13/1. 1928, ausg. 24/10. 1931.)
 NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Harzartige Kondensationsprodukte*. Ungesätt. Natur- oder Kunstharze, insbesondere solche, die konjugierte Doppelbindungen enthalten, werden durch Erhitzen auf mehr als 110° mit in der α , β -Stellung ungesätt. aliph. Carbonylverb. oder solchen Substanzen, die bei der Rk.-Temp. solche bilden, kondensiert. Als geeignete Harze werden genannt: *Kolophoniumsorten* sowie die in ihnen enthaltenen verschiedenen Säuren, deren Ester, Salze, Anhydride, Amide, ferner die Kunstharze, wie die von Phenol, aus HCHO u. Kolophonium, Phthalsäure u. mehrwertigen Alkoholen oder ihren Derivv. mit wenigstens zwei freien OH-Gruppen, wie Ester u. Äther; ferner alle in ähnlicher Weise erhaltenen Harze, z. B. die unter Zusatz von einwertigen Säuren, wie Leinöl-, Ricinusölsäure usw. erhaltenen. Statt Kolophonium kann man andere Naturharze, wie *Dammar*- oder *Acaroidharze*, verwenden. Als ungesätt. Carbonylverb. verwendet man *Fumar-, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid* oder die Monoester der Maleinsäure oder irgendwelche Derivv. dieser Säuren, sofern sie die Gruppierung: $-OC-C=CO-$ enthalten,

ferner *Aconitsäure* sowie auch *Citronen-* u. *Äpfelsäure*, die in die ungesätt. Säuren übergeführt werden können. Die neuen Kondensate zeigen erhöhten F., veränderte Löslichkeit, bessere Alterungseigg. Sofern sie freie OH-Gruppen enthalten, kann man diese neutralisieren, z. B. mit Kalk oder Triäthanolamin, oder verestern, z. B. mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Phenolen oder Oxyssäuren. Ester können z. B. auch durch Erhitzen mit Leinöl in Mischester übergeführt werden. Man erhält weiche bis äußerst harte u. elast. Massen, die man als *Firnis* u. für *plast. Massen* verwenden kann. — Eine Lsg. von 100 Teilen französ. Kolophonium u. 30 Teilen Maleinsäureanhydrid in 200 Teilen o-Dichlorbenzol wird $4\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach W.-Dampfdest. erhält man ein klares, braunes Harz, Erweichungspunkt ca. 100°; JZ. ist von ca. 180 auf 63 gefallen. Das erhaltene Harz kann durch Erhitzen mit

Trioxystearinsäure auf 200° oder einem Kondensationsmittel, wie ZnCl₂, auf 250—350° weiter verändert werden. (F. P. 711 924 vom 24/2. 1931. ausg. 21/9. 1931. D. Prior. 14/3. 1930.)

Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Amöneburg bei Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus mono- oder dicyclischen Phenolen und aliphatischen Aldehyden*, die im Überschuß angewandt werden, unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, dad. gek., daß man auf jedes in den Phenolen vorhandene, in o- oder p-Stellung zur phenol. Hydroxylgruppe befindliche Ring-H-Atom mindestens 2 g.-Moll. CH₂O zur Anwendung bringt. — Hierzu vgl. F. P. 596072 (C. 1927. I. 1891). (D. R. P. 536 171 Kl. 12q vom 15/2. 1923, ausg. 20/10. 1931.)

Johannes Scheiber, Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen*, 1. dad. gek., daß durch einwertige Alkoholreste partiell verätherte mehrwertige Alkohole mit mehrbas. aliphat. oder aromat. Säuren bzw. deren Anhydriden oder Gemischen dieser Prodd. bei Temp. bis etwa 200° kondensiert werden. — 2. dad. gek., daß die Prodd. eine Nachveresterung mit Alkoholen der Methylalkoholreihe, cycl. Alkoholen, fettaromat. Alkoholen oder Terpenalkoholen erfahren, wobei gegebenenfalls Veresterungskatalysatoren zugegen sein können. — Z. B. werden 106 Teile *Glycerinmonomethyläther* u. 148 Teile *Phthalsäureanhydrid* einige Stdn. auf 150° erhitzt. Man erhält ein in Aceton, Essigester, Butylacetat u. Butylalkohol ll. Harz. Als Harzkomponenten können auch *Glycerinmonobenzyläther* oder *-monobutyläther* einerseits u. *Weinsäure* andererseits verwendet werden. — 90 Teile *Glykolmonoäthyläther* u. 150 Teile *Phthalsäureanhydrid* werden 8 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Das erhaltene Prod. von der SZ. 80—90 wird mit 150 Teilen Butylalkohol unter Rückfluß gekocht, bis es neutral geworden ist. Man kann auch *Glycerinmonobutyläther*, *Phthalsäureanhydrid* u. Benzylalkohol zusammen, gegebenenfalls unter Zusatz von ZnCl₂, erhitzen. — Die Prodd. dienen als Zusatz zu *Nitrocelluloselacken*. (D. R. P. 537 587 Kl. 12 o vom 24/10. 1928, ausg. 5/11. 1931.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Eisele**, Ludwigshafen a. Rh., und **Johannes Stöhr**, Mannheim-Neustheim), *Verfahren zur Härtung von Polymerisationsprodukten von Diolen*, dad. gek., daß man ihnen *Metallcarbonyl*, wie Fe-, Ni- oder Co-Carbonyl, evtl. zusammen mit anderen härtend bzw. trocknend wirkenden Stoffen, z. B. Trockenstoffe, wie Schwermetallsalze von Fett- oder Harzsäuren, oder sauerstoffabgebenden Mitteln, wie Peroxyde oder Ozonide, oder Salze von Sulfosäuren organ., insbesondere aromat. Verb., zusetzt. Das Verf. eignet sich zur Herst. von Überzügen, Filmen, Scheiben, Fäden, Klebstoffen u. dgl. (D. R. P. 537 033 Kl. 39b vom 14/5. 1929, ausg. 29/10. 1931.)

N. V. Houtindustrie „Picus“ Voorheen J. Brüning & Zoon, Holland, *Überzüge aus Kunstharz*. Man bringt auf Material aller Art, wie Metall, Holz, Kunstholz usw. mit schmelzbarem u. härtbarem Kunstharz getränktes Papier oder Gewebe auf u. verfestigt den Überzug unter Druck u. Hitze. Das Kunstharz kann gefärbt u. das Papier oder Gewebe bedruckt sein. (F. P. 702 011 vom 15/9. 1930, ausg. 27/3. 1931. Holl. Prior. 14/8. 1930.)

Louis Blumer, Zwickau, Sachsen, *Verfahren zur Herstellung von Lacken bzw. Kunstmassen aus nachbehandelten Acetylcellulosen*, dad. gek., daß man Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodd. vom Charakter der Novolacke zusetzt u. deren Kombination mit den Acetylcellulosen unter Anwendung von vorzugsweise Aceton u. ähnlichen Lösungsm. u. reichlicher Mitverwendung von techn. Alkohol u. völligem Ausschluß von halogenierten KW-stoffen, wie Acetyltetrachlorid, vornimmt. — Beispiel: 10 Teile nachbehandelte Acetylcellulose werden mit 40 Teilen Aceton unter Mitverwendung von 15 Teilen Cyclohexanon (Anon) u. 3 Teilen Benzylalkohol gel., worauf Vermischung mit einer Auflösung von 10 Teilen eines in Anwesenheit von sauren Katalysatoren in an sich bekannter Weise hergestellten Phenol-Formaldehydharzes in 20 Teilen techn. Alkohol (Spiritus) erfolgt. Einem in dieser Weise bereiteten Lack können noch Zusätze an den für Acetylcellulosen üblichen Weichmachungsmitteln, z. B. Trikesylphosphat, gemacht werden. Weiterhin kann man auch Pigmente bzw. Farben u. andere bekannte Zusatzstoffe hinzusetzen. (D. R. P. 536372 Kl. 22h vom 1/12. 1928, ausg. 22/10. 1931.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leo Rosenthal**, Leverkusen-Wiesdorf, **Ernst Meßmer**, Wuppertal-Elberfeld und **Reinhard Hebermehl**, Leverkusen-Wiesdorf), *Verfahren zur Herstellung von Lackschichten, Filmen,*

plastischen Massen und Kunstfäden u. sonstigen Gebilden aus Celluloseäthern, gek. durch die Verwendung von nicht oder schwer flüchtigen Thiazolen, gegebenenfalls in Mischung mit nicht flüchtigen anorgan. u./oder nicht oder schwer flüchtigen organ. Basen. — Z. B. werden 15 Teile *Benzylcellulose* in 30 Teilen Bzl., 35 Teilen Toluol, 30 Teilen Xylol, 10 Teilen A. u. 30 Teilen Methylglykolacetat unter Zusatz von 0,4 Teilen *Mercaptobenzothiazol* oder 0,3—0,4 Teilen *5-Methylmercaptobenzothiazol* gelöst. — Man löst 20 Teile *Celluloseäthyläther* in 72 Teilen Bzl. u. 8 Teilen A. unter Zusatz von 0,4—0,5 Teilen *Dehydrothiotoluidin*. — Die thiazolhaltigen Lackschichten zeichnen sich durch gesteigerte Haltbarkeit aus. (D. R. P. 537 626 Kl. 22 h vom 29/8. 1929, ausg. 5/11. 1931.) NOUVEL.

Erich Asser, Wandsbeck (Erfinder: **Erich Karsten**, Schwerin i. M.), *Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Novolaken und den daraus mit natürlichen Harzsäuren bereiteten öllöslichen Verbindungen*, dad. gek., daß diese Harze mit geringen Mengen von H_3BO_3 bzw. deren Anhydrid auf 225—300° erhitzt werden. — Z. B. wird ein sauer kondensiertes *Phenol-* oder *Kresolformaldehydharz* vom F. 115° mit 0,6% B_2O_3 in gepulvertem Zustande 1 Stde. auf 225° erhitzt. Der F. des *Novolaks* steigt dabei um 10°. Nimmt man 5% B_2O_3 , so erhöht sich der F. um 20°. — Erhitzt man einen aus 2 Teilen *Novolak* u. 5 Teilen *Kolophonium* hergestellten Ester vom F. 90° mit 5% B_2O_3 30 Min. auf 250—265°, so steigt der F. auf 123°. — Beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Teilen *Novolak*, 5 Teilen *Kolophonium* u. 0,35 Teilen B_2O_3 während 16 Stdn. auf 250—265° erhält man ein öllösliches *Harz* vom F. 128°, während unter den gleichen Bedingungen bei Abwesenheit von B_2O_3 der F. nur 79° beträgt. (D. R. P. 537 367 Kl. 12 q vom 14/12. 1928, ausg. 2/11. 1931.) NOUVEL.

Van Schaack Bros. Chemical Works, Inc., Chicago, Illinois, übert. von: **Robert H. van Schaack jr.**, Evanston, Illinois, V. St. A., *Ester sekundärer Alkohole*. Mehrbas. Carbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Phthalsäure werden partiell oder vollkommen mit einem bzw. mehreren sekundären Alkoholen mit mehr als 6 C-Atomen im Molekül, wie Methyl-(n-amy)-carbinol, Methylisoamylcarbinol, Äthyl-(n-butyl)-carbinol, Methyl-(n-heptyl)-carbinol usw., in bekannter Weise verestert. Z. B. wird eine Mischung aus 4 Teilen Bernsteinsäure, 13 Teilen Methyl-(n-hexyl)-carbinol, 20 Teilen Toluol u. $\frac{1}{2}$ Teil H_2SO_4 5 Stdn. lang erhitzt, so daß das Rk.-W. mit dem Toluol beständig abdest., während das Toluol nach dem Abdesten vom W. kontinuierlich in die Rk.-Mischung zurückgeführt wird. Nach der Neutralisation wird das Rk.-Prod. mit W. gewaschen, worauf das Toluol sowie der Überschuß an Carbinol abdest. werden. Es hinterbleibt der *Bernsteinsäuredi-sec.-octylester*, Kp.₂₀ 228°, ölige Fl. Der Ester stellt ein *Weichmachungsmittel* für Nitrocellulose dar: er löst gewisse Harze u. eignet sich zur Herst. von Lacken. In gleicher Weise wird mit Phthalsäure der *Phthalsäuredi-sec.-octylester*, Kp.₃ über 210°, erhalten u. kann auch die Alkoholmischung aus den Olefinen der zwischen 40—140° sd. Gasolinerackfraktion zur Veresterung mit 2-bas. Carbonsäuren gemäß dem Verf. verwendet werden. (A. P. 1 815 878 vom 29/9. 1928, ausg. 21/7. 1931.) R. HERBST.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Rudolf Ditmar, *Latexstabilisation*. Patentüberblick. (Caoutchouc et Guttapercha 28. 15732—33. 15/10. 1931.) ALBU.

B. Saladini, *Die Bestimmung des Schwefels im Kautschuk mittels der calorimetrischen Bombe*. Die calorimetr. S-Best. (C. 1931. II. 2641) ergibt auch bei verschiedensten Sorten von Rohkautschuk u. vulkanisiertem Kautschuk zuverlässige Werte, wenn nicht zu große Substanzmengen u. Decalinzusätze angewandt werden. (Giorn. Chim. ind. appl. 8. 409—11. Sept. 1931. Turin, Ing.-Schule.) R. K. MÜLLER.

Standard Oil Co., Indiana, übert. von: **Ansel M. Kinney**, Chicago, *Verbesserung der Kautschukeigenschaften*. Man versetzt den Kautschuk vor der Vulkanisation 1. entweder mit Naphthenverbb., wie man sie in den Naphthenölen findet (z. B. in den Rohölen von Louisiana), die vorzugsweise in einer alkal. Lsg. in Ggw. des Öles, in dem sie vorkommen, 1. sind; 2. oder mit den Naphthenverbb., welche vorzugsweise in Ggw. von W. oder einer wss. Alkalilsg. in dem Öl 1. sind, in dem sie vorkommen. Insbesondere verwendet man diese letztere Gruppe, also öllösliche Naphthensäuren aus Mineralöl, u. ihre Alkalisalze, wobei sie noch etwas Mineralöl enthalten können. Zusatz in Mengen

von 0,5—5% bezogen auf Kautschuk. Verbesserung der Haltbarkeit, Dehnung, Biegefestigkeit des Kautschuks. (A. P. 1 815 778 vom 6/5. 1926, ausg. 21/7. 1931.) PANK.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, Anode Rubber Co. Ltd., Guernsey, Douglas Frank Twiss und Edward Arthur Murphy, Birmingham, Verbessern der Eigenschaften von Kautschuk oder Kautschukmilch. Man versetzt sie mit dem Schaum, den man beim Zentrifugieren von Kautschukmilch erhält u. der 6—8% Kautschuk u. fast sämtliche Serumbestandteile enthält. Durch Konz. kann man diesen Schaum zu Sirupform eindicken, durch Sprühtrocknen erhält man ihn in Pulverform. Man kann ihn auch dem eigenen Kautschukmilchkonzentrat wieder zusetzen, wodurch man ein sog. „Vollkonzentrat“ bekommt, das alle ursprünglichen Bestandteile enthält. (E. P. 355 287 vom 21/5. 1930, ausg. 17/9. 1931.) PANKOW.

K. D. P. Ltd., London, Verfahren zum Einengen von alkalischer Kautschukmilch, dad. gek., daß durch fixe Alkalien vor Koagulation geschützte Kautschukmilch vor dem Einengen mit einer seifenbildenden Fettsäure, wie Ölsäure oder dem aus Cocosöl mittels Fettspalter gewonnenen Fettsäuregemisch, neutralisiert oder zweckmäßig im Überschub versetzt wird. (D. R. P. 533 373 Kl. 39b vom 16/7. 1927, ausg. 11/9. 1931.) PANKOW.

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: Alexander Alexis Nikitin, New Jersey, Konservieren und Umladen von Kautschukmilch. Man versetzt sie mit Saponin oder ähnlichen Glucosiden, wie Arbutin u. Salicin, u. danach mit einer Säure oder sauren Substanz; das Saponin wirkt bis zu einem p_H = 1 u. weniger stabilisierend. Einführung von ZnO u. anderen Füllstoffen in die saure Kautschukmilch wird durch die Saponinverwendung erleichtert. Aus mit NH₃ konservierter Kautschukmilch wird das NH₃ vorher entfernt oder unwirksam gemacht. (E. P. 356 125 vom 25/2. 1930, ausg. 1/10. 1931. A. Prior. 20/3. 1929. A. P. 1 823 119 vom 20/3. 1929, ausg. 15/9. 1931.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, Douglas Frank Twiss und Frederick Arthur Jones, Birmingham, Vulkanisationsbeschleuniger. Man verwendet die Umsetzungsprod. von Mercaptobenzothiazolen, Dithiocarbamaten oder Xanthogenaten mit Cl- oder Br-Ameisensäureester, Cl-Essigester usw. — 8,35 g Mercaptobenzothiazol u. 2,8 g KOH werden in 100 ccm A. am Rückflußkühler bis zur Lsg. gekocht u. 4,8 ccm Chlorameisensäureäthylester in 100 ccm A. zugesetzt u. etwa 90 Min. am Rückfluß gekocht, in 500 ccm k. W. gegossen, worauf man ein festes gelbes Prod. (F. 55°) erhält. $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle CS \cdot COOC_2H_5$. — $(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot S \cdot COOC_2H_5$ (F. 60°), das entsprechende Piperidinderiv. $C_5H_{10}N \cdot CS \cdot S \cdot COOC_2H_5$ ist eine braune Paste; die mit Isopropylxanthogenat erhaltene Verb. $C_3H_7O \cdot CS \cdot S \cdot COOC_2H_5$ ist ein Öl, das bei längerem Stehen Krystalle (F. 55°) absetzt, vermutlich das Isopropylxanthogenmonosulfid; das $(C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} \right\rangle C \cdot S \cdot CH_2COO)_2Zn$ hat F. 152°. (E. P. 353 871 vom 23/4. 1930, ausg. 27/8. 1931. F. P. 711 320 vom 14/2. 1931. ausg. 7/9. 1931. E. Prior. 23/4. 1930.) PANKOW.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Charles J. Romieux, Elizabeth, und Ludwig J. Christmann, Vulkanisationsbeschleuniger. Man verwendet die durch Umsetzung von Phosphorsulfiden oder Phosphorschwefelgemischen mit Alkoholen oder Phenolen erhaltenen Thiophosphate oder ihre Umsetzungsprod. mit einer Base vermutlich der Formel $\begin{matrix} RO \\ RO \end{matrix} > P < \begin{matrix} S-X \\ S \end{matrix}$, worin R einen aromat. oder aliph. Rest u. X einen bas. Rest metall. oder nichtmetall. Art (also z. B. $(C_5H_{11}O)_2$: PS·S·H·DPG, worin DPG = Diphenylguanidin) bedeutet. Solche Verb. sind: Umsetzungsprod. von Dithiophosphorsäuren von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, Amylalkohol, Phenolen, o-Kresol u. Phenolgemischen mit NH₃, Anilin, o-Toluidin, Phenylbenzamidin, o-Toluidinbenzamidin, Diphenylguanidin, Di-o-tolylguanidin, Dibutylamin, Methylamin, Zn- oder Pb-Acetat. — Man vermischt z. B. 810 Teile Diamyldithiophosphat mit 633 Teilen Diphenylguanidin unter gutem Kühlen. (A. P. 1 819 792 vom 20/12. 1927, ausg. 18/8. 1931.) PANKOW.

Arthur Eichengrün, Berlin-Charlottenburg, Verfahren zum Kaltvulkanisieren von Kautschuk oder kautschukartigen Produkten mittels Chlorschwefel, dad. gek., daß als Lösungsm. Methylenchlorid, evtl. mit anderen Kautschuklösungsm., verwendet wird. Gut bewährt hat sich eine Mischung von 80 Teilen Methylenchlorid u. 20 Teilen CS₂. Da

das Methylenchlorid, besonders nach Zusatz von Alkohol, ein gutes Lösungsm. für Kopal, Schellack, *Acetyl-* oder *Alkylcellulose* ist, erhält man auf diese Weise leicht entsprechende Kautschukmischungen. (D. R. P. 533 288 Kl. 39 b vom 21/3. 1925, ausg. 15/9. 1931.) PANKOW.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **George Wilbert Crosby**, New Jersey, *Vulkanisierformen für Kautschukgegenstände*, z. B. zur Herst. von Reifen, Sohlen usw. Man verwendet Formen aus einer Mischung von ca. 40% eines *Phenolformaldehydharzes*, 5—60% Glimmer, dazu andere Füllstoffe wie Holzmehl, Asbest, Al- oder andere Metallpulver. Man formt diese M. in Metallformen unter hohem Druck u. kurzem Erhitzen auf 175°. Man kann in die M. Metallstreifen einbetten. (E. P. 354 770 vom 6/3. 1930, ausg. 10/9. 1931. A. Prior. 7/3. 1929.) PANKOW.

Robert Henri Marie Louis Binay und **Louis François Pecot**, Frankreich, *Heizmittel zum Vulkanisieren*. Das Heizmittel wird z. B. mit einem Lack überzogen, so daß es sich unzerstört längere Zeit hält. (F. P. 39 143 vom 2/10. 1930, ausg. 3/9. 1931. Zus. zu F. P. 682 521; C. 1930. II. 1295.) PANKOW.

Stanley T. Campbell, Cleveland, Ohio, *Herstellung von Gegenständen aus Gummi*. Zur Herst. von Hartgummi eignet sich folgende Mischung: 26% Rohgummi, 13% „Mineral“-Gummi, 28% Asbestbrei, 1% Farbstoff, z. B. Ruß, 5% Kalk, 13% Staub, 13% S u. 1% Vulkanisationsbeschleuniger. Für die Herst. von Weichgummi findet eine ähnlich zusammengesetzte Mischung Verwendung. Beschreibung einer Vulkanisier-*vorr.* (A. P. 1 674 387 vom 2/10. 1920, ausg. 19/6. 1928.) DREWS.

Paul H. Richert, Berkeley, *Poröser Kautschuk*. Als Blähmittel verwendet man $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$. (A. P. 1 823 335 vom 29/4. 1929, ausg. 15/9. 1931.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **Albert M. Clifford**, Ohio, *Alterungsschutz für Kautschuk*. Man verwendet Substanzen der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, worin R Arylen oder Alkylen bedeutet, insbesondere das *Kondensationsprod.* aus β -Naphthol mit *Athylendiamin* (F. 146—148°) oder *Naphthylendiamin* (F. ca. 100°). Das letztere Prod. dürfte aus einer Mischung des Diamin u. des Monoaminderiv. des β -Naphthols bestehen. (A. P. 1 823 531 vom 31/8. 1927, ausg. 15/9. 1931.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Delaware, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. Man verwendet Substanzen der Formel $\text{HO} \cdot \text{R} \cdot \text{X} \cdot \text{R}' \cdot \text{Y}$, worin R bedeutet Arylen (Phenylen oder Naphthylen), R' Arylen, die durch Alkyl- oder Arylreste substituiert sein können; X bedeutet Alkylen, das durch Alkyl- oder Arylreste substituiert sein kann, u. Y bedeutet H oder OH. Solche Verb. sind *o-* oder *p*-*Oxydiphenylmethan*, *p,p'*-*Dioxydiphenylmethylmethan*, *4,4'*-, *3,3'*-, *2,4'*-*Dioxydiphenylmethan*, *p,p'*-*Dioxydiphenyldimethylmethan*, *m,m'*-*Dioxytriphenylmethan*. — *1-Benzyl-2-naphthol*, *p,p,p'*-*Trioxytriphenylmethan* wirkt ebenfalls als Alterungsschutzmittel, verfärbt jedoch die Mischungen im Gegensatz zu den oben genannten Substanzen. (E. P. 355 425 vom 27/6. 1930, ausg. 17/9. 1931.) PANKOW.

Albert Bray und **Jacques Demarquay**, Belgien, *Regenerieren von Kautschuk und Wiedergewinnung von Gewebe aus Altkautschuk*. Das mit Kautschuk imprägnierte Gewebe wird mit einem Öl behandelt, das man bei der trockenen Dest. von rohem oder vulkanisiertem Kautschuk oder aus *Kopalöl* gewinnt. Der Kautschuk quillt bei der Behandlung auf. Er kann durch leichtes Reiben von dem Gewebe entfernt u. nach dem Trocknen auf der Walze wieder verarbeitet werden. (F. P. 711 131 vom 13/5. 1930, ausg. 4/9. 1931.) PANKOW.

Rubber Regenerating Co., übert. von: **Arthur Walker Bull**, Naugatuck, *Wiedergewinnung von Gewebe aus Altkautschuk* durch Zerkleinern des Materials u. Abtrennen der kleinen Kautschukteilchen. Die übrigbleibende zerkleinerte Kautschuk-Fasermasse wird hierauf in Ggw. von W. gemahlen, wobei man gegebenenfalls Seife zusetzen kann. Man entfernt die noch kautschukhaltige Fasermasse aus dem W., trocknet u. trennt sie von dem noch anhaftenden Kautschuk. Die Kautschukmassen werden nun vereinigt u. entvulkanisiert. (E. P. 356 519 vom 1/10. 1930, ausg. 1/10. 1931. A. Prior. 2/10. 1929.) PANKOW.

Edwin Wood, East Molesey, *Wiedergewinnung von Gewebe aus Altkautschuk* durch Zerkleinern des Materials, Zentrifugieren oder Absieben. Der Kautschuk kann wieder zur Herst. von Reifen verwendet werden. (E. P. 355 871 vom 23/6. 1930, ausg. 24/9. 1931.) PANKOW.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

A. Blumenthal, *Ätherische Öle und Riechstoffe*. Kurze Beschreibung der Gewinnung von äth. Ölen nach primitiven u. modernen Methoden. Einiges über Bewertung u. über künstliche Riechstoffe. (Pharmaz. Presse 36. Wiss.-prakt. Heft 49—52. April 1931. Frankfurt a. M.)

HERTER.

L. Hoejenbos und **A. Coppens**, *Ätherisches Öl der Hyacinthenblüte*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 1939.) Das Öl wurde nach Behandlung mit NaOH u. NaHSO₃ mit alkoh. KOH verseift u. im Vakuum mit Kolonne fraktioniert. Folgende Bestandteile wurden identifiziert: 1. Wenig *Heptanol-(1)*, jedoch nicht sicher; Phenylcarbammat, F. 45—47° (roh). 2. *Benzylalkohol*; saures Phthalat, aus A., F. 106°; Diphenylcarbammat, aus CH₃OH, F. 109,8—110,4°; Oxalat, F. 81—82°. 3. *Hydrochinondimethyläther*, aus A. Blättchen, F. 56—57°. 4. *Phenyläthylalkohol*; Diphenylcarbammat, aus CH₃OH, F. 98,5 bis 99,5°. 5. *Zimtalkohol*; Diphenylcarbammat, aus verd. A., F. 103,5—104° (stabile Form; labile zeigt F. 97,5—98°). 6. *Eugenolmethyläther*, Kp.₁₃ 132—134°, D.₁₅¹⁵ 1,043, n_D²⁰ = 1,5317; Oxydation zu Veratrumsäure. — In der alkal. Verseifungslsg. wurden *Essigsäure*, *Benzoessäure*, *o-Methoxybenzoessäure* (F. 101—102°) u. *N-Methylanthranilsäure* (F. 178—179°) nachgewiesen. — Um zu erfahren, wie diese Alkohole u. Säuren kombiniert sind, wurde das Öl ohne Verseifung fraktioniert. Festgestellt wurden: Freier *Benzyl-* u. *Zimtalkohol* (als CaCl₂-Verbb. isoliert); *Essigsäurebenzylester*; wahrscheinlich *o-Methoxybenzoessäuremethyläther*; *Benzoessäurebenzylester*, F. 20°. — Es ist bemerkenswert, daß die Bestandteile des Hyacinthöls, vom Heptanol-(1) (?) abgesehen, der Benzolreihe angehören. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 1046—49. 15/10. 1931. Amersfoort, POLAKS Frutal Works.)

LINDENBAUM.

K. J. Duncan, **I. R. Sherwood** und **W. F. Short**, *Die Kohlenwasserstoffe von Sternanisöl*. In einer großen Menge des Öles wurden unter 0,2% Terpene u. etwa 0,28% Sesquiterpene festgestellt. α -Pinen, Limonen, Diterpen u. d - β -Phellandren wurden identifiziert, die Ggw. von wenig α -Phellandren ist nicht ausgeschlossen. p -Cymen war nicht nachzuweisen, wohl aber Δ^3 -Caren. Die Sesquiterpenfraktionen bestanden aus rechtsdrehenden bicycl. KW-stoffen u. lieferten bei Dehydrierung mit S Cadalen. Der Hauptbestandteil lieferte ein Dihydrochlorid, Blättchen, F. 77° in Chlf. inakt. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 410—11. 30/10. 1931. New Zealand, Univ.) Gd.

Robert Ernest Meyer, *Einfluß verschiedener Metalle auf Java-Citronellöl bei erhöhter Temperatur*. Vf. hat durch Erhitzen von *Java-Citronellöl* in Glasgefäßen mit verschiedenen Metallstreifen festgestellt, daß allein schon das Erwärmen in Glas das Citronellöl schädlich beeinflusst. Den stärksten Einfluß übt Zn aus, weniger schädlich scheinen Ni u. Fe, noch weniger Al u. Sn zu sein. Der schädliche Einfluß zeigte sich am Ansteigen der D. (Kondensationsprodd.), Zurückgehen des Aldehydgeh., Veränderung der SZ., Färbung des Öls u. Veränderung des Metalls. Durch Messen des Gewichtsverlusts wurde an Fe, Cu, Ni u. Al die Widerstandsfähigkeit der Metalle gemessen. Al wurde nicht, Fe sehr stark angegriffen. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 434—35. 10/10. 1931. Genf.)

ELLMER.

René Sornet, *Das Eichenmoos*. Vork., Extraktion u. Zus. des Extrakts. Synthet. Ersatz ist *Isobutylchinolin* (Darst. über *Isobutylbenzol*, *Nitroisobutylbenzol*, *Isobutylanilin*). (Manufacturing Chemist 2. 244—45. 267—69. Okt. 1931.)

ELLMER.

Ignaz Herold, *Benzylbenzolat und Homologe*. Darst. u. Eig. von *Benzylbenzolat*, *Benzylcinnamat*, *Benzylsalicylat*. Verwendung in der Parfümerie. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 386—88. 10/9. 1931.)

ELLMER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Jaroslav Brzek, *Zusammensetzung der Rübe und der Säfte von abnormal günstigen Quotienten*. Die Unters. von hochveredelten, vollkommen reifen Rüben u. daraus hergestellten Säften führte zu dem Resultat, daß durch die Qualitätsverbesserung der Rüben der Kalk in reineren Säften eine merklich günstigere Wrkg. erzielt u. die Säfte viel besser gereinigt werden. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 73—77. 16/10. 1931.)

TAEGENER.

O. Kopecky, *In welchem Maße erhöht sich die Polarisation des Rübenbreies durch Zerreibung der Rübe zu Rübenbrei, Durchmischung und Eintrocknung des Breies*. Fortsetzung u. Ergänzung einer früheren Arbeit des Vfs. (vgl. C. 1930. I. 3366). — Der in dem Rübenbrei gefundene Polarisationszucker darf nicht mit dem Polarisationszucker

der Rüben identifiziert werden. Die Erhöhung der Polarisation des Rübenbreies bewegt sich n. in den Grenzen von 0,1—0,2%; daraus lassen sich vielleicht teilweise die sogenannten unbestimmbaren Verluste im prakt. Betriebe erklären. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 66. 81—91. 23/10. 1931.) TAEGENER.

O. Spengler und **F. Tödt**, *Die katalytische Wirkung des Eisens bei der Verfärbung alkalischer Zuckerlösungen*. In Fortsetzung ihrer früheren Arbeit (C. 1930. II. 2843) stellen Vf. fest, daß bei Benutzung eines sehr reinen Zuckers der früher beschriebene Oberflächeneffekt unter Umständen ausbleiben kann u. durch Spuren von Eisen wieder ausgelöst wird. In mehreren Fällen wurde nach der bei längerer Versuchsdauer erfolgenden Zerstörung des KCN eine Verfärbung beobachtet, welche die sonst stattfindende Verfärbung um das 4—7-fache übertraf. Vergleichende Messungen der Wrkg. von KCN u. Na₂SO₃ auf die Zuckerverfärbung führten zu keinem abschließenden Resultat. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81. 550—66. Sept. 1931.) TAEGENER.

J. Bergé, *Gibt es ein Mittel, die Diffusionsarbeit zu verbessern und bei gleichzeitig leichterem Abziehen bessere Erschöpfung zu erhalten?* (Suererie Belge 50. 72—77. — C. 1931. II. 1209.) FRIESE.

Václav Kohn, *Studie über den Einfluß des Invertzuckers (reduzierender Zucker) auf die Beseitigung der Aminosäuren aus Zuckerlösungen bei der Saturation*. Vf. prüft die Möglichkeit eines Einflusses des Invertzuckers auf die Beseitigung der Aminosäuren aus den Zuckerlsgg. bei der Saturation. Es wurde zunächst eine negative Wrkg. des Invertzuckers in diesem Sinne konstatiert, dann auch nach den Ursachen geforscht u. dabei die Notwendigkeit erwiesen, bei Vergleichsverss. eine konstante Menge des „physikalisch aktiven“ Kalkes aufrecht zu erhalten. Unter letzterem Begriff wird diejenige Menge Kalk verstanden, welche bei der Saturation in CaCO₃ übergeht u. durch Adsorption, als physikal. reinigend, wirkt. Hierbei ist der Einfluß des Invertzuckers auf die Beseitigung der Aminosäuren nicht zur Geltung gekommen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 66—72. 9/10. 1931.) TAEGENER.

J. Bergé, *Neue Beiträge zur Calciumcarbonat-Reinigung*. (Vgl. C. 1931. II. 1069.) Bei Zentrifugierung mit 1200—1500 Umdrehungen erhielt Vf. in der Zentrifuge aus dem darin verbleibenden Schaum von der CaCO₃-Reinigung folgende gut unterscheidbare Schichten: außen, also entfernt von der Achse der Zentrifuge, CaCO₃ gemischt mit wenig organ. Substanz, darauf feineres CaCO₃ mit mehr organ. Substanz, dann eine Schicht von blauschwarzer organ. Substanz gemischt mit sehr wenig CaCO₃ u. zuletzt eine klare, zuckerhaltige dicke Fl. (Suererie Belge 50. 38—42.) FRIESE.

Jiří Vondrák, *Die Saftreinigung nach der Methode Teatini*. Bei der Nachprüfung des TEATINI-Verf. kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Die Filtration des saturierten Saftes hängt davon ab, ob der Kalkzusatz auf einmal oder kontinuierlich im Verlaufe einer gewissen Zeit geschieht. Säfte des einen Typus ergeben beim TEATINI-Verf. keine günstigere Filtration gegenüber der bloßen fraktionierten Scheidung, während bei Säften des zweiten Typus das Schwefeln nach TEATINI eine weitere bedeutende Verbesserung der Filtrationsfähigkeit verursacht. Bei derselben Kalkzugabe ist die Saftzus. bei der Scheidung mit der gesamten Kalkung oder bei der fraktionierten Scheidung oder bei der Arbeitsweise nach TEATINI prakt. dieselbe, d. h. daß durch Verringerung der Kalkmenge auch die Qualität des Saftes verschlechtert wird gegenüber der Qualität desjenigen Saftes, der bei genügender Kalkzugabe resultiert. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 57—66. 9/10. 1931.) TAEGENER.

B. Rassow und **M. Lobenstein**, *Über lösliche Stärke*. Die Vorgänge u. Rkk. (Temp.-Steigerung u. Chlorentw.) bei der Fabrikation von l. Stärke nach dem Oxydationsverf. mit Hypochloritlauge werden verfolgt, u. die Eigg. des entstehenden l. Prod. (Säuregeh., Red.-Vermögen, Viscosität der wss. Lsgg., Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe) werden untersucht. — Die Wärmeentw. bei der Einw. von Hypochloritlauge auf Kartoffelstärke, die sich aus der Oxydationswärme der Stärke u. der Zers.-Wärme von Hypochlorit in NaCl u. Sauerstoff zusammensetzt, nimmt zu mit steigendem Hypochloritzusatz u. Geh. der Lauge an akt. Chlor. Chlorsäurezusatz beschleunigt die Wärmeentw., führt aber zur Herabsetzung der entwickelten Gesamtwärmemenge. — Das Chlor, das durch (von der Stärkeacidität abhängige) Hydrolyse des NaOCl gebildet wird, wirkt aufschließend auf die Stärke ebenso wie der durch Laugenzers. entstehende Sauerstoff. Die bei der Hydrolyse nur vorübergehend auftretende Salzsäure wirkt bei der Aufschließung nicht mit. — Der Säuregrad der l. Stärke ist höher als derjenige der nativen u. nimmt in den ersten 12—18 Monaten zu, wahrscheinlich infolge der allmählichen Oxydation der gebildeten Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen. Das Red.-

Vermögen der I. Stärke nimmt mit der Menge der zur Fabrikation verwendeten Lauge zu. Die Viscosität der Lsgg. von behandelter Stärke ist niedriger als diejenige von Lsgg. nativer Stärke, wobei Zusatz von gewissen Salzen (Dicarbonaten u. Tetraborat) die Viscosität noch weiter heruntersetzt. Bas. Triphenylmethan- u. Monoazofarbstoffe nimmt behandelte Stärke etwas schlechter an als native (jedoch lassen sich beide färben), sauerziehende hingegen nimmt I. Stärke besser an, wobei allerdings beide Stärkesorten schlecht angefärbt werden. — Auf Grund der Analysen der aus Lsgg. I. Stärke ausgefallenen Bariumstärkeverb. konnte je nach dem Grad des Abbaus auf die Anwesenheit von Di- u. Tetra- bzw. Tetra- u. Hexaamylosen geschlossen werden. Zahlreiche Kurven, Tabellen u. Mikrophotographien veranschaulichen die Ergebnisse. (Kolloidchem. Beih. 33. 179—253. 1/9. 1931. Leipzig, Technol. Abt. d. Chem. Univ.-Labor.)

GURIAN.

Alois Dolinek, *Über die Bestimmung des Zuckergehaltes ausgelaugter Rübenschnitzel durch Pressung nach der neuen Institutsmethode*. Vf. beschreibt eine neue schnelle Preßmethode zur Best. des Zuckergeh. ausgelaugter Rübenschnitzel mittels des „Kosmos“-Apparates. Es wurde eine prakt. Übereinstimmung mit den Ergebnissen der verschiedenen Digestionsmethoden erhalten. — Die neue Methode ist auch hinsichtlich der Verlustbest. von großer Bedeutung für den prakt. Betrieb. (Ztschr. Zuckerind. öchoslovak. Republ. 56. 47—48. 25/9. 1931.)

TAEGENER.

O. Spengler und G. Grunow, *Zur Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzucker nach der konduktometrischen Methode*. Vf. wenden sich gegen die von SANDERA u. RUZICKA (C. 1931. II. 507) vorgeschlagene neue Bewertungsmethode der Affinierbarkeit von Rohzucker auf konduktometr. Wege u. geben der „Berliner“-Methode auf Grund ihrer Erfahrungen nach wie vor den Vorzug. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81. 543—49. Sept. 1931.)

TAEGENER.

Josef Wiesner, Nestemice, Tschechoslowakei, *Verfahren und Einrichtung zum Affinieren von Rohzucker in Schleudermaschinen*. (Vgl. E. P. 352 619; C. 1931. II. 1942.) Der Rohzucker wird in einen stillstehenden Behälter geleitet, der sich in unmittelbarer Nähe der senkrechten Achse befindet u. dort den Rohzucker der Schleuder zuführt. Mehrere Abb. erläutern die Einrichtung. (E. P. 357 796 vom 3/10. 1930, ausg. 22/10. 1931. Zus. zu E. P. 352 619; C. 1931. II. 1942.)

M. F. MÜLLER.

Yoshio Inada, Japan, *Gewinnung von Weißzucker*. Die Zuckerlsg. wird mit kalkhaltiger pflanzlicher Entfärbungskohle behandelt, wobei sich gleichzeitig Ca-Saccharat bildet, das in üblicher Weise auf Zucker verarbeitet wird. (Vgl. D. R. P. 529 804; C. 1931. II. 1737.) (E. P. 358 331 vom 12/11. 1930, ausg. 29/10. 1931.)

M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., Wilmington, Delaw., übert. von: **Rush O. Mc Coy**, Berwyn, und **Otto A. Sjostrom**, Chicago, *Gewinnung von Stärke aus Getreide*, das zunächst in SO₂-haltigem W. eingeweicht, zerkleinert u. mit W. behandelt wird. Nach dem Abtrennen von Keimlingen u. Schalen wird durch Tischarbeit die Stärke u. Klebersubstanz getrennt. Die wiedergewonnene SO₂-haltige Fl., die von den Stärketischen abfließt, wird wieder zum Trennen der Schalen benützt u. das W., welches von den Stärkefiltern abfließt, wird zur Trennung von Keimlingen u. Schalen benützt. Dazu eine schemat. Zeichnung. (A. P. 1 828 334 vom 25/7. 1929, ausg. 20/10. 1931.)

M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

V. Morani, *Der Nachweis eines Zusatzes von Mineralsäuren im Wein mit dem Potentiometer*. p_H schwankt bei Naturweinen zwischen 2,65 u. 3,78. Je geringer der Geh. an Extraktstoffen u. Salzen, desto niedriger p_H. Zusatz von Mineralsäuren (H₂SO₄ oder HCl) drückt rapide auf p_H ungefähr proportional der Menge des Zusatzes. Beim Wiederneutralisieren steigt p_H sehr energ. Die Kurve steigt bei portionsweiser Neutralisation nicht geradlinig wie bei natürlichen sauren Weinen, sondern verläuft gebogen. Näheres im Original. (Staz. Chim.-Agr. speriment. Roma Pubbl. Nr. 268. 29 Seiten. 1930.)

GRIMME.

Valentino Morani und Luigi Marimpietri, *Neuere Untersuchungen über das Pufferungsvermögen der Weine: Konservierung und Gipsung*. (Vgl. vorst. Ref.) Die potentiometr. Unters. der Weine in Verb. mit der Best. des spezif. Pufferungsvermögens während der Neutralisation bietet große Vorteile bei der Wertbest. gegipster Weine oder solcher Weine, welche infolge Säurezusatzes ärmer an Trockensubstanz geworden sind. Konservierung u. Gipsung bewirken stets eine Verkleinerung von p_H, infolge

Ausfällens von Eiweißstoffen u. organ. Salzen. (Staz. Chim.-Agr. speriment. Roma Publ. Nr. 274. 23 Seiten. 1930. Rom.) GRIMME.

Brautechnik G. m. b. H., München, *Verfahren zur keimfreien Kühlungsbelüftung des Kühlgutes von Kühlschiffen, Bottichen, Berieselungskühlern und anderen derartigen Kühleinrichtungen in Brauereien und ähnlichen Betrieben*, dad. gek., daß die Kühleinrichtung in einem allseits geschlossenen Raum untergebracht wird u. daß gereinigte Luft unter Druck von unten her in den Raum geleitet u. so gelenkt wird, daß sie über die Oberfläche der Fl. hinstreicht u. diese ständig durch einen bewegten Schleier keimfreier Luft überdeckt wird. Dazu mehrere Unteransprüche. (Schwz. P. 147 142 vom 24/9. 1929, ausg. 1/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Standfußwerke Rostock & Baerlocher, Klosterneuburg b. Wien und **Georg Walter**, Wien, *Verfahren zum Auskleiden von Flüssigkeitsbehältern*, insbesondere von Gargefäßen, für Bier, Wein, Alkohol u. a., aus hydraul. Mörtel mittels bituminöser Substanzen, harzartiger Stoffen oder wachsähnlicher Substanzen, aber mit Ausnahme von Latex u. anderen Kautschukemulsionen oder -dispersionen. Vgl. Oe. P. 118 071; C. 1930. II. 1271. (E. P. 357 594 vom 25/6. 1930, ausg. 22/10. 1931.) Oe. Prior. 27/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

Hermanus Johannus Jansen und Henricus Christianus Jansen, Schiedam, Holland, *Gewinnung von Hefe nach dem Lüftungsverfahren*, wobei in Abständen oder ununterbrochen ein Teil der Gärlsg. abgetrennt, von Hefe befreit u. in den Gärbälter wieder zurückgegeben wird. Auf diese Weise wird der Hefegeh. der Lsg. konstant gehalten. (E. P. 357 541 vom 19/6. 1930, ausg. 22/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

Rheinischer Actien-Verein für Zuckerfabrikation, Dormagen, *Verfahren zur Herstellung von Lufthefe unter Zusatz von NH₄-Salzen zu der mit organ. N₂-Nahrung versehenen Nährlsg.*, dad. gek., daß die Ammonsalze nur zu Beginn der Gärung bei niedriger Anfangstemp. in solchen Mengen zugesetzt werden, daß sie in kurzer Zeit aufgezehrt sind. (D. R. P. 536 989 Kl. 6a vom 2/3. 1924, ausg. 29/10. 1931.) M. F. MÜ.

Verein Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines an Maltose reichen Bieres*, dad. gek., daß man eine mit Saccharose, Invertzucker oder Dextrose versetzte Bierwürze mit solchen Hefen impft, die wohl den zugesetzten Zucker, aber nicht die Maltose vergären, z. B. Saccharomycodes Ludwigii, Saccharomyces Delbrücki, Marxianus, Baihi, Torula pulcherrima u. a. (D. R. P. 520 363 Kl. 6b vom 11/6. 1929, ausg. 26/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

Wilhelm Vogelbusch, Wien, *Vorrichtung zur Gewinnung von absolutem Alkohol aus hochprozentigem A.* (Oe. P. 123 374 vom 27/9. 1928, ausg. 25/6. 1931.) M. F. MÜ.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Verfahren zur Wasserbindung durch Calciumoxyd*, dad. gek., daß Calciumoxyd, welches aus Calciumhydroxyd durch Erhitzen unterhalb 800°, vorteilhaft unterhalb 600° u. unter Verwendung eines Gasstromes hergestellt ist, mit den zu entwässernden Fl. bzw. Schmelzen zusammengebracht wird. Es wird z. B. A. von 95% durch Kochen mit 30% seines Gewichtes an dem so hergestellten Kalk am Rückflußkühler in weniger als 15 Minuten bis 99,6% entwässert. (D. R. P. 514 715 Kl. 12g vom 19/7. 1927, ausg. 16/12. 1930.) HORN.

Adolf Lewinson, Berlin, *Gewinnung eines alkoholarmen Getränkes* durch Gärung einer zuckerhaltigen Lsg. in Ggw. von Moosbeeren von Vaccinium oxycoccos oder von einem Extrakt derselben. — 1kg Beerensaft wird mit 7l W. verdünnt u. mit soviel Zucker versetzt, daß eine 10%ige Zuckerlsg. erhalten wird, die mit Preßhefe bei Zimmertemp. vergoren wird. Nach 2 Tagen wird die Lsg. nach evtl. Filtrieren auf Flaschen abgefüllt. Das Getränk ist CO₂-haltig u. nach 5 Tagen beträgt der Alkoholgeh. 0,75% u. nach 29 Tagen 1,03%. (Vgl. F. P. 700241; C. 1931. II. 1213.) (E. P. 351 360 vom 10/10. 1930, ausg. 6/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

Emil Weissmayer, Die Obst- und Beerenweinbereitung. Wien: Oesterr. Pflanzenschutz-Ges. 1931. (39 S.) 8°. M. 1.30.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. Serger und K. Clark, *Ameisen-, Benzoe- und schweflige Säure, ihre spezifischen Wirkungen und die Frage ihrer Kombination vom Standpunkte der Lebensmittelkonservierung*. (Vgl. C. 1931. II. 3170.) Ameisensäure unterdrückt die Gärung bei Fl. wie

Apfelmöste, ist aber bei Marmelade schwer verwendbar, bei Obstmark weniger nachhaltig u. zerstört leicht die Gelierfähigkeit. — Benzoate wirken sicher gärungshemmend nur bei Obstmark u. Obstmus, bei Fruchtsäften, deren Qualität auch dadurch beeinflusst wird, weniger. Bei Ggw. von Eiweiß ist die Wrkg. schwächer oder ganz aufgehoben, bei saurer Rk. ist sie besonders stark. — SO₂ ist besonders für Obsthalbfabrikate geeignet, verhindert das Auftreten von Schimmel u. Hefen, wenn auch zuweilen nur vorübergehend (Selbstoxydation), verbessert das Aroma u. konserviert den Farbstoff, der anfangs gebleicht wird, aber nach Kochen restlos wieder erscheint. — Durch Kombination der drei Säuren lassen sich besondere Wrkgg. erzielen. (Chem.-Ztg. 55. 838—40. 31/10. 1931. Braunschweig.) GROSZFELD.

Bordas, *Die Bleichung der Mehle*. Nach diesem dem Conseil Supérieur d'Hygiène publique de France überreichten Bericht wird die Mehlebleichung im Interesse der Volksgesundheit verworfen. (Ann. Hygiène publ. ind. sociale 9. 65—73. 1931.) GROSZFELD.

R. K. Larmour und **F. D. Machon**, *Die Wirkung des Bleichens auf Stärke (strength) und Farbe von Mehl aus hartrottem Saskatchewan-Frühjahrsweizen*. (Vgl. C. 1931. II. 925.) Novadel hatte gute Bleichungs- aber wenig Reifungswrkg., Betachlor reift besser bei geringerer Bleichung. Die Reifungswrkg. ist klein bei weichen Mehlen, steigt aber bei proteinreichen Mehlen mit der Höhe des Zusatzes. Ungleichtes Mehl liefert beim Backvers. mit Zusatz von KBrO₃ prakt. das gleiche Ergebnis wie Cl-gebleichtes beim einfachen Backvers. Alterung bedingt weitere Verbesserung des Cl-gebleichten Mehles, aber nicht so stark wie beim nicht oder mit Novadel gebleichten. Die Farbe der gebleichten Mehle besserte sich beim Altern etwa in gleichem Maße wie der ungleichten. Der Mischwert (blending quality) der Mehle wird durch die Bleichung anscheinend nicht verbessert. (Canadian Journ. Res. 4. 399—420. April 1931. Saskatchewan, Saskatoon, Univ.) GROSZFELD.

—, *Das mit Benzoylperoxyd gebleichte Mehl im Gutachten der Nahrungsmittelkontrolle*. Stellungnahme gegen DILLER (C. 1931. II. 2800). (Mühle 68. 1212—13. 29/10. 1931.) GROSZFELD.

W. F. Geddes, **C. H. Goulden**, **S. T. Hadley** und **H. N. Bergsteinsson**, *Schwankungen beim Backversuch. I. Der Einfluß der mechanischen Formung*. Die Maschinenformung lieferte bei je 50 Verss. gegenüber der Handformung durch geübte Bäcker keine wesentliche Verkleinerung der Schwankungsbreite. (Canadian Journ. Res. 4. 421—48. April 1931. Winnipeg, Univ. of Manitoba.) GROSZFELD.

W. F. Geddes, **C. H. Goulden**, **S. T. Hadley** und **H. N. Bergsteinsson**, *Schwankungen beim Backversuch. I. Der Einfluß der mechanischen Bearbeitung*. (Vgl. vorst. Ref.) Versuchsreihe II. Aus der sich auf 4040 Backverss. erstreckenden Unters. geht hervor, daß die mechan. Bearbeitung nicht von so großem Einfluß ist, wie bisher angenommen wurde. Die Schwankungen für Hand- u. Maschinenbearbeitung von 492 Brotpaaren betragen 2,88 bzw. 2,57%. (Canadian Journ. Res. 4. 449—82. Mai 1931.) GROSZFELD.

S. Back, *Fleischextrakte*. Die Betrachtung über Zus., Nährwert u. physiolog. Wrkg. der Fleischextrakte, Fleischsäfte u. Fleischgelees des Handels ergibt, daß diese den Proteinbedarf des Körpers nicht decken können, sondern mehr als appetitanregende u. verdauungsfördernde Mittel anzusehen sind. (Pharmac. Journ. 127. 361—62. 31/10. 1931.) GROSZFELD.

Colin H. Lea, *Bemerkung über die Änderungen im Fett von gefrorenem Hammelfleisch*. In Ergänzung der früheren Mitteilung (vgl. C. 1931. II. 3170) wird an Verss. gezeigt, daß das Fett auch nach 18-monatiger Aufbewahrung bei —10° sich noch in gutem Zustande befand u. daß seine Haltbarkeit bei Zimmertemp. darauf nicht verschlechtert war. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 409—10. 30/10. 1931. Cambridge, Low Temp. Res.-Station.) GROSZFELD.

S. Orla-Jensen, *Ein Dritteljahrhundert Milchk bakteriologie*. Zusammenfassender Überblick über das Arbeitsgebiet des Vf. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 107—117. 1931. Kopenhagen.) GROSZFELD.

Wilfred Sadler, „*Orla-Jensen*“. Kurze Würdigung der Verdienste des Forschers auf dem Gebiete der Milchk bakteriologie. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 12—13. 1931. Columbia, Canada, Univ.) GROSZFELD.

H. Weigmann, *Zur Geschichte der Einführung der „Reinkulturen“ in die Butlerei*. Kurzer Rückblick. Hervorhebung der Arbeiten von STORCH (1890) u. ORLA-JENSEN, besonders dessen durchgreifenden Arbeit über die Systematik der Milchsäurebakterien

(vgl. C. 1929. I. 2486). (Festschrift vor ORLA-JENSEN 16—20. 1931. Kiel, Molkerei-Versuchsstation.) GROSZFIELD.

P. Arne Hansen, *Milchsäurebakterien und Rahmreifung*. Hinweis auf die Entdeckung der Verschiedenheit der Säureweckerbakterien von dem Milchstreptococcus durch ORLA-JENSEN (1916). Die beste Kombination für Säurewecker ist ein kräftig wirkender *Betacoccus cremoris* u. ein langsam wirkender *Streptococcus cremoris*. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 26—30. 1931. Geneva, New York) GROSZFIELD.

G. J. Hucker, *Die allgemeinen Beziehungen gewisser Milchsäurebakterien zueinander*. Zusammenhängende Darst., Hervorhebung der Bedeutung der systemat. Arbeit von ORLA-JENSEN über die Milchsäuregruppe. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 34—40. 1931. Geneva, New York.) GROSZFIELD.

A. J. Kluyver, *Einige Bemerkungen über die Einteilung der Bakterien der Gattung *Betacoccus* Orla-Jensen*. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 46—51. 1931. Delft, Techn. Hochsch.) GROSZFIELD.

Chr. Barthel, *Die Zersetzung des Caseins durch die Milchsäurestreptokokken unter den Bedingungen der Aerobiose und der Anaerobiose*. In Bestätigung früherer Verss. (C. 1929. II. 178) wurden die Ausbeuten an l. N u. Aminosäuren-N unter aerob. u. anaerob. Bedingungen bei *Streptococcus Cremoris* prakt. nicht, bei *Streptococcus Lactis* nur wenig verschieden gefunden. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 60—62. 1931.) GROSZFIELD.

E. R. Hiscox, *Die flüchtige Säure von Stiltonkäse*. Die „Bläuung“ (Bldg. der blauen Sporen) verlief meist besonders günstig bei niedrigem Geh. an flüchtigen Säuren (1,4—2,6 cem n. für 100 g Käse), bestimmt im Preßsaft aus dem Käse. Doch wurden auch Ausnahmen nach beiden Seiten beobachtet. Stiltonkäse scheint sich ähnlich wie andere durch Schimmel gereifte Käse (ORLA-JENSEN, 1904) zu verhalten, bei denen der Bakterienreifung unter Bldg. flüchtiger Säuren die Schimmelreifung unter Verbrauch dieser Säuren folgt. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 75—77. 1931.) Gd.

Ch. Porcher, *Ein Untersuchungsplan über die Reaktion der Milch*. Andeutung der synthet. Methode durch schrittweisen Aufbau der Milch aus ihren Bestandteilen (vgl. C. 1931. I. 1536). Verfolgung der dabei auftretenden Rk. mit chem. u. physikal. Hilfsmitteln. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 81—88. 1931. Lyon, Ecole Vétérinaire.) Gd.

O. K. Palladina und W. A. Masjukewitsch, *Über die Einwirkung verschiedener Hefearten auf das Wachstum und die physiologischen Eigenschaften der Milchsäurebakterien und Schimmelpilze*. Zusammenzüchtung von Milchsäurebakterien mit Hefe kann nicht als Ersatz für Zusatz von Hefeautolysat dienen u. begünstigt nicht die Säurebldg. der Milchsäurebakterien. Die Entw. der Schimmelpilze wird durch Zusammenkultivieren mit Hefen nicht merklich gehemmt, das Eiweißspaltungsvermögen von *Oidium lactis* in Milch sogar begünstigt, die Säurezunahme in Sahne einigermaßen gehemmt. Der Zusatz von Hefe zu Säureweckern nach dem Vorschlage von KOROLEW ist nicht zu empfehlen. (Festschrift vor ORLA-JENSEN 89—93. 1931. Leningrad, Landwirtschaftliches Institut.) GROSZFIELD.

C. M. Muyzert, *Diastase*. Für die Best. von Stärkemehl in Brot mittels der Diastasemethode nach WESTER („Phytochem. Übungspräparate“) hat sich die Diastase puriss. von WITTE als brauchbarste erwiesen. Der Ausfall der Methode hängt von der Qualität der Diastase ab. (Pharmac. Weekbl. 68. 1045—48. 17/10. 1931.) TRÜPER.

Eduard Jacobsen, *Einfache Kontrollmaßnahmen, um einen Wasserzusatz bei Himbeeren und ähnlichen Beerenfrüchten festzustellen*. Kurze Beschreibung der Best. von D. u. Säuregeh. (Österreich. Spirituosen-Ztg. 30. Nr. 44. 2. 29/10. 1931.) GROSZFIELD.

Svend Aage Schou und Jens Abildgaard, *Über die Unterscheidung von Honig und Kunsthonig*. Das ultraviolette Absorptionsspektrum von Honig u. Kunsthonig weist große Unterschiede auf, die eine Unterscheidung u. den Nachweis von Kunsthonig in Honig gestatten. Die Absorptionskurve von Honig steigt regelmäßig mit einer Neigung von etwa 45° an, die von Kunsthonig hat ein ausgeprägtes Maximum bei 2825 Å. Vf. konnten nachweisen, daß dies von dem im Kunsthonig enthaltenen *Oxymethylfurfurol* bedingt ist, dessen Menge man aus der Kurve bestimmen kann. In Kunsthonig wurde etwa 1%₀₀ in Invertzucker aus *Saccharose* MERCK 5%₀₀ gefunden. (Dansk Tidsskr. Farmaci 5. 89—105. Juni 1931. Rigshospitalets Apotek.) HERTER.

„Enossis“ Soc. An. pour le Commerce et l'Industrie, Genf, *Herstellung vitaminreicher Nahrungs- und Genußmittel* durch Vermischen eines vitaminhaltigen wss. oder

trocknen Extraktes mit diesen, 1. gek. durch die Verwendung von Extrakten aus geschältem, entöltem u. feinst gemahlenem *Baumcollsattmehl*. — 2. dad. gek., daß zum Extrahieren des *Baumcollsattmehles* ein Teil des fl. Nahrungsmittels selbst verwendet wird. (D. R. P. 537 057 Kl. 53 i vom 19/5. 1928, ausg. 30/10. 1931.) SCHÜTZ.

Standard Brands Inc., Delaware, übert. von: **Charles N. Frey, Elmer B. Brown und Colgate Craig**, New York, *Nährmittel*. Man unterwirft *Eiweißstoffe* unter Zusatz einer starken u. schwächeren anorgan. Säure, z. B. HCl u. H_2PO_4 , u. Erwärmen der *Hydrolyse*, filtriert vom Rückstand ab u. dampft das Prod. ein. (A. P. 1 828 283 vom 28/11. 1928, ausg. 20/10. 1931.) SCHÜTZ.

Anderson Puffed Rice Co., Chicago (Erfinder: **A. P. Anderson**), *Herstellung eines Nahrungsmittels aus Stärke oder stärkehaltigem Material*. Das feuchte Material wird unter Druck erhitzt; unter Fortsetzung des Erhitzens wird sodann der Druck plötzlich aufgehoben. Das gegebenenfalls zerkleinerte Material wird nach dem Überführen in eine teigähnliche M. unter hohem Druck durch die näher beschriebene Apparatur geführt, in welcher sie angeheizt wird u. aus welcher sie durch Öffnungen in Strangform ausgepreßt wird. (Schwed. P. 67 479 vom 19/12. 1925, ausg. 4/6. 1929.) DREWS.

Ernst Egli jun. und E. Hess-Egli, Zürich, *Verfahren zur Herstellung eines zur Bereitung von Gebäcken verwendbaren Produktes*, dad. gek., daß aus Kartoffeln gewonnene Stärke unter Dampfdruck bei höherem Druck einem Entkeimungsprozeß unterworfen, hierauf mit einer Zuckerlsg., die zur Abtötung der Sporo- u. Spaltpilze erwärmt worden ist, gebunden u. alsdann mit Mandelteig gemischt wird. (Schwz. P. 145 964 vom 17/5. 1930, ausg. 1/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Georg Paul Roempler, Locarno, *Frischerhaltungsmittel für Obst, Gemüse usw.* Das Mittel besteht aus einem pulverigen Gemisch von Stoffen, das einen feuchtigkeitsabsorbierenden u. gleichzeitig bakterientötenden Stoff in Pulverform, z. B. gebrannten Gips oder ungelöschten Kalk enthält. Letztere Stoffe werden mit Torfmullpulver gemischt u. in diese wird die Ware eingebettet. (Schwz. P. 147 144 vom 17/10. 1929, ausg. 1/8. 1931.) SCHÜTZ.

Cellacote Co., Inc., New York, *Transportieren von verderblichen Gegenständen wie Früchten o. dgl.* Die betreffende Frucht, z. B. Ananas, wird mit feuchtem Cellulosehydrat umhüllt. Beim Trocknen schmiegt sich die Hülle engstens an die Frucht an. (Belg. P. 355 112 vom 20/10. 1928, ausg. 20/4. 1929. A. Prior. 25/10. 1927.) DREWS.

Ansel S. Wysong, Los Angeles und Charles H. Popenoe, Maryland, V. St. A., *Konservierung von frischen Früchten und anderen Pflanzenstoffen*. Man unterwirft die Früchte u. dgl. der Einw. einer Fl., die wesentliche Mengen $FeSO_4$, eines aliphatischen A., z. B. *Butylalkohol* u. einer Säure, z. B. H_2SO_4 , enthält, unter gleichzeitiger Einw. des elektr. Stromes. (A. P. 1 828 518 vom 2/4. 1930, ausg. 20/10. 1931.) SCHÜTZ.

Brogdex Co., übert. von: **Ernest M. Brogden**, Winter Haven, V. St. A., *Konservieren von Früchten*. Man umhüllt die noch nicht völlig reifen Früchte, z. B. *Pflaumen, Pfirsiche, Melonen* usw. mit einer Masse, die ein festes Schutzmittel, z. B. *Wachs*, u. ein fl. Mittel, z. B. *Petroläther* in solchem Mengenverhältnis enthält, daß eine im Voraus bestimmbare Verzögerung des Reifungsprozesses stattfindet. Zweckmäßig enthält die Mischung 10% *Wachs* u. 90% *Petroläther* o. dgl. (A. P. 1 827 219 vom 20/11. 1922, ausg. 13/10. 1931.) SCHÜTZ.

Albert Leo, Chicago, *Präparat zur Herstellung von Gelee*. Man vermischt *Pektin* u. *Zucker* mit einer festen organ. Säure, z. B. *Citronen- oder Weinsäure*, die mit einer wachsähnlichen Masse vom F. unter 218° F., z. B. *Paraffin* überzogen ist, so daß bei Zugabe von W. sich das *Pektin* u. der *Zucker* eher lösen als die Säure. (A. P. 1 827 794 vom 9/3. 1929, ausg. 20/10. 1931.) SCHÜTZ.

Albert Leo, Chicago, *Präparat zur Herstellung von Gelee*. Das Mittel besteht aus *Pektin*, *Zucker* u. einer genießbaren festen Säure, z. B. *Citronensäure*, deren Teilchen von einem fettartigen Stoff, z. B. *Stearinsäure*, überzogen sind, dessen F. unter 218° F. liegt. (A. P. 1 827 991 vom 6/4. 1929, ausg. 20/10. 1931.) SCHÜTZ.

J. van Eck, Rotterdam, *Konservieren von Eiern*. Man macht zunächst in Schale u. Haut eine Öffnung u. ersetzt die anwesenden Gase durch N_2 . Darauf wird die Öffnung wieder mit W.-Glas verschlossen. (Belg. P. 355 699 vom 8/11. 1928, ausg. 31/5. 1929.) DREWS.

C. H. Boehringer Sohn A.-G., Nieder-Ingelheim, *Konservierung von Eigelb u. dgl.* Man setzt den Eirodu. geringe Mengen von Stoffen zu, die eine pH zwischen 4,5 bis über 7,0 bewirken, z. B. *Dinatriumcitrat, saure Phosphate* oder *Phosphatpuffergemische*,

sowie geringe Menge von Fäulnis verhütenden Stoffen, wie *Benzoessäure*, *Benzoate*, *Salicylsäure*, *Salicylate* u. dgl. (E. P. 356 134 vom 28/2. 1930, ausg. 1/10. 1931. D. Prior. 23/3. 1929.) SCHÜTZ.

Heinrich Dohner, Zürich, *Aromatisches Konservierungsmittel für Milchprodukte, wie Butter, Weichkäse u. dgl.* Man impft Voll- oder Magermilch nach erfolgter Pasteurisation mit *Bakterienkulturen*, die *Streptokokken* (! Ref.) u. *Aromabildner* enthalten, bebrütet bei 25—50°, kühlt die erhaltene Dickmilch u. trocknet sie. (Schwz. P. 147137 vom 16/7. 1929, ausg. 1/8. 1931.) SCHÜTZ.

Aktiebolaget Separator, Stockholm, *Pasteurisieren von Milch.* Man erhitzt die Milch durch Dampf auf über 80°, wobei der Dampfdruck so herabgesetzt wird, daß die Temp. nur wenige Grade höher ist als die gewünschte Pasteurisierungstemp. (E. P. 357 064 vom 24/2. 1931, ausg. 8/10. 1931. Schwed. Prior. 1/3. 1930.) SCHÜTZ.

Bernard Herman Bertels, Amsterdam, *Kondensierung von Grünfütter.* Das Grünfütter wird in frischem Zustand in einem luftdichten Silo gebracht, der darauf völlig evakuiert wird, worauf man nach einigen Tagen Luft bis zum at-Druck zuführt; dann wird der Silo wieder luftleer gemacht. Das Futter hält sich so jahrelang. Nach Entnahme unter Luftzufuhr wird der Silo wieder evakuiert. (Holl. P. 25 214 vom 4/11. 1927, ausg. 15/10. 1931.) SCHÜTZ.

Raoul Lecoq, *Le lait envisagé comme aliment complet et biologiquement équilibré.* Paris: Vigot frères 1931. (31 S.) 8°. 5 fr.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

F. A. Taylor, *Die Tetracosansäure des Erdnußöles.* Durch fraktionierte Krystallisation der Fettsäuren u. Dest. der Ester konnte aus Erdnußöl *Tetracosansäure*, F. 84 bis 85°, E. 82°, isoliert werden. *Lignocerinsäure* wurde nicht nachgewiesen. (Journ. biol. Chemistry 91. 541—50. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

J. Pritzker und **Rob. Jungkunz**, *Über Pferdekammfett.* Je 4 authent. Proben *Kammfett* u. *Körperfett* von Pferden wurden eingehend untersucht. Konstanten im Original. Zur Unterscheidung von Schweinefett eignet sich die fraktionierte Fällung der Fettsäuren nach **KREIS-ROTH** (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25 [1913]. 81). Von 4 Handelsproben *Kammfett* waren 2 rein, während, offenbar zur Verbesserung der Konsistenz, eine mit etwa 3% Paraffin, eine mit 6—8% Wachs u. Paraffin versetzt war. (Pharmac. Acta Helv. 6. 201—08. | 31/10. 1931. Basel.) HERTER.

E. I. Better, *Parfüm und Seife.* Beeinflussung von Riechstoffen durch den Seifenkörper. Gründe u. Richtlinien zur Vermeidung derselben. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 404—05. 449—50. 10/10. 1931.) ELLMER.

W. O. Pool, *Ranzigkeit und Haltbarkeit der Fette.* Krit. Übersicht der vorgeschlagenen Verff. zur Best. der Ranzigkeit. (Oil Fat Ind. 8. 331—36. Sept. 1931.) SCHÖNFELD.

Karl Braun, *Zur quantitativen Bestimmung der Ranzidität.* Abhandlung über die Theorien der Ranziditätsbildg. u. neuere Methoden zu ihrer Best. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 469—70. 25/10. 1931.) ELLMER.

E. de Conno, **L. Finelli** und **L. Tarsitano**, *Die Hübsche Methode zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten.* Bei Verwendung von saurer Jodlsg., einer Temp. von 10—25° u. einer Einw.-Dauer von 1 Stde. werden richtige Jodzahlen erhalten. (Annali Chim. appl. 21. 436—42. Sept. 1931. Neapel.) GRIMME.

Georges Felizat und **Gaston Raysz**, Frankreich, *Extraktion von Fett aus ölhaltigen Samenkörnern*, z. B. Leinsam, dad. gek., daß das Gut in einem von außen u. innen heizbaren Vakuumkessel unter kräftigem Rühren der Einw. des Lösungsm. (Petroleum, Cyclohexanol, chlorierte Lösungsm.) ausgesetzt wird. (F. P. 701 960 vom 10/12. 1929, ausg. 26/3. 1931.) ENGEROFF.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Deutschland, *Entfernung von schleimigen Substanzen aus Ölen und Fetten*, dad. gek., daß das ölhaltige Gut vor dem Extrahieren oder Auspressen durch Trocknen im Vakuum bei niedriger Temp. von Feuchtigkeit befreit wird. (F. P. 702 622 vom 25/9. 1930, ausg. 13/4. 1931.) ENGEROFF.

Julius Orlik und **Arthur Knöpfelmacher**, Österreich, *Verfahren zum Schmelzen von Rohfetten.* In einem schrägliegenden Kessel mit Förderwelle wird das Fett fortlaufend geschmolzen, wobei sich eine Emulsion von W., Fett u. Fremdsubstanz bildet,

die ununterbrochen durch die Apparatur läuft u. an deren Ende durch Zentrifugieren gereinigt wird. Das abgeschiedene Zellgewebe gelangt in einen Behälter, in dem die letzten Fettreste durch Zuführen von w. Luft entfernt werden. (F. P. 702 479 vom 23/9. 1930, ausg. 9/4. 1931. Oe. Prior. 23/7. 1930.) ENGEROFF.

Philipp L. Fauth, Wiesbaden-Dotzheim, *Verfahren und Vorrichtung zum Desodorisieren von Ölen und Fetten mit Dampf oder anderen Gasen nach dem Gegenstromprinzip unter Zerstäubung des Öles*, 1. dad. gek., daß die Dämpfe (oder Gase) während der Berührung mit den Ölteilchen mittels einer geeigneten Regelungsvorr. zuerst unter gleichmäßiger Spannung gehalten u. dann erst abgesaugt werden. 2. Anspruch betrifft Regelungsvorr. (D. R. P. 532 428 Kl. 23a vom 15/2. 1927, ausg. 29/8. 1931.) ENGEROFF.

Jean-Baptiste-Joseph Vidal und **Paul-André-Eugène Vidal**, Frankreich, *Reinigung von für Nahrungszwecke bestimmten Ölen*. Zwecks Trennung der Extraktionsmittel von den Ölen behandelt man letztere in den üblichen, kontinuierlich arbeitenden Dest.-Kolonnen, wobei man gegebenenfalls in die Kolonnen inerte Gase einleitet. Zum Geruchlosmachen des Öles dient A. (F. P. 640 128 vom 8/2. 1927, ausg. 6/7. 1928.) DREWS.

R. T. Vanderbilt Co., Inc., New York, übert. von: **Charles F. Kaegbehn**, Hoboken, New Jersey, *Stabilisieren von Ölen und Fetten*. Man verwendet als Stabilisierungsmittel Arylphenole, wie z. B. 2-Hydroxydiphenyl oder 4-Hydroxydiphenyl, die man zweckmäßig den Fetten in Form ihrer Lsg. in A. oder Bzl. einverleibt. Das Lösungsm. wird durch Dampfdest. oder auf andere Weise wieder entfernt. (A. P. 1 784 360 vom 31/1. 1929, ausg. 9/12. 1930.) ENGEROFF.

R. T. Vanderbilt Co. Inc., New York, übert. von: **Charles F. Kaegbehn**, Hoboken, New Jersey, *Stabilisieren von Seife*. Man fügt zu der Seife während ihrer Herst. oder zur fertigen Seife kleine Mengen eines Oxydiphenyls, z. B. 2-Oxydiphenyl oder 4-Oxydiphenyl. (A. P. 1 820 744 vom 31/1. 1929, ausg. 25/8. 1931.) ENGEROFF.

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

A. F. Kertess, *Chemische Entwicklung bei den neuzeitlichen Hilfsmitteln für Textilappretur*. Beschreibung neuzeitlicher Waschmittel, so der alkylschwefelsauren Salze aus Alkoholen der Fettreihe, die unter dem Namen *Brillant-Avirole* von H. TH. BOEHME, Chemnitz, auf den Markt gebracht wurden. Durch katalyt. Red. mit H bei über 100° u. Ni oder CuCO₃ wurden aus Fettsäuren oder Estern Alkohole erhalten, die unter dem Namen *Gardinole* bekannt sind. Die *Brillant-Avirole* u. *Gardinole* sind durch Kalk-, Säure-, Salz- u. Alkaliechtheit, großes Emulsions- u. Netzvermögen ausgezeichnet. (Oil Colour Trades Journ. 80. 1180—81. 23/10. 1931.) FRIEDEMANN.

J. Eccles, *Die Beuche von Kunstseide. Einige Fehler, die unvollkommener Beuche zuschreiben sind*. (Textile Recorder 49. Nr. 583. 67—68. 15/10. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Wie macht man kunstseidene Waren wasserdicht?* (Vgl. C. 1931. I. 869.) Die Anwendung von *Imprägnol M* (BERNHEIM), sowie von *Ramasit WD* (I. G. FARBEN) u. des *Imprägnierverf. CFD* der Fa. ZSCHIMMER u. SCHWARZ wird empfohlen. (Kunstseide 13. 410—11. Nov. 1931.) SÜVERN.

Walter Wagner, *Beiträge zur Kenntnis des Rohseidenfadens*. Bei Verss. über die Entstehung des Bastes konnte eine erhöhte Bastldg. in mit O₂ angereicherter Luft nicht festgestellt werden, die Entwicklungsdauer der Raupen wird aber durch O₂-Zufuhr stark herabgesetzt. Die Feinheit des Wiegefadens erklärt Vf. dadurch, daß bei Annahme des Vorhandenseins noch aller Spinnsubstanz dieser Fadenteil aus einer weniger viscosen M. gesponnen wird u. dadurch feiner ausziehbar ist. Als wahrscheinlich wird es hingestellt, daß in der Sekretionsdrüse nicht wie bisher angenommen, Fibroin erzeugt wird, zu dem später in der Sammldrüse Sericin hinzukommt, sondern eine andere Substanz, die durch irgendwelche Einflüsse erst nach u. nach in Fibroin u. Sericin umgewandelt wird. Färbungen für die hierfür grundlegenden Verss. wurden mit Pikrocarmin gemacht. Im Endteil der Sammldrüse beim Übergang in den Exkretionskanal konnte beim spinnreifen Tier eine neue Schicht, als Übergangsschicht bezeichnet, festgestellt werden. Gründe gegen die Annahme einer Fibrillärstruktur u. einer Kittsubstanz werden angeführt. Eine Aufspaltung in Fibrillen am entbasteten Faden kann durch Spannungsunterschiede innerhalb des Fadens, die beim Übergang von der fl. in die feste Form entstehen, erklärt werden. (Seide 36. 328—31. 364—66. Okt. 1931.) SÜVERN.

R. H. Doughty, *Die Beziehungen zwischen Blatteigenschaften und Fasereigenschaften im Papier. II. Schwankungen in der wahren Reißfestigkeit mit dem Basisgewicht und verwandten Faktoren.* (I. vgl. C. 1931. II. 1652.) Die Reißlänge von Papieren gleicher Stoffart, aber verschiedenen Basisgewichts steigt mit wachsendem Basisgewicht (Riesgewicht) erst an, um dann abzusinken. Die „wahre Reißfestigkeit“ ist die gewöhnliche Reißfestigkeit durch Querschnitt, also R/Q . Bogen mit gleichem Basisgewicht zeigen mit steigender „Festsubstanz“ des Blattes zunehmende Reißfestigkeit; Zunahme der Festsubstanz ist durch höheren Druck bei der Naßpressung zu erreichen. Bei gleicher Festsubstanz sinkt die Reißfestigkeit mit steigendem Basisgewicht, vorausgesetzt, daß bei der Herst. konstantes Stoffvol. u. steigende Stoffdichte angewandt wurde. Höhere Festsubstanz u. höheres Basisgewicht werden durch stärkere Schrumpfung beim Trocknen erhalten. Bogen, die unter konstantem Naßpreßdruck u. konstantem Stoffvolumen, aber mit steigender Stoffdichte gemacht sind, zeigen mit ansteigendem Basisgewicht erst Zunahme, dann Abnahme der Reißfestigkeit. Diese Unregelmäßigkeiten scheinen mit der ungleichmäßigen Verteilung der Fasern im Papier zusammenzuhängen. (Paper Trade Journ. 93. Nr. 15. 44—49. 54. 8/10. 1931.) FRIEDEMANN.

H. Postl, *Strohpapier.* Geschichte u. Technik der Strohpapierfabrikation. Färben des Strohhaltigen u. seine Verarbeitung zu Papieren u. Pappen. (Wchbl. Papierfabr. 62. 1033—35. 31/10. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Streichpapier und einige seiner Eigenschaften.* (Pulp Paper Magazine Canada 31. 1141—42. 15/10. 1931.) FRIEDEMANN.

Fritz Hoyer, *Asphaltpapiere nach neuen Herstellungsverfahren.* Anwendung von wss. Asphalt emulsionen an Stelle von warmem Asphalt. (Asphalt u. Teer 31. 998—1000. 14/10. 1931.) CONSOLATI.

—, *Nach neuem Verfahren mit Asphalt emulsion im Stoff imprägnierte Pappen, Papiere und Formkörper aus Papierstoff für elektrotechnische und ähnliche Zwecke.* (Vgl. vorst. Ref.) (Asphalt u. Teer 31. 1034—36. 28/10. 1931.) CONSOLATI.

Wallace H. Carothers und **Julian W. Hill**, *Riesenmoleküle und synthetische Seide.* Im Gegensatz zu den Moll., die pharmazeut. Prodd. u. Farbstoffe bilden, sind die Mol.-Komplexe der Wolle, Seide u. Baumwolle von außerordentlicher Größe. Auf Grund der in letzter Zeit gewonnenen Einsichten haben Vff. aus einfachen Komponenten Riesenmol. aufgebaut, die sie je nach Art *Superpolyester*, *Superpolyamide* u. *Superpolyanhydride* nennen. Diese Prodd., die als „synthet. Seide“ bezeichnet werden, ohne mit ihr chem. verwandt zu sein, lassen sich zu Fäden verspinnen, welche die Elastizität der Naturseide erreichen u. übertreffen. Die neuen synthet. Prodd. sind von den Eigg. der gewachsenen Faser im Gegensatz zu den gewöhnlichen Kunstseiden unabhängig. Sie müssen ein sehr lang gestrecktes Mol. von sehr regelmäßigem Bau haben, kristallisierbar sein u. in ihrem Krystallbau so orientiert sein, daß die erwähnten langen Moll. parallel zur Faserachse orientiert sind. (Silk Journ. Rayon World 8. Nr. 89. 33—34. Textile Recorder 49. Nr. 583. 41—42. 20/10. 1931.) FRIEDEMANN.

Kurt Böhler, *Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Festigkeit und Dehnung der Kunstseide.* Verss. ergaben, daß die Durchschnittsfestigkeit eines Kunstseidenfadens von 298,0 g bei der handelsüblichen Feuchtigkeit von 11% auf 318,0 g bei 8% Feuchtigkeit steigt, während die Dehnbarkeit unter denselben Verhältnissen von 45,5 mm nur um 0,5 mm zurückgeht. Die Festigkeit ist also um 6,7% gestiegen ohne merklichen Rückgang der Dehnbarkeit. Die Luftfeuchtigkeit in Räumen, in denen Kunstseide verarbeitet wird, sollte so eingestellt werden, daß das Material keine höhere, aber auch keine geringere Feuchtigkeit aufnehmen kann als 8%. (Kunstseide 13. 397—99. Nov. 1931.) SÜVERN.

Otto Schwarzkopf, *Die Nachbehandlung der Spinnkuchen.* Die in der in- u. ausländ. Patentliteratur niedergelegten Vorschläge sind besprochen. (Kunstseide 13. 358—62. 383—89. Nov. 1931.) SÜVERN.

Herbert W. Ellinger, *Die Benutzung des Analysenfilteransatzes statt der Analysenlampe bei textilen Warenuntersuchungen.* Durch den von der Hanauer Quarzlampegesellschaft eingeführten Filteransatz wird das dunkle ultraviolette Licht der Spektrallinie 366 isoliert herausfiltriert u. ruft die interessantesten Fluoreszenzerscheinungen hervor. Im reinen Ultraviolett läßt sich Wolle von Baumwolle u. Kunstseide deutlich unterscheiden. Farben, die Fluoreszenz zeigen, können von anderen gleichfarbigen, die das nicht tun, unterschieden werden. (Kunstseide 13. 407—08. Nov. 1931.) SÜVERN.

Douglas A. Clibbens und **Arthur Geake**, *Bestimmung der Gesamtschlichte und Füllung in Baumwollwaren.* Vff. haben eine Standardmethode zur Schlichtebest.

ausgearbeitet, bei der das lufttrockene Muster erst mit CHCl_3 extrahiert u. dann 15 Min. unter stetem Durchkneten mit Diastafa behandelt wird. Zum Schluß wird h. gewaschen u. bei 105° getrocknet. Die Feuchtigkeit wird in einer besonderen Portion bestimmt. (Journ. Textile Inst. 22. Transact. 465—74. Okt. 1931.) FRIEDEMANN.

G. H. Gemmell, *Zellstoffprüfungsmethoden, ihre Geschichte und Entwicklung*. Es wird insbesondere eingehend eine neue Methode der Probenahme beschrieben. (World Paper Trade Rev. 96. 1217. 12 Seiten. 1931.) H. SCHMIDT.

T. R. LeCompte, *Messung der Hydratation durch die Kochmethode*. Die bekannte Erscheinung, daß Zellstoff bei langem Mahlen in eine mehr schleimige Form übergeht, bei der er im Mahlungsgradprüfer langsamer abläuft, viel W. zurückhält, beim Trocknen stark schrumpft, hohe Festigkeit zeigt u. durchscheinende, klangreiche Papiere ergibt, wird einer W.-Aufnahme („Hydratation“) des Stoffes zugeschrieben. Vf. hat zur Feststellung des Hydratationsgrades die Kochung mit Alaun angewandt; als zweckmäßig hat sich eine $0,5\%$ ig. Alaunlg., eine Stde. bei 100° angewandt, erwiesen. Die Berechnung erfolgt nach der Formel: $W = W_m + W_a$, wobei $W =$ „wetness“ die am Mahlungsgradprüfer ursprünglich ermittelte Zahl, W_m die nach der Kochung gefundene Zahl u. W_a der Verlust an „wetness“, d. h. also die Hydratation des Stoffes ist. Die Stoffdichte bei der Messung des Mahlungsgrades spielt eine große Rolle: Die höchsten W_a -Werte werden für eine D. von $0,3\%$ erhalten. Der gekochte Stoff hält sich, wenn er nicht gerührt wird, tagelang unverändert. NAKANO (Paper Ind. 19 [1924]. 4) nimmt an, daß die Hydratation eine mechan. W.-Aufnahme durch das Faserinnere ist. Diese Theorie wird durch die Verss. des Vf. gestützt. (Paper Trade Journ. 93. Nr. 14. 42—44. 1/10. 1931.) FRIEDEMANN.

Merrill A. Youtz und **Byron E. Lauer**, *Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Holz und Zellstoffbrei*. Vff. beschreiben einen App., mit dem die Feuchtigkeit in Holz u. in Zellstoff schneller u. sicherer als mit der alten volumetr. Xylodestillationsmethode bestimmt werden kann. Das eigentümliche des App. ist ein senkrechter graduierter Glasansatz, der an das Rohr angeschmolzen ist, in dem die Xyloldämpfe aufsteigen. Das W. sammelt sich unten im Ansatz, während das Lösungsm. ständig in das Siedegefäß durch einen Überlauf zurückfließt. (Paper Trade Journ. 93. Nr. 16. 31—32. 15/10. 1931.) FRIEDEMANN.

Raymond Fournier, *Die Viscose. Messung der Faserquellung*. Um die Quellung des Zellstoffs beim Einweichen in der üblichen $17,5\%$ ig. NaOH-Lauge zu messen, kann man eine Reihe, z. B. 10, Scheiben aus dem betreffenden Zellstoff ausstanzen, in einem Glasgefäß mit der Lauge stehen lassen u. die Zunahme an Dicke, Durchmesser u. Gewicht feststellen. Diese Annäherungsmethode berücksichtigt nicht den W.- u. Luftgeh. des Zellstoffs; um diesen zu haben, ist eine Feuchtigkeits- u. eine Gewichtsbest. des Stoffes vonnöten. Der Zellstoff wird zerkleinert, gewogen u. sein Vol. gemessen, indem man ihn in ein Gefäß mit graduiertem Hals gibt u. die W.-Verdrängung mißt. Zur Quellungsmessung übergießt man eine frische, trockene Probe mit NaOH-Lauge, läßt vollsaugen, gießt ab, wägt zwecks Feststellung der aufgenommenen Laugenmenge u. füllt mit einer leichten, mit der Lauge nicht mischbaren, Fl. auf: die Differenz zwischen Gefäßinhalt u. dem von der letzten Fl. benötigten Vol. gibt das Vol. des gequollenen Zellstoffs an. Das Verhältnis zwischen diesem u. dem ursprünglichen Vol. des Zellstoffes ergibt dessen Quellungsgrad. (Papeterie 53. 1193—97. 10/10. 1931.) FRIEDEMANN.

Katsumoto Atsuki, *Prüfapparat zur Dehnbarkeit und Zerreißfähigkeit von Fasern*. Der näher erläuterte u. abgebildete App. legt das Verh. der Faser bei verstärkter Belastung oder Spannung photograph. fest, indem er eine Spannungs- oder Belastungskurve abgibt. (Kunstseide 13. 392—93. Nov. 1931.) SÜVERN.

H. L. de Leeuw, *Die Bestimmung der Titereleichheit von Kunstseidenfäden und ihre Bedeutung für die Weberei*. (Vgl. auch C. 1931. I. 364.) Beschreibung des SCHOPPERschen App. zur Messung der Bruchfestigkeit u. Dehnung u. verschiedener App. zur Prüfung der Titereleichheit, so mehrerer App. nach VIVIANI u. eines, des „Denierometer“ nach RICHARD-RHODIASETA. (Technique mod. 23. 685—88. 15/10. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Kunstseideunterscheidungen*. Chem. u. physikal. Methoden zur Erkennung der verschiedenen Arten Kunstseide. (Amer. Dyestuff Reporter 20. 662—65. 12/10. 1931.) SÜVERN.

Elektrochemische Werke München Akt.-Ges., Höllriegelskreuth b. München, und **Hans Otto Kauffmann**, Reutlingen, *Verfahren zum Beuchen und Bleichen von Textilstoffen pflanzlichen Ursprungs*. Man kocht die Stoffe zunächst in einem Druckkessel mit Alkali u. bleicht dann in einem offenen Kessel mit H_2O_2 . Die beiden Operationen können auch nacheinander in demselben Kessel vorgenommen werden, wenn die Innenwände mit einer alkalibeständigen Schutzbekleidung versehen sind, die eine Zers. des H_2O_2 durch Berührung mit den eisernen Wänden des Kessels verhindert. Für die Schutzbekleidung kann beispielsweise eine magnesiahaltige Zementmischung verwendet werden. (E. P. 352 690 vom 18/6. 1930, ausg. 6/8. 1931.) SCHEDES.

Gustav Adolph, Solln b. München, Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen aller Art mit Wasserstoffsperoxyd. Man tränkt das Bleichgut mit einer alkal. H_2O_2 -Lsg., die die zur Durchführung der Bleiche erforderliche Konz. besitzt, bringt das imprägnierte Material ohne Zusatz von irgendwelcher Fl. auf die erforderliche Temp. u. läßt die Bleiche ohne weitere Wärmezufuhr vor sich gehen. Imprägniert man das Bleichgut mit einer h. Bleichlsg. u. läßt es in einem geschlossenen Raum liegen, so daß möglichst wenig Wärmeverluste auftreten, so kann die Bleiche ohne weitere Wärmezufuhr durchgeführt werden. Man kann auch das mit h. oder k. Bleichlsgg. imprägnierte Bleichgut durch h. W.-Dampf führen, in dieser Atmosphäre dicht aufrollen u. dann in dicht gerolltem Zustande unter Vermeidung von Wärmeverlusten liegen lassen, bis die Bleiche vollendet ist. (E. P. 351 217 vom 5/6. 1930, ausg. 16/7. 1931.) SCHEDES.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Erhöhung der Netzfähigkeit von Mercersierlaugen*. Abänderung des Verf. nach dem Stamm Patent 116037, darin bestehend, daß man den Laugen an Stelle der Gemische von Phenolen mit hydrierten arom. Verb. geeignete Gemische von Phenolen, hydrierten Phenolen u. aliph. Alkoholen, aliph. arom. Alkoholen u. Ketonalkoholen zusetzt. Als Phenole können z. B. Phenol, Kresole, Kresolgemische, sowie deren höhere Homologe, wie hydrierte Phenole, z. B. Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, als Alkohole z. B. Benzylalkohol angewendet werden. Das Gemisch kann aus 98—88% Phenolen u. insgesamt 2—12% hydrierten Phenolen u. Alkoholen bestehen; die zuzusetzende Menge beträgt etwa 1—2% bezogen auf das Gewicht der Lauge. (Oe. P. 122 472 vom 5/3. 1930, ausg. 25/4. 1931. D. Prior. 8/3. 1929. Zus. zu Oe. P. 116 037; C. 1928. I. 276 [F. P. 624174].) BEIERSDORF.

Goodyear Tire & Rubber Co., V. St. A., Gewebe zur Herstellung von Gaszellen für Luftschiffe. Das Gewebe erhält zunächst beiderseits einen dünnen Überzug aus Kautschuk, hierauf einen zweiten Überzug aus einer Lsg. von Kautschuk in einer Mischung von Benzol u. Benzin, der ZnO , S , Mercaptobenzothiazol u. Diäthylamin zugesetzt sind, worauf ein dritter Überzug aus Latex folgt. Hierauf folgen mehrere Überzüge aus Mischungen von Gelatine, Latex u. Polyglycerin, wobei aber in den letzten Überzügen der Geh. an Latex stark zurücktritt, so daß sie fast nur aus Gelatine u. Polyglycerin bestehen u. endlich noch mehrere Überzüge aus Gelatine u. Latex. Dann bringt man noch mehrere Latexhäutchen auf u. überzieht zum Schluß mit Lack, Kautschuk- oder Paraffinlsg. (F. P. 711 319 vom 14/2. 1931, ausg. 7/9. 1931. A. Prior. 8/4. 1930.) BEIERSDORF.

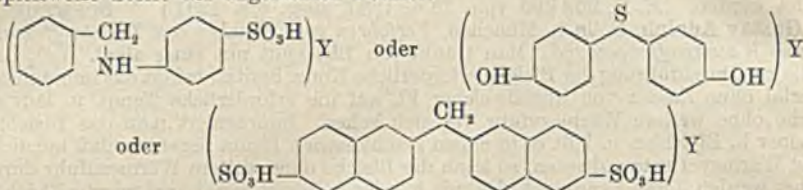
Gerhard Karl Emil Heinrich Stampe, Lübeck, *Gasabsorbierendes Gewebe*. Zum Schutz gegen giftige Gase imprägniert man Gewebe, die für Kleidungsstücke Verwendung finden sollen, mit einem anorgan. Gel, z. B. *Silicagel*, u. zwar derart, daß das Gewebe noch luftdurchlässig bleibt, u. aktiviert das Gel auf dem Gewebe durch Erhitzen, zweckmäßig in inerte Atmosphäre (Stickstoff) oder im Vakuum. Man kann das Gel auch auf dem Gewebe selbst durch Fällung herstellen, indem man das Gewebe z. B. mit einer Wasserglaslsg. u. hierauf mit einer Lsg. von Eisenchlorid oder HCl tränkt. Die Tränkung mit den beiden Lsgg. kann auch in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen werden. (E. P. 357 773 vom 23/9. 1930, ausg. 22/10. 1931.) BEIERSD.

Alexandre-Ivanovitch Kusnetzow, Frankreich, *Schlichte für Kunstseide und andere Textilien*. Man verwendet zum Schlichten Resinate von Aminoalkoholen, entweder in wss. Emulsion oder in einem Lösungsm. gel. Zwecks Herst. der Schlichte verfährt man z. B. wie folgt: Man schmilzt zuerst das Harz, fügt geschmolzenes Stearin u. Oleinsäure hinzu u. verrührt nun die noch h. M. mit der erforderlichen Menge eines Aminoalkohols, z. B. *Triäthanolamin*. Nach dem Erkalten gibt man W. bzw. ein flüchtiges Lösungsm. zu. (F. P. 709 431 vom 26/3. 1930, ausg. 6/8. 1931.) BEIERSD.

Stefan Fürth, Wien, *Verfahren zur Herstellung von farbig gemustertem Papier*, dad. gek., daß die eine Komponente des Farbstoffes in die Papiermasse gleichmäßig verteilt, die andere Komponente aber nur an jenen Stellen aufgebracht wird, welche

das gewünschte farbige Muster zeigen sollen. (Oe. P. 124 741 vom 10/1. 1930, ausg. 10/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben von Papier, Pappen oder dgl. unter Verwendung bas., substantiver oder ähnlicher Farbstoffe*, dad. gek., daß man den Stoff während der Bearbeitung oder das Papier vor oder gleichzeitig mit dem Färben mit künstlichen Gerbstoffen der Formel R—X—R behandelt, worin R einen Aromat. Rest u. worin X gleich CH₂, CH₂·NH oder S bedeutet, beispielsweise Stoffe der allgemeinen Formel:



(Oe. P. 124 748 vom 26/9. 1930, ausg. 10/10. 1931. D. Prior. 14/10. 1929.) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben, Leimen usw. von Papier*. Das Papier läuft mit nur einer Seite über eine mit elast. Oberfläche versehene Rolle, an welche sich das Papier eng anlegt. Das Papier wird auf diese Weise durch das Farbbad geführt. (Belg. P. 351 311 vom 15/5. 1928, ausg. 7/11. 1928. D. Prior. 29/6., 8/8. 1927 u. 31/1. 1928.) DREWS.

Dr. Otto C. Strecker, Darmstadt, *Verfahren zum Leimen von Ganzzeug mit Naturharz (Kolophonium)*, dad. gek., daß der Papiermasse im Holländer oder in der Bütte reduzierende Stoffe zugesetzt werden, z. B. Sulfite, Thiosulfate, Hydrosulfite oder dgl. (D. R. P. 536 784 Kl. 55c vom 26/2. 1930, ausg. 26/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

Dr. Otto C. Strecker, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von Harzleim durch Auflösen des Harzes mit k., sehr verd., zweckmäßig schwächer als 10%ig. Natronlauge*, 1. gek. durch einen Zusatz von Ammonsalzen, vorzugsweise Ammonulfat in solcher Menge, daß etwa 50—100% des anwesenden NaOH in Na₂SO₄ umgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß der Harzlg. gleichzeitig mit dem Zusatz der Ammonsalze oder kurz vor- oder nachher fein gemahlenes Harz als Pulver oder in Suspension zugegeben wird. — Das Verf.-Prod. dient insbesondere zur *Papierstoffleimung* im Holländer. (D. R. P. 536 472 Kl. 23e vom 25/10. 1929, ausg. 22/10. 1931.) ENGEROFF.

Werner Humm, Solothurn, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zum ununterbrochenen Aufschluß von cellulosehaltigem Material*, dad. gek., daß das Fasergut u. die Aufschlußfl. durch ein Fallrohr in das Rk.-Gefäß eingeführt wird. Das Fallrohr ist so lang, daß der Druck der Fällung den Rk.-Druck aufnehmen kann, wodurch eine ununterbrochene Zuleitung gewährleistet ist. Dazu eine Zeichnung. (Schwz. P. 146 874 vom 7/1. 1930, ausg. 16/7. 1931.) M. F. MÜLLER.

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Celluloseverbindungen* nach D. R. P. 438 918, dad. gek., 1., daß man an Stelle von Cellulosexanthogenfettsäuren andere Cellulosederivv. bzw. Celluloseverb. verwendet, welche die CSS-Gruppe enthalten. — 2. dad. gek., daß man Cellulosexanthogensäuren bzw. Cellulosexanthogenate (Viscose) von alkal. n. oder saurer Rk. der Einw. von solchen sich vom Ammoniak ableitenden Verb. aussetzt, in denen mindestens ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch eine Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe vertreten ist u. die mindestens ein substituierbares Ammoniakwasserstoffatom enthalten. — 3. dad. gek., daß man die Prodd. der Einw. von Oxydationsmitteln auf Cellulosexanthogensäuren bzw. Cellulosexanthogenate (Viscose) der Einw. von solchen sich vom Ammoniak ableitenden Verb. aussetzt, in denen mindestens ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch eine Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe vertreten ist u. die mindestens ein substituierbares Ammoniakwasserstoffatom enthalten. — 4. dad. gek., daß man Cellulosexanthogensäureester der Einw. von solchen sich vom Ammoniak ableitenden Verb. aussetzt, in denen mindestens ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch eine Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe vertreten ist u. die mindestens ein substituierbares Ammoniakwasserstoffatom enthalten. — 5. dad. gek., daß man die Prodd. der Einw. von *Chlor-kohlensäureestern* auf Cellulosexanthogensäuren bzw. Cellulosexanthogenate (z. B. Viscose) der Einw. von solchen sich vom Ammoniak ableitenden Verb. aussetzt, in denen mindestens ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch eine Alkyl-, Aralkyl-

oder Arylgruppe vertreten ist u. die mindestens ein substituierbares Ammoniakwasserstoffatom enthalten. (D. R. P. 526 197 Kl. 12o vom 30/5. 1926, ausg. 5/6. 1931. Oe. Prior. 30/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 438 918; C. 1927. I. 1770. ENGEROFF.

U. S. Industrial Alcohol Co., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Cellulosederivaten*. Um den Rk.-Verlauf, insbesondere die Veränderung der Temp. bei der Herst. von Celluloseestern, Celluloseacetat, -propionat, -benzoat zu regeln, bedient man sich einer leicht verdampfbaren Fl., wie z. B. *schwefliger Säure*. Die Acetylierung geschieht in einem Druckbehälter, dessen Temp. so geregelt wird, daß man bei unerwünschtem Temp.-Anstieg die sich bildenden Dämpfe durch Kondensation fortreibt, u. auf diese Weise dem Rk.-Gemisch Wärme entzieht. Damit die Zus. der M. gleichbleibt, führt man ihr wieder die Fl., die durch Kondensation der Dämpfe gewonnen wurde, zu. Während des Rk.-Verlaufes kann die Temp. durch Wärmenziehung oder -zufuhr stets auf der gewünschten Höhe gehalten oder beliebig verändert werden. Der App. für die Behandlung des Acetylierungsgemisches mit SO₂ besteht aus einem geschlossenen Druckbehälter, einem mit letzteren verbundenem Kondensator, einem Thermostaten, der die Ventile u. Klappen zur Regulierung des Kondensators betätigt, um seinerseits die Wärmezufuhr zur Rk. zu regeln. An Stelle des Kondensators kann auch ein vom Thermostaten betätigtes Ventil den Dampfdurchgang vom Rk.-Behälter zu einem Gasometer regeln, der auf der einen Seite mit einem Kompressor, auf der anderen mit einem Kondensator verbunden ist, von dem aus die von der Kondensation herrührende Fl. in den Behälter zurückgeführt wird. Das Verf. wird im einzelnen an Hand von Zeichnungen beschrieben. (F. P. 695 401 vom 10/5. 1930, ausg. 16/12. 1930. A. Prior. 12/6. 1929.) ENGEROFF.

J. P. Bemberg Akt.-Ges., Wuppertal-Oberbarmen, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus regenerierter Cellulose nach dem Zentrifugenspinverfahren*, 1. dad. gek., daß zwecks Erzielung einer ausreichenden Schleuderkraft bei an sich ungenügender Drehzahl des Spinntopfes das Fadengewicht durch Erzeugung von Ndd. nach dem Spinnen in der Wasche aus dem Faden wieder entfernt wird. — 2. dad. gek., daß Kunstseide von weniger als 60 Denier, vorzugsweise 20—30 Denier, durch Ndd. erschwert in Spinntöpfe üblicher Höchstdrehzahl (6000) eingesponnen wird. (D. R. P. 536 102 Kl. 29b vom 21/12. 1929, ausg. 19/10. 1931.) ENGEROFF.

Lustrafil Ltd., Nelson, Lancaster, und Sidney Warren Barker, Colne, Lancaster, *Mattseide aus Viscose*. Man verarbeitet eine Viscose, der man geringe Mengen (0,5%) in k. W. nicht ll. Stärke, z. B. Reisstärke, zugefügt hat. (E. P. 347 396 vom 6/3. 1930, ausg. 21/5. 1931.) ENGEROFF.

Lustrafil Ltd., Nelson, Lancaster, und Sidney Warren Barker, Lancaster, *Mattseide aus Viscose*. Man vermischt die Spinnlsg. mit einer zuvor hergestellten Emulsion von Chlorkohlenwasserstoffen ohne schwerl. oder unkl. Zutaten, z. B. mit einer Emulsion von CCl₄ u. Stärke. Statt Stärke kann man auch *alkylierte Naphthalinsulfonsäuren* verwenden. (E. P. 349 658 vom 6/5. 1930, ausg. 25/6. 1931.) ENGEROFF.

Feldmühle Akt.-Ges., vorm. Loeb, Schönfeld & Co., Rorschach, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung von Hochglanzfäden, Bändern, Filmen usw. von großer Trocken- und Naßfestigkeit und Elastizität aus Viscose*, dad. gek., daß man eine Viscose verarbeitet, die einen Geh. an mindestens einem die Phenolgruppe enthaltenden, die Sulfogruppe aber nicht enthaltenden Zusatzstoff oder dessen Salze aufweist. Die nämlichen Zusatzstoffe, wie z. B. Phenol, Kresol, kann man auch dem Fallbad zufügen. (Schwz. P. 146 820 vom 19/8. 1929, ausg. 1/8. 1931. D. Prior. 29/10. 1928.) ENGEROFF.

Comptoir des Textiles Artificiels, Frankreich, *Künstliche Wolle aus Viscose*. Man verspinnt eine Viscose, der man im Laufe ihrer Herst. *Schwefelblumen* zugefügt hat. Zweckmäßig gibt man die Schwefelblüte schon der Alkalicellulose, die auf Viscose verarbeitet wird, zu. (F. P. 36 470 vom 26/12. 1928, ausg. 14/6. 1930. Zus. zu F. P. 626 956; C. 1927. II. 3084.) ENGEROFF.

Benno Borzykowski, Deutschland, *Verfahren zur Herstellung und Nachbehandlung von Kunstseide*. Die aufgewundenen Fäden werden in einem Arbeitsgange mechan. gereinigt, sortiert, gegebenenfalls auch direkt geschlichtet u. auf Bobinen der Textilindustrie zugeführt. (F. P. 687 076 vom 21/12. 1929, ausg. 4/8. 1930. D. Prior. 22/12. 1928; 24/1., 1/3. u. 24/6. 1929.) ENGEROFF.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Frankreich, *Nachbehandlung künstlicher Gebilde aus Celluloseestern oder -äthern*. Man läßt auf die Fäden, Folien Dämpfe von Weichmachungsmitteln, z. B. Dämpfe von CHCl₃, Nitromethan, Dioxan einwirken u. setzt die Gebilde gleichzeitig oder später mechan. Einw. (Streck- oder

Preßprozeß) aus. Man kann z. B. künstliche Fäden auf diese Weise um über 200% ihrer ursprünglichen Länge strecken. (F. P. 705 359 vom 12/11. 1930, ausg. 5/6. 1931. E. Prior. 2/5. 1930.)

ENGEROFF.

Bakelite-G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg, *Spinndüse, insbesondere für die Kunstseidenherstellung*, 1. dad. gek., daß sie aus den Rk.-Prodd. mehrwertiger Alkohole u. mehrbas. Säuren oder deren Anhydriden besteht. — 2. dad. gek., daß als Herstellungsmasse die Rk.-Prodd. von *Glycerin* u. *Phthalsäureanhydrid* dienen. — 3. dad. gek., daß der M. Weichmachungsmittel zugesetzt werden. (D. R. P. 536 666 Kl. 29a vom 26/6. 1928, ausg. 24/10. 1931.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung wertvoller Massen aus Cellulosederivaten*, dad. gek., daß Cellulosederiv. zuerst zerrieben u. hierauf vermahlen werden. Man verwendet Cellulosederiv. von Faserstruktur. Die nach dem Verf. erhaltenen Prodd. können ohne Entfernung der etwa vorhandenen Anfeuchtungsmittel direkt zur Herst. von *Überzügen, plast. Massen, Kunststoffen* usw. vielseitige Verwendung finden. (Schwz. P. 146 871 vom 29/10. 1929, ausg. 16/7. 1931. D. Prior. 2/1. 1929.)

ENGEROFF.

Paraffine Comp., Inc., San Francisco, V. St. A., übert. von: **Dozier Finley**, Berkeley, V. St. A., *Bodenbelag*, bestehend aus einem Filzmaterial, das mit einem trocknenden Öl (z. B. chinesisches Holzöl) u. einem leicht angefärbten Harz (z. B. sog. Esterharz) imprägniert ist. (A. P. 1 802 009 vom 24/1. 1927, ausg. 21/4. 1931.)

BEIERSDORF.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Burrows Moore, *Die Absorption und Retention von Kohlenwasserstoffen durch feste Brennstoffe*. III. (II. vgl. C. 1931. II. 2088.) Es werden weitere Verss. u. analyt. Methoden beschrieben, die an Kohlen u. Koks unter bestimmten Bedingungen Beziehungen ergeben sollen zwischen der absorptiven u. retentiven Fähigkeit gegen KW-stoffe hinsichtlich der Konst. Die Absorption bituminöser Kohle bzgl. der KW-stoffgruppe Benzol, Toluol u. Xylol ist bedingt durch die mol. Konst. dieser KW-stoffe; die Wrkg. der Paraffine Pentan bis Decan wird verursacht durch die physikal. Eig. der KW-stoffe u. Brennstoffe. Bestimmte Beziehungen zwischen der retentiven Fähigkeit der Brennstoffe u. den physikal. u. chem. Eig. der KW-stoffe lassen sich nicht erkennen. An zahlreichen Kurven u. Tabellen werden die Ergebnisse besprochen. (Fuel 10. 436—42. Okt. 1931.)

SCHILDWÄCHTER.

Burrows Moore, *Das Verhalten von festen Brennstoffen während der Oxydation*. VI. *Der Einfluß auf die Verbrennungseigenschaften von mit Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasser vorbehandelter Kohle*. (V. vgl. C. 1931. II. 1957.) In einem App. (Abb. im Original) werden zwei entsprechend vorbereitete bituminöse Kohlen der Einw. von O₂, N₂ u. CO₂ bei einem Druck von 650 mm Hg während 3 Stdn. bei einer Temp. von 16° ausgesetzt. Von den behandelten u. unbehandelten Proben werden jeweils die flüchtigen Anteile, sowie der Zündpunkt u. der Verlauf der Temp.-Zeit-Kurve im O₂-Strom bestimmt. O₂ u. N₂ verursachen keine wesentliche Änderung der Verbrennungseigg.; CO₂ bewirkt ein Anwachsen der Reaktionsfähigkeit der Kohle gegenüber O₂. — Weitere Proben lufttrockener Kohlen werden in Exsiccatoren über konz. H₂SO₄ u. dest. W. während 90 Stdn. belassen, dann der Verlust bzw. die Zunahme der Feuchtigkeit, sowie die Verbrennungseigg. bestimmt u. mit unbehandelter Kohle verglichen. Überschüssige Feuchtigkeit erhöht die relative Entzündungstemp., vermindert die Verbrennungsfähigkeit u. den spontanen Zündungsverlauf. (Fuel 10. 344—49. Aug. 1931.)

SCHILDWÄCHTER.

Burrows Moore, *Das Verhalten von festen Brennstoffen während der Oxydation*. VII. *Die Unterscheidung von Kohlen hinsichtlich ihres Bestrebens zur spontanen Entzündung*. (VI. vgl. vorst. Ref.) In einer Apparatur wird an mehreren bituminösen Kohlen bekannten Feinheitsgrades das relative Entzündungsbestreben (Glimmpunkt) u. die Entflammung der flüchtigen Anteile bestimmt, wenn die jeweilige Kohleprobe Sauerstoff bestimmter Temp. ausgesetzt wird; ferner der Verlauf der Temp.-Zeit-Kurve für die Vorzündungsperiode, der mittlere Verlauf der Kurve nach der Zündung bis zur Erreichung der Maximaltemp. u. die Fläche unter der Kurve. Die Ergebnisse werden eingehend an Tabellen u. Kurven beschrieben. (Fuel 10. 394—400. Sept. 1931.)

SCHILDWÄCHTER.

Elvet Lewis, *Die Einwirkung von Hitze auf eine Süd-Wales-Dampfkohle*. Eine

nicht backende Kohle wurde im Temp.-Bereich von 380—900° bei 20—25 mm Hg-Druck in einem beschriebenen App. erhitzt, der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Schwefel-, Sauerstoff- u. Aschegeh. des Rückstandes, sowie die Koksausbeute bestimmt, untereinander u. mit der ursprünglichen Kohle verglichen. (Fuel 10. 372—76. Aug. 1931. London, The Northern Polytechnic.)

SCHILDWÄCHTER.

A. H. Eastwood und **J. W. Cobb**, *Der Einfluß anorganischer Bestandteile bei der Verkokung und Vergasung von Kohle. Bericht 1930—31 des Gasforschungsinstituts.* CaO, CaCO₃, Fe₂O₃ u. Al₂O₃, der Kohle zugemischt, erhöhen die Ausbeute an NH₃ bei der Verkokung u. erniedrigen den N-Geh. des Koks. Streichen die Entgasungsprodd. der Kohle nach ihrem Entweichen über die anorgan. Körper, so steigt ebenfalls die NH₃-Ausbeute, weshalb deren Anstieg nicht die Ursache für den Rückgang des N-Geh. im Koks sein kann. Da die NH₃-Entw. mit der abdest. Gasmenge parallel geht, stammen beide Stoffe aus den gleichen festen Ausgangskörpern. Durch Verkokung in einer H-Atmosphäre steigt die NH₃-Bldg. infolge von Rkk. zwischen dem Wasserstoff u. dem Koksstickstoff. (Gas World 95. 429—31. 31/10. 1931.)

SCHUSTER.

Ch. Berthelot, *Verschmelzung und chemische Ausnutzung der Steinkohle. Augenblicklicher Stand der Technik in Europa und den Vereinigten Staaten.* (Chim. et Ind. 26. 763—80. Okt. 1931.)

K. O. MÜLLER.

Belani, *Das Babcockverfahren für Schmelkraftwerke.* Beschreibung des Verf. zur Braunkohlenverschmelzung mit Verfeuerung des pulverisierten Grudekoks unter Dampfkeseln. (Brennstoff- u. Wärmewirtschaft 13. 183—85. Okt. 1931.)

SCHUSTER.

H. Siebel, *Untersuchungen an Schmelanlagen vor Kesselfeuerungen (System Pintsch).* Ausführliche Beschreibung einer nach dem Spülgasverf. arbeitenden Anlage im Reichsbahnkraftwerk Altona nebst Mitteilung von Betriebsergebnissen u. Verbesserungsvorschlägen. (Braunkohle 30. 909—17. 936—41. 24/10. 1931. Kiel.)

SCHUSTER.

E. V. Evans und **H. Pickard**, *Eine Untersuchung über die Natur und die Eigenschaften von Kohlenteer.* Es werden Beziehungen zwischen Temp. u. Konsistenz von Teeren u. bituminösen Bindemitteln aufgestellt, deren logarithm. Ausdruck einer Geraden entspricht, so daß zwei bei verschiedenen Temp. ausgeführte Konsistenzbest. das ganze Temp.-Bereich kennzeichnen können. Verss. mit Zusätzen von bas. oder neutralen KW-stoffverbb. zum Teer ergeben stärkeres Absinken der Viscosität als entsprechende Mengen phenol. Anteile. Die durch Zusatz von Naphthalin, Anthracenöl oder Pech bewirkte Änderung in der Lage u. im Verlauf der log. Temp.-Konsistenzkurve wird dargestellt u. besprochen. Es wird ein Viscosimeter beschrieben, das die Konsistenzbest. von dünnen Teeren u. Hartpech erlaubt, sowie seine Wirksamkeit an Beispielen gezeigt. Weitere Unterss. beschäftigen sich mit dem freien Kohlenstoff hinsichtlich der Konsistenz eines Peches, der Dispergierung von Kohle im Teer u. Vergleichsverss. mit Asphalt. — Zahlreiche Tabellen u. Kurven geben die Vers.-Ergebnisse wieder. (Fuel 10. 352—69. Aug. 1931. South Metropolitan Gas Comp.)

SCHILDWÄCHTER.

F. Muhlert, *Die chemische Auswertung des Koksofengases.* Wasserstoffgewinnung durch fraktionierte Tiefkühlung. Bzn.-Synthese. Methan als Motortreibstoff, seine Umwandlung in Acetylen u. dessen Hydrierung zu Bzl. u. Bzn. Glykol- u. A.-Herst. aus Äthylen. (Chem.-Ztg. 55. 826—27. 28/10. 1931.)

SCHUSTER.

R. H. Clayton, **H. E. Williams** und **H. B. Avery**, *Kohlengasreinigung mit Eisenoxyd.* Beschreibung der Faktoren, die die Aufnahmefähigkeit von Reinigungsmassen für H₂S beeinflussen. (Gas World 95. 371—73. Gas Journ. 196. 311—15. 4/11. 1931.)

SCHUSTER.

Freitag, *Regenerierung der Abfallschwefelsäure der Benzolreinigung nach dem Ufer-Verfahren.* Das Verf. besteht darin, daß die H₂SO₄ bei Ggw. des Bzl. durch einfaches Verdünnen mit k. W. — im Agitator — regeneriert wird. Die W.-Menge ist so zu bemessen, daß eine H₂SO₄ von 40° B_é. erhalten wird, die dann zur Herst. von (NH₄)₂SO₄ verwendet werden kann. Die W.-Zufuhr bei der Reinigung des Rohbenzols mit konz. H₂SO₄ erfolgt bei einer Temp. von 50—53°, die Harze scheiden sich ab, werden Bzl. I. u. bei der Redest. des Bzl. als Cumaronharz gewonnen. (Chem.-Techn. Rdsch. 46. 490—91. 27/10. 1931.)

K. O. MÜLLER.

M. G. Levi, **C. Padovani** und **M. Busi**, *Versuche und Untersuchung über italienische Naturgase. II. Untersuchung der höheren Kohlenwasserstoffe.* (I. vgl. C. 1931. II. 520.) In sämtlichen untersuchten Naturgasen aus den Bezirken Aemiliana, Lombardei u. Venedig konnten Paraffin-KW-stoffe höher als CH₄ nachgewiesen werden. Einen ausgesprochenen N-Geh. zeigte das Gas der Abanotherme u. eines artes. Brunnens von Codagno. Aromat. u. ungesätt. KW-stoffe konnten in keinem Falle nachgewiesen werden.

Reiches Tabellenmaterial im Original. (Annali Chim. appl. 21. 245—58. Mai 1931. Mailand.) GRIMME.

Nikolaus Mayer, *Naturgas-Gasolin*. (Vgl. C. 1931. II. 359.) Gasbenzin wird neuerdings in immer größerem Umfang nutzbar gemacht. Die Gewinnung erfolgt im period. Betrieb mit akt. Kohle oder kontinuierlich mit Absorptionsfl. Vork. u. Analysenmethoden werden besprochen. Die DD. der so gewonnenen Benzine liegen zwischen 0,600—0,700. Einzelheiten im Original. (Petroleum 27. 464—69. 17/6. 1931.) CONRAD.

H. R. Lang und **R. Jessel**, *Spezifische und Gesamtwärme verschiedener Erdölfractionen und ihre Beziehung zu anderen Eigenschaften*. VI. (V. vgl. C. 1931. II. 2245.) Die Messungen von spezif. Wärme, Gesamtwärme, Mol.-Gew., Refraktionszahl u. Ausdehnungskoeffizient werden auf pers. Rohöl ausgedehnt. Die Vorbereitung der Proben (Fraktionen) wird unter den gleichen Bedingungen vorgenommen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 572—84. Sept. 1931.) CONRAD.

H. de Cizancourt, *Über Erdölwässer*. I. *Chemische Eigenschaften der Wässer*. Die eingehende Studie über Zus. (Salzgeh. u. Alkalinität nach CH. PALMER), Einteilung, Veränderungen durch Kontakt mit KW-stoffen u. Sedimenten, Rkk. der Oberflächen- u. Tiefenwässer untereinander, Einfluß der Konz. führt zur Unterscheidung von 3 Gruppen: Unveränderte Oberflächenwässer, modifizierte Oberflächenwässer u. veränderte ozean. fossile Gewässer. Prakt. Anwendungen dieser Unterscheidung. (Ann. Office. Nat. Combustibles liquides 6. 195—24. März/April 1931.) NAPHTALI.

Horace M. Weir, *Trennungs- und Mischungsprobleme bei der Erdölverarbeitung*. Vf. diskutiert Verff. zur Trennung von miteinander nicht mischbaren Fl. unter gewöhnlichem u. erhöhtem Druck, Verff. zur Trennung von Emulsionen mittels Zentrifuge, Elektrizität, Chemikalien, Wärme, Filtration durch Sand oder durch absorbierende Erden u. die physikal., insbesondere auch die kolloidchem. Bedingungen dabei. Vf. geht dann ein auf die Abscheidung von Paraffin u. einige spezielle Verff. dazu, sowie auf die Abscheidung von Tröpfchen oder Nebeln aus Dämpfen bei der Dest. (World Petroleum 2. 490—91. 546—47. 590—91. Aug. 1931.) NAPHTALI.

Ryosaku Kobayashi, *Allgemeine Bestandteile japanischen Erdöls*. 1. *Die unter gewöhnlichem Druck bis 200° destillierbare Fraktion des Erdöls von Nishiyama*. Dest. im Claisenkolben u. Best. des Geh. der Fraktionen an ungesätt., arom., Naphthen- u. Paraffin-KW-stoffen. Tabellen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 289B bis 294B. Aug. 1931.) NAPHTALI.

E. F. Nelson und **Gustav Egloff**, *Gutes Ergebnis beim Cracken argentinischer Erdöle*. Relativ geringe Ausbeuten an Leichtöl werden durch Cracken verbessert. Analysen von Rohölen u. Crackresultate. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 23. 22. 98. 22/10. 1931.) NAPHTALI.

C. H. S. Edmonds, *Fortschritte in der fraktionierten Destillation*. 2-stufige unter atmosphär. Druck u. Vakuum arbeitende Einheiten, Vakuumanlagen für Schmieröl- u. Paraffinverarbeitung gestatten wirksamste Fraktionierung des Rohöls. Einzelheiten, Abbildungen, Tabellen im Original. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 425—50. Juli 1931.) NAPHTALI.

H. Mallison, *Über das Verhalten von Gemischen von Straßenteer und Asphaltbitumen*. (Vgl. auch C. 1931. II. 1799.) Vf. gibt Erklärungen für die von WALTHER (C. 1931. II. 168) an Gemischen von Straßenteer u. Asphaltbitumen beobachteten Unregelmäßigkeiten bei der Best. der Erweichungspunkte u. Verdunstungsverluste. (Teer u. Bitumen 29. 446—47. 20/10. 1931.) HOSCH.

R. M. Scott, *Heiße Misch-Straßenasphalte*. Die Eigg. von Straßenasphalt sowie von Zusatzmaterialien für Bitumina werden besprochen. (Commonwealth Engineer 19. Nr. 2. 71—73. 1/9. 1931. Melbourne.) CONSOLATI.

Ernst W. Steinitz, *Kolloidgraphit-Schmierung, ihre Ziele und Resultate*. (Kolloid-Ztschr. 57. 114—18. Okt. 1931. Berlin-Wannsee.) LESZYNSKI.

August Hagemann, *Synthetische Schmieröle*. Literaturübersicht. Bericht über eigene Verss. mit AlCl₃ im Schmelteer eine Polymerisation u. weitgehende Entschwefelung zu erreichen. (Erdöl u. Teer 7. 464—66. 478—80. 25/10. 1931. Berlin.) CONSOLATI.

Harold A. Cassar, *Einfluß reiner Olefine auf die Gumbildung in Gasolin*. Dieser Einfluß wurde untersucht an reinen Olefinen (2-Penten, Trimethyläthylen, Hexen, Hepten, Diisobuten, Diamylen, Cyclohexen, Dimethylbutadien, 2-Methylhexadien, 2,4-Limonen u. Styrol), die zu 20% in reinem Gasolin gel. wurden, das mittels AlCl₃ u. Dest. von ungesätt. KW-stoffen befreit war. — Nach 4-Stdn. Oxydation bei 100°

u. 7 at ergaben einfache Olefine in 20%ig. Lsg. keine Gumbldg. (Crackgasolin unter gleichen Bedingungen gibt Gum). Nach 24 Std. Oxydation unter gleichen Bedingungen beginnt Gumbldg. Diolefine geben bereits bei einfacher Verdampfung der Lsg. große Mengen Gum. H₂SO₄ verwandelt Olefine z. T. in nichtflüchtige Gumverbb. Peroxyd enthaltende Olefine werden auch nach Waschung mit NaOH in Gumstoffe durch SO₂ (SO₂-Bldg.) verwandelt, nicht aber durch NaOH, HCl, H₂S, Eg., etwas mehr durch Sulfosäuren. Gealtertes (peroxydhaltiges) u. darum klopfendes Gasolin wird durch Laugenwäsche „verjüngt“, der Porzellanschalentest verbessert, ebenso der Klopfwert. — Der Gungeh. steht in keiner Beziehung zum Kp. oder S-Geh. eines Gasolins. Tabellen. (Ind. engin. Chem. 23. 1132—34. Okt. 1931. Elizabeth, N. J., Standard Oil Co.) NAPH.

C. K. Francis, *Entwicklung der Lieferbedingungen für Gasolin*. Schilderung der Entw. der Gasolinindustrie u. der Wandlung der Lieferbedingungen (z. B. Dest., D., Farbe, Klopfbest.) mit Abbildungen u. techn. Einzelheiten. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 23. 30—31. 100. 22/10. 1931.)

H. C. Dickinson, *Fortschritt in der Normung der Klopfmessung*. Kurzer Überblick über die Arbeiten zur Erforschung des Klopfens. Bericht über den augenblicklichen Stand. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 5. 88. 162. Mai 1931.) CONR.

Arch L. Foster, *Die Octanzahl soll nur mit Vorsicht angewendet werden, bis die neue Standardmethode ausgearbeitet ist*. (Vgl. C. 1931. II. 1231.) Es wird Zurückhaltung in der Anwendung der „Octanzahl“ empfohlen, da diese noch nicht als offizielle Standardmethode angenommen ist. Die Arbeiten zur Normung des Motors u. der Methode sind noch nicht abgeschlossen. (National Petroleum News 23. Nr. 27. 34—35. 8/7. 1931.)

—, *Die vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Octanzahl*. Prüfmotor. Methode u. apparative Ausrüstung einer Standardmethode für Klopfmessungen werden vorgeschlagen. (National Petroleum News 23. Nr. 31. 47—54. 5/8. 1931.) CONRAD.

Carl Holthaus, *Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Stein- und Braunkohlen*. Prüfung verschiedenster Verf. zur Best. der Feuchtigkeit in Brennstoffen. Als geeignet erwiesen sich: das Xylolyrf., das Trocknen der Kohle im Vakuum nach ILLOW, das kryohydrat. Verf. nach DOLCH u. STRUBE, das Trocknen bei 105° unter Auffangen des ausgetriebenen W.; ebenfalls geeignet ist die in der Praxis übliche Feuchtigkeitsbest. durch Trocknen einer großen Kohlenprobe bei 105° über Nacht, während bei einer kleinen Probe von einigen g sowohl bei 105°, als auch bei 135° durch Adsorption von Luft an der Kohle, ihre teilweise Oxydation oder durch Abgabe von flüchtigen Bestandteilen unrichtige Werte erzielt werden. Als ungeeignet erwies sich das Verf. von ZEREWITNOW zur Best. des durch Pyridin aus der Kohle extrahierten W. mit Hilfe seiner Rk. mit Mg-Methyljodid unter Bldg. von Methan, dessen Menge gemessen wird. (Arch. Eisenhüttenwesens 5. 149—62. Sept. 1931. Dortmund, Chemikerausschuß d. Vereins deutscher Eisenhüttenleute.)

John Corsiglia, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Entzündungsgeschwindigkeit von Gas-Luftgemischen*. Sie beruht auf der Best. der Mantelfläche von inneren Flammenkegeln bei Bunsenbrennern aus photograph. Flammenbildern. Vers.-Ergebnisse mit reinen Gasen u. techn. Gasmischungen. (Amer. Gas Assoc. Monthly 13. 437—42. Okt. 1931.)

E. A. A. Grönwall und **H. J. H. Nathorst**, Stockholm, *Entfernen von Schwefelkies aus Kohle*. Die fein zerkleinerte Kohle wird in trockenem Zustand der Einw. starker magnet. Felder ausgesetzt. (Schwed. P. 67 456 vom 2/5. 1927, ausg. 4/6. 1929.)

Roland Wasmuht, Aachen, *Schwelverfahren, insbesondere zur Verschmelzung staubförmiger Brennstoffe*, dad. gek., daß der Brennstoff in an sich bekannter Weise von einem Gasstrom oder Gasluftgemisch getragen wird, welches in einem Kompressor verdichtet wird, derart, daß die Kompressionswärme zur Verschmelzung des Brennstoffes ausgenutzt wird. — 2. dad. gek., daß der Verdichter nach Art einer Viertaktverbrennungsmaschine ausgebildet ist, derart, daß im ersten Hub das Ansaugen bzw. die Füllung mit dem mit Staub beladenen Gasmisch u. im zweiten Hub die adiab. Kompression u. die Verschmelzung erfolgt, während beim dritten Hub die adiab. Expansion des Schwelgases u. beim vierten Hub das Ausstoßen des Gemisches erfolgt. (D. R. P. 535 844 Kl. 10a vom 9/4. 1929, ausg. 19/10. 1931.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Mathies Pier, Heidelberg, und **Karl Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zum Schwelen staub-*

förmiger oder staubender kohlenstoffhaltiger Stoffe, dad. gek., daß der mit den Gasen u. Dämpfen fortgeführte Staub durch fl. C-haltige Stoffe niedergeschlagen wird, u. daß das erhaltene Öl-Staubgemisch in den Schmelofen zurückgeführt wird, wo die Öle einer Cracking unterworfen werden. — 2. dad. gek., daß man die fl. C-haltigen Prodd., z. B. Rückstände der Druckhydrierung, in die abziehenden Gase u. Dämpfe einspritzt. — 3. dad. gek., daß man soviel fl. Prodd. aus den abziehenden Gasen u. Dämpfen kondensiert, daß der mitgerissene Staub im Schmelraum zurückgehalten wird. (D. R. P. 536 190 Kl. 10a vom 29/11. 1928, ausg. 21/10. 1931.) DERSIN.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Hubmann**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zum Schwelven von Brennstoffen, insbesondere von solchen mit hohem Aschengehalt*, durch Hindurchleiten von Gasen, die durch Mischen mit h. Rk.-Gasen erhitzt werden, die bei der teilweisen Verbrennung oder Vergasung des entschwelten Gutes mittels Luft oder Sauerstoffs unterhalb der Schmelzone entstehen, dad. gek., daß die zwischen der Kokskühlzone u. der Schmelzone erzeugten Reaktionsgase mit den durch die Kokskühlzone aufsteigenden, als Schwelmittel dienenden Gasen aus der Reaktionszone abgesaugt u. in die Schmelzone eingeführt werden. (D. R. P. 536 045 Kl. 10a vom 19/12. 1925, ausg. 19/10. 1931.) DERSIN.

J. Plassmann, Duisburg, *Verkokungsform für bituminöse Brennstoffe*, gek. durch vertikal übereinander angeordnete, ringförmige, am äußeren Umkreis offene Kammern, in denen das zu verkokende Material während der Aufheizperiode liegen bleibt. Diese Kammern wechseln ab mit außen geschlossenen, ringförmigen Aufheizkammern, welche jedoch innen offen sind u. mit ersteren Kammern kommunizieren. Das Ganze ist von einem Mantel umgeben, wobei entweder der Mantel sich dreht u. die Ofenkonstruktion stillsteht oder umgekehrt. Das Verkokungsgut wird unter kontinuierlichem Druck durch Schneckengetriebe in die Kammern eingeführt. Die Getriebe sind so angeordnet, daß sie eine Relativbewegung im Verhältnis zu den Kammern ausführen können. (Hierzu vgl. F. P. 31957; C. 1927. II. 2636.) (Schwed. P. 67 219 vom 19/10. 1926, ausg. 23/4. 1929. D. Prior. 27/10. 1925 u. 26/1. 1926.) DREWS.

Koppers Coke Oven Co., Ltd., Sheffield, übert. von: **Heinrich Koppers A.-G.**, Essen, *Kühlen von Kohlendestillationsgasen*. Als Kühlmittel dient im Kreislauf verwendetes W. Vor der Rückkühlung des W. wird das Naphthalin aus ihm entfernt, indem man es mit einem Öl wäscht, welches in W. unl. ist, u. welches als Lösungsm. für das Naphthalin dient. (E. P. 357 801 vom 9/10. 1930, ausg. 22/10. 1931.) DREWS.

Gas Chambers & Coke Ovens Ltd., Westminster, übert. von: **F. J. Collin A.-G.**, Dortmund, *Entfernen von Naphthalin aus Kohlendestillationsgasen*. Die noch h. Gase werden zunächst mit verdampften Naphthalinlösungsmm. behandelt. Danach werden die Gase durch unmittelbare Behandlung mit W. gekühlt, so daß sich die mit dem Naphthalin beladenen Lösungsmm. zusammen mit dem W. abscheiden. Die Trennung des W. vom Lösungsm. erfolgt in einem besonderen Abscheider, welcher zwischen dem Kühler für das Gas u. dem Rückkühler für das W. angeordnet ist. (E. P. 357 847 vom 15/11. 1930, ausg. 22/10. 1931.) DREWS.

Thomas Alborn Clapham, Keighley, *Entfernen von Naphthalin aus Kohlendestillationsgasen*. Das Gas strömt durch eine Reihe von Wärmetauschern. Die Kühlung erfolgt zunächst auf indirektem Wege mit den die Wärmetauscher verlassenden Gasen. Die weitere Kühlung wird durch indirekte Einw. einer Kühlfl. vorgenommen. Anschließend folgt Behandlung des Gases mit geeigneten Lösungsmm., wie z. B. Öl. (E. P. 356 763 vom 3/5. 1930, ausg. 8/10. 1931.) DREWS.

Karl Eugen Spanier, Piesteritz, *Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Kohlendestillationsgasen* oder anderen Gasen unter Oxydation zu S durch Behandeln der Gase mit einer sauren Ferrisalzlsg., wie Ferrisulfatlsg., Entfernung des abgeschiedenen S u. Regenerierung der gebildeten Ferrosalzlsg. durch O-haltige Gase, wie z. B. Luft, 1. dad. gek., daß die Regeneration unter Druck von mindestens 100 at bei Kp. u. darunter erfolgt. — 2. dad. gek., daß die Regeneration der Ferrosalzlsg. durch Zusatz katalyt. wirkender Metallverb., wie Hg- oder Metallverb. der 7. u. 8. Gruppe des period. Systems, beschleunigt wird. (D. R. P. 521 648 Kl. 26d vom 30/12. 1928, ausg. 29/10. 1931.) DREWS.

Heinrich Koppers A.-G. und **Christian J. Hansen**, Essen, *Entfernen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Gasen* nach D. R. P. 513953, 1. dad. gek., daß vor der eigentlichen, der gleichzeitigen Bindung von NH_3 u. H_2S dienenden Umsetzung eine Auswaschung nur des NH_3 aus dem Gase durch die mit NH_3 chem. nicht mehr reaktionsfähige, ausgebrauchte Waschl. erfolgt, die in das Verf. an Stelle des sonst

durch Dest. anzureichernden verdichteten NH_3 -W. wieder zurückgeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Auswaschung des NH_3 durch eine Fe-Hydroxyde enthaltende Waschl. erfolgt, um neben der NH_3 -Auswaschung gleichzeitig den Überschuß des H_2S zu entfernen, wobei die Fe-Hydroxyde enthaltende Waschl. durch Behandeln der im weiteren Verlauf des Verf. anfallenden FeS-haltigen Waschl. mit O-haltigen Gasen bzw. Luft gewonnen wird. — 3. dad. gek., daß mit Durchführung der Waschung oberhalb des Taupunktes das Gesamtverf. als direktes, mit Waschung am Taupunkt oder darunter als halbdirektes durchgeführt wird. (D. R. P. 536 428 Kl. 26d vom 25/11. 1927, ausg. 23/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 513 953; C. 1931. I. 1213.) DREWS.

Empire Oil & Refining Co., Dover, Delaware, übert. von: **John C. Walker**, Eldorado, Kansas, *Verhinderung der Korrosion von Metallteilen durch Rohmineralöle*. Die geförderten Rohmineralöle werden mit Alkalisalzen einwertiger Phenole versetzt. (A. P. 1 829 705 vom 12/3. 1925, ausg. 27/10. 1931.) RICHTER.

Chester P. Dennhardt, Los Angeles, V. St. A., *Zerstörung von Petroleum-Wasseremulsionen*. Das Rohöl wird unter Druck in eine Vorr. geleitet, in der ein Rührwerk, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter, emulsionsaufhebender Stoffe, wie Na-Oleat, -Resinat, -Silicat, Phenol, eine quetschende Wrkg. auf das Öl ausübt. (A. P. 1 814 298 vom 6/9. 1927, ausg. 14/7. 1931.) DERSIN.

Texas Co., New York, übert. von: **Richard J. Dearborn** und **George W. Gray**, V. St. A., *Spaltung von Rohölen und Teeren*. Das Öl wird auf eine Temp. $>300^\circ\text{F}$ in einer Crackschleife vorerhitzt u. dann in mehrere miteinander verbundene wärmeisolierte Spaltkessel geleitet, in denen ein bestimmter Ölspiegel aufrecht erhalten wird. Unter diesen wird Luft eingeblasen, so daß gleichzeitig eine Spaltung u. Bldg. O_2 -haltiger Prodd., wie *Alkohole, Aldehyde, Ketone, Fettsäuren* u. *Phenole*, bewirkt wird. In einer Fraktioniervorr. werden die leichten Prodd. abdest. u. die schweren Rückstände erneut der Crackschleife zugeführt. (A. P. 1 814 621 vom 20/4. 1926, ausg. 14/7. 1931.) DERS.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, V. St. A., *Spaltverfahren*. Das rohe Mineralöl wird in einer Spaltblase zusammen mit AlCl_3 auf Spalttemp. erhitzt, wobei die Dämpfe der gebildeten niedrigsd. *KW-stoffe* durch einen Dom zu einem Kühler entweichen. Um das Mitgehen von AlCl_3 u. hochsd. Anteilen zu verhindern, ist in dem oberen Teil der Spaltblase eine rotierende, wassergekühlte Trommel angebracht. (A. P. 1 810 648 vom 16/8. 1922, ausg. 16/6. 1931.) DERSIN.

Automotive Distillate Corp., Independence, übert. von: **Clifton John Pratt**, St. Louis, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Ausgangsöl wird bei 1250°F in der Dampfphase gcrackt u. in einen hohen Fraktionierturm unter einen Spiegel von vorgeheiztem Öl eingeleitet, wodurch hier weitere Spaltung bewirkt wird. Das gebildete Gasolin verläßt dampfförmig den Turm, während in einer Zwischenstufe ein Mittelöl kondensiert wird, das nach entsprechender Vorwärmung zusammen mit frischem Rohöl als Ausgangsöl dient. (A. P. 1 810 574 vom 14/6. 1928, ausg. 16/6. 1931.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Rohöl wird durch eine Rohrschleife geleitet u. tritt in eine Verdampfungskammer, von wo die Dämpfe in einen Dephlegmator übertreten. Die Leichtöle gehen dann zu einem Kühler. Der Dephlegmator ist liegend angeordnet u. mit wechselseitig versetzten Prallplatten versehen. Um die Anlage schnell abkühlen u. außer Betrieb setzen zu können, sind Ventile vorgesehen, die einen Kreislauf von k. Öl durch die Heizrohre ermöglichen. (A. P. 1 725 067 vom 23/3. 1921, ausg. 20/8. 1929.) DERSIN.

Milon J. Trumble, Alhambra, V. St. A., *Cracking und Hydrierung von rohen Mineralölen*. Das Öl wird in mehreren aufeinanderfolgenden Kammern mit überhitztem W.-Dampf gespalten u. hydriert (Zeichnung). (A. P. 1 725 320 vom 24/12. 1924, ausg. 20/8. 1929.) DERSIN.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: **Lawrence M. Henderson** und **Henry C. Cowles jr.**, V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Zur Entfernung von S-Verbb., insbesondere Mercaptanen, werden die Öle mit Lsgg. von *Cu-Salzen*, z. B. CuCl_2 oder CuSO_4 , unter Luft durchblasen u. in Ggw. von *Borax* oder *Natriumtetraborat* als Mittel zur Erhaltung einer neutralen Rk. behandelt. (A. P. 1 815 563 vom 15/3. 1928, ausg. 21/7. 1931.) DERSIN.

Texas Co., New York, übert. von: **Otto Behimer**, Chicago, V. St. A., *Destillation von rohen Mineralölen*. Die Anlage besteht aus einer Heizschleife, von der das Öl in einen Dest.-Kessel tritt, u. 2 Fraktionierkolonnen. Das Rohöl wird vor dem Eintritt in die Heizschleife durch Rohrschlangen geleitet, die in den Fraktionierkolonnen

liegen, u. so durch Wärmeaustausch vorgewärmt, wobei beim jedesmaligen Durchgang durch eine Rohrschlange das Öl in einen neben der Kolonne angeordneten Behälter tritt, aus dem die durch die Vorheizung gebildeten Öldämpfe in die Mitte der Kolonne eingeführt werden. (A. P. 1 806 732 vom 10/2. 1928, ausg. 26/5. 1931.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., übert. von: Frederick W. Isles, Bayonne, V. St. A., *Kondensation von leichtem Gasolin*. Zur Erleichterung der Kondensation von leichten Gasolindämpfen wird Benzol in den Kondensator einer Dest.-Anlage eingeführt. An Stelle von Bzl. kann auch eine Benzinfraction ähnlicher Siedegrenzen verwendet werden. (A. P. 1 809 167 vom 25/1. 1927, ausg. 9/6. 1931.) DERSIN.

XX. Schieß- und Sprengstoffe; Zündwaren.

K. Gemeinhardt, *Die Entwicklung der chemischen Waffe*. Kurze Übersicht, aus der hervorgeht, daß während des Weltkriegs einige 50 Stoffe als chem. Kampfstoffe verwendet wurden, von denen am Ende des Krieges noch 12 im Gebrauch waren. 7 dieser Kampfgase haben sich als besonders wirksam erwiesen, so daß ihnen voraussichtlich auch heute noch Bedeutung zukommt: Chlor, Chlorpikrin, Phosgen, Perstoff (ClCOOCCl₂), Senfgas, ω-Chloracetophenon u. Blaukreuz [(C₆H₅)₂AsCl]. — Lewisit ist dem Senfgas nicht überlegen. (Gasschutz und Luftschutz 1931. 53—56. Okt.) BEHR.

A. Michel-Lévy und H. Muraour, *Notiz über die Entzündungstemperatur von Nitrocellulosepulvern*. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1211—13. Sept. 1931. — C. 1931. II. 2686.) HARTNER.

Lake Erie Chemical Co., übert. von: Byron C. Goss, Cleveland, V. St. A., *Gaspatronen für Scheintodpistolen*. Man stellt aus Gelatine mit einem Zusatz von 9 bis 35 Gewichts-% Glycerin in üblicher Weise Kapseln her, füllt in die Kapsel die gasentwickelnde Substanz, z. B. Chloracetophenon u. Äthylbromacetat, verschließt die Kapsel mit einem Deckel aus der gleichen M., der in die Kapsel hineinpaßt u. vergießt das obere Ende wieder mit der Gelatine-Glycerinmasse. Die so hergestellte Kapsel wird dann in eine passende Patrone mit Treibladung untergebracht. (A. P. 1 792 010 vom 24/4. 1929, ausg. 10/2. 1931.) SARRE.

Dynamit-Act.-Ges. vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg, *Darstellung von Monoäthanolamindinitrat und seinen Homologen*. Hierzu vgl. D. R. PP. 514 955, 516 284, 517 832; C. 1931. I. 2834. Nachzutragen ist folgendes: Butanolamin wird mit HNO₃ neutralisiert, die Lsg. im Vakuum zum Sirup eingedickt u. dieser langsam in ein Gemisch von 95—98%ig. HNO₃ u. A. u. Ä. eingetragen. Der ölige Nd. wird allmählich fest u. dann aus Butanol umkrystallisiert. (E. P. 357 581 vom 23/6. 1930, ausg. 22/10. 1931.) ALTPETER.

Swann Research Inc., Alabama, übert. von: Tenney L. Davis und Ernest H. Huntress, Cambridge, V. St. A., *Herstellung von Perchloraten diazotierter Aminodiphenylverbindungen*. 2,2'-Dinitrobenzidin wird mit NaNO₂ in Ggw. von HCl in üblicher Weise diazotiert. Man gibt die äquivalente Menge einer Lsg. von NH₄ClO₄ zu, filtriert den entstandenen orangefarbenen Nd., wäscht mit W., A. u. Ä. u. trocknet. Das Prod. explodiert beim Berühren oder Erwärmen mit größter Heftigkeit. — In ähnlicher Weise lassen sich Diazoniumperchlorate von 2-Aminodiphenyl-, 4-Aminodiphenyl u. Benzidin herstellen. (A. P. 1 828 960 vom 27/1. 1930, ausg. 27/10. 1931.) NOUVEL.

I. A. C. Industria Articolli Caoutchouc, Cirié (Italien), *Herstellung von gegen Yperit und ähnlich wirkende Gase widerstandsfähigen Stoffen*. Man bringt auf eine Seite eines Gewebes eine Schicht von fl. Leim auf, welchem Glycerin u. zwecks Härtung Kaliumbichromat oder Formaldehyd zugesetzt sind, trocknet, überzieht dann beiderseits mit einem wasserdichten Stoff, vorzugsweise Kautschuk u. vulkanisiert. Es können auch zwei Gewebe mit Hilfe der Leimschicht miteinander vereinigt werden, worauf man nach dem Trocknen wieder beide Seiten mit Kautschuk überzieht. Die Stoffe sind zur Herst. von Kleidungsstücken, Gasmasken u. dgl. geeignet. (Schwz. P. 146 835 vom 8/5. 1929, ausg. 16/7. 1931.) BEIERSDORF.

Hugo Stoltzenberg, Hamburg, *Streichholz zur Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften vergasbarer oder verschwelbarer Stoffe*, dad. gek., daß auf demselben geringe Mengen von vergasbaren oder verschwelbaren organ. Stoffen frei oder unter einer Schutzhülle aufgetragen sind. Es sollen z. B. die Eigg. von Chloracetophenon, Phenarsazinchlorid, Diphenylarsinecyanid, Bromcyan u. Triphosgen geprüft werden. (D. R. P. 517 068 Kl. 12g vom 26/6. 1929, ausg. 30/1. 1931.) HORN.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

N. J. Gawrilow und A. Simskaja, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Lederchemie*. I. Mitt. *Verschiebung des isoelektrischen Punktes von Kollagen nach Einwirkung von Trypsin*. Der isoelektr. Punkt von Eiweißstoffen läßt sich verschieben, z. B. wird der isoelektr. Punkt von Gelatine ($p_H = 4,7$) durch Desaminierung auf $p_H = 3,5-4,0$ u. durch Behandlung mit Formaldehyd auf $p_H = 4,3$ verschoben. Vff. zeigen, daß der isoelektr. Punkt von Kollagen durch Enzymeinw. (Trypsin, Oropon) von 4,7 auf 3,7 bzw. 3,4 verschoben wird. Die Arbeitsmethode beruht darauf, daß im isoelektr. Punkt Gelatine aschefrei erhalten werden kann. In ihren Vers.-Reihen verwenden Vff. Hautpulver u. nehmen als isoelektr. Punkt den p_H -Wert an, bei dem der Ca-Geh. ein Minimum aufweist. Der nach Veraschen des Hautpulvers maßanalyt. ermittelte Ca-Geh. variiert innerhalb der einzelnen Vers.-Reihen um Milligramme oder auch nur Zehntelmilligramme. Aus den Verss. ziehen Vff. folgende Schlüsse: Der isoelektr. Punkt von Kollagen wird durch Trypsineinw. nach der sauren Seite verschoben u. erreicht den p_H -Wert 3,4. Diese Verschiebung findet auch ohne Enzymwrkg. statt, jedoch viel langsamer. Die Veränderung des isoelektr. Punktes wird der Wrkg. eines Enzyms, der Enolase, zugeschrieben u. wird auf die Isomerisation der Peptidbindung aus der Keto- in die Enolform zurückgeführt. Der isoelektr. Punkt des Kollagens hängt von seiner Vorbehandlung ab. (Biochem. Ztschr. 238. 44—52. 1/8. 1931. Moskau, Inst. f. Lederindustrie.) GIERTH.

Edwin R. Theis und Arthur W. Goetz, *Eine kritische Untersuchung über das Pickeln*. Abgewogene Stücke gebeizter Blößen wurden mit wechselnden Mengen HCl u. NaCl 24 Stdn. gepickelt, wiedergewogen, ihre Volumzunahme festgestellt u. in den gebrauchten Pickeln der Geh. an Säure, Salz u. N u. der p_H -Wert bestimmt. Ferner wurde dilatometr. (vgl. C. 1930. I. 1882) der Hydratationsgrad gemessen. Die in Tabellen mitgeteilten Ergebnisse sind in zahlreichen Diagrammen ausgewertet. Diese behandeln zunächst den Einfluß der Pickelzus. auf die Säureabsorption, die auf Grund der Gesetzmäßigkeiten des DONNANSchen Membrangleichgewichts erklärt wird. Zur Berechnung der Salzkonz. a , die eine Schwellung durch die Säurekonz. b gerade verhindert, wird die empir. Gleichung aufgestellt: $a = 170 + 121,5 b - 10,4 b^2$. Wenn der ursprüngliche Pickel niedrige Salzkonz. aufweist, finden Vff. in den gebrauchten Lsgg. größere Salzmenge als anfänglich vorhanden waren, weil die aufgenommene Säure $CaCl_2$ aus der Blöße verdrängt u. NH_4 -Salze (von der Beize) ausgewaschen werden. Das Optimum der Säureabsorption, bei dem Salzzusätze die größten Unterschiede in der Absorption hervorrufen, liegt bei $3,5\%$ = 127 Millimol. HCl auf 100 g gebeizter Blöße. In diesem Bereich (beim $p_H = 1,5$) liegt auch das Schwellungsmaximum. Bei den dilatometr. Verss. ergab sich, daß in Ggw. von Säure allein die Schwellung u. die Hydratation der Haut in gleichem Maß zunimmt. Bei Salzzusätzen von 5—15% (vom Blößengew.) hat die Haut nur innerhalb niedriger Säurekonz. (bis $2,5\%$) die Neigung, W. zu binden. Bei höheren Salzgehh. (bis 45%) ist das W.-Bindungsvermögen in Ggw. von 5% Säure am größten. Höhere Säurekonz. wirken in steigendem Maß hemmend auf die Hydratation. Schwellung u. Hydratation gehen nicht parallel. Während bei niedrigeren Säurekonz., bei denen die Absorption der Säure durch die Haut beinahe vollständig ist, Salzzusatz eine noch stärkere Säureabsorption bewirkt, dabei aber die Schwellung infolge des Salzgeh. zurückgeht, zeigt die Hydratation bei diesen Konz.-Verhältnissen eine Zunahme. Eine Erklärung für dieses Verh. wird gegeben. Die N-Best. in gebrauchten Pickeln ergeben folgendes: Im Bereich niedriger Säurekonz. steigt bei Salzzusatz die Menge des gelösten N; bei höheren Säurekonz. ist sie für jede Salzkonz. niedriger als bei Abwesenheit von Salz u. wächst bei jeder gegebenen Salzkonz. mit steigendem Säuregeh. Je größer die Abnahme der gelösten N-Menge bei niedriger Säurekonz. u. abnehmenden Salzgehh. ist, desto größer ist auch die Zunahme bei steigenden Säuregeh. Zur Erklärung führen Vff. an, daß höhere Salzkonz. die Hydrolyse des Kollagens hemmen, aber einen gewissen Teil koagulierbarer Hautproteine in Lsg. bringen, der während der vorangehenden Vorgänge der W.-Werkstatt nicht aus der Haut entfernt worden ist. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 26. 505—45. Okt. 1931. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) SELIGSBERGER.

John Arthur Wilson, *Der Wert des Eigelbs in der Gerberei*. Inhaltlich ident. mit der C. 1928. I. 623 referierten Arbeit. (Hide and Leather 82. Nr. 11. 35—37. 12/9. 1931.) GIERTH.

Karl Heimer, *Gerbung und Zurichtung von Reptilienleder*. Kurze Anweisung zur

Herst. von kombiniert gegerbtem (chrom- u. nachfolgend alaungegerbtem) Reptilienleder. (Ledertechn. Rdsch. 23. 105—06. Okt. 1931. Pernambuco.) GIERTH.

—, *Die Herstellung von chromgegerbtem Treibriemenleder*. Besprechung der Eigg. chromgegerbter Treibriemenleder u. Anweisungen für ihre Gerbung u. Zurichtung. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1931. 267—73. 20/9.) GIERTH.

E. L. Wallace, *Die Hydrolyse von kastanien- und quebrachogegerbten Ledern durch Schwefelsäure*. Vf. untersuchte den Einfluß von Zeit u. Konz. der H_2SO_4 auf die Hydrolyse von bei 60° mit Kastanie, Eiche oder einem Gemisch beider Gerbstoffe im Verhältnis 1:1 gegerbtem Hautpulver, dessen Gerbungsgrad in besonderen Anteilen bestimmt wurde. In der nördlichen Weise gegerbte Lederproben, denen bestimmte Mengen H_2SO_4 zugefügt worden waren, wurden ebenfalls auf ihren Gerbungsgrad u. auf ihre Hydrolysierbarkeit durch dest. W. untersucht. Die in Diagrammen mitgeteilten Ergebnisse lassen erkennen, daß sowohl Gerbmateriale wie Lagerungsdauer nach dem Säurezusatz den Grad der Hydrolyse beeinflussen. Zu ähnlichen Resultaten führen Verss. mit Lederproben, die frei von Säure sind, wenn sie statt mit W. mit den entsprechenden Mengen Säure behandelt werden. Quebrachogegerbte Leder widerstehen der Hydrolyse besser als kastaniengegerbte Leder. Frisch gegerbte Leder erliegen der Hydrolyse um so weniger, je höher der Gerbungsgrad ist. Doch sind daraus Schlüsse auf ihr Verh. nach längerer Lagerungszeit nicht zu ziehen, vielmehr machen sich dann noch andere Einflüsse bemerkbar. Vf. fand z. B., daß die Reißfestigkeit bei höheren Gerbungsgraden eher abnimmt oder fast die gleiche ist wie bei niederen Gerbungsgraden, wenn die Lederproben 2 Jahre aufbewahrt worden waren. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 26. 545—57. Okt. 1931.) SELIGSBERGER.

Turner Tanning Machinery Co., Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Lackleder*. Die frisch lackierten Leder werden auf Transportbändern mit Quarzlampen, welche 125—355 mm oberhalb der Leder angebracht sind, 5—25 Min. bestrahlt, wobei die Luft mit Ventilatoren in Bewegung gehalten wird. (F. P. 708 783 vom 2/1. 1931, ausg. 28/7. 1931.) SEIZ.

Karel Brunhofer, Prag, *Gerbflüssigkeit*. Cr-Salze, z. B. Cr-Sulfat werden unter Zusatz von 10% CrO_3 einige Zeit auf 100° erwärmt $MgSO_4$ zugesetzt u. auf 30° abgekühlt. (Tschechosl. P. 30 499 vom 20/2. 1928, ausg. 25/10. 1929.) SCHÖNFELD.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

H. Bennett, *Polituren ohne Reibung*. Als Politur, bei deren Anwendung Reibung nicht erforderlich ist, wird eine Wachsemlusion („N. R. [Plastic] Wax“) vorgeschlagen. Ihre verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten werden beschrieben. (Drugs, Oils Paints 47. 138. Sept. 1931. Brooklyn, N. Y.) KÖNIG.

Maurice Flament, Lille, *Kopierschreibblock*, bei dem die Rückseiten der einzelnen Blätter mit einer Kopierfarbschicht versehen sind. Dabei erübrigt sich das Zwischenlegen von Kohlepapier etc. (Schwz. P. 147 173 vom 6/12. 1929, ausg. 16/7. 1931. F. Prior. 7/12. 1928.) M. F. MÜLLER.

Wladimir Revos, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Entfernen von Tusche aus Papier, insbesondere Paraspapier*, durch Behandlung der Zeichen, Schriftzüge oder dgl. mit einer Mineralsäure, z. B. H_2SO_4 , durch Aufsaugen der überschüssigen Säure mit Löschpapier u. nachträgliche Neutralisation mit Na_2CO_3 . (F. P. 693 599 vom 9/4. 1930, ausg. 21/11. 1930.) M. F. MÜLLER.

Ernst Staub und Edmund Kunz, Zürich, *Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels für Decken, Wände, Stuckaturen, Tapeten etc. von zäher gummiartiger Beschaffenheit*, dad. gek., daß einer h. Lsg. eines Schleimstoffes soviel Mehl beigefügt wird, bis eine zähe gummiartige M. entsteht. Als Zusatzmittel sind ferner genannt Chlorkalk, Essig, Weinsäure, Gummi arabicum, feiner Sand. (Schwz. P. 147 387 vom 16/11. 1929, ausg. 17/8. 1931.) M. F. MÜLLER.

Emile Neusy, Frankreich, Gironde, *Reinigungsmittel*. Man schm. 30 Teile Copraöl, 50 Teile Talg oder Fett u. 18 Teile Harz zusammen, verseift mit Natronlauge u. klärt die erhaltene Seifenpaste in üblicher Weise. Die noch w. u. pastenförmige Seife wird in einer Mischvorr. auf 100 kg mit 10,5 kg Ammoniak vermischt, bis eine homogene Paste erhalten wird. Ohne das Arbeiten der Mischvorr. zu unterbrechen, werden 10,5 kg Terpentinessenz oder ein KW-stoff der Terpentinerie von

nicht zu hohem Kp. zugesetzt. Man erhält schließlich eine homogene Paste. Ersetzt man einen Teil des NaOH bei der Verseifung durch KOH, so erhält man eine weichere Paste. Man kann den Pasten auch *Amide*, *Alkylamide* oder *Phenylamide* der *Fettsäuren* zusetzen. Die Reinigungsmittel können schon mit gutem Erfolg in der Kälte angewendet werden. (F. P. 710 183 vom 3/9. 1930, ausg. 19/8. 1931.) SCHMEDES.

Henry Malecki, Frankreich (Nord), *Reinigungsmittel*, bestehend aus getrennten Teilen Soda u. NH₄Cl in einem Mengenverhältnis von zweckmäßig 4:3. Zum Gebrauch löst man die Soda in h. W., fügt dann einen Teil des NH₄Cl, z. B. die Hälfte, hinzu u. bürstet die zu reinigenden Stoffe mit einer harten Bürste u. setzt der Lsg. allmählich den Rest des NH₄Cl zu. Die beiden Stoffe werden zweckmäßig in Säckchen aus paraffiniertem Papier verpackt. (F. P. 710 352 vom 28/4. 1930, ausg. 21/8. 1931.)

SCHMEDES.

Standard Oil Development Co., Amerika, übert. von: **William J. Ziek**, London, *Reinigungsmittel*, bestehend aus einer im wesentlichen alkalifreien Seife, die nicht mehr als 5% *Naphthensäure* u. weniger als 5% Mineralöl vom Kerosin- u. Hellweißöltyp, dessen D. nicht größer ist als 0,87, enthält. (A. P. 1 812 507 vom 1/11. 1926, ausg. 30/6. 1931.)

ENGEROFF.

Vera Ludkevitch, Frankreich, *Herstellung eines Reinigungsmittels*. Man mischt einen stark alkal. u. reinigend wirkenden Stoff, z. B. NaOH, u. ein die Wrkg. der NaOH milderndes Prod., z. B. einen Hautkrem miteinander. Beispielsweise werden 60 g *Stearinkrem* mit 30 g 30%_{ig}. NaOH-Lsg. versetzt. Zweckmäßig setzt man dem Prod. noch 10 g *Bimsstein* hinzu. (F. P. 708 063 vom 25/3. 1930, ausg. 20/7. 1931.) SCHÜTZ.

Jacob Lenenberg, Baltimore, *Reinigungsmittel*. Man verwendet das Rk.-Prod. von 25 Gallonen Ricinusöl, 25 Pfund gepulverter Magnesia, 1 Gallone gereinigter Ölsäure, 1 Gallone Aceton u. 2 Gallonen wss. NH₃. Das Mittel dient zum Reinigen von Kleidungsstücken, Seide o. dgl. (A. P. 1 624 055 vom 20/2. 1926, ausg. 12/4. 1927.)

DREWS.

A. Kolozy, Budapest, *Reinigungsmittel*. Ohne W. zu gebrauchendes Wasch- u. Reinigungsmittel besteht aus einer wss. Dispersion von natürlichen oder künstlichem Kautschuk u. indifferenten mineral. oder organ. Füll- u. Duftstoffen. (Ung. P. 102 126 vom 11/6. 1930, ausg. 16/3. 1931.)

G. KÖNIG.

Electric Smelting & Aluminium Co., Cleveland, Ohio, *Wasserfreies Reinigungsmittel*, erhalten durch Zusammenschmelzen von Alkalicarbonat u. SiO₂, bis CO₂ entweicht, evtl. zusammen mit einem Alkalimetalloxyd. Z. B. wird auf 1 Mol SiO₂ ³/₄—1,12 Mol Alkalicarbonat angewandt. Die k. Schmelze wird gemahlen. Vgl. A. P. 1 745 844; C. 1930. I. 2611. (E. P. 357 224 vom 18/6. 1930, ausg. 15/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

Samuel S. Sadtler, Philadelphia, Pennsylv., *Pulverförmiges Reinigungsmittel*, bestehend aus 30—75 Teilen Bentonit, 25—65 Teilen Infusorienerde, etwa 5 Teilen eines sulfonierten Öles u. etwas W. (A. P. 1 738 967 vom 10/12. 1927, ausg. 10/12. 1929.)

M. F. MÜLLER.

Kali-Chemie Akt.-Ges., übert. von: **Otto Gerngross** und **Kurt Rülke**, Berlin, *Desinfizierendes Reinigungsmittel*. Verdünnten Ätzalkali- oder Seifenlsg. wesen Rhodanalkalien oder Rhodanammonium zugesetzt. Die Mengenverhältnisse werden so gewählt, daß die Erzeugnisse pH-Werte von 8—10 besitzen. Sie zeigen ein hohes Lösungs- u. Quellungsvermögen für Eiweißstoffe, Eiter u. Schmutz. (A. P. 1 823 095 vom 19/10. 1928, ausg. 15/9. 1931. D. Prior. 20/10. 1927.)

KÜHLING.

John A. Marzell, übert. von: **Irving L. Holland** und **Roy W. Klaus**, Chicago, Ill., *Flüssiges Reinigungsmittel für Fensterscheiben, Glasflächen u. dgl.*, bestehend aus A., Essigsäure, Terpentinöl u. W. Das Prod. verhindert gleichzeitig ein Beschlagen der Glasscheiben. (A. P. 1 809 970 vom 28/12. 1928, ausg. 16/6. 1931.) M. F. MÜLLER.

Soc. Brium, Frankreich, *Reinigungs- und Poliermittel für metallische Gegenstände*, bestehend aus Metallspänen, die mit Stoff- oder Filzhadern, evtl. unter Zusatz von Seife, Paraffin, Gelatine o. dgl. zu einer dünnen Schicht verpreßt werden. (F. P. 710 055 vom 25/4. 1930, ausg. 18/8. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Samuel Alden Frazar, Akt.-Ges., Zürich, *Harzfreies Poliermittel* auf Grundlage von Lösungsm. für Celluloseester, gek. durch einen Geh. an Alkohol. Celluloseester können außerdem zugefügt werden. (Schwz. P. 146 867 vom 4/4. 1930, ausg. 16/7. 1931. D. Prior. 22/3. 1930.)

ENGEROFF.

Arthur Sydney Finter, Guildford, Surrey, England, *Flüssiges Poliermittel*, besonders für Karosserien von Motor- u. a. Fahrzeugen. Es wird eine Mischung empfohlen, die aus ungefähr 1 Teil Öllack u. 2 Teilen PAe. oder einem ähnlichen leichten

KW-stoff u. einem Farbstoff besteht. (E. P. 354 487 vom 23/6. 1930, ausg. 3/9. 1931.)

GEISZLER.

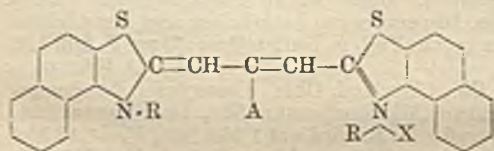
XXIV. Photographie.

Lüppo-Cramer, *Über hochdisperse Emulsionen*. (Vgl. C. 1931. II. 2822.) Bei der Unters. des Unterschiedes in der Gradation der kornlosen AgBr-Emulsionen gegenüber AgCl-Emulsionen zeigt sich, daß derselbe verschwindet, wenn man die AgBr-Platte mit einem Br-Acceptor wie Nitrit oder Bisulfid imprägniert. Durch chem. Sensibilisatoren wird die AgBr-Schicht dabei so stark verändert, daß die Schwellenempfindlichkeit derselben sogar noch ein wenig höher liegt, als die des AgCl, was auf die Wichtigkeit eines Adsorbens für das Br schließen läßt. Das bei Belichtung von AgCl entstehende Cl wird dagegen von einem Acceptor erst im Gebiet der direkten Schwärzung beeinflusst. Das zur Regression neigende AgJ wird von Halogenabsorbentien schon unter Bedingungen wirksam beeinflusst, in denen das AgBr sich noch indifferent verhält. — Bei Anwendung von gewissen Farbstoffen (Erythrosin, Pinachrom) gemeinsam mit Br-Acceptoren wird eine beträchtliche Steigerung sowohl der Schwellenempfindlichkeit, als auch eine weitgehende Aufrichtung der Gradationskurve erzielt. Pinaflavol verhält sich insofern anders, als es selbst ein spezif. Br-Acceptor ist. — Es wird weiter die Wrkg. eines AgJ-Geh. in den kornlosen AgBr-Emulsionen untersucht, wobei ein Umschlag des Empfindlichkeitsverhältnisses zwischen reinem AgBr u. dem AgJ-haltigen beobachtet werden konnte, der bei Anwendung von Bisulfid zur Imprägnierung ausbleibt. (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 30. 201—07. Sept. 1931. Schweinfurt.) KLEVER.

Felix Formstecher, *Die Sensitometrie auf dem VIII. Internationalen Kongreß für die Photographie in Dresden 1931*. (Photogr. Korrespondenz 67. 229—32. Okt. 1931. Dresden, Wiss. Lab. d. Mimosa A.-G.)

LESZYNSKI.

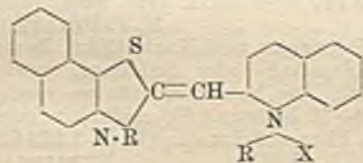
Kodak Pathé, Soc. An. Franç., Frankreich, Seine, *Sensibilisierung photographischer Halogensilberemulsionen*.



Arylgruppe u. X ein geeignetes Anion darstellen. (F. P. 712 995 vom 10/3. 1931, ausg. 16/10. 1931. A. Prior. 12/3. 1930.)

GROTE.

Kodak Pathé, Soc. An. Franç., Frankreich, Seine, *Sensibilisator für photographische Halogensilberemulsionen*, bestehend aus einem aus β -Methyl-naphthothiazol hergestellten Cyaninfarbstoff.



Geeignet ist z. B. ein S enthaltender, die Gruppe Pseudocyaninfarbstoff umfassender Cyaninfarbstoff mit einem 5:6-Benzo- (vgl. nebenst. Struktur) oder 3:4-Benzoabkömmling, worin R gleiche oder verschiedene Alkylgruppen u. X ein geeignetes Anion bezeichnen. (F. P. 718 486 vom 18/3. 1931, ausg. 28/10. 1931. A. Prior. 19/3. 1930.)

GROTE.

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt e. V., Berlin-Adlershof (Erfinder: **Ulrich Schmieschek**, Berlin), *Hypersensibilisierung von photographischen Emulsionen durch Behandlung mit Reduktionsmitteln, Metallsalzen und optischen Sensibilisatoren*, dad. gek., daß die Emulsionen zur Erreichung gesteigerter Blauempfindlichkeit zunächst mit den Red.-Mitteln u. den Metallsalzen u. dann erst mit den opt. Sensibilisatoren behandelt werden. — Beispiel: Man behandelt eine nicht sensibilisierte Handelsplatte nacheinander mit folgenden Bädern: 1. 400 ccm W., 1 ccm H₂O₂ (30%); 2. 400 ccm W., 0,1 g Ag-Wolframat, 1 ccm NH₃ (25%). Darauf wässert man u. sensibilisiert in bekannter Weise mit opt. Sensibilisatoren. (D. R. P. 536 946 Kl. 57b vom 5/4. 1931, ausg. 29/10. 1931.)

GROTE.