

Chemisches Zentralblatt.

1932 Band I.

Nr. 15.

13. April.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Guy M. Lisk, *Vorlesungs-Demonstrations-Ozonisator*. Es wird eine einfache Apparatur beschrieben, welche nicht nur zur Demonstration der O_3 -Bldg. unter dem Einfluß stiller elektr. Entladungen verwendet werden kann, sondern auch zur Veranschaulichung der Diffusion von Gasen zu dienen vermag. (Journ. chem. Education 8. 2429—30. Dez. 1931. Alva, Oklahoma.) KLEVER.

Edward Zetterberg, *Demonstrationsversuch über die Einwirkung der Gase, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd auf Blut*. (Journ. chem. Education 8. 2427—28. Dez. 1931. Muncie, Indiana.) KLEVER.

Eugene C. Bingham und **Laurence W. Spooner**, *Polymerisation, Assoziation und Kondensation*. Die Assoziation wird besonders durch die polaren Gruppen begünstigt: OH, COO, NH_2 , CO, Cl, SH. KW-stoffreste neigen wenig zur Assoziation. Endständige Polargruppen sind besonders wirksam. Die Wirksamkeit ist um so mehr geschwächt, je mehr die polaren Gruppen von Alkylgruppen umgeben sind. Kettenverzweigung erniedrigt die Assoziation, ebenso Verlängerung der KW-stoffketten u. Verschiebung der polaren Gruppe zur Molekülmitte. Eine Methylengruppe verringert die Assoziation um ca. 9%. Alle Methylester u. alle Ameisensäureester (Methylformiat am stärksten) sind assoziiert. Die Methylengruppe ist verschieden wirksam, je nachdem sie im Alkohol- oder Säurerest steht. Bei arom. Körpern erniedrigt eine Alkylgruppe in o-Stellung zur polaren Gruppe die Assoziation am meisten, in p-Stellung am wenigsten. o-Xylol ist stärker assoziiert als p-Xylol. Polare Gruppen sind in o-Stellung weniger wirksam als in p-Stellung. Es ergeben sich einfache Beziehungen zur Fluidität, die sich rechner. für Polymerisation u. Kondensation ermitteln läßt. (Ind. engin. Chem. 23. 785—86. 1931.) WACHHOLTZ.

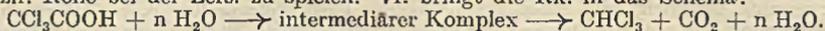
Edmund Kurzyniec, *Über das System Calcium-Wismut*. Es wird das Zustandsdiagramm des Systems Ca-Bi thermoanalyt. aufgenommen. Um die sehr schlechten Haltepunkte bei dem Erstarren des Ca mit Sicherheit feststellen zu können, wurde mit einem Differentialthermoelement gearbeitet. Als Tiegelmaterial wurde Fe verwendet; weitere experimentelle Einzelheiten im Original. Aus dem Zustandsdiagramm geht die Existenz zweier Verbb. hervor: Ca_3Bi_2 vom F. 928° u. $CaBi_3$, das sich bei 507° im Sinne der Rk.: $CaBi_3 \rightleftharpoons Ca_3Bi_2 + Schmelze$, zerlegt. Es bestehen ferner zwei Eutektica; das eine erstarrt bei 270° u. besteht aus fast reinem Bi. Das zweite Eutektikum, $Ca_3Bi_2 + Ca$, enthält 88 Atom-% Ca u. erstarrt bei 786°. Die Mikroskop. Unters. der Schliche mehrerer Legierungen bestätigt diese Ergebnisse. Es werden ferner die Eigg. der Legierungen beschrieben, für die die Zers. mit W. unter H_2 -Entw. besonders charakterist. ist. Vff. bestimmt ferner die Lösungswärmen von Ca_3Bi_2 u. von $3Ca + 2Bi$ in wss. HCl-KBr-Br-Lsg. u. erhält daraus die Bildungswärmen des Ca_3Bi_2 zu $51,6 \pm 0,4$ kcal. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1931. 31—58. Kraków, I. Chem. Inst. d. Jag. Univ.) JUZA.

L. Szegö und **A. Malaguti**, *Über die Geschwindigkeit der Absorption nitroser Dämpfe in Schwefelsäure*. (Vgl. C. 1931. II. 2415.) Aus der Theorie des Bleikammerprozesses ergibt sich, daß die Oxydation des NO in der Gasphase, die des SO_2 jedoch anscheinend ganz oder überwiegend in fl. Phase erfolgt, woraus sich ergibt, daß für die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses neben den Rk.-Geschwindigkeiten die Absorptionsgeschwindigkeit der nitrosen Dämpfe u. des SO_2 maßgebend ist. Vff. untersuchen in Anlehnung an früher (C. 1930. I. 3638) beschriebene Methoden bei 15—25° die Absorptionsgeschwindigkeit von NO_2 in H_2SO_4 verschiedener Konz. u. berechnen deren Konstanten nach LEWIS u. WHITMAN (C. 1925. II. 146). Das Minimum der Absorptionsgeschwindigkeitskonstanten wird bei 60%ig. H_2SO_4 erreicht. Die zur Absorption bis zu 99% in 80%ig. Säure erforderliche Zeit steht zu der Zeit, die zur 50%ig. Oxydation eines Gasgemisches mit 2% NO u. 7% O_2 benötigt wird, etwa im Verhältnis

8 : 3. Daß die Absorptionsgeschwindigkeitskonstante in reinem W. etwa 3mal so groß ist wie die von 95⁰/₀ig. H₂SO₄, wird auf die verminderte innere Reibung zurückgeführt. Auch die Zunahme der Konstanten mit steigender Zuflußgeschwindigkeit der Fl. vermindert sich mit zunehmender Konz. der Säure. In 95⁰/₀ig. H₂SO₄ ist das Gleichgewicht $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSNO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ fast vollständig nach der rechten Seite verschoben. Bei NO₂-reicheren Gasen geht die Absorptionsgeschwindigkeit etwas zurück, außer bei 95⁰/₀ig. Säure. — Allgemein läßt sich sagen, daß die gesamte Absorptionsgeschwindigkeit nitroser Dämpfe in H₂SO₄ in erster Linie von der Gasdiffusionsgeschwindigkeit abhängt, in zweiter Linie von der Diffusion in fl. Phase u. besonders auch von der inneren Reibung des Absorptionsmediums. Die Absorptionsgeschwindigkeit von N₂O₃ bzw. NO + NO₂ liegt offenbar nahe der für NO₂ gemessenen, was auf eine nicht sehr verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit beider Gase schließen läßt. (Giorn. Chim. ind. appl. 14. 12—18. Jan. 1932. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

A. N. Kappanna, *Die Kinetik der Zersetzung von Trichloressigsäure in wässrigen Lösungen*. Vf. untersucht die Zers.-Geschwindigkeit der Trichloressigsäure in wss. Lsg. (0,001—0,250-molar) bei 70, 80 u. 90°. Die für unimolekulare Rk. berechneten Geschwindigkeitskonstanten zeigen für jede Konz. befriedigende Konstanz. Sie nehmen mit steigender Anfangskonz. der Säure langsam ab, mit steigender Temp. rasch zu (k_{80}/k_{70} im Mittel 4,695, k_{90}/k_{80} im Mittel 4,310). In konz. Lsgg. (3—5-molar) ist die Rk.-Geschwindigkeit sehr klein. Zugabe von HCl (0,001—0,250-molar) zur Lsg. setzt die Zers.-Geschwindigkeit nur sehr wenig herab. Die dissoziierten u. undissoziierten Moll. der Säure nehmen in gleicher Weise an der Rk. teil. Das Lösungsm. scheint eine spezif. Rolle bei der Zers. zu spielen. Vf. bringt die Rk. in das Schema:



Aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten u. der nach dem spez. Gew. bestimmten Konz. des W. in den Lsgg. berechnet sich $n = 6$. Danach handelt es sich um eine heptamolekulare Rk.; das Zustandekommen solcher multimolekularer Stöße läßt sich durch die Einbettung der Säuremoll. in die Moll. des Lösungsm. erklären. — Für die Aktivierungsenergie des CCl₃COOH-Mol. ergibt sich ein Wert von nahezu 37 400 cal. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 158. 355—64. Febr. 1932. Nagpur, Univ.)

R. K. MÜLLER.

Angus Mac Farlane, *Die Reaktion an der Chinhydronelektrode in Methylalkohol*. Es wird die Rk. zwischen Chinhydronelektrode u. HCl in Methylalkohol-Lsgg. durch Potentialmessungen untersucht. Der Rk.-Mechanismus wird unter der Annahme, daß HCl durch den Sauerstoff der Lsg. langsam oxydiert wird (Geschwindigkeitskonstante K_2) u. das entstehende Chlor dann mit Chinon unter Bldg. von Chinonchlorid reagiert, gedeutet. Vf. leitet hierfür die Gleichung:

$$d \log i / d t = - R T / 2 F \cdot k_2 \cdot (1 - k_3) / (1 + k_3) \cdot (\text{HCl})^2 / (Q)$$

ab, wo die Gleichgewichtskonstante $K_3 = [Q][\text{HCl}]/[\text{H}][\text{QCl}]$ ist. Die hiernach berechneten Werte stimmen mit den experimentellen Daten gut überein. (Journ. chem. Soc., London 1931. 3212—18. Dez.)

COHN.

N. R. Dhar, *Eisen- und Cerverbindungen und Insulin als Induktoren für Oxydationsreaktionen und der Mechanismus induzierter Reaktionen*. Bei der induzierten Oxydation verschiedener Stoffe mit Hilfe von Fe(OH)₂ u. Ce(OH)₃ werden vermutlich Fe₂O₃ u. Ce₂O₅ als intermediäre Peroxyde gebildet. Die primäre Rk. ist eine Oxydation des Induktors; diese exotherme Rk. ist der Ausgangspunkt einer Art Kettenrk., ausgelöst durch Ionen, die bei der Oxydation des Induktors gebildet werden. Der Induktionsfaktor, das ist das Verhältnis der durch Glucose aufgenommenen O₂-Menge zu der durch Fe(OH)₂ bzw. Ce(OH)₃ aufgenommenen Menge, ist 8 oder 9; für die Oxydation von Glucose bei Ggw. von Ferropyrophosphat ist er 15. Bei der Oxydation von KW-stoffen, Fetten u. N-haltigen organ. Verb. mit H₂O₂ u. einem Fe-Salz bei 37° werden aldehyd. oder keton. Stoffe gebildet. Dagegen liefert die Oxydation der gleichen Prodd. mit Luft CO₂ u. W. Vf. schließt aus der Verschiedenheit der Endprodd. bei diesen beiden Rkk., daß die intermediär gebildeten Fe-Peroxyde nicht die gleichen sind. — Insulin wirkt in Glucoselsgg. bei Ggw. von Luft induzierend auf die Oxydation der Glucose. Vf. nimmt an, daß die therapeut. Wrkg. des Insulins bei Zuckerkrankheit auf der gleichen Wrkg. beruht. (Journ. physical Chem. 35. 2043—48. 1931. Allahabad, Chem. Lab., Univ.)

JUZA.

P. K. Frolich, *Katalyse im Lichte neuerer Anschauungen*. (Chem. Age 26. 94. 30/1. 1932. — C. 1932. I. 782.)

R. K. MÜLLER.

Paul Sabatier, *Das Nickel als Katalysator chemischer Reaktionen*. Überblick über die Entw. der katalyt. Rkk. mit Ni unter besonderer Berücksichtigung der Hydrierungs- rkk. (Ind. chimique 19. 11—12. Jan. 1932.) R. K. MÜLLER.

E. Oliveri-Mandalà und L. Irrera, *Einfluß des N₃-Ions auf die Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Kaliumjodid*. III. (II. vgl. C. 1931. I. 1061.) Die Geschwindigkeit der Zers. von H₂O₂ mit KJ wird durch NaN₃ erhöht, dieselbe Wrkg. zeigt jedoch auch NaCl. Vf. nehmen daher an, daß Na⁺ das wirksame Agens darstellt, während N₃⁻, das die Katalyse der H₂O₂-Zers. mit Pt vergiftet, ohne Einfluß auf die Zers. mit KJ ist. (Gazz. chim. Ital. 62. 34—39. Jan. 1932. Messina, Univ., Inst. f. allg. Chem.) R. K. MÜLLER.

V. Caglioti und G. Roberti, *Röntgenographische Untersuchungen über ein bei der Phenolhydrierung als Katalysator verwendetes Kobaltsubdisulfid*. (Vgl. C. 1931. II. 2810.) Die Röntgenanalyse von CoS (dargestellt aus Co(NO₃)₂ u. Na₂S) ergibt hexagonale Struktur mit $a_0 = 3,385$, $c_0 = 5,20$ u. $c/a = 1,54$. Das durch Red. aus CoS erhaltene, für die Phenolhydrierung als Katalysator sehr wirksame Co₄S₃ zeigt in der kub. flächenzentrierten Struktur Ähnlichkeit mit Buntkupfer (Cu₃FeS₃, $a_0 = 10,92$); a_0 wird zu 9,91 bestimmt. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der Hypothese von BALANDIN (C. 1929. II. 378), wonach für die Hydrierung des Bzl.-Ringes Stoffe mit hexagonaler oder flächenzentrierter kub. Struktur die beste katalyt. Wirksamkeit aufweisen. (Gazz. chim. Ital. 62. 19—29. Jan. 1932. Rom, Univ., Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

H. Forester Bernard, Notes on elementary chemistry. New York: Poughkeepsie 1931. (71 S.) 8°.

[russ.] **E. L. Leichman**, Kurzes Lehrbuch der Chemie. Leningrad-Moskau: Staatl. Medizin. Verlag 1931. (311 S.) Rbl. 2.25.

[russ.] **Adam Wladislawowitsch Rakowski**, Chemische Kinetik u. Katalyse. Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (84 S.) Rbl. 1.50.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

H. A. Kramers, *Wirklichkeit und Begriffsformung*. Vf. gibt eine Übersicht, wie sich bei klass. u. modernen Physikern u. Chemikern aus der Beobachtung der Naturvorgänge die Bldg. von Begriffen vollzieht. (Physica 11. 321—36. 1931.) DÜSING.

J. Chadwick, *Über die mögliche Existenz eines Neutrons*. Im Anschluß an die Verss. von CURIE u. JOLIOU, die gezeigt haben, daß die Ionisation der durch Auftreffen von α -Teilchen auf Be erzeugten Strahlung anwuchs, wenn H₂-haltige Substanzen in den Strahlengang gebracht wurden, unternimmt Vf. einige Verss. zur Prüfung der Bigg. der Be-Strahlung. Zur Messung wird ein Zähler benutzt, der aus einer kleinen Ionisationskammer, verbunden mit einem Verstärker, bestand. Die Verss. haben ergeben, daß die Be-Strahlung H-Teilchen aus H₂, He, Si, Be, C, Luft u. Ar herauswirft. Das Ionisierungsvermögen der aus H₂ herausgeworfenen Teilchen ist gleich dem von Protonen mit Geschwindigkeiten bis zu $3,2 \cdot 10^9$ cm/sek. Die Teilchen, die den anderen untersuchten Elementen entstammen, haben ein großes Ionisierungsvermögen u. scheinen Rückstoßatome der betreffenden Elemente zu sein. Die Verss. führen zu der Annahme, daß die Be-Strahlung nicht als eine Quantenstrahlung (Entstehung durch Comptoneffekt) aufzufassen ist, sondern daß es sich hier um Teilchen mit der Masse 1 u. der Ladung 0 (Neutronen) handelt. Das Einfangen des α -Teilchens durch den Be⁹-Kern hat die Bldg. eines C¹²-Kerns u. die Emission eines Neutrons zur Folge. Aus Energiebeziehungen dieses Prozesses ergibt sich die Geschwindigkeit des Neutrons bis zu $3 \cdot 10^9$ cm/sek. Die Zusammenstoße des Neutrons mit Atomen führt zu Rückstoßatomen mit bereits beobachteten Energien. Die aus dem Massendefekt von C¹³ berechnete Quantenenergie kommt für die hier beobachteten Energien nicht in Betracht. (Nature 129. 312. 27/2. 1932. Cambridge, Cavendish Labor.) G. SCHMIDT.

H. V. Neher, *Kernstreuung schneller Elektronen durch dünne Folien*. (Vgl. C. 1931. II. 1753.) Aus experimentellen Unterss. wurden folgende Ergebnisse gewonnen: a) Die Streukurve liefert ein entscheidenderes Kriterium für Einzelstreuung; b) Sekundärelektronen können durch Bremspannungen gleich der halben Energie des Primärstrahls eliminiert werden; c) Die Abhängigkeit der Streuung von der Energie des Primärstrahles wird durch die Gleichung von MOLL bzw. durch die k/V^2 -Beziehung dargestellt, dagegen nicht durch die klass. relativist. Theorie; d) Ein Vergleich der Streuwerte von Al, Ag u. Au zeigt, daß die Streuung schneller als mit Z² wächst; e) Die Gleichung von MOLL bzw. von RUTHERFORD gibt für Al die Winkelabhängigkeit richtig wieder.

Die letztere Gleichung gilt auch für Ag u. Au, für welche die Beziehung von MOLL nicht brauchbar ist; f) Sekundärelektronen von der Folie her sind nach dem einfachen Cosinusetz verteilt; g) Anzeichen für Energieverlust durch Strahlung wurden nicht gefunden. (Physical Rev. [2] 38. 585. 1/8. 1931. California Inst. of Techn.) SKALIKS.

T. L. Ibbs und A. C. R. Wakeman, *Das Kraftfeld und die Form des Kohlendioxidmoleküls*. I. Teil. *Thermische Diffusion in kohlendioxidhaltigen Gemischen*. (Vgl. C. 1931. I. 2979.) Mittels einer verbesserten experimentellen Methode wird die therm. Diffusion in Gasgemischen untersucht, u. zwar in H_2 -Ar-, H_2 - N_2 -, H_2 - CO_2 -, N_2 - CO_2 -Gemischen. Als Ergebnis der Messungen erscheint die prozent. Entmischung als Funktion der oberen (bei festgehaltenener unterer) Grenztemp. Die untere Grenztemp. betrug 13° , die andere wurde zwischen 50 u. 700° variiert. Die CO_2 -haltigen Gemische zeigen ein unerwartetes Verh.; im Diagramm Entmischungsgrad-Logarithmus der oberen Temp. steigt die Kurve bis ca. 145° gerade an, hat dort einen scharfen Knick u. steigt bei höheren Temp. wieder gerade, aber unter steilerem Winkel an. In den CO_2 -freien Gemischen tritt keine derartige Unstetigkeit auf. Das Verhältnis des therm. zum gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten vergrößert sich im H_2 - CO_2 -Gemisch bei 145° von $0,0695$ auf $0,0929$. Vff. deuten diesen Befund durch die Annahme, daß sich das Kraftfeld des CO_2 -Mols ändert. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 134. 613—27. 2/1. 1932. Birmingham, Univ., Phys. Dep.)

EISENSCHITZ.

T. L. Ibbs und A. C. R. Wakeman, *Das Kraftfeld und die Form des Kohlendioxidmoleküls*. II. Teil. *Die Abhängigkeit der inneren Reibung des Kohlendioxids von der Temperatur*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. messen die innere Reibung von CO_2 nach der Capillarmethode. Sie verwenden eine schraubenförmig gewundene Capillare, die in elektr. Heizwicklung eingebaut ist. Es ergibt sich, daß der Reibungskoeffizient mit dem Logarithmus der Temp. zuerst linear ansteigt; bei ca. 140° durchläuft die Kurve ein kurzes Gebiet starker Krümmung u. verläuft dann wieder unter anderer Neigung linear. Eine Unstetigkeit der Kurve konnte nicht nachgewiesen werden. Der Befund ist mit den Messungen der therm. Diffusion in Einklang, nach welchen bei ebendieser Temp. eine Veränderung des molekularen Kraftfeldes einzutreten scheint. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 134. 628—35. 2/1. 1932. Birmingham, Univ. Phys. Dep.)

EISENSCHITZ.

T. L. Ibbs und A. C. R. Wakeman, *Das Kraftfeld und die Form des Kohlendioxidmoleküls*. III. Teil. *Die Form des Kohlendioxidmoleküls*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Frage, ob das CO_2 -Mol. gestreckte oder gewinkelte Form hat, ist auf Grund der spezif. Wärme u. des Fehlens eines elektr. Momentes im Sinne eines gestreckten Mol. entschieden worden. Vff. weisen darauf hin, daß die experimentellen Kriterien nur bei tiefen Temp. eine Entscheidung gestatten; bei hohen Temp. scheint es durchaus möglich, eine gewinkelte Form anzunehmen. Vff. vermuten, daß die aus der therm. Diffusion u. der Temp.-Abhängigkeit der Viscosität erschlossene Änderung der Mol.-Eigg. durch die Umwandlung der gestreckten in die gewinkelte Form ihre Erklärung finden wird. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 134. 636—42. 2/1. 1932. Birmingham, Univ., Phys. Dep.)

EISENSCHITZ.

Laura Krejci und Emil Ott, *Die Struktur von Silicagel (Röntgenstudie)*. Vff. erhitzen sehr reines Silicagel 5 Stdn. auf 1150° , u. stellen mit Hilfe von DEBYE-Aufnahmen fest, daß es vollständig in Cristoballit umgewandelt ist. Es können ferner bei einem Präparat, das nicht über 500° u. einem solchem, das nicht über 100° erhitzt worden ist, schwache Interferenzen festgestellt werden, aus denen die Vff. auf die Anwesenheit von Cristoballitkristallkeimen schließen. (Journ. physical Chem. 35. 2061—64. 1931. JOHN HOPKINS Univ.)

JUZA.

Fritz K. Mayer, *Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung mit Hilfe der Röntgenstrahlen*. Vf. gibt einen Überblick über die röntgenograph. Teilchengrößenbest. Es werden besonders die Gleichungen von SCHERRER u. LAUE u. die darauf beruhenden Methoden sowie die Methode von BRILL u. PELZER (C. 1930. I. 3332) behandelt. Vf. weist ferner auf den Wert der röntgenograph. Unters. der Teilchengröße für die Kolloidchemie hin, welche einen Einblick in den Bau der Teilchen (ob amorph oder kristallin) u. den Durchmesser der Primärteilchen gestattet. Vf. berichtet weiterhin über die Bedeutung der röntgenograph. Methoden zur Best. der Korngröße u. ihrer Veränderungen unter dem Einfluß von Temp., Alterung u. mechan. Bearbeitung in der Metallographie. (Kolloid-Ztschr. 57. 353—59. Dez. 1931.)

COHN.

Friedrich Hecht, *Zur Kritik der Altersbestimmung nach der Bleimethode*. Vf. analysiert eine Reihe von Morogoroerzkristallen. In der Zus. von Schicht zu Schicht

zeigten sich so große Schwankungen, daß es unmöglich schien, solches Material für in jeder Hinsicht zuverlässige geolog. Zeitmessungen zu verwenden. Die Analysen zeigen eine Zunahme des Geh. an SiO_2 , seltenen Erden u. H_2O , sowie eine Abnahme von PbO u. U_3O_8 von innen nach außen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 140. Abt. IIa. 599—603. 1931. Wien, Analyt. Laborat. d. Univ.) G. SCHMIDT.

Marietta Blau und Elisabeth Kara-Michailova, *Über die durchdringende Strahlung des Poloniums*. Für die Verss. der Vff. wurde eine Po-Quelle, dessen Anfangsaktivität 17 700 elektrostat. Einheiten betrug, benutzt. Es wurde nach der Ionisationsmethode sowie mit einem Elektronenzählrohr gearbeitet. Zwischen Präparat u. Meßinstrument wurden Absorber aus verschiedenen Substanzen (Au, Pb, Pd, Cellophan) bis zu Pb-Äquivalenten von 5 cm gebracht. Unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen, daß z. B. die gemessene γ -Strahlung der Präparatunterlage entstammt oder von radioakt. Verunreinigungen des Po herrührt, wird durch die Verss. die Existenz der durchdringenden Strahlung des Po nachgewiesen. Die Absorptionskurven dieser Strahlung werden mit den unter gleichen Bedingungen gemachten Absorptionsmessungen an $\text{RaB} + \text{C}$ u. $\text{ThB} + \text{C}$ verglichen. Die Härte der Po- γ -Strahlung ist bei hohen Absorptionen (über 3 cm Pb) mit der der ThC bzw. der RaC-Strahlung vergleichbar. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 140. Abt. II. a. 615—22. 1931. Wien, Institut für Radiumforschung.) G. SCHMIDT.

Georg Stetter und Roman Premm, *Versuche zur Aufzeichnung von α -Strahlenspektren sehr kleiner Intensität*. Vff. arbeiten eine biolog. Methode aus, die die Veränderung lebender Zellen durch α -Strahlen verwertet. Es werden Pilzsporen benutzt, deren Keimfähigkeit durch α -Bestrahlung vernichtet oder doch wesentlich verringert wird. Aus den Unterss. geht hervor, daß solche Sporen wegen der kaum zu überwindenden Schwierigkeiten, wie schwankender Prozentsatz der sterilen Sporen, besonders aber der ganz unregelmäßige Beginn der Keimung, zur quantitativen Messung der α -Strahlen nicht geeignet sind. Die Aufzeichnung von α -Strahlen mittels der photograph. Platte gelang durch Punktreihenaufnahmen, die durch nahezu streifende Inzidenz gegen die Plattenebene erhalten werden. Die Punktreihen heben sich bei mkr. Betrachtung der Platte dadurch von allen anderen, z. B. von den β - u. γ -Strahlen erzeugten Schwärzungspunkten ab, da letztere räumlich verteilt sind. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 140. Abt. II a. 579—84. 1931. Wien, 2. Physikal. Inst. d. Univ.) G. SCHMIDT.

Roman Premm, *Massenspektren der positiven Strahlen des ThC*. Vf. untersucht mit einem Massenspektrographen die α -Strahlung von ThC mit einer Reichweite von 8,6 cm bzw. 11,5 cm. Der Vorteil der benutzten Apparatur bestand gegenüber anderen Methoden darin, daß es möglich war, die Strahlungsquelle außerhalb der Apparatur anzubringen, so daß eine Verseuchung prakt. unmöglich war. Als Strahlungsquelle wurde ein Messingdraht, auf den ThC durch elektr. Aktivierung niedergeschlagen war, verwendet. Zuerst wurde das Spektrum der n. α -Strahlen von ThC mit einer Reichweite von 8,6 cm untersucht. Das Massenspektrogramm wurde bei senkrechter Inzidenz der Strahlung auf einem photograph. Film festgehalten. Die für die Ablenkung der α -Strahlung um 9,4 mm benutzten elektr. u. magnet. Feldstärken betragen 75 000 Volt pro cm bzw. 69 520 Gauss. Gleichfalls wurde ein Massenspektrum der weitreichenden Strahlung des ThC mit der Reichweite von 11,5 cm aufgenommen. Wegen der geringen Anzahl der Teilchen wurde die Ablenkung durch Punktreihenaufnahmen festgestellt. Schließlich wurde das Verhältnis der weitreichenden zu den n. α -Teilchen des ThC durch Vergleichsaufnahmen der n. mit der weitreichenden Strahlung festgestellt. Auf 10^6 n. α -Teilchen kommen 159 mit der Reichweite von 11,5 cm. Dieses Ergebnis steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 140. Abt. IIa. 585—97. 1931. Wien, II. Physikal. Institut der Univ.) G. SCHMIDT.

Martin Mäder, *Reichweiten und Gesamtionisation von α -Strahlen in Gasen*. Mit einem hochempfindlichen Quantenelektrometer (vereinfachtes HOFFMANN'SCHES Duanenelektrometer) werden Ionisationsmessungen der Po- α -Strahlen in verschiedenen Gasen ausgeführt. Die Genauigkeit der Strommessung konnte durch Kompensationschaltung auf 0,15% gesteigert werden. Als Ionisierungsgefäß wird eine Cu-Hohlkugel mit dem Innenradius von 3,9 cm verwendet, in dem das Po-Präparat zentr. aufgestellt ist. Vf. untersucht mit dieser Anordnung die Abhängigkeit des Ionisierungsstromes von dem in der Kammer herrschenden Druck. Aus zeitlich verschiedenen Druckabhängigkeitsbestst. wird die Zerfallskonstante von Po zu $3,46 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ (Halbwertszeit: 138,83 Tage) ermittelt. Durch Differentiation der Druckionisationskurven

werden für die Reichweiten der Po- α -Strahlen in den untersuchten Gasen erhalten: R (auf 760 mm Hg bezogen) = 3,73 (Luft); 2,57 (CO₂); 3,53 (O₂) u. 3,96 (N₂). Das Bremsvermögen der benutzten Gase in bezug auf Luft als Einheit ergibt sich daraus zu 0,945 für N₂; 1,061 für O₂ u. 1,447 für CO₂. SchlieBlich werden in diesen Gasen Sättigungscharakteristiken bei verschiedenen Drucken aufgenommen. (Physikal. Ztschr. **33**. 178—79. 15/2. 1932. Halle, Inst. f. Experimentalphysik.) G. SCHMIDT.

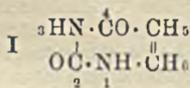
Yoshikatsu Sugiura, *Die angulare Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum*. IV. Einige Bemerkungen über den stellaren Opazitätskoeffizient. (III. vgl. C. 1931. I. 2581.) Quantenmechan. Berechnungen u. Vergleich mit der KRAMERSschen Theorie führen auf einen Opazitätskoeff., welcher nahe beim astronom. Wert liegt. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 17. 89—110. 1/12. 1931.) SKALIKS.

L. Bloch und Eug. Bloch, *Die Funkenspektren des Jod*. Es werden in Korrektur der C. 1929. I. 2141 ref. Arbeit die Wellenlängen von 29 Linien zwischen 2575 u. 2537 Å auf 0,01 Å nebst Intensität u. Zuordnung zum 1., 2. u. 3. Funkenspektrum des J angegeben. (Ann. Physique [10]. **16**. 503. Dez. 1931.) BEUTLER.

C. V. Jackson, *Interferometrische Messungen des Eisenbogens in Luft im Gebiet 3100—3500 Å*. (Vgl. C. 1931. I. 1722.) Mittels platinierter PÉROT-FABRY-Étalons wird eine genaue Vermessung von Fe-Linien zwischen 3100—3500 Å im Anschluß an die früheren Messungen von 2300 bis 3100 Å durchgeführt. In einer Tabelle sind 46 Linien auf 0,001 Å enthalten u. mit früheren Autoren verglichen. Die gelbe Ne-Linie wird zu 5852,4875 Å bestimmt (gegen Cd) u. dient als Bezugslänge. Die hellste Linie im ultraviolettten Ne-Spektrum wird zu 3520,4733 Å gemessen. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. **133**. 553—64. 1/10. 1931. London, Imp. Coll.) BEUTLER.

Ramart-Lucas und J. Hoch, *Absorption im Ultraviolett und chemische Reaktionsfähigkeit von einigen Klassen organischer Verbindungen*. (Vgl. C. 1931. I. 1414.) Das Äthylbenzol zeigt zwei Hauptbanden, A zwischen 2780 u. 2300 Å (eigentlich eine Überlagerung mehrerer Banden) u. B , eine kontinuierliche Absorption im äußersten Ultraviolett. Die Verb. C₆H₅·[CH₂]_n·CO₂H u. C₆H₅·[CH₂]_n·C₆H₅, die sich vom Äthylbenzol durch Austausch von CH₃ gegen [CH₂]_{n-1}·CO₂H bzw. [CH₂]_{n-1}·C₆H₅ ableiten, haben ebenfalls zwei Hauptbanden A' u. B' , deren gegenseitige Lage von der Entfernung der beiden Chromophoren abhängt; A' hat bei allen Gliedern dieser Reihe fast dieselbe Lage wie A ; B' wird um so mehr gegen das sichtbare Gebiet verschoben, je näher die Chromophore beisammen stehen. Die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten äußert sich hauptsächlich in einer Verstärkung der Absorption im zwischen den beiden Banden liegenden Minimum. — In den vom Anisol ableitbaren Reihen C₆H₅·O·[CH₂]_n·CO₂H u. C₆H₅·O·[CH₂]_n·C₆H₅ beobachtet man wie beim Anisol zwei Hauptbanden, die, falls $n > 1$, in der Reihe der Phenoxyfettsäuren mit denen des Anisols, in der Reihe der Diphenoxyparaffine mit denen des Anisols in doppelter Konz. zusammenfallen. Ist $n = 1$, so sind die Banden etwas nach Ultraviolett verschoben u. in ihrer Intensität geschwächt. Die Absorptionskurve des Kohlensäureäthylesterphenylesters ($n = 0$) fällt mit der des Äthylbenzols zusammen. Es ergibt sich daraus, daß die gegenseitige Beeinflussung der Chromophoren C₆H₅ u. CO₂H sich bei direkter Verb. durch eine C-Kette in einer Erhöhung, bei Bindung durch O-Brücken in einer Verminderung der Absorption äußert. Diesen Unterschieden entsprechen bemerkenswerte Verschiedenheiten in den chem. Eig.; Vff. erinnern an die bekannten Umwandlungen von Verb. wie C₆H₅·O·CO₂Na, CH₃·C₆H₄·O·COCH₃, C₆H₅·O·SO₃H, C₆H₅·O·CH₂·CH:CH₂, in kernsubstituierte Phenole. Während C₆H₅·CH₂·COCl durch AlCl₃ in Bzl. zu 90% in Indanon umgewandelt wird, liefert C₆H₅·O·CH₂·COCl bei der gleichen Rk. nur 15% Cumaranon. — Absorptionskurven von Phenyllessigsäure, β -Phenylpropionsäure, γ -Phenylbuttersäure, Kohlensäureäthylesterphenylester, C₆H₅·O·CO₂C₂H₅, Phenoxyessigsäure, γ -Phenoxybuttersäure, Diphenyläther, Methylendiphenyläther u. Äthylendiphenyläther s. Original. (Compt. rend. Acad. Sciences **194**. 96—99. 4/1. 1932.) OSTERTAG.

Janet Evans, *Ultraviolette Absorptionsspektren der Lösungen einiger substituierter Phenyluracile*. Vff. mißt die Absorptionsspektren von 6-Phenyluracil, 3-Methyl-6-phenyluracil, 6-Phenyluracil-3-essigsäureäthylester, 1-Methyl-6-phenyluracil, 1-Methyl-6-phenyluracil-3-essigsäuremethylester, 1-Methyl-6-phenylhydrouracil, 3-Methyl-6-phenylhydrouracil u. 1-Methyl-6-phenylhydrouracil-3-essigsäuremethylester in alkoh. Lsg. Darst. der Substanzen vgl. C. 1931. I. 945; Bezifferung von Uracil vgl. Formel I. Die Absorptionsspektren der am N-Atom 1 substituierten



Verbb. sind gegenüber den unsubstituierten u. den in 3 substituierten gegen das Ultraviolett verschoben, aber sonst fast ident. Die Verschiebung des Spektrums kann zur Unterscheidung der beiden Verb.-Gruppen dienen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 641—46. Febr. 1932. New Haven [Conn.], Yale Univ.) OSTERTAG.

H. Conrad-Billroth, *Optische Untersuchungen des Perylens und seiner Derivate*. III. *Das ultraviolette Absorptionsspektrum*. (II. vgl. DADIEU, C. 1929. I. 2623.) Vf. bestimmt auf photograph. Wege die ultravioletten Absorptionsspektren von 12 Perylenkörpern: Perylen, Di-, Tetra-, Hexachlorperylen, Dibromperylen, Diaminperylen, 3,9-, 3,10-, 1,12-Chinon, Tetrahydrotetrachlorchinon, Oktahydro- u. Tetradekahydroperylen. Es werden 2 Bandengruppen beobachtet; die eine wird der benzoiden Bindung zugeschrieben, die andere der Annelierung zweier arom. Kerne. Für die 3 Chinone werden Elektronenformeln aufgestellt. Aus der Aufteilung in Einzelbanden wird auf 3 Kernfrequenzen im KW-stoff (1330, 920 u. 300 cm^{-1}) geschlossen u. eine Formel aufgestellt, welche die Lage aller Maxima angibt. Die Strukturformeln der beiden Hydroperylene werden in Beziehung gesetzt zu ihren Spektren. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 1—17. Dezember 1931. Graz, Techn. Hochsch.) O. SCHMIDT.

Werner Kuhn und Andreas Szabo, *Über die optisch-aktiven Eigenschaften anorganischer Verbindungen*. Bei Lsgg. von Chromkaliumtartrat in W. wird an einer u. derselben Lsg. die Absorption, der Zirkulardichroismus u. die opt. Drehung in Abhängigkeit von der Wellenlänge verfolgt. Insbesondere erweist sich eine schwache Absorptionsbande ($f = 3 \cdot 10^{-4}$) bei $\lambda = 5960 \text{ \AA}$ als sehr stark aktiv. Der Anisotropiefaktor erhält einen Maximalwert von $g = (\epsilon_l - \epsilon_r)/\epsilon = 0,09$. Die Anisotropiekoeff. für rechts u. links zirkulares Licht unterscheiden sich also um fast 10%, woraus der Theorie gemäß zu schließen ist, daß das Streumoment der Absorptionsbande über Bereiche von ca. 80 Å ausgedehnt sein muß, woraus wiederum geschlossen wird, daß mehrere Moleküle in der Lsg. bei der Erzeugung der opt.-akt. Absorptionsbande zusammenwirken. — Im übrigen wird gezeigt, daß der Anisotropiefaktor im Innern der besprochenen Bande nicht konstant ist, sondern am Rande sogar das Vorzeichen wechselt, ein Anzeichen dafür, daß die verschiedenen Teile der Absorptionsbande einer verschieden gearteten Zusammenlagerung der Moleküle in der Lsg. entsprechen. Die beobachtete Drehung läßt sich aus dem beobachteten Dichroismus mit guter Genauigkeit vorausberechnen. — Im Anschluß an Daten aus der Literatur wird gezeigt, daß auch bei anderen anorgan. Komplexverbb. der Hauptteil der opt. Drehung von minimal schwachen Banden herrührt ($f \approx 10^{-4} - 10^{-5}$), die nur den etwa 10^{-6} ten Teil des gesamten opt. Absorptionsvermögens der Verb. darstellen. Das letztere Ergebnis ist eine genaue Übertragung der quantitativen Verhältnisse, wie sie in früheren Arbeiten auf dem Gebiete der opt. Drehung bei organ. Verbb. gefunden worden waren. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 59—73. Dezember 1931. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) O. SCHMIDT.

A. Ganguli, *Der Ramaneffekt vom Standpunkt unimolekularer Reaktionen*. Der Ramaneffekt wird als unimolekulare Rk. aufgefaßt u. auf dieser Grundlage die Zahl der angeregten Moll. berechnet. Daraus läßt sich das Intensitätsverhältnis der STOKESSchen zu den Anti-STOKESSchen Linien berechnen. (Philos. Magazine [7] 13. 306—10. Febr. 1932. Benares, Univ.) DADIEU.

Susil Chandra Biswas, *Die Ramanspektren in flüssigem und gasförmigem CH_4* . Das Ramanspektrum des gasförmigen u. fl. CH_4 wird dikutiert u. versucht, die Schwierigkeiten bei der Deutung durch Annahme zweier verschiedener Mol.-Formen (von denen die eine vollkommene Tetraedersymmetrie, die andere eine schwache Asymmetrie besitzen soll) zu überwinden. (Philos. Magazine [7] 13. 455—58. Febr. 1932. Dacca, Univ.) DADIEU.

K. v. Auwers, *Zur Frage nach den Refraktionsäquivalenten des Fluors*. Vf. kritisiert die von SCHIEMANN (C. 1931. II. 3602) für die Berechnung der Refr.-Äquivalente des F angewandte Methode mit dem Einwand, daß die Konjugationen bei Bzl.-Deriv. die Best. der At.-Refr. eines Elements stören. Außerdem zeigen auch die Exaltationen bei o-, m- u. p-Verbb. einen anderen Gang als bei den entsprechenden Cl-Verbb., was Vf. für unwahrscheinlich hält. Eine genauere spektrochem. Erforschung der F-Verbb. mit Hilfe aliph. Verbb. erscheint erforderlich. Die von SCHIEMANN gefundenen Refr. r_α (0,984) u. r_D (0,997) werden zur prakt. Verwendung empfohlen, dagegen schlägt Vf. vor, für die Dispersionsäquivalente etwa 0,01—0,02 anzusetzen. — Die spektrochem. Daten von o-, m-, p-Chlornitrobenzol, o-, m-, p-Chlorphenol, o-, m-, p-Chloranisol u. 2,4-Dichlornitrobenzol werden neu bestimmt. — Gegenüber SWARTS (C. 1923.

III. 917) wird die Anwendung konstanter At.-Refr. u. spezif. Exaltationen verteidigt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 158. 411—20. Febr. 1932. Marburg, Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

G. Schiemann, *Bemerkungen zu vorstehender Arbeit*. Gegenüber v. AUWERS (vorst. Ref.) stellt Vf. fest, daß auch ihm nur die Werte für r_{α} u. r_D als wesentlich erscheinen. Die Einwände gegen einzelne Zahlenwerte erscheinen Vf. nicht überzeugend begründet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 158. 421. Febr. 1932. Hannover, T. H., Inst. f. organ. Chemie.) R. K. MÜLLER.

K. L. Narasimham, *Optische Eigenschaften einiger aromatischer organischer Krystalle*. Diphenyl, Phenanthren u. Fluoren wurden aus alkoh. Lsg. durch langsames Abdunsten der etwas übersättigten Lsgg. in Form meßbarer Krystalle erhalten. Sie gehören alle dem monoklinen System an. Die Lage der opt. Achsen sowie der Achsenwinkel wurde bestimmt. Die Best. der Lichtbrechung erfolgte mit dem ABBÉ-PULFRICH-Refraktometer u. ergab für die Linie 5780 Å bei 30° für Diphenyl $\alpha = 1,554$, $\beta = 1,586$ u. $\gamma = 1,647$, für Phenanthren $\alpha = 1,335$, $\beta = 1,538$ u. $\gamma = 1,625$ u. für Fluoren $\alpha = 1,396$, $\beta = 1,514$ u. $\gamma = 1,705$, während Naphthalin die Lichtbrechung $\alpha = 1,442$, $\beta = 1,775$ u. $\gamma = 1,932$ zeigt. Nach der röntgenograph. Unters. gehören alle 3 Körper in die monoklin prismat. Klasse C_{2h}^2 , u. zwar hat Diphenyl eine Elementarzelle mit den Abständen $a = 8,22$ Å, $b = 5,69$ Å, $c = 9,50$ Å u. $\beta = 94^{\circ} 8'$ mit nur 2 Moll. in der Zelle. Phenanthren hat 4 Moll. in der Elementarzelle, deren Abstände $a = 8,60$ Å, $b = 6,11$ Å, $c = 19,24$ Å u. $\beta = 98^{\circ} 15'$ betragen. Ebenfalls 4 Moll. enthält die Elementarzelle des Fluorens mit den Abständen $a = 8,48$ Å, $b = 5,73$ Å, $c = 19,24$ Å u. $\beta = 101^{\circ} 53'$. (Indian Journ. Physics 6. 233—40. 1931.) ENSZLIN.

Marie Kaczyńska, *Verzögerte Lumineszenz des Kohlendioxydes*. Vf. beschreibt eine App., die im wesentlichen aus einem Entladungsrohr u. einem zweiten, an dieses angeschlossenen Rohr besteht, in der eine verzögerte Lumineszenz des CO_2 von graublauer Farbe festgestellt wurde. Während die Lumineszenz in dem Entladungsrohr gleich nach dem Aufhören der Entladung erlischt, dauert sie in dem an das Entladungsrohr angeschlossenen Rohr einige Sekunden weiter an. Die Erscheinung ist bei einem Druck von 2 mm am ausgeprägtesten; Intensität u. Dauer der Lumineszenz ist von der Intensität der Entladung u. dem Druck des Gases abhängig. Die Lumineszenz kann in einer Entfernung von 40 cm u. mit einer Verzögerung von 8 sec beobachtet werden. Vf. stellt ferner fest, daß das Spektrum der Lumineszenz von dem im Entladungsrohr erzeugten verschieden ist u. nimmt an, daß die in dem Entladungsrohr angeregten Moleküle in das zweite Rohr transportiert werden, wo sie die Lumineszenz anregen. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1931. 16—19. Varsovie, Univ., Inst. de Physique Expér.) JUZA.

August L. Bernoulli und Remy Cantieni, *Gasometrische und polarimetrische Untersuchungen zur Photolyse von Fructose und Glucose*. Vff. stellen mit Hilfe einer Fructoselsg. als Ultraviolettaktinometer u. einer Photozelle fest, daß die Änderung der Ultraviolettintensität mit der des sichtbaren Lichtes der Quarzquecksilberlampe proportional verläuft. Beim Belichten wss. Fructoselsgg. mit ultravioletten Strahlen bildet sich ein Gasgemisch, das hauptsächlich CO , daneben geringe Mengen CO_2 u. H_2 enthält. Die Zus. ist annähernd konstant, unabhängig von der Belichtungsintensität u. Konz. der Fructoselsg. Nur bei der CO_2 -Ausbeute wurde eine Abhängigkeit von diesen Faktoren ermittelt. Sie sinkt mit steigender Lichtintensität u. hat zwischen $C = 10$ u. $C = 25$ (Konz. der Fructoselsg.) ein Minimum. Bei gewöhnlicher Temp. bleibt die Lsg. bei der Bestrahlung neutral, bei ca. 80° entstehen saure Spaltprodd. Aus dem Gang der CO -Bldg. u. dem Verlauf der polarimetr. Messungen berechnen Vff., daß mehr Fructose verändert wird, als unter Abspaltung von CO zerfällt. Sie nehmen daher an, daß die Bldg. des CO nicht direkt aus der Fructose, sondern aus einem Umwandlungsprod. desselben erfolgt. Ein Zusatz von $NaCl$ beschleunigt die Gasentw. durch Bestrahlung der Fructoselsg., Säuren u. Basen hemmen. Auch *Glucoselsgg.* entwickeln beim Belichten mit ultravioletten Strahlen ein Gasgemenge aus H_2 , CO u. CO_2 . Anfangs erhält man mehr H_2 als CO ; mit fortschreitender Dauer der Belichtung sinkt die H_2 -Konz. unter die des CO . Wie bei der Fructose erfolgt auch bei (Glucose die Bldg. von CO sekundär. Zusatz von Säuren (H_2SO_4 , HCl) bewirkt Beschleunigung, von Alkalien Verlangsamung der Gas-Bldg. (Helv. chim. Acta 15. 119—39. 1/2. 1932. Basel, Univ.) OHLE.

Anton Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung*. XIX. Die Einwirkung auf Isobutyl- und Benzylalkohol. (XVIII. vgl. C. 1930.

I. 333.) Vf. läßt die von etwa 1 mm Glas hindurchgelassenen Strahlen eines 0,11 g starken Ra-Präparates längere Zeit (6 Monate) auf je 100 ccm von 1. reinem Isobutylalkohol, 2. einer Lsg. von letzterem im gleichen Vol. Benzol, 3. reinem Benzylalkohol, 4. einer Lsg. von letzterem in Benzol einwirken. Je 100 ccm der gleichen Fl. wurden vor Licht geschützt in derselben Kammer außerhalb der Kassette der Radiumkammer u. nicht vor Licht geschützt in einem Arbeitsraum als Kontrollverss. aufgestellt. Bezeichnet m die Zahl der Molekeln einbas. Saure, die pro Sek. Bestrahlungszeit in der bestrahlten Fl. mehr als in der nicht bestrahlten entstanden sind, so betragen die Molekelzahlen für die einzelnen Unters.: $m_1 = 1,5 \cdot 10^{13}$; $m_2 = 1,1 \cdot 10^{13}$; $m_3 = 8,5 \cdot 10^{13}$; $m_4 = 3,8 \cdot 10^{13}$. Für die Zahl der Ionenpaare, die von dem in der Fl. absorbierten Anteil der β - u. der γ -Strahlung pro Sek. im Dampf dieser Fl. erzeugt worden wären, ergeben sich entsprechend: $4,2 \cdot 10^{13}$; $4,4 \cdot 10^{13}$; $5,0 \cdot 10^{13}$ u. $4,7 \cdot 10^{13}$. Die Zahl der pro Sek. durch die Bestrahlung aus Isobutylalkohol, bzw. aus dessen Lsg. in Benzol entstandenen Aldehydmolekeln ist noch von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare. Durch die Bestrahlung wird das spezifische Leitvermögen des Isobutylalkohols mit u. ohne Benzol nur unbedeutend, das des Benzylalkohols dagegen auf mehr als das 150-fache erhöht. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 140. Abt. II a. 419—31. 1931. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) G. SCHMIDT.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

W. Graffunder und **Erich Heymann**, *Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment von Eisenpentacarbonyl*. Messung der DE. von $Fe(CO)_5$ u. der DEE. seiner benzol. Lsgg. Unter Verwendung des auf unendlich lange Wellen extrapoliertem Brechungsindex ergibt sich ein Dipolmoment von $0,81 \cdot 10^{-18}$ e. st. E. Aus dem Vorhandensein des Momentes folgern Vf., daß wahrscheinlich die 5 Carbonylgruppen nicht in einer Ebene liegen, sondern räumlich angeordnet sind. Hierbei müßte einer CO-Gruppe eine ausgezeichnete Stellung etwa an der Spitze einer Pyramide zukommen. Eine solche Konfiguration steht mit der leichten Substituierbarkeit einer der CO-Gruppen im Einklang. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 15. 377—82. Jan. 1932. Frankfurt a. M., Phys. Inst. u. Inst. f. phys. Chem. d. Univ.) EISENSCHITZ.

John Thomson, *Die ionisierende Wirksamkeit von Elektronenstößen in Luft*. Ein annähernd homogener Elektronenstrahl wurde in eine Ionisationskammer geschickt. Die Elektronenstromstärke, die durchschnittliche Energie des Strahles in e-Volt u. der Ionisationsstrom wurden gemessen. Hieraus wurde die Energie berechnet, die nötig ist, um ein Ionenpaar zu erzeugen, wenn Elektronen von 50—270 Volt in Luft vollkommen absorbiert werden. Diese Energie ist abhängig von der Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons, sie nähert sich für sehr große Geschwindigkeiten asymptot. dem Wert 37 ± 2 e-Volt. — Es wird versucht, eine Beziehung aufzustellen zwischen den drei „Elektronenkonstanten“: Reichweite, Ionisation pro Wegeinheit, totale Ionisation. (Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 51. 127—41. 1930—1931. Univ. of Glasgow.) SKALIKS.

W. de Groot, *Elektrisches Feld und Ionenkonzentration in der Nähe der Kathode während einer Bogenentladung*. Bekannte Beobachtungen über die Bogenentladung zwischen weißglühenden, kugelförmigen W-Elektroden von 1,8 mm ϕ in verschiedenen Gasen, speziell in Ne, werden diskutiert. Danach liegt die Dicke der positiven Schicht in der Größenordnung 1/200 mm (bei Ne u. 2 Ampere). Die Konz. der positiven Ionen beträgt dicht an der Kathode $3,5 \cdot 10^{13}$, in dem feldfreien Gebiet ungefähr $5 \cdot 10^{14}$. Die Elektronenkonz. beträgt ca. 10^{13} an der Kathode, vermindert sich dann wahrscheinlich zunächst in Richtung des feldfreien Teiles der Entladung, um schließlich wieder auf ungefähr $5 \cdot 10^{14}$ zu steigen. Eine Gasentladung in $Ne + H_2$ wird erwähnt, bei der Stromdichten von ca. 1000 Ampere/qcm beobachtet wurden. In diesem Falle kann man mit Ionenkonz. rechnen, die 100 mal größer sind, als die oben erwähnten. (Physica 11. 307—20. 1931. Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der NV. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken.) DÜSING.

C. W. Heaps, *Thermoelemente aus longitudinal und transversal magnetisierten Drähten*. Zu der Unters. von ROSS (vgl. C. 1932. I. 497) über die Thermokräfte zwischen longitudinal u. transversal magnetisierten Drähten bemerkt Vf., daß auch zwischen magnetisiertem u. unmagnetisiertem Draht eine Thermokraft auftritt, die in Rechnung gestellt werden muß. (Physical Rev. [2] 38. 1391. 1/10. 1931. Houston, Texas, Rice Inst., Dep. of Phys.) EISENSCHITZ.

C. Tubandt und **H. Reinhold**, *Über die Leitfähigkeit des Schwefelübers.* Die wesentlichen Ergebnisse der Experimentalunters. sind im nachfolgenden Ref. an-

gegeben. (Ztschr. Elektrochem. 37. 589—93. Aug./Sept. 1931. Halle, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

C. Tuhandt und **H. Reinhold**, *Über die Ionenbeweglichkeit in gut leitenden festen Elektrolyten*. Beim α -Ag₂S (nach orientierenden Verss. auch beim α -Ag₂Se u. α -Ag₂Te) ist die EINSTEINSche Beziehung nicht erfüllt: Die aus der Leitfähigkeit berechnete Diffusionskonstante weicht um mehrere Größenordnungen von der experimentell gefundenen ab. Die 3 Verbb. sind reine Kationenleiter, das FARADAYSche Gesetz ist auf 1/100 gültig. Nach ihrer *Diffusionsgeschwindigkeit* ordnen sie sich der Gruppe der „gutleitenden“ festen Elektrolyte ein. Die Konstanten *A* u. *B* in der Gleichung $D = A \cdot e^{-B/T}$ für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten sind von derselben Größenordnung wie bei den anderen gutleitenden Salzen, der Platzwechselmechanismus der Diffusion dürfte daher bei allen Salzen der gleiche sein. Da beim gutleitenden α -AgJ die EINSTEINSche Beziehung gilt, andererseits die elektrolyt. Leitung im wesentlichen reiner Gittervorgang ist, so muß auch die Diffusion im α -AgJ u. damit auch in den übrigen Salzen ein Gittervorgang sein. — Die *spezif. Leitfähigkeit* des α -Ag₂S ist dagegen um 2—3 Zehnerpotenzen größer als die von α -AgJ u. α -CuJ, trotz größenordnungsmäßig gleicher Diffusionskonstante. Die hohe Leitfähigkeit wurde durch eigene Messungen sichergestellt, wobei Metallfadenbldg. durch Einschlebung von α -AgJ an den Elektroden unmöglich gemacht wurde: $\kappa_{200} = \sim 800 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ungewöhnlich für feste Elektrolyte ist auch der negative *Temperaturkoeffizient* der Leitfähigkeit. Aus beiden Tatsachen wird geschlossen, daß der Leitungsmechanismus beim α -Ag₂S ein anderer ist als beim α -AgJ u. anderen festen Salzen, weiter, daß der Diffusion u. der Elektrizitätsleitung im α -Ag₂S verschiedene Mechanismen zugrundeliegen. — Da α -Ag₂S den HALL-Effekt zeigt, wurde geprüft, ob neben elektrolyt. Elektronenleitfähigkeit vorhanden ist. Das ist nicht der Fall, Gleichstrom- u. Wechselstromleitfähigkeit sind gleich groß. — Auch die Tatsache, daß die Leitfähigkeit durch Beladung mit S-Dampf stark u. vollkommen reversibel herabgesetzt wird (vgl. vorst. Ref.), weist dem α -Ag₂S eine Sonderstellung zu. (Ztschr. Physikal. Chem. Bodenstein-Festband. 874—80. 1931. Halle, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

William H. Banks, *Die Berechnung der Dissoziationsgrade schwacher Elektrolyte*. (Vgl. C. 1931. II. 2972.) Es wird eine Methode zur direkten Berechnung des Faktors λ_x in der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER-Gleichung: $\lambda_x = \lambda_0 - b \sqrt{\alpha C}$, wo λ_x u. λ_0 die Summe der Ionenbeweglichkeiten bei der Konz. *C* bzw. bei unendlicher Verdünnung, α der Dissoziationsgrad ist, entwickelt. (Journ. chem. Soc., London 1931. 3341—42. Dez.) COHN.

Herbert S. Harned und **Leslie F. Nims**, *Die thermodynamischen Eigenschaften von Natriumchloridlösungen von 0—40°*. Von NaCl-Lsgg. 0,05—4,0-molar wird die EK. von Ketten $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{NaCl, aq} \left| \begin{array}{c} \text{Na}_2\text{Hg} \\ 0,02\% \text{ Na} \end{array} \right| \text{NaCl 0,1-m.} | \text{AgCl} | \text{Ag}$ mit ständig fließendem Amalgam bei 0,3, 12,5, 15, 20, 25, 30, 37,5 u. 40° gemessen. ΔE ist stets eine lineare Temp.-Funktion, so daß sicher auf runde Temp. interpoliert werden kann. In Lsgg., die stärker als 2,5 m. sind, stört die Löslichkeit von AgCl etwas. — ΔH (partial molal heat content of NaCl) wird nach HELMHOLTZ-GIBBS gegen eine 0,1-m. Lsg. berechnet u. mit calorimetr. erhaltenen Werten von LEWIS-RANDALL verglichen, ferner mit Daten von RANDALL u. ROSSINI (C. 1929. I. 2283). Mit letzteren Zahlen erhalten Vff. eine sehr befriedigende Übereinstimmung. Nach HÜCKELS Gleichung werden die Aktivitäten für 0, 25 u. 40° berechnet. Die Übereinstimmung mit den aus den EKK. abgeleiteten Werten ist bis 2,5 m. gut. Die Aktivitäten haben bei einer bestimmten Temp. (gegen 40°) ein Maximum. Die Konstanten *A* u. *B* in HÜCKELS Gleichung steigen mit der Temp., *A* linear, *B* geht durch ein Maximum. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 423—32. Febr. 1932. New Haven, Conn., Yale Univ.) W. A. ROTB.

H. Edler und **C. A. Knorr**, *Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden auf die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1930. I. 16: 1932. I. 340.) Es wird das Verh. von mit H₂ beladenen Pt-Elektroden von definierter Beschaffenheit untersucht, wobei diese durch Best. der Entladungsgeschwindigkeit z. B. in K₂Cr₂O₇-Lsg. mittels Leitfähigkeitsmessungen geprüft wird. Vff. nehmen Stromspannungskurven von reinem thiophenfreiem Bzl. auf. Die Verss. zeigen, daß von H₂ völlig befreite Pt-Elektroden bei gleicher Spannung deutlich niedrigere u. besser reproduzierbare Stromwerte ergeben als zuvor mit H₂ beladene Elektroden entgegen dem nach lichtelektr. Erscheinungen zu erwartenden Verh. Es ist aber möglich,

daß neben der Wrkg. des H_2 auch noch andere Einflüsse mitgewirkt haben. Bei Zugabe von Thiophen kann eine beträchtliche Abnahme der Stromwerte auftreten, möglicherweise infolge „Vergiftung“ der Elektrodenoberfläche. Es wäre von techn. Bedeutung Adsorbate zu ermitteln, die geeignet sind, bei hohen Feldstärken die Erzeugung von Ladungsträgern an der Metalloberfläche zu verhindern. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 158. 433—40. Febr. 1932. München, T. H., Elektrophysik. Lab.) R. K. MÜLLER.

Tzu Ching Huang, *Die allgemeinen Gleichungen für die Energie und Entropie von Gasen.* (Science Reports National Tsing Hua Univ. 1. 93—102. Okt. 1931. — C. 1931. II. 2974.) EISENSCHITZ.

Tzu Ching Huang, *Weitere Anwendung der allgemeinen Huangschen Gleichung für die Energie und Entropie von Gasen: Die allgemeine Gleichung der Adiabate von Gasen.* (Vgl. C. 1931. II. 2974.) Vf. gibt die Berechnung der Adiabate aus seiner in Druck, Volumen u. Temp. formulierten Zustandsgleichung. (Physical Rev. [2] 38. 1385—86. 1/10. 1931. Peiping, China National Tsing Hua Univ., Chem. Abt.) EISENSCHITZ.

A. Demski, *Die Mischdampfkrafterzeugung und der Widerspruch zum zweiten Hauptsatz.* Der Wirkungsgrad einer mit Mischdampf, zum Beispiel Bz.-W.-Dampf, betriebenen Dampfmaschine oder Turbine soll nach IRINYI viel größer sein, als der einer Maschine mit reinem Wasserdampf, nach GROSSE sogar größer als der theoret. Wirkungsgrad. Vf. weist nach, daß GROSSE bei seiner Berechnung von falschen Voraussetzungen ausgegangen ist u. daß kein Widerspruch zu dem zweiten Hauptsatz besteht. Der mittlere induzierte Wirkungsgrad beträgt 71% des theoret. Höchstwertes u. liegt somit nicht höher als der einer guten mit W.-Dampf betriebenen Kondensationsmaschine. Die Mischdampfmaschine hat nur bei Auspuffbetrieb einen etwas höheren Wirkungsgrad u. es besteht keine Veranlassung, Mischdampf dem Wasserdampf vorzuziehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 76. 135—36. 6/2. 1932. Hamburg.) JUZA.

P. W. Bridgman, *Volum-Temperatur-Druckbeziehungen für einige nichtflüchtige Flüssigkeiten.* Glycerin ist nur halb so kompressibel wie W. Untersucht werden Glycerin, Äthylenglykol, Trimethylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol. Die neuen Fl. sind kompressibler als Glycerin. Inkompressibilität geht mit geringem therm. Ausdehnungsvermögen u. kleinem Dampfdruck zusammen. Weiter werden untersucht Tri-*o*-kresylphosphat, Triacetin, Äthylidibenzylmalonat, Methyloleat, Trikaproin, *n*-Butylphthalat, Eugenol, 2,2,4-Trimethylpentan, Isopren. D_0 wird aus der D bei Zimmertemp. u. Druckmessungen bei 0 u. 50° (Ausdehnungskoeff.) abgeleitet. Der Ausdehnungskoeff. ist oft eine lineare Funktion des Drucks. Der F wird bei mehreren Drucken gemessen. Der höchste bei der Kompression benutzte Druck ist 12 000 Atm. Gemessen wird bei 0° , 50° u. 95° . — $(\partial^2 v / \partial \tau^2)_p$ ist bei kleinen p positiv, bei großen negativ: Die Wärmeausdehnung einer Fl. ist unter gleichen p bei hohen Temp. kleiner als bei tiefen. $(\partial p / \partial \tau)_v$ ist nicht nur eine Funktion von v . Die Vol.-Abnahmen mit steigendem Druck sind für die 4 Verb. mit 2 OH-Gruppen sehr ähnlich. Die Kompressibilität nimmt mit der Zahl der substituierten OH-Gruppen ab. Glycerin ist die letzte fl. (oder leicht unterkühlbare) Verb. mit mehr als 2 OH. Der Einfluß der Konstitution wird eingehend diskutiert. Triacetin u. Trikaproin ahneln dem Glycerin nicht. Isopren ist kompressibler als sein Polymerisationsprod., trotzdem steigt die Polymerisation mit steigendem Druck stark an. In vielen Fällen ändert sich die Kompressibilität bei Substitution in der vorauszusenden Richtung. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 67. 1—27. Jan. 1932. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Jefferson phys. Lab.) W. A. RO.

H. W. Foote, Blair Saxton und J. K. Dixon, *Die Dampfdrucke von gesättigten Lösungen gewisser Salze.* Der benutzte App. garantiert Luftfreiheit u. Sättigung der Lsg., da W.-Dampf im Vakuum zu festem Salz tritt, das vorher im Vakuum hocherhitzt war. Die Dampfdruckmessungen sind auf 0,05 mm genau. Untersucht werden zwischen 0 u. 30° NaCl, KCl, CsCl, K_2SO_4 u. Na_2SO_4 . In letzterem Fall entsteht zunächst ein Gemisch von an Anhydrid u. Dekahydrat gesätt. Lsgg., mit der Zeit stellt sich das stabile System her. dP/dT wird nach verschiedenen thermodynam. Formeln berechnet. Nur für NaCl u. KCl sind genügend therm. Daten bekannt, um die strengen Gleichungen abzuleiten: NaCl: $\log P = -2890,7/T + 4,715 \log T + 22,612$; KCl: $\log P = -2995,5/T - 6,680 \log T + 0,001024 \cdot T + 27,569$. Für die übrigen Salze muß ΔH als konstant angenommen werden. CsCl: $\log P = -2198,5/T + 8,5621$; K_2SO_4 : $\log P = -2332,5/T + 9,1881$; Na_2SO_4 : $\log P = -2696,6/T + 10,3630$. Die Abweichung zwischen Berechnung u. Befund übersteigt nur bei Na_2SO_4 die Versuchsfehler. Die integrale Lösungswärme kommt für KCl bei 25° um 5,4% falsch heraus. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 563—68. Febr. 1932. New Haven, Conn., Yale Univ.) W. A. ROTH.

A. Michels, G. P. Nijhoff und A. J. J. Gerver S. J., Isothermenmessung von Wasserstoff zwischen 0° und 100° bis 1000 Atmosphären. (Vgl. zur Methode C. 1929. I. 362.) Gemessen wird bei 0°, 24,56°, 53,59°, 74,76° u. 100° zwischen 75 u. 840 bzw. 1186 Atm. $p \cdot v$ steigt ständig mit steigendem p . Die Daten werden auf runde Temp. umgerechnet. Legt man durch $(p \cdot v)_0$ u. $(p \cdot v)_{1000}$ eine Gerade u. zeichnet die Abweichungen als Funktion von p , so ergeben sich bei allen Temp. \sim förmige Kurven. α steigt mit steigendem p schnell zu einem Maximum (0,003752 bei 300—400 at), u. dann fast linear zu sinken (bei 1000 at 0,003698). Die Virialkoeff. nach KAMERLINGH-ONNES werden berechnet u. tabelliert. Mit Hilfe einer Reihenentw. mit 5 Koeff. lassen sich die Werte ziemlich gut darstellen. Bei den höchsten Drucken der 0°- u. 25°-Isotherme bleiben Abweichungen, die die Versuchsfehler übersteigen. (Ann. Physik [5] 12. 562 bis 568. 5/2. 1932. Amsterdam.)

W. A. ROTH.

R. H. Wright und O. Maass, Die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser aus den Dampfdrucken der Lösungen. Bei den bisherigen Bestd. der Löslichkeit hat man stets die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes angenommen. Die Vf. bestimmen die Gleichgewichtsdrucke über bekannten H_2S -W.-Gemischen. Das Gas wird durch Fraktionierung von fl. H_2S erhalten, das W. gefroren u. im Vakuum geschmolzen. Der Druck wird mit einer neuen Art Ganzglasmanometer gemessen, dessen Herst. genau beschrieben wird. Die Ausschläge sind den Druckdifferenzen weitgehend proportional. Genauigkeit 0,20%. Das Gas u. das W. kommen nur mit Pyrexglas in Berührung. Der Geh. an H_2S wird nicht titrimetr. bestimmt, sondern aus Vol., Druck, Temp. u. Gasdichte abgeleitet. Berechnet wird der Verteilungskoeff. des H_2S zwischen Dampf u. Lsg., der mit steigender Konz. des H_2S deutlich sinkt. Gemessen wird bei höheren Temp. bis zu 4—5 Atm. Diskussion folgt. (Canadian Journ. Res. 6. 94—101. Jan. 1932. Montreal, Mc Gill Univ., Phys.-chem. Lab.)

W. A. ROTH.

Werner Hiltner, Affinität und Wärmetönung der Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen. Die Affinität der Hydrierung von C—C-Doppelbindungen wird an den Äthyl-, n-Propyl-, n-Butylestern der Croton- u. Buttersäure, Zimt- u. Hydrozimtsäure durch Best. des Oxydations-Red.-Potentials mit palladiertem Pt als Elektrode untersucht. Die mit Hilfe eines galvan. Elements (gesätt. Hg_2Cl_2 | gesätt. KCl-Lsg. | Lsg. der Verb. in alkoh. H_2SO_4 | Pd-Pt) gemessenen Potentiale liegen wesentlich niedriger als die aus dem Ruhepotential der Stromspannungskurve abgeleiteten, was Vf. auf die Zers. einer bei der galvan. Messung störenden Schutzschicht auf der Elektrode durch den Polarisations- H_2 zurückführt. Aus einem Vergleich der mit Hilfe der gemessenen Potentiale berechneten Werte der Affinität A mit den aus der Verbrennungswärme berechneten Wärmetönungen U ergibt sich ein wesentlich höherer dA/dT -Wert als aus Messungen bei 0 u. 25°. Vf. nimmt an, daß die Hydrierung am Pd relativ schnell, die Dehydrierung sehr träge verläuft, wodurch eine Verschiebung des Gleichgewichts in der Richtung einer Verminderung der Konz. der hydrierten Verb. erfolgt; hierdurch wird eine Verschiebung der Oxydations-Red.-Potentiale nach positiven Werten bewirkt. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 158. 398—410. Febr. 1932. Breslau, Univ., Chem. Inst., Physik.-chem. Abt.)

R. K. MÜLLER.

M. Beckers, Methoden und Apparate, die im Bureau der physikalisch-chemischen Normalsubstanzen in Gebrauch sind. VII. u. VIII. (VI. vgl. C. 1932. I. 1502.) I. *Verbrennungswärme von Bernsteinsäure.* Sie verbrennt fast stets ohne C-Abscheidung. Ein SCHERING-KAHLBAUM-Präparat wird zwei- bis viermal aus W. von 75° umkristallisiert. Die über P_2O_5 getrockneten Pastillen haben ein konstantes Gewicht. Aber Zerkleinern u. weiteres Trocknen erhöht die Verbrennungswärme von 3024 cal/g auf 3026 (aufs Vakuum reduziert). Längeres Erhitzen auf 55° im Vakuum scheint zur partiellen Anhydridbildg. zu führen, während sich die ganz trockene Substanz in Luft bei 110° nicht zers. Der wahrscheinlichste Wert ist 3026,3 cal/g. Bernsteinsäure kann also als sekundäre Eichsubstanz empfohlen werden, namentlich da sie eine wesentlich andere Verbrennungswärme besitzt als Benzoe- oder Salicylsäure. Der Wert des Vf. ist mit dem von VERKADE, HARTMAN u. COOPS (1926) fast ident. — II. *Naphthalin.* Der Verlust durch Verdampfung beträgt unter den stets inngehaltenen Bedingungen etwa 0,20%. Mit einem Präparat des Bureau of Standards erhält Vf. 9603,6 u. 9604,9 cal/g, auf den luftleeren Raum reduziert. Das Verhältnis der Verbrennungswärmen von Naphthalin u. Benzoessäure ist 1,5200, in guter Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten. Aber wegen seiner Flüchtigkeit eignet sich Naphthalin nicht ganz als Eichsubstanz. — III. *Cetylalkohol.* 10 302,7 cal/g i. vac., weniger als STORMANN fand. — IV. *Dotriakontan.* 11 146,0. — V. *Benzoessäure* von BURRIEL. 6317,3 cal/g. —

VI. *Anthracen-BURRIEL*. 9457,6 cal/g, niedriger als alle bisherigen Werte. — VII. *Anthrachinon-BURRIEL*. 7427,2 cal/g. Starke Abweichungen von VALEUR (1900) u. SWIETOSLAWSKI-STARCZEWSKA (1925). — VIII. *Benzophenon-BURRIEL*. 8529,3 cal/g. — IX. *Salol-BURRIEL*. 6819,3 cal/g. — Ausführliche Zusammenfassung. In einer Nachschrift werden die letzten Daten von KEFFLER einer Korrektur wegen der Ableseschwierigkeiten an den Teilstrichen unterworfen. Der Wert für Salicylsäure wird 5237,5 cal/g, also vollständig mit dem von Vf. vorgeschlagenen Wert ident. Der Wert für Naphthalin weicht von dem des Vf. ein wenig ab, aber nach der Korrektur in anderer Richtung als vorher (0,2%₀₀). (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 571—610. Nov. 1931. Brüssel, Univ.)
W. A. ROTH.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Alice Jeppesen, *Gallertbildung und Thixotropie bei einigen dänischen Tonsorten*. Aufschlammungen der hochplast. dan. Tone „*Refsnaeston*“ u. „*Lillebelstø*“ vermögen ohne jeglichen Zusatz von Elektrolyten innerhalb verschiedener, ziemlich weiter Konz.-Bereiche zu Gallerten mit thixotropen Eigg. zu erstarren. Es zeigt sich, daß nur vorher koagulierte Aufschlammungen später starr werden. Dabei tritt Erstarrung, wenn die Koagulation langsam verläuft, bei niedrigeren Konz. ein, als bei schnellem Verlauf der Koagulation. Vf. nimmt an, daß dieses Verh. auf günstigeren Quellungsbedingungen im Falle der langsamen Koagulation beruht. Alle untersuchten Tone haben stark quellenden Charakter. Im Polarisationsmikroskop zeigen die Tone eine glimmerartige feinschuppige Struktur mit doppelbrechenden Blättchen, deren Doppelbrechung ungefähr derjenigen des Quarzes gleicht. Im Ultramikroskop werden bei sehr verd. Gallerten zahllose Einzelteilchen mit BROWNScher Bewegung beobachtet. Es werden einige Erstarrungszeiten innerhalb des thixotropen Gebietes der verschiedenen Tone mitgeteilt. (Kolloid-Ztschr. 57. 175—80. Nov. 1931.)
COHN.

E. B. R. Prideaux und **F. O. Howitt**, *Elektrophorese von Agar-Goldsolen*. Die physikal. u. chem. Eigg. des Agars werden besprochen, u. der Einfluß der [H⁺] auf die elektrophoret. Wanderungsgeschwindigkeit der Sole wird untersucht. Das benutzte Agar enthielt 2,2% Asche u. 19,6% Feuchtigkeit. Die Lsgg. waren in bezug auf trockenes Agar 0,1%_{ig}. Zur Sichtbarmachung der Wanderungsgrenzen wurde den Vers.-Solen eine kleine Menge verd. koll. Au-Lsg. zugegeben, da diese in elektrophoret. Hinsicht sich ebenso verhält, wie das lyophile Kolloid, in dem sie suspendiert ist. Weiterhin wurde Na-Acetat zu Pufferzwecken zugesetzt. Mittels der H-Elektrode wurden die p_H-Werte gemessen. Es zeigt sich, daß die negative Ladung des Agars durch p_H-Änderungen nicht merklich beeinflußt wird. (Trans. Faraday Soc. 28. 79—83. Febr. 1932. Nottingham, Univ.-Inst.)
GURIAN.

W. M. Martin, *Elektrokinetische Eigenschaften von Proteinen. I. Isoelektrischer Punkt und Löslichkeit von Weizenproteinen in wässrigen Lösungen von Äthylalkohol*. Vf. bestimmt das Strömungspotential in ungepufferten Lsgg. von Proteinen, die sie durch Extraktion von Weizenkleber mit wss. A.-Lsgg. verschiedener Konz. gewonnen haben, u. berechnen aus den Messungen das ζ-Potential u. den isoelekt. Punkt. Für die Messung werden Filtertiegel verwendet, an deren Diaphragmen die Proteine adsorbiert werden. Die verwendete Apparatur wird ausführlich beschrieben. Es werden zunächst die Löslichkeiten der Proteine in A.-W.-Mischungen von verschiedener Konz. bestimmt; bei 75 Vol.-% ist die Löslichkeit am größten. Eine große Zahl von Strömungspotentialmessungen bei verschiedener H⁺-Konz. mit reinen Diaphragmen u. solchen, auf denen Proteine niedergeschlagen sind, führen zu dem isoelekt. Punkt des reinen Diaphragmas u. von 8 Proteinproben, die durch Extraktion mit verschieden konz. A. gewonnen sind. Die Reproduzierbarkeit der Potentialmessungen wird an einer Reihe von Verss. mit verschiedenen Diaphragmen bewiesen. Das berechnete ζ-Potential ist von dem hydrostat. Druck bei der Messung, es wird zwischen 10 u. 200 mm Hg variiert, unabhängig. Der isoelekt. Punkt der Proteine, die durch Extraktion mit 40—70%_{ig} A. gewonnen sind, hat den annähernd konstanten Wert von 5,5. Bei geringerer A.-Konz. der Extraktionsfl. steigt der isoelekt. Punkt bis auf 8,8 bei reinem W.; alkoh. Lsgg. von mehr als 70%_{ig} enthalten Proteine mit dem isoelekt. Punkt < 5,5. (Journ. physical Chem. 35. 2065—90. 1931. Montana, Univ., Agricultural Exp. Station.) JUZA.

Karl Schultze, *Über Capillarität. XVI. Der capillare Flüssigkeitsstand zwischen parallelen Platten*. (XV. vgl. C. 1931. II. 25.) In der die Beziehung der Höhe *h* des capillaren Aufstiegs zwischen parallelen Platten zur Oberflächenspannung σ darstellenden Gleichung: $h = 2\sigma/a \cdot s \cdot g$, wo *a* den Plattenabstand, *s* die D. der Fl. u. *g* die Erd-

beschleunigung bedeuten, sind die Größen: Plattenbreite bzw. Plattenlänge nicht enthalten. Letztere sind aber für die Capillarität nicht gleichgültig, u. obige Formel variiert bei Plattenbreiten $\leq 2,0$ mm ihre Gültigkeit. Es wird gezeigt, daß für Plattenbreiten zwischen 2,0 u. 0,4 mm bei gleichem Plattenabstand der capillare Wasserstand mit abnehmender Plattenbreite zunehmend niedriger wird. Bei ungleichen Plattenbreiten ist die Breite der schmalen Platte entscheidend. Dementsprechend geben gleiche Plattenbreiten höhere Werte des capillaren Aufstiegs als die Kombination der einen mit einer schmäleren Platte. Wird bei gegebenem Abstand die Breite der Platten vergrößert, so steigt die Höhe des Wasserstandes um so mehr, je geringer dieser Plattenabstand ist. Bei zunehmend größeren Abständen wird die maximale Höhe zunehmend schneller erreicht. (Kolloid-Ztschr. 57. 277—85. Dez. 1931.)

COHN.

Erich Manegold, Remigius Hofmann und Karl Solf, Über Capillarsysteme. XIII. Der Einfluß der Gerüststruktur technischer Capillarsysteme auf physikalisch-chemische Vorgänge. I. (XII. vgl. C. 1932. I. 199.) Vff. untersuchen in Anschluß an ihre bisherigen systemat. Entw. folgende techn. Filter: 1. *Jenaer Glasfritten* (SCHOTT & GEN., Jena), 2. *Brandol* Filtersteine (SCHUMACHERSCHE FABRIK G. M. B. H., Bietigheim) 3. *Gurocol* Filtersteine (HANSA FILTERWERKE, Haiger), 4. *Porolith* Filter (FILTERWERK MEISSEN), 5. *Poröse Hartgummi* (FR. CLOUTH, Köln), 6. „*Mipor*“ Schneider (AKKUMULATORENFABRIK A.-G., Berlin), 7. *Seitzsche E. K.-Filter* (SEITZWERKE, Kreuznach); 8. *Wasserdurchlässigkeit von Sand, Ton u. Kreide*, 9. *Gasdurchlässigkeit feuerfester Steine*. Die Capillarsysteme obiger Materialien wurden durch Filterdicke, Wassergeh. pro cem u. hydrostat. W.-Durchlässigkeit pro cem, pro Sek. u. pro 1 cm W.-Säule definiert. An den auf diese Weise charakterisierten Filtern wurden Messungen des OHMSchen Widerstandes, der Dialysegeschwindigkeit, der elektroosmot. Erscheinungen, des capillaren Anstiegs, der Siebwirkung u. der Luftdurchlässigkeit durchgeführt. (Kolloid-Ztschr. 56. 267—95. 57. 23—39. Okt. 1931.)

COHN.

Schau-Kuang Liu, Studien über Membrangleichgewicht und Ionenverteilungen. I. Mitt. Die Entwicklung der Dynamik der Membrandurchlässigkeit bzw. der Ionenverteilungen. Vff. legt auf Grund theoret. Betrachtungen eine allgemeine thermodynam. Theorie der Membrangleichgewichte bzw. der Ionenverteilungen für die einfachen Fälle der diffusiblen u. nicht diffusiblen einwertigen Ionen sowie für komplizierte Fälle der diffusiblen u. nicht diffusiblen Ionen verschiedener Wertigkeiten, aber geeigneter Größe, dar. Auf Grund der thermodynam. Analyse ergibt sich ein großer Unterschied in den Begriffen für Membrangleichgewicht bzw. Ionenverteilung für die beiden Gruppen, ein- u. mehrwertige Ionengemische. — Vff. entwickelt weiterhin für dieselben Gegenstände ein dynam. Prinzip der Membrandurchlässigkeit bzw. Ionenverteilung, welches die Beziehungen zwischen der Gesamtionenüberführungsgeschwindigkeit u. den Geschwindigkeiten der Veränderung von freien Energien, Potentialunterschieden bzw. Drucken darstellt. Auch hier zeigt sich, wie bei den thermodynam. Betrachtungen, daß die Ionenverteilungen sehr ungleichmäßig hervortreten. Die Ionengeh. auf beiden Seiten der Membran sowie die Ionenverteilungen können je nach den Umständen, wie Dissoziationsgrad, Zeitdauer der Überführungsvorgänge usw., in einer Reihe von Verss. bei ganz denselben Anfangszuständen u. unter denselben Untersuchungsbedingungen ganz verschieden u. sehr unregelmäßig auftreten. (Kolloid-Ztschr. 57. 139—52. 285—92. Nov. 1931.)

COHN.

H. Mouquin und S. Natelson, Eine Mikromethode zur Messung der Oberflächenspannung. Es wird eine Mikromethode beschrieben, mit der man die Oberflächenspannung von einem Tropfen einer Fl. auf 0,1 dyn/cm genau messen kann. Die Methode beruht darauf, daß ein ganz bestimmter Druck notwendig ist, um eine Fl. in einem Rohr mit kon. Erweiterung gegen das Rohrende mit der kon. Erweiterung vorzurücken. Vff. verwenden die Capillare eines Thermometers an der Stelle, wo sie sich erweitert, u. schließen diese Capillare an eine Apparatur an, die eine genaue Messung des angelegten Druckes gestattet. Zur Druckmessung dient ein Manometer, dessen einer Schenkel weit u. vertikal ist, u. dessen anderer, von geringem Durchmesser, mit einem Winkel von 3° gegen die Horizontale geneigt ist. Mit Hilfe eines Mikroskops wird die Einstellung des Meniscus der Fl. in dem weiten Teil der Capillare auf eine bestimmte Marke beobachtet. (Journ. physical Chem. 35. 1931—34. Juli 1931. New York, N. Y., Univ. WASHINGTON Square College.)

JUZA.

Marcel Godchot und G. Cauquil, Über Viscosität, Oberflächenspannung und Parachor einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe. (Vgl. C. 1931. I. 2438.) Vff. führen

(bei Zimmertemp.) Viscositätsmessungen (im OSTWALD-Viscosimeter) u. Bestst. der Oberflächenspannung (aus der Tropfengröße) aus an folgenden KW-stoffen: *Cyclopentan*, *Methylcyclopentan*, *Cyclopenten*, *Methyl-1-cyclopenten- Δ_1* ; *Cyclohexan*, *Methylcyclohexan*, *Dimethyl-1,2-*, *Dimethyl-1,3-*, *Dimethyl-1,4-cyclohexan*, *Trimethyl-1,3,4-cyclohexan*, *Cyclohexen*, *Methyl-1-cyclohexen- Δ_1* u. Δ_3 , *Dimethyl-1,4-cyclohexen- Δ_1* , *Trimethyl-1,3,4-cyclohexen- Δ_2* oder Δ_4 ; *Cycloheptan*, *Methylcycloheptan*, *Cyclohepten*, *Methyl-1-cyclohepten- Δ_1* ; *Cyclooctan*, *Methyl-1-cyclooctan*, *Cycloocten*, *Methyl-1-cycloocten- Δ_1* . — Die Viscosität steigt regelmäßig mit dem Molekulargewicht an u. ist in den gesätt. Verbb. größer als in den entsprechenden ungesätt. Substitution einer Methylgruppe in einen gesätt. Ring bewirkt bisweilen Erniedrigung, bisweilen Erhöhung der Viscosität. Die Viscosität der cycl. KW-stoffe erscheint größer als bei den entsprechenden Paraffin-KW-stoffen. Die Oberflächenspannung wächst vom Cyclopentan zum -octan regelmäßig mit der Gliederzahl des Ringes um den Betrag von 2,3 dyn/cm. Die Oberflächenspannung ist größer als in den entsprechenden Paraffin-KW-stoffen. Die 4. Wurzel aus der Oberflächenspannung multipliziert mit dem Verhältnis aus Molekulargewicht u. D.-Differenz zwischen Dampf u. Fl. („Parachor“) soll sich nach SUGDEN aus Beiträgen der Atome additiv zusammensetzen. Die Messungen stehen damit in guter Übereinstimmung. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1560—62. 1931.) EITZ.

Edward Bradford Maxted und **Nissim Hassid**, *Untersuchungen über Gasadsorption*. Teil II. *Die Kurve der Adsorptionswärme von Wasserstoff an Platin*. (I. vgl. C. 1931. II. 2709.) Die experimentelle Best. der *differentiellen Adsorptionswärmen von Wasserstoff an Platin* (vgl. C. 1931. I. 242) zeigt für die extremen Kurvenbereiche, sehr niedrige bzw. sehr hohe adsorbierte Konz., mehrere Fehlerquellen. Diese Faktoren werden diskutiert. Für die neuen Messungen wird die Apparatur durch eine besondere Umkleidung auf konstanter Temp. gehalten (vgl. GARNER u. KINGMAN, C. 1931. II. 1814). Die Temp. werden mit einem Cu/Konstantan-Thermoelement bestimmt, unter Verwendung von He als Puffergas für Ungleichmäßigkeiten in der Temp.-Verteilung im Gebiet der niedrigen Gaskonz. Bei höheren adsorbierten Gaskonz. werden außerdem neben den Adsorptionswärmen auch die Desorptionswärmen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die differentielle Adsorptionswärme des Wasserstoffs an Platin für den ganzen untersuchten Konz.-Bereich konstant ist. Im Gegensatz zu früheren Unters. (I. c) wird weder im ersten Teil der Kurve ein Maximum beobachtet, noch kann eine Abnahme des Wärmeeffekts mit zunehmender Adsorption festgestellt werden. Dies Verh. ist analog der Adsorption von Wasserstoff an Kupfer (vgl. WARD, C. 1931. II. 3313). (Journ. chem. Soc., London 1931. 3313—18. Dez.) COHN.

Adam Skapski, *Adsorption eines schwachen Elektrolyten aus Neutralsalzlösungen*. Vf. mißt die Adsorptionsisothermen von Essigsäure an akt. Kohle bei Zusatz verschiedener Mengen folgender Neutralsalze: NaCl , NaSO_4 , NaNO_3 , KClO_4 u. KCNS . Die Konz. der Salze werden zwischen 0,5—2,0-m. variiert. Die Adsorptionsisothermen sind parallel zu der Isotherme mit reiner Essigsäure verschoben. Die Verschiebungsrichtung ist aber von dem Charakter des Salzes abhängig; bei der Adsorption aus NaCl - u. Na_2SO_4 -Lsg. ist die adsorbierte Menge größer, dagegen aus NaNO_3 -, KNO_3 -, KCNS -, KClO_4 - u. KClO_4 -Lsg. kleiner gegenüber der adsorbierten Menge ohne Neutralsalzzusatz. KCl u. K_2SO_4 beeinflussen die Adsorption nicht. Aus den Resultaten ist zu entnehmen, daß die Adsorptionsbeeinflussung durch Salze nicht als eine allgemeine Methode zur Best. der Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Anteiles verwendet werden kann, wie dies wiederholt getan worden ist. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1931. 20—30. Kraków, Bergakademie, Inst. f. physikal. Chem.) JUZA.

B. Anorganische Chemie.

F. Krauss, *Über „Persilicate“*. Bei Zugabe von 100 g H_2O_2 (Perhydrol) zu einer Lsg. von 50 g Natriummetasilicat, hergestellt aus einer Wasserglaslg. durch Fällung mit NaOH , kann ein Natriumpersilicat gewonnen werden, welches die Zus. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Die Verb. wird in Form eines weißen, nicht hygroskop. Pulvers, welches in W. II. ist, erhalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204. 318—20. 24/2. 1932. Braunschweig, Techn. Hochschule, Chem. Inst.) KLEVER.

Franz Schreiber, *Über die Oxydation der schwefligen Säure*. (Im Hinblick auf die fabrikmäßigen Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure.) In der Kontaktschwefelsäure sind, auch wenn nicht Kammerensäure zum Verdünnen verwendet wird u. sie nicht aus den Röstgasen u. elektr. Gasreinigungsanlagen stammen können, Stick-

oxyde festzustellen. Es werden Betrachtungen über ihren Ursprung, die Wrkg. des Pt u. die Rolle des bei dem Oxydationsprozeß notwendigen W. angestellt. (Metallbörse 22. 209—10. 17/2. 1932. Aufig.)

ELSTNER.

G. Tammann und W. Boehme, *Zur Zersetzung der Dithionate*. Vff. untersuchen den Verlauf des Zerfalls einiger Dithionate in Sulfat u. SO_2 . Die Erhitzungskurve des wasserfrei krystallisierenden $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ zeigt einen Haltepunkt bei 258° , bei dem das SO_2 vollständig abgegeben wird. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ wird erst bei 110 bzw. 120° entwässert u. verliert dann bei 267 bzw. 242° das SO_2 , wobei sich die Salze von der SO_2 -Abgabe etwas überhitzen lassen u. während der SO_2 -Abgabe die Temp. um etwa 6° sinkt. Bei MgS_2O_6 scheint sich die H_2O -Abgabe in 2 Stufen zu vollziehen. bei 117 — 130° entweichen $3\text{H}_2\text{O}$ u. bei 165° der Rest gleichzeitig mit dem SO_2 . Bei $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tritt die Verzögerung durch die H_2O -Abgabe bei 120° ein u. erstreckt sich bis etwa 150° , während ab 141° gleichzeitig SO_2 abgegeben wird. $\text{ZnS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verliert H_2O u. SO_2 im Temp.-Gebiet 122 — 127° . (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204. 143—44. 9/2. 1932. Göttingen, Univ.)

ELSTNER.

Norman Rao, *Die Dehydratation von seleniger Säure*. Es wurde der Gewichtsverlust frisch hergestellter Krystalle von seleniger Säure (H_2SeO_3) in einem Exsiccator über Phosphorsäure bei Zimmertemp. verfolgt. Nach zwei Tagen zeigten sich weiße Flecken auf den Krystallen, welche sich mit der Zeit ausbreiteten. Nach ca. 50 Tagen hörte der Gew.-Verlust auf u. entsprach dann $13,83\%$ des ursprünglichen Gew. Das Endprod. war SeO_2 (in H_2SeO_3 berechnet: $13,95\%$ H_2O). (Journ. chem. Soc., London 1931. 3342—43. Dez.)

COHN.

Julius Meyer und Wolfgang Hinke, *Zur Kenntnis der Selensäureester*. Zur Unters. des Verh. von Selensäureestern bei höheren Temp. stellen Vff., indem sie Ag-Selenat mit den entsprechenden Alkyljodiden im CO_2 -Strom am Rückflußkühler kochen oder unter N in äther. Lsg. schütteln, Äthylselenat u. Propylselenat dar; Methylselenat wird entweder aus Ag-Selenat u. Methylbromid oder mit besserer Ausbeute durch Methylieren von Selensäure mit Diazomethan erhalten. Die untersuchten Selensäureester lassen sich im Vakuum unzers. destillieren. Bei gewöhnlichem Druck ist ihre Dest. nicht möglich, da sie sich bei den dazu notwendigen Temp. explosionsartig zersetzen. Sie sind aber im Gegensatz zu den entsprechenden Nitraten stoß- u. schlagfest u. erleiden beim Auftropfen auf glühende Metallplatten keine Detonation, sondern nur explosionsartige Zers. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204. 29—32. 9/2. 1932. Breslau, Univ.)

ELSTNER.

A. Pérez Vitoria und J. Garrido, *Untersuchung über die Darstellung und die Krystallform reiner Jodsäure*. Die aus J u. rauchender HNO_3 dargestellten u. durch Umkrystallisieren aus konz. HNO_3 gereinigten Krystalle bestehen aus reiner HJO_3 u. enthalten keine Hydrate. Die krystallograph. Unters. zeigt, daß die Krystalle der α -Modifikation nach GROTH entsprechen. Die einzelnen Flächen werden beschrieben. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 12—20. Jan. 1932. Madrid, Nat.-Inst. f. Physik u. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

S. S. Dragunow, *Einfluß von Wasserdampf auf die Löslichkeit von Calciummetaphosphat*. (Vgl. C. 1932. I. 927.) Bei Erhitzen von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bis 260° zeigt sich eine verzögernde Wrkg. des W.-Dampfes auf die Bldg. von Ca-Metaphosphat. Oberhalb 300° zeigt sich diese Wrkg. nicht n. W.-Dampf als auch noch besser NH_3 -halt. W.-Dampf begünstigen bei 300 — 450° die größere Löslichkeit der erhaltenen Prodd. Behandeln von unl. Ca-Metaphosphat mit W.-Dampf unter 2 at Druck ist nur von geringem Einfluß auf die Assimilierbarkeit des P_2O_5 ; Behandeln mit W.-Dampf bei 15 at steigert das in W. l. P_2O_5 von 30 auf 45% . Das durch Hydratation mit W.-Dampf u. Überhitzen dargestellte Ca-Metaphosphat gibt keine Molybdänblaurk., verhält sich aber bei Titration gegen Phenolphthalein wie H_3PO_4 . (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 8. No. 13. 11—15. 1931.)

SCHÖNFELD.

U. Sborgi, *Über die Borate. System $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Isothermen bei 35, 20 und 0° und Polythermendiagramm*. (Vgl. C. 1930. II. 2112.) Im System $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergibt die Isotherme bei 35° gegenüber 45° eine Ausdehnung der 1-1-8-Kurve, Verschwinden der 1-1-1-Kurve, Rückgang der 2-1-1-Kurve, die bereits zu verschwinden beginnt. In der Isothermen bei 20° nehmen die Gebiete der Verbb. 1-1-4, 1-1-8, 1-2-10 u. besonders 1-5-10 an Ausdehnung ab, letztere ist in der Isothermen von 0° bereits völlig verschwunden. — Aus den Isothermen von 0 bis 90° wird das Polythermendiagramm konstruiert u. danach die Existenzgebiete der Verbb. H_3BO_3 , 1-5-10, 1-2-10, 1-2-5, 1-1-8, 1-1-4, 1-1-1, 2-1-1, NaOH festgestellt. Die Zus. der bei 90° ,

60, 45, 35, 30, 20 u. 0° bestimmten Invarianten wird tabellar. gegeben. (Gazz. chim. Ital. 62. 3—14. Jan. 1932. Parma, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

A. P. Belopolski, B. A. Lebedew und M. Ch. Trifonowa, Löslichkeit von Ammoniumsulfat in wässrigen Ammoniaklösungen. Unter Mitarbeit von **M. M. Issajewa u. G. P. Tschubarowa.** (Vgl. WOLFKEWITSCH, BELOPOLSKI u. LEBEDEV, C. 1932. I. 367.) Vorliegende Arbeit wurde zur Frage der Aufklärung einer rationellen Methode zur Gewinnung von festem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus seinen wss. Lsgg. ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Isothermen des Systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 5, 10, 15, 20, 25 u. 35° aufgenommen. In diesen Temp.-Gebieten besteht der Bodenkörper stets aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Es zeigt sich, daß bei Erhöhung der NH_3 -Konz. die Löslichkeit des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stark erniedrigt wird, jedoch sind zur Aussalzung sehr große Mengen von NH_3 erforderlich. So sind bei 15° zur Erniedrigung des Sulfatgeh. von 736 g (Konz. der gesätt. Lsg.) auf 93 g auf 1 l W. 494 g NH_3 notwendig. Mit Erhöhung der Temp. wird die Ausboute verringert. Die Löslichkeit des NH_3 ist in den $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. geringer als in reinem W. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 569—81. 1931.) KLEVER.

A. P. Belopolski und N. P. Alexandrow, Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Ammoniaklösungen. Unter Mitarbeit von **M. M. Issajewa u. G. P. Tschubarowa.** (Vgl. vorst. Ref. u. JAKOWKIN, C. 1930. II. 1594.) Es wurden die Isothermen der Löslichkeit u. der D.D. des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 5, 15 u. 25° bestimmt. Aus den Resultaten der vorliegenden Unters. u. der von JAKOWKIN (l. c.) ergab sich, daß sich bei Erniedrigung der Temp. die Löslichkeit des Na_2SO_4 in wss. NH_3 -Lsgg. stark verringert. Bei hohen NH_3 -Konz. findet in den untersuchten Temp.-Gebieten eine Angleichung der Löslichkeiten des Na_2SO_4 bei den verschiedenen Temp.-Gebieten statt. Die Erhöhung der NH_3 -Konz. setzt die Löslichkeit ziemlich stark herab, wobei diese Erniedrigung besonders groß bei höheren Temp. ist. — Die Entwässerungstemp. des Dekahydrates werden gleichfalls mit der Vergrößerung der NH_3 -Konz. gesenkt. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 576—81. 1931.) KLEVER.

B. Gossner und E. Fell, Beitrag zur Kenntnis voltaitartiger Sulfate. (Vgl. C. 1930. II. 3384.) Als weitere voltaitartige Substanzen werden dargestellt: Ti-Fe^{IV} -Voltait ($a = 27,43$, D. 3,06—3,09, schwarz), Ti-Mg -Voltait (D. 2,803, grünlich), Ti-Cd -Voltait ($a = 27,69$, hell flaschengrün), Rb-Cd -Voltait ($a = 27,80$, D. 2,990, grünlich) u. $\text{NH}_4\text{-Mg}$ -Voltait ($a = 27,42$, D. 2,375, schwach grünlich). Das Verhältnis der Oxyde zeigt bei allen untersuchten Stoffen große Schwankungen. Die stoffliche Kennzeichnung der strukturellen Einheit kann durch das Prod. $z \cdot M$ ($z =$ Anzahl der Moll. mit dem Mol.-Gew. M) erfolgen, wobei $z = 8, 16, 32$ oder 64 ist. Der Elementarkörper enthält danach 192 SO_4 -Gruppen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 393—95. 2/3. 1932. München, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. MÜLLER.

Leonard Eric Hinkel und Richard Trevor Dunn, Die Doppelverbindung von Aluminiumchlorid mit Blausäure. Von den von PERRIER (Compt. rend. Acad. Sciences 1895. 1423) angegebenen beiden Verb. von AlCl_3 mit HCN : $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCN}$ u. $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCN}$, konnte die erste, welche bei Zugabe von AlCl_3 zu einer Lsg. von HCN in CS_2 bei 14° entstehen soll, wegen der prakt. Unmischbarkeit der beiden Fl. nicht nachgewiesen werden. — Bei fortgesetzter Zugabe kleiner Mengen von fein gepulvertem AlCl_3 zu HCN bei Zimmertemp. geht das AlCl_3 , anfangs unter heftiger Rk., in Lsg., bis bei weiterer Zugabe von AlCl_3 plötzlich Krystalle von $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCN}$ abgeschieden werden. Nach Dekantation der überstehenden Fl. u. schnellem Trocknen der Krystallmasse auf einer warmen, porösen Platte wird eine feste, weiße M. erhalten, welche sich wegen Polymerisation der kleinen zurückgehaltenen HCN -Mengen erheblich braun färbt, falls sie nicht sofort gepulvert wird. Die Verb. $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCN}$ bildet sich auch bei Zugabe von HCN zu einer Suspension von AlCl_3 in Bzl. Sie ist unbeständig in feuchter Luft u. entwickelt im Vakuumexsiccator HCN . Bei 100° wird HCN vollständig entfernt. Die Verb. ist l. in trockenem Ä. unter Dissoziation in ihre Komponenten. Beim Verdampfen des Ä. wird alles HCN mit entfernt. (Journ. chem. Soc., London 1931. 3343. Dez.) COHN.

Gregory Paul Baxter und Evelyn Emma Behrens, Eine Revision des Atomgewichts von Lanthan. I. Die Analyse von Lanthanbromid. II. Die spezifischen Gewichte von Lanthanchlorid und -bromid. III. Die erhöhte Wirksamkeit von Calciumbromid als Trockenmittel bei tiefen Temperaturen. Bisher ist nur LaCl_3 zur At.-Gew.-Best. benutzt worden. Die Reinigung des Materials durch fraktionierte Krystallisation wird eingehend

beschrieben: über Lanthanammonnitrat, bis kein Cl mehr nachzuweisen war; dann mehrfache Fällung als Oxalat, Glühen, Lösen in HBr. Die Umwandlungstemp. des $\text{LaBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist 117° . Das Salz wird rasch im HBr-Strom geschmolzen. Das HBr wird durch CaBr_2 getrocknet, wobei mit festem CO_2 gekühlt wird (s. u.). Fällung mit AgNO_3 in 0,05-n. Lsg. Der Nd. bleibt mit kleinem AgNO_3 -Überschuß monatelang unter der Lsg. stehen. Mit $\text{Ag} = 107,880$ u. $\text{Br} = 79,916$ ergibt sich aus verschiedenen Fraktionen u. den Verhältnissen $\text{LaBr}_3 : 3\text{AgBr}$ u. zu $3\text{AgLa} = 138,919$ bis $138,931$. $\text{Ag} : \text{AgBr}$ kommt richtig heraus. Der Endwert $138,92$ ist $0,02$ höher als der internationale Tabellenwert; aus dem Chlorid war $138,916$ (korrigiert) erhalten worden. Die Dichten von LaCl_3 u. LaBr_3 werden bei 25° mit Toluol als Füllflüssigkeit bestimmt ($0,86128$). Die D. von LaBr_3 ist $5,057$, die von LaCl_3 $3,842$. — Bei gewöhnlicher Temp. trocknet CaBr_2 nicht vollkommen ($0,14$ mg W. pro Liter Luft); mit CO_2 -A.-Schnee gekühlt streifen die W.-Mengen die Wägefehler ($0,01$ mg). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 591—602. Febr. 1932. Cambridge, Mass., Radcliffe Coll.) W. A. ROTH.

Yohei Yamaguchi und Haruo Nakazawa, *Untersuchungen über die geschmolzenen Produkte des Cr_2O_3 - SiO_2 -Systems*. Elektr. geschmolzene Mischungen wurden auf ihre Struktur u. Farbe untersucht. Mischungen mit wenig Cr sind transparent, was auf kolloidale Lsg. von Cr_2O_3 zurückgeführt wird. Bei hohem Geh. an Cr wird die Schmelze braun u. glasig, scheinbar homogen mit einzelnen Cr_2O_3 -Krystallen. Durch Wiedererhitzen wurde ein schönes grünes Glas erhalten, das sich in Tridymit mit kleinen grünen Cr_2O_3 -Krystallen auflöst. Durch Änderung der Mengen der beiden Oxyde lassen sich sehr viele Farbtöne herstellen. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 285—89. Nov. 1931. Tokyo, Chem. Inst.) SALMANG.

Henry Vincent Aird Briscoe, Percy Lucock Robinson und Alfred John Rudge, *Kaliumrhenijodid*. Nach Darst. des *Kaliumrhenichlorid* (vgl. Journ. chem. Soc., London 1931. 2263; C. 1931. II. 3452 u. ENKE, C. 1931. I. 3445) beschreiben Vff. die Darst. u. die Eig. des *Kaliumrhenijodids*. Die Verb. wurde durch Erhitzen von *Kaliumperhenat* mit einem Überschuß an KJ u. wss. HJ auf den Kp. der Fl. gewonnen. Aus der dunkel gefärbten Lsg. können Krystalle getrennt werden, die im reflektierten Licht schwarzglänzend, im durchfallenden Licht dunkel schokoladenbraun aussehen. Die bei Zimmertemp. getrocknete Verb. entspricht der Formel K_2ReJ_6 . Erst bei 210° beginnt eine ganz schwache Zers. der Verb., jedoch ist unterhalb 300° keine merkliche Jodabgabe zu beobachten. Bei weiterer Temp.-Steigerung bis zur Dunkelrotglut in einem trockenen Stickstoffstrom erfolgt eine vollständige Zers. der Verb. entsprechend der Gleichung: $\text{K}_2\text{ReJ}_6 \rightarrow 2\text{KJ} + \text{Re} + 4\text{J}$. Die Krystalle der Verb. sind in k. oder h. A. oder Ä. nur wl., lösen sich jedoch leicht in Aceton, aus welchem K_2ReJ_6 mit Krystallisationsaceton rekrystallisiert werden kann. Mit einer begrenzten Menge W. lösen sich die Krystalle zu einer dunklen, schwarzvioletten Lsg., welche beim Verdünnen dunkelbraun oder schwarz wird u. deutlich kolloidale Eig. zeigt. Beim Erhitzen dieser Fl. tritt Koagulation ein. Der Nd. besteht aus Rheniumdioxhydrat. (Journ. chem. Soc., London 1931. 3218—20. Dez.) COHN.

Roderich Graf, *Zur Kenntnis der doppelschaligen Komplexsalze des Kobalts*. (Vgl. C. 1927. I. 2052.) Aus Co II.-Borat, das mit W. zu einem Brei verrieben u. mit konz. NH_3 u. einer ammoniakal. Lsg. von Br_2O_3 u. mit H_2O_2 versetzt wird, oder aus Aquopentamminkobaltioalat oder Chloropentamminkobaltichlorid u. NH_3 u. B_2O_3 -Lsg. wird I. $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{B}_3\text{O}_{14})\}\text{NH}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dargestellt; auf ähnliche Weise wird mit K-Acetat II. $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{B}_3\text{O}_{14})\}\text{K} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Wenn man I. mit konz. NH_3 im Einschlußrohr erhitzt, bildet sich das Hexamminkobaltichlorid III. $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{B}_3\text{O}_{14})\}\text{NH}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, das anscheinend nur bei Ggw. einer gewissen Menge NH_4 -Borat beständig ist, u. bei Verss., es aus verd. NH_3 umzukrystallisieren, in NH_4 -Borat u. n. Hexamminkobaltitetraborat IV. $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{B}_4\text{O}_7)_2\} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (?) zerfällt. Zur Darst. von V. $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{B}_3\text{O}_{14})\}_2\text{K} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wird eine Hexamminkobaltichloridlsg. mit einer ammoniakal. Borsäurelsg. u. K-Acetat versetzt. II. gibt 4 Moll. Krystallwasser leichter ab als die restlichen 6 Moll. Die Salze werden in Übereinstimmung mit den Anschauungen HERMANS (vgl. C. 1925. I. 1574) über die Struktur der Polyborate als doppelschalige Komplexe angesehen mit dem Aquopentamminkobalt- bzw. dem Hexamminkobaltkomplex als koordinativ 4-wertigem Zentralkern, der einen Octoborsäurerest bindet. Die Neigung des Aquopentamminkobaltkomplexes zur Bldg. solcher Körper scheint größer zu sein als die des Hexamminkobaltkomplexes. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204. 187—92. 9/2. 1932. Prag, Anorgan.-chem. Lab. d. deutschen Univ.) ELSTNER.

A. Ferrari und C. Colla, *Chemische und kristallographische Untersuchungen an komplexen Nitriten*. I. Die Vff. haben in einer vorhergehenden Arbeit die kristallograph. Ähnlichkeit von $[K_2Co(NO_2)_6]$ mit $[K_2PbNi(NO_2)_6]$, $[K_2PbCo(NO_2)_6]$ u. $[K_2PbCu(NO_2)_6]$ gezeigt (C. 1930. II. 1333). Diese Moll. haben die gleiche Atomzahl. Außerdem sind die Ionenradien von K^+ u. Pb^{2+} nahezu gleich groß ($K^+ = 1,33 \text{ \AA}$, $Pb^{2+} = 1,32 \text{ \AA}$). Röntgenograph. wird nun die Isomorphie folgender Verbb. mit ebenfalls einparametrigem Raumgitter mit den vorerwähnten festgestellt: $K_2Ca[Ni(NO_2)_6]$ ($a = 10,29 \text{ \AA}$; $D = 2,75$), $K_2Sr[Ni(NO_2)_6]$ ($a = 10,49 \text{ \AA}$; $D = 2,88$), $K_2Ba[Ni(NO_2)_6]$ ($a = 10,67 \text{ \AA}$; $D = 3,02$), $K_2Ca[Co(NO_2)_6]$ ($a = 10,17 \text{ \AA}$; $D = 2,86$), $K_2Sr[Co(NO_2)_6]$ ($a = 10,23 \text{ \AA}$; $D = 3,10$), $K_2Ba[Co(NO_2)_6]$ ($a = 10,45 \text{ \AA}$; $D = 3,20$). Erwähnt wird, daß die Photographie von Verbb., in denen Ni bzw. Co durch Cu ersetzt war, linienreicher sind. Die Vff. vermuten, daß hier zwei isomorphe einparametrische Gitter vorhanden sind. — Beim Arbeiten mit $K_2BaCo(NO_2)_6$ haben die Vff. bemerkt, daß sich das Nitrit nach einigen Monaten in ein gelbes Pulver umwandelte. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 435—41. 15/11. 1931. Mailand, Inst. f. allg. u. physikal. Chem. d. Univ.)

SCHNURMANN.

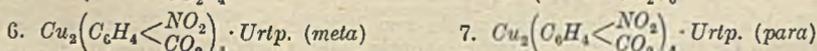
A. v. Grosse, *Über das Uranpräparat für die Isotopenbestimmung von F. W. Aston*. Das von ASTON (vgl. C. 1931. II. 3297) zur Unters. des U-Massenspektrums benutzte UF_6 wurde im Wesentlichen nach O. RUFF (Chemie des Fluors) dargestellt u. in farblosen wasserklaren Kristallen erhalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204. 184—86. 9/2. 1932. Berlin, T. H.)

ELSTNER.

Charles Morton, *Untersuchungen unter Anwendung der Glaselektrode: einige Kupfer-Oxysäurenkomplexe*. (Vgl. C. 1932. I. 554.) Die Neutralisationskurven von Cu-Oxysäuresalzen wurden unter Anwendung einer Glas- u. Cu-Elektrode aufgenommen, indem das Komplexsalz aus $CuSO_4$ u. dem Na-Salz der betreffenden Oxysäure (Salicyl-, Wein-, Citronen-, Äpfel-, Glycerin-, Milch-, Glykol-, u. Mandelsäure) hergestellt u. mit NaOH titriert wurde. Die Messungen zeigten, daß in neutraler Lsg. die bas. Komplexe $Cu_5(OH)_{10}(C_6H_4O_6)_3$, $Cu_3(OH)_3C_6H_5O_7$, $Cu_2(OH)_2C_6H_4O_5$ u. $Cu(OH)(C_6H_4OHCOO)$ bestehen. In alkal. Lsg. gehen diese Komplexsalzsgg. unter Zers. in stark bas. Hydrosolö über. Dagegen läßt die elektrometr. Titration nicht auf die Bldg. stabiler Cu-Komplexverbb. mit den übrigen 4 Oxysäuren schließen. Es entstehen vielmehr bas. Sulfate. Die Tatsache, daß ein großer Überschuß an oxysaurem Salz das bas. Salz nicht niederschlägt, wird auf die peptisierenden Eigg. der Oxysäureanionen zurückgeführt. (Trans. Faraday Soc. 28. 84—88. Febr. 1932. Chelsea, Polytechn.)

GURIAN.

R. Ripan, *Beitrag zur Untersuchung über die Bildung von Amminen in wässriger Lösung*. IX. Mitt. (VIII. vgl. C. 1930. II. 708.) Durch Hinzufügen von $Cu(NO_3)_2$ u. Hexamethylentetramin zu wss. Lsgg. organ. Säuren stellt Vf. eine Reihe von Amminen her. Hierbei zeigt sich, daß das Kupferion bei der Bldg. von Amminen Moll. mit mehreren Metallatomen zu bilden vermag. Folgende Verbb. werden hergestellt: 1. $Cu_2(CH_3CO_2)_4 \cdot Urtp.$ Blaue Kristalle, luftbeständig, ll. in W., wl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsm., l. in Basen wie Pyridin, NH_3 usw. Mineralsäuren zersetzen die Verb. — 2. $Cu_3(C_6H_4CO_2)_6 \cdot Urtp.$ Blaue Kristalle. Die Verb. ist beständig, unl. in k. W., wl. in h. W. unter Zers. In h. Pyridin geht die Verb. in Lsg. unter Bldg. des entsprechenden Ammins mit Pyridin. — 3. $Cu_3(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2)_6 \cdot Urtp.$ Dunkelgrüne Kristalle. Die Verb. ist beständig, unl. in k., wl. in h. W. unter



Zers. — 4. (Vgl. oben.) Grüne Kristalle, deren Eigg. denen der vorigen Verbb. entsprechen. — 5. (Vgl. oben.) Die Kristalle sind dunkler gefärbt als die der Verb. 4. — 6. (Vgl. oben.) Grüne Kristalle, deren Eigg. mit denen der isomeren Verb. 4 übereinstimmen. — 7. (Vgl. oben.) Kristalle noch dunkler gefärbt als die der beiden isomeren Verbb. 4 u. 6. (Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 6. 286—98. Nov. 1931. Klausenburg, Labor. f. anorgan. u. analyt. Chemie.)

ASCHERMANN.

A. Simon und P. Rath, *Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen*. XI. Mitt. *Über das System Siliciumdioxid-Wasser*. (X. vgl. C. 1931. I. 2328.) Zur Festlegung der Zustandsdiagramme wurde ein Tensimeter verwendet, in dem die Zers. der Alkalisilicate unter Ausschluß von CO_2 u. von Feuchtigkeit im Vakuum durchgeführt werden konnte (ausführliche Beschreibung vgl. Original). Im speziellen wurde Natriumsilicat

($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4,2 \text{H}_2\text{O}$) durch getrocknetes HCl-Gas bei -20° zers. Das umgesetzte Material wurde darauf mit gekühltem absol. A. u. dann mit absol. Ä. gewaschen. Aus dem Diagramm des isobaren Abbau konnte festgestellt werden, daß bei der Einw. von HCl die Isolierung der Kieselsäure vor sich gegangen war, wobei die Kurve deutlich die Existenz eines 2-, 1,5- u. Monohydrates anzeigte, die der Ortho-, Pyro- u. Metakieselsäure entsprechen. Die Existenz eines Halbydrates ist bei diesen Verss. zumindestens angedeutet, wenn auch nicht mit Sicherheit anzunehmen. Es wird ferner noch ein Vers. über den isobaren Abbau eines mit äther. HCl umgesetzten Na-Silicats beschrieben, der das Auftreten eines Halbydrates beim Abbau sicherstellt. Insgesamt läßt sich feststellen, daß das SiO_2 4 Hydrate bildet, u. daß das 2-Hydrat unter 10 mm Hg-Druck bei 16° in das 1,5-Hydrat zerfällt, welches seinerseits bei 20° in das Monohydrat übergeht, dessen Existenzgrenze bei 30° überschritten wird, wobei ein Halbydrat resultiert, welches bei etwa 90° weiter in das SiO_2 zerfällt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202. 191—99. 15/12. 1931. Stuttgart, Techn. Hochsch., Lab. f. anorgan. Chem. u. anorgan.-chem. Techn.) KLEVER.

A. Simon und P. Rath, Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. XII. Mitt. Das System Zindioxyd-Wasser. (XI. vgl. vorst. Ref.) Nach der gleichen Methode wie vorstehend wurde die Zers. von $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ durch 98%ig. HNO_3 durchgeführt u. dem isobaren Abbau unterworfen. Aus den Verss. ergab sich, daß das SnO_2 2 Hydrate bildet, denen wahrscheinlich die Formeln $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u. H_2SnO_3 zukommen, wobei die letztere Säure vielen Salzen zugrunde liegt. Möglicherweise bestehende höhere Hydrate konnten, infolge der zersetzenden Wrkg. der konz. HNO_3 , nicht nachgewiesen werden. — Die Berechnung der Bildungswärmen der SiO_2 u. SnO_2 -Hydrate nach der NERNSTschen Näherungsformel ergab: für $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \sim 14,0$ kcal, $\text{SiO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \sim 26,5$ kcal, $\text{SnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \sim 15,5$ kcal u. $\text{SnO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} \sim 30,0$ kcal. Die Bildungswärmen zeigen somit, daß die Stabilität der Zinnsäuren eine größere als die der entsprechenden Kieselsäuren ist. Es werden ferner die thermochem. Verhältnisse dieser beiden Systeme mit den Dioxydhydraten der 4. Gruppe des period. Systems u. vor allem mit den osmot. Systemen verglichen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202. 200 bis 204. 15/12. 1931. Stuttgart.) KLEVER.

Josef Hoffmann, Über Zinnachweis in Gläsern ohne vorhergegangenen Silicat-aufschluß, sowie Thermolumineszenzen bei verschiedenen salzsauren Zinnproben. Durch Red. von Sn-haltigen Glaslsgg. mit HCl u. Zn gelingt es, SnH_4 zu entwickeln, das sich an k. Glase niederschlägt u. einer nicht leuchtenden Flamme schöne himmelblaue Färbung verleiht. Aufschluß des Glases ist aber nicht nötig. Vf. macht Angaben über Fluoreszenz von Sn-haltigen Gläsern u. Mineralien durch Bestrahlung mit ultravioletem Licht. (Sprechsaal 65. 82—83. 4/2. 1932. Wien.) SALMANG.

Karl Gleu, Rote Permolybdate. Zur Aufklärung der Natur der roten Permolybdate, die in alkal. Lsg. entstehen, werden aus ammoniakal. Lsg. K_2MoO_8 u. $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_8$ dargestellt u. untersucht. Das K-Salz ist stark explosiv u. detoniert beim Berühren mit der Flamme u. bei Hammerschlag. Das Zn-Salz, das, wenn es länger steht, nach NH_3 riecht, ist beständiger. Die wss. Lsgg. der Salze zersetzen sich bald unter O-Entw. u. Entfärbung. Verd. Mineralsäuren geben bei geringer O-Entw. gelbe Lsgg. Die Analysen auf akt. O, bei denen die Subst. im Vakuum erhitzt u. der freierwirdende O gasvolumetr. ermittelt werden, ergeben auf 1 Atom Mo 4 Atome akt. O. Es wird angenommen, daß sich die roten Permolybdate von der Monomolybdänsäure ableiten u. ihr Anion entsprechend $[\text{O}_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]^-$ gebaut ist, u. im Anschluß an die Diskussion der Struktur für die roten Perchromate von RIESENFELD eine Formulierung mit 5-wertigem Cr vorgeschlagen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204. 67—80. 9/2. 1932. Jena, Univ.) ELSTNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Hawthornth Collins, Die Collinsschen Zahlen der Mineralien. XXI. (XIX. vgl. C. 1931. II. 695.) Die theoret. D.D. bzw. Brechungsexponenten (in Klammern) betragen für Rhodochrosit 3,59 (1,712), MnO 5,07 (2,1761), Natrophyllit 3,4 (1,6816), $\text{MgCrO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,766 (1,550 03), Lünebergit 2,05 (1,54), Szaibelyit 2,769 (1,643), Vivianit 2,69 (1,5914), Melantherit 1,973 (1,4694), Anapatit 2,814 (1,6185), Octahedrit 3,874 (2,476), Rutil 4,276 (2,6076), Titanelpidit 2,544 (1,682), Brookit 4,1 (2,56), Perowskit 3,973 (2,3851), Geikielit 3,914 (2,319), Celsian 3,435 (1,5846), Harmotom 2,466 (1,4976),

Edingtonit 2,725 (1,5485), *Cyanotrichit* 2,744 (1,614), *Libethenit* 3,7 (1,744 59), *Chrysokoll* 2,11 (1,5006), *Amblygonit* 3,134 (1,592 34), *Spodumen* 3,133 (1,666 27), *Potalit* 2,414 (1,515 32), *Willemit* 3,936 (1,6836), *Goslarit* 2,015 (1,4801), *Galmei* 3,41 (1,6407), $K_2CuSe_2O_8 \cdot 6 H_2O$ 2,536 (1,5235), K_2SO_4 2,654 (1,4918), *Misenit* 2,22 (1,4857), *Scheelit* 6,072 (1,918), *Stolzit* 8,024 (2,2245), *Hübnerit* 7,335 (2,1679), *Lewisit* 4,943 (2,2045), *Valentinit* 5,707 (2,2296), *Pollucit* 2,922 (1,521), *Cs-Fe-Alaun* 2,061 (1,4825), Cs_2SeO_4 4,3 (1,6099), *Pyrrargyrit* 5,78 (2,989), *Auripigment* 3,480 (2,82), *Realgar* 3,556 (2,6222), *Katamel* 7,12 (1,963), *Zinnober* 8,145 (2,832), *Livingstonit* 5,09 (3,0019), K_2SnCl_6 2,697 (1,656 03), *Cassiterit* 6,954 (2,0325), *Nordenskjöldit* 4,222 (2,0325), $PbCl_2$ 5,584 (2,2145), PbO 9,29 (2,685) u. *Rasplit* 8,08 (2,2869). (Chem. News 143. 312—13. 364—66. 410 bis 412. 1931.)

ENSZLIN.

Domenico Costa, *Neu entdeckte Bauxitvorkommen im Görzer Gebiet*. Die neu entdeckten Vork. von rotem u. gelbbraunem Bauxit enthalten 47—63% Al_2O_3 , 6 bis 30% SiO_2 u. 5—17% Fe_2O_3 . (Giorn. Chim. ind. appl. 13. 564. Dez. 1931.) R. K. Mü.

G. D. Osborne, *Über das Vorkommen von Custerit und Monticellit in metamorphem Kalk aus dem Carlingford District, Co. Louth, Irland*. Custerit u. Monticellit kommen neben Vesuvian, Phlogopit, Apatit u. Kalkspat in einem durch Kontaktmetamorphose veränderten Kalk vor. Custerit ist grau, opt. positiv u. hat die Lichtbrechung $\alpha = 1,590$, $\beta = 1,596$ u. $\gamma = 1,601$. (Geological Magazine 69. 61—62. Febr. 1932. Cambridge, Dep. of Mineralogy and Petrology.)

ENSZLIN.

Czesław Kuzniar, *Über das Vorkommen von Glaubersalz im Gipshut der Kalzsalzlagertstätten bei Hołyn, Kropiwnik und Siwka*. Beschreibung von Glaubersalzlinsen in einem Gipshut. Das Glaubersalz ist wahrscheinlich aus einer an $NaCl$ u. Na_2SO_4 gesätt. Lsg. bei etwa 10° ausgeschieden worden. Die gesätt. Lsgg. sind durch Zers. von Kainithalit u. Langbeinithalit durch $NaCl$ -Lsgg. entstanden. (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Serie A. 1931. 411—19.)

ENSZLIN.

H. V. Ellsworth, *Monazit, welcher durch Kohlenstoff gefärbt ist, von Dickens Township, Nipissing District, Ontario*. — Ein großer Monazitkrystall von schwarzer Färbung aus einem Pegmatit enthielt als färbenden Stoff elementaren Kohlenstoff, welcher durch Glühen des Pulvers entfernt werden kann. Nachzuweisen war derselbe durch Braunfärbung erhitzter konz. H_2SO_4 , sowie durch Verbrennung im O_2 -Strom. Krystallograph. Beschreibung des Monazits, welcher die Zus. hatte PbO 0,33, U_3O_8 0,32, ThO_2 7,32, Ce_2O_3 22,63, $(La, Di)_2O_3$ 34,63, $(Yt, Er)_2O_3$ 4,66, CaO 0,35, MgO 0,02, Fe_2O_3 0,08, MnO kein, Al_2O_3 usw. $< 0,10$, P_2O_5 27,89, SiO_2 1,54, H_2O -100° 0,06, H_2O $+100^\circ$ 0,34, He usw. nichts, C Spuren. (Amer. Mineralogist 17. 19—28. Jan. 1932.)

ENSZLIN.

G. M. Schwartz und **C. F. Park jr.**, *Eine mikroskopische Untersuchung der Erze der Campbellgrube, Bisbee, Arizona*. Das Haupterz ist Kupferkies mit beträchtlichen Mengen Bornit u. Kupferglanz. Die Paragenesis der hypogenen Mineralien ist Pyrit, Kupferkies, Bornit, Kupferglanz mit Fahlerz Tennantit, Enargit, Famatinit u. Stromeyerit. Letzterer ist z. T. jünger als Kupferglanz. Bornit ist z. T. gleichaltrig mit Kupferkies. In den Randgebieten treten Zinkblende u. Bleiglanz jünger als Kupferkies u. Bornit reichlich auf. Der Spekularit der Randphase kommt nach dem Pyrit u. Kupferkies. Das hauptsächlichste supergene Mineral ist Kupferglanz, welcher Kupferkies u. Bornit verdrängt. Covellin kommt nur in Spuren vor. (Economic Geology 27. 39—51. Jan./Febr. 1932.)

ENSZLIN.

Clarence S. Ross und **Paul F. Kerr**, *Die Manganmineralien eines Gangs bei Bald Knob, Nord Carolina*. Ein Mangangan mit einer Reihe seltenerer z. T. neuer Mineralien wird beschrieben. Ein *Manganalcit* enthält 42,17% $MnCO_3$ neben 56,31 $CaCO_3$. Der *Tephroit* hat die D. 4,082, die Härte 6, die Lichtbrechung $\alpha = 1,785$, $\beta = 1,803$ u. $\gamma = 1,820$ u. die Zus. $2 MnO \cdot SiO_2$ mit 3,27% FeO u. 1,72% MgO . Der *Alleghanyit*, nach der Landschaft seines Vork. benannt, ist hell- bis graurosa, hat die Lichtbrechung $\alpha = 1,756$, $\beta = 1,780$ u. $\gamma = 1,792$, ist opt. negativ, gehört in die orthorhomb. Krystallklasse u. hat die D. 4,020 bei einer Härte von 5,5. Die Zus. dieses Minerals ist $24,90 SiO_2$, kein TiO_2 , Spur Al_2O_3 , kein Fe_2O_3 , 1,40 FeO , 70,35 MnO , 2,16 MgO u. 0,74 CaO , was einer Formel $5 MnO \cdot 2 SiO_2$ entspricht. Der röntgenograph. Vergleich der Krystallgitter des Alleghanyits u. des Tephroits ergab deutliche Verschiedenheiten des Aufbaus. Der *Rhodonit* ist ein sehr manganreiches Glied der Rhodonit-Bustamitreihe. Ein neuer Spinell wurde als *Galazit* bezeichnet. Derselbe hatte die Zus. 0,96 SiO_2 , Spur TiO_2 , 45,71 Al_2O_3 , Fe als FeO berechnet 16,36, MnO 34,03, MgO 1,50, Spur CaO u. Spur (?) ZnO mit der Hauptkomponente von $65,79 MnO \cdot Al_2O_3$.

Weiter wurden noch *Spessartit*, *Mn-Amphibole* u. *Magnetit* mit 0,3% Mn beschrieben. (Amer. Mineralogist 17. 1—18. Jan. 1932.) ENSZLIN.

A. Steopoe, *Der Staubregen von Bukarest*. Der im Febr. 1929 in Bukarest in großer Menge gefallene Staubregen hatte die Zus. 72,94 SiO₂, 12,04 Al₂O₃, 1,43 Fe₂O₃, 1,72 CaO, 0,99 MgO u. 7,63 Glühverlust. Außerdem enthielt er noch 0,66% organ. saure Bestandteile, woraus geschlossen wird, daß er durch den Sturm in schneeefreien Ackerbaugebieten Westrumäniens aufgewirbelt wurde. (Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest 32. 51—54.) ENSZLIN.

W. A. Tarr, *Meteorite in Sedimentgesteinen?* Besprechung der Möglichkeiten zur Auffindung von Meteoriten in Sedimenten. (Science 75. 17—18. 1/1. 1932.) ENSZLIN.

Philipp Herbig, Die Dynamik des deutschen Muschelkalkmeeresbodens, ihr Einfluß auf die Genesis der Muschelkalkgesteine und ihre Bedeutung für Probleme der physischen und historischen Geologie. Hrsg. von d. Preuß. Geol. Landesanst. Berlin: Vertrieb d. Preuß. Geol. Landesanst. 1931. (225 S.) gr. 8°. = Beiträge zur physik. Erforschg. d. Erdrinde. H. 4. nn. M. 0.—

[russ.] **Wassilij Iwanowitsch Nikolajew**, Salzprobleme der UdSSR. und physikal.-chem. Analyse. Leningrad: Akademie der Wissenschaften 1931. (107 S.) Rbl. 1.25.

Karl Redlich, Die Geologie der innerösterreichischen Eisenerzlagstätten! Wien-Berlin: J. Springer; Düsseldorf: Verl. Stahlleisen 1931. (VIII, 165 S.) 4°. = Beiträge zur Geschichte d. österr. Eisenwesens. Abt. 1, H. 1. nn. M. 14.40.

D. Organische Chemie.

P. E. Verkade, *Die neue Revision der Nomenklatur organischer Verbindungen*. Die von der Kommission der Internationalen Union ausgearbeiteten Vorschläge (vgl. C. 1931. II. 1549; 1932. I. 932) werden ausführlich besprochen u. durch zahlreiche Beispiele erläutert. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 185—217. 15/2. 1932. Rotterdam, Handelshochschule.) OSTERTAG.

N. V. Sidgwick, *Die Struktur der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs*. Vf. diskutiert die über Kohlenoxyd, die Isonitrile u. Fulminate vorliegenden Tatsachen u. schließt aus ihnen auf die Richtigkeit der LANGMUIRSche Auffassung (Journ. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 1543), also der Formeln $O \vdots C$; bzw. $R: N \vdots C$:. Hatte CO eine doppelte Bindung, so müßte es das Moment (2—3) der Aldehyde u. Ketone haben; offenbar wird dieses aufgehoben durch das infolge der Verschiebung eines Elektrons vom O zum CO hervorgerufene, entgegengesetzte Moment. — Bzgl. der Isonitrile wird der Inhalt der Arbeit von HAMMICK, NEW, SIDGWICK u. SUTTON (C. 1930. II. 3129)

wiedergegeben. Für die LANGMUIRSche Formel (die übersichtlicher $O \equiv C$ bzw. $R \equiv N$ geschrieben wird) sprechen ferner die Bildungswärmen, da ein Vergleich der vorhandenen Daten zeigt, daß die Bildungswärme einer Bindung aus den Atomen proportional ist der Vielfältigkeit der Bindung u. daß sich C=O u. die Isonitrile wie Substanzen mit dreifacher Bindung verhalten, weiterhin die Parachorwerte (LINDEMANN, C. 1930. II. 1369) u. die Flüchtigkeit, die ja direkt mit dem Dipolmoment zusammenhängt: Die Isonitrile haben etwa dasselbe Moment wie die Nitrile, sieden aber 20° tiefer. Auch die chem. Eig. des CO u. der Isonitrile sprechen für die LANGMUIRSche Formel: nur der Kohlenstoff, nicht der Sauerstoff oder Stickstoff, hat ein unverwendetes Elektronenpaar, das bei Additionsrkk. Bindungen herstellen u. das C-Atom in den vierwertigen Zustand überführen kann. In den Nitrilen hingegen hat der negativ geladene Stickstoff ein unverwendetes Elektronenpaar, so daß er als „Donor“ Komplexe bilden kann; da aber seine Kovalenz höchstens 4 beträgt, können nicht beide Elektronen des Paares neue kovalente Bindungen herstellen: es tritt Addition am C u. n. d. N ein. Bei den Komplexen ist stets das CO oder das Isonitril des Donor beteiligt, entspricht also dem Ammoniak, etwa in einer Verb. $[Pt(NH_3)_2(CO)_2]Cl_2$, wo CO eine Koordinationsstelle besetzt. — Ähnlich wie in den besprochenen Verb. tritt der Kohlenstoff noch in anderen Substanzen als Acceptor auf, z. B. gegenüber S in der von INGOLD u. JESSOP (C. 1930. II. 3031) beschriebenen Verb., ferner nach KUIHN u. ALBRECHT (C. 1927. II. 1009) in den Alkaliverbb. der aliph. (aci-) Nitroverb., möglicherweise auch in den (opt.-akt.!) Diazoverbb. vom Typ des Diazobornsteinsäureesters. — Vf. weist darauf hin, daß die NEFSche Formulierung der Acetylenverb. als $R_2C \equiv C$, z. B. im Falle des Dijodacetylens, mit Hilfe von Dipolmomentmessungen entschieden werden kann. — Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Kohlenstoff in den besprochenen Verb.

zwei seiner Valenzelektronen an Bindungen teilnehmen läßt, kann man von „zweiwertigem Kohlenstoff“ sprechen; seine Kovalenz ist jedoch drei. (Chem. Reviews 9. 77—88. Aug. 1931. Oxford, Univ., England.) BERGMANN.

H. Hopff, *Über Friedel-Craftsche Synthesen in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe.* (Vgl. C. 1931. II. 3592.) Auf Grund der Unterss. von NENITZESCU u. IONESCU (C. 1932. I. 799) hat Vf. seine eigenen Verss. nachgeprüft u. die Angaben genannter Autoren bestätigt gefunden, daß bei Einw. von Acetylchlorid (+ wasserfreiem AlCl_3) auf Cyclohexan nicht, wie l. c. angenommen, Methylcyclohexylketon, sondern *1-Methyl-2-acetylcyclopentan* entsteht, das oxydiert *2-Methylcyclopentancarbonsäure-(1)* liefert. Weiter stellte er fest, daß das bei Einw. von CO auf Cyclohexan als Hexahydrobenzaldehyd angesprochene Rk.-Prod. tatsächlich *1-Methylcyclohexanon-(2)* ist. Während also die arom. KW-stoffe mit CO die nächsthöheren Aldehyde, mit Säurechloriden die entsprechenden Ketone (in beiden Fällen unter Erhaltung des 6-Ringes) geben, liefern gesätt. hydroaromat. u. aliph. Verb. sowohl mit CO wie mit Säurechloriden Ketone, wobei eine CH_3 -Gruppe in die Nachbarstellung zur CO-Gruppe wandert.

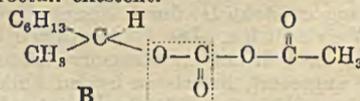
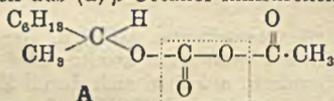
Versuche. 1-Methyl-2-acetylcyclopentan. Kp.₇₅₀ 168°. Semicarbazon, Blättchen, F. 161—162°. Oxydation des Ketons mit Hypobromit (nach NENITZESCU u. IONESCU, l. c.) ergibt *2-Methylcyclopentancarbonsäure-(1)*, Kp.₁₀ 108°. Amid, F. 153—154°. — *1-Methylcyclohexanon-(2)*, Kp. 162—163°, $d^{20}_4 = 0,9245$, $n^{20}_D = 1,4475$, Identifizierung. Semicarbazon, Blättchen aus CH_3OH , F. 189°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 482—84. 2/3. 1932. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlabor. der I. G.) PANGRITZ.

F. Unger, *Bemerkung zu der Arbeit von H. Hopff: Über Friedel-Craftsche Reaktionen in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe.* Bei Nachprüfung der von HOPFF (C. 1931. II. 3592) beschriebenen Rk. zwischen Acetylchlorid (+ wasserfreiem AlCl_3) u. Cyclohexan hat Vf. in Übereinstimmung mit NENITZESCU u. IONESCU (C. 1932. I. 799) das von HOPFF als Hexahydroacetophenon (Cyclohexylmethylketon) angesprochene Rk.-Prod. als *1-Methyl-2-acetylcyclopentan (I)* erkannt. Diese Verb. hat zwei asym. C-Atome, kann also in 2 rac. Formen existieren: Die stabile (trans-?) Form ist die gewöhnlich isolierte, die labile (cis-?) entsteht bei der katalyt. Hydrierung von *1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten (II)*, das neben I bei obiger Rk. isoliert u. identifiziert werden konnte. Die labile Form geht bei Einw. von wasserfreiem AlCl_3 oder Dest. ihres Semicarbazons mit wss. Oxalsäurelsg. in die stabile Form über. Neben I u. II entstehen: ein *Polyketon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, α, α -*Diacetessigsäureäthylester*, weiter u. a. chlorhaltige, sowie ungesätt. neben gesätt. Verb. Diese Befunde u. besonders die eintretende Ringverengung stützen, im Gegensatz zu HOPFF (l. c.) u. NENITZESCU u. Mitarbeiter (C. 1932. I. 800), folgende Erklärung für den Rk.-Mechanismus: Das Cyclohexan wird zum Bicyclo-[0,1,3]-hexan (vgl. ZELINSKY u. OUCHAKOFF, C. 1924. II. 835) dehydriert, dieses über das Methylcyclopentan zum Methylcyclopenten isomerisiert, das bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. im Sinne der WIELANDSchen Formulierung 1-Chlor-1-methyl-2-acetylcyclopentan ergibt. Durch HCl-Abspaltung entsteht II, durch dessen Hydrierung I.

Versuche. Die Rk. zwischen Cyclohexan (+ wasserfreiem AlCl_3) u. Acetylchlorid in bestimmten Mengenverhältnissen, einmal bei +10°, ein zweites Mal bei -18° angesetzt, lieferte in beiden Fällen ein Rk.-Gemisch, aus dem sich durch Zers. mit Eis u. HCl, Ausschütteln der entstehenden Ölschichten mit verd. KOH u. Ansäuern der alkal. Lsg. ein braunes Öl herausarbeiten ließ, das durch Dest. in zwei Fraktionen getrennt werden konnte: 1. Kp.₁₇ 104—105°, α, α -*Diacetessigsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, farbloses Öl, 2. Kp.₁₅ 136—137°, *Polyketon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, gelbes, zersetzliches Öl. Aus den verbleibenden neutralen Anteilen wurden die bis 160° sd. Bestandteile unter n. Druck abdestilliert, die höher sd. gereinigt, fraktioniert destilliert u. die einzelnen Fraktionen in die Semicarbazone übergeführt. Aus diesen ließen sich durch Auskochen mit Essigester ein in organ. Lösungsm. schwer l., bei 214—216° schm. u. ein ll., bei 158—160° schm. Semicarbazon (letzteres aus CH_3OH umkrystallisiert) abtrennen. — *Stabiles 1-Methyl-2-acetylcyclopentan.* Darst. durch Dest. des ll. Semicarbazons mit wss. Oxalsäurelsg. u. wie oben angegeben. Farbloses, campher- u. mentholähnlich riechendes Öl, Kp.₇₆₃ 168°. Semicarbazon, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}_3$, aus Essigester Blättchen, F. 162,5 bis 163°. *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, aus CH_3OH orange Prismen, F. 102,5°. — *1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Darst. durch Dest. des swl. Semicarbazons mit wss. Oxalsäurelsg. Farbloses, menthol- u. acetonähnlich riechendes Öl, Kp.₇₄₁ 185°. Semicarbazon. Swl., aus A. Krystalle, F. 221°. *Oxim*, Krystalle aus Lg., F. 85—85,5°.

p-Nitrophenylhydrazon, $C_{14}H_{17}O_2N_3$, aus A. rote Prismen, F. 162°. — *Labiles 1-Methyl-2-acetylcyclopentan*. Aus vorigem durch Hydrierung an Pd-Kohle. Semicarbazon, $C_9H_{17}ON_3$, aus Essigester Blättchen oder Nadeln, F. 161,5—162,5°; Übergang des freien Ketons bzw. Semicarbazons in die stabile Form vgl. oben. — *1-[p-Nitrophenyl]-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_4N_3$. Aus α,α -Diacetessigester u. *p*-Nitrophenylhydrazin. Aus Essigester wollige, strohfarbene Nadeln, F. 149,5—150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 467—72. 2/3. 1932. Berlin, Pharmazeut. Inst. der Univ.) PANGRITZ.

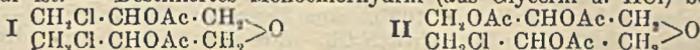
Armand Henri Joseph Houssa und **Henry Phillips**, *Die Umwandlung von Chlorkohlensäure-(d)- β -octylester in rechtsdrehendes β -Chloroctan und die Einwirkung der Chloride und des Oxychlorids des Phosphors auf (d)- β -Octanol*. Chlorkohlensäure-(d)- β -octylester, der seiner Darst. nach die Konfiguration des (d)- β -Octanols besitzt, ist im Vakuum unzers. destillierbar; mit Py. gibt er linksdrehendes β -Chloroctan, u. zwar von recht beträchtlicher Drehung. Erhitzen auf 130° (für einige Zeit) gibt rechts drehendes β -Chloroctan, allerdings opt. nicht rein, was die erste Bildungsweise des letzteren aus dem (d)- β -Octanol ist. Daß hierbei keine WALDENSche Umkehrung stattfindet, wird daraus gefolgert, daß die unter Umkehrung verlaufenden Vorgänge der Umsetzung von β -Octanoltoluolsulfoester mit LiCl u. von β -Octanoltoluolsulfonsäureester mit Chlor von Derivv. des (d)-Octanols zu (—)- β -Chloroctan führen. Die Möglichkeit der Bldg. der Antipoden aus demselben Ausgangsmaterial wird auf zwei verschiedene Reaktionsmechanismen zurückgeführt. Bei Abwesenheit von Py. bleibt das Oktett des asym. C intakt u. besteht nach Abschluß der Rk. aus denselben Elektronen wie vorher; tritt intermediär ein Radikal auf, so muß es ein Anion sein, das kationoides Chlor addiert. Mit Py. bildet sich ein Pyridiniumchlorid, u. das Chlor reagiert als Anion, so daß das asym. C-Atom als Kation fungieren muß, wodurch Umkehrung ermöglicht wird (KENYON u. PHILLIPS, C. 1930. II. 1836). — Daß die Umwandlung von (d)- β -Octylchlorkohlensäureester mit K-Acetat in Essigsäure- β -octylester ohne Umkehrung verläuft (HOUSSA u. PHILLIPS, C. 1930. I. 2546), war früher so gedeutet worden, daß die Zers. des primär gebildeten gemischten Anhydrids nach Schema A u. nicht nach Schema B verläuft. Auch nach Schema B wäre nunmehr Erhaltung der Konfiguration dann zu erwarten, wenn das opt.-akt. Radikal als Anion auftritt. Daß trotzdem die frühere Auffassung richtig war, wird durch Verss. über die Einw. von Chlorkohlensäure-(d)- β -octylester auf K-Thioacetat bewiesen. Das hier gleichfalls primär entstehende gemischte Anhydrid zerfällt nämlich in COS u. (d)- β -Octylacetat; gemäß Schema B hätte CO_2 u. (d)- β -Octylthioacetat entstehen müssen. — (d)- β -Octanol gibt mit allen drei Chloriden des Phosphors linksdrehendes β -Chloroctan, in größerer Ausbeute, aber mit geringerem Drehvermögen bei Ggw. von $ZnCl_2$. Das höchste Drehvermögen wurde mit PCl_3 , das kleinste mit $POCl_3$ beobachtet. In Ggw. von Py. gibt nur PCl_3 in merklicher Menge β -Chloroctan (u. zwar linksdrehendes); im wesentlichen entstehen β -Octylester der Phosphorsäuren. Im ganzen kennt man jetzt 13 Rkk., bei denen aus (d)- β -Octanol linksdrehendes β -Chloroctan entsteht.



Versuche. Durch Zers. von Chlorkohlensäure-(d)- β -octylester erhaltenes β -Chloroctan zeigte $[\alpha]_{5461}^{17} = +4,39^\circ$, das aus K-Thioacetat u. dem Ester erhaltene β -Octylacetat vom Kp.₁₀ 77—78° $[\alpha]_{5461}^{18,5} = -1,78^\circ$; das daraus erhaltene β -Octanol wurde als saurer Phthalester von $[\alpha]_{5461}^{19} = -54,6^\circ$, also als opt. rein identifiziert. — *Phosphorigsäure-di- β -octylester*, $C_{16}H_{35}O_3P$. Aus (d)- β -Octanol u. PCl_3 in Ä.-Py. Kp.₁₀ 116 bis 118°, $\alpha_{5461}^{20} = +18,84^\circ$; $\alpha_{4359}^{20} = +31,40^\circ$. Nebenher dürfte auch der Monoester entstanden sein. — *Phosphorsäure-di- β -octylester*, $C_{16}H_{35}O_4P$. Analog mit PCl_3 neben linksdrehendem Chloroctan u. etwas Octylen als saurer Anteil. Enthält Monoester. — Mit $POCl_3$ entsteht bei analoger Behandlung ein analoges Gemisch neben einem Phosphorsäuretri- β -octylester. (Journ. chem. Soc., London 1932. 108—14. J. B. Battersea Polytechn.) BERGMANN.

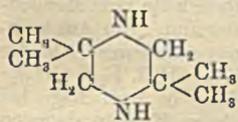
G. P. Gibson, *Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Glycerinderivaten*. 3. Mitt. *Die Chlorhydrine*. (2. vgl. C. 1931. I. 1429.) Vf. untersucht die Bldg. von Mono- u. Dichlorhydrin aus Glycerin u. HCl. Zunächst wird eine Literaturübersicht gegeben. Essigsäure beschleunigt die Rk., was besonders bei der Gewinnung der Di-

chlorhydrine von Vorteil ist. Für die Darst. des leichter weiter Dichlorhydrin liefernden Monochlorhydrins ist die Absorption einer bestimmten Menge HCl in Glycerin, das 2% Eg. enthält, bei 100° am besten, für die Darst. von Dichlorhydrin ein Überschuß von HCl u. Zusatz von 4% Eg. Die gebildeten Acetylchlorhydrine ähneln den Chlorhydrinen sehr u. sind gewöhnlich unschädlich. Acetylfreies Monochlorhydrin kann man nach dem Verf. von NIVIÈRE gewonnen, das allerdings für Dichlorhydrin schlecht anwendbar ist. — Destilliertes Monochlorhydrin (aus Glycerin u. HCl) besteht aus



viel α - u. wenig β -Verb., Dichlorhydrin vollständig aus α,γ -Verb. Waren 4% Essigsäure bei der Dest. zugesetzt, so enthalten die entsprechenden Fraktionen 10% Acetomonochlorhydrin bzw. 5% Acetodichlorhydrin, bei Verwendung von mehr Essigsäure noch mehr. Es hat sich als erkt. erwiesen, das bei der eintretenden Rk. gebildete W. durch Temperaturerhöhung zu entfernen (doch entstehen bei zu hoher Temp. Polyglycerinchlorhydrine): Das W. nimmt in jedem Falle Chlorhydrin mit, was den hauptsächlichsten Ausbeuteverlust bedingt. Dichlorhydrin bildet mit W. (mit oder ohne HCl) ein konstantes Gemisch, das sich gegebenenfalls in zwei Schichten trennt. — Für die techn. Verarbeitung muß das Glycerin nicht besonders rein sein; es können sogar nur 40% ig. Glycerinlaugen verwendet werden. — In jedem Falle entstehen — besonders durch therm. Zers. von Monochlorhydrin — Polyglycerinchlorhydrine, die nach vorausgehender Acetylierung durch Fraktionieren getrennt werden konnten. Es wurde so das Diacetylderiv. des Diglycerindichlorhydrins (I) u. das Triacetylderiv. des Diglycerinmonochlorhydrins (II) neben dem 1,4-Dioxandicarbinylacetat von BATTEGEY, BUSER u. SCHLAGER (C. 1929. I. 2651; II. 2049) erhalten. — Tabellar. werden folgende Verb. beschrieben: α -Chlorhydrin, Kp.₁₈ 139°; α -Acetin, Kp._{16,5} 158°; β -Chlorhydrin, Kp.₁₈ 146°, β -Acetin, α,β -Dichlorhydrin, Kp.₇₆₀ 182°, α -Aceto- β -chlorhydrin, Kp.₇₆₀ 230°, β -Aceto- α -chlorhydrin, Kp.₇₆₀ 218°, α,γ -Dichlorhydrin, Kp.₇₈₀ 176°, γ -Aceto- α -chlorhydrin, Kp.₇₆₀ 240°, Trichlorhydrin, Kp.₇₆₀ 156°, γ -Aceto- α,β -dichlorhydrin, Kp.₄₀ 115—120°, β -Aceto- α,γ -dichlorhydrin, Kp.₇₆₀ 205°, β,γ -Diaceto- α -monochlorhydrin, Kp.₄₀ 145—150°; Diglycerindichlorhydrindiacetat, Kp.₃ 159—160° (I), Diglycerinmonochlorhydrintriacetat, Kp.₃ 179—181° (II), Diglycerintetraacetat, Kp.₃ 194—197°, 1,4-Dioxandicarbinylacetat, F. 125—126°. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 949—54. 20/11. 1931.) BERGMANN.

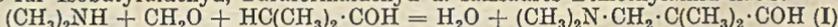
Hans Reihlen, G. v. Hessling, W. Hühn und E. Weinbrenner, Über aliphatische 1,2-Diamine. Die leicht zugänglichen α -Aminonitrile stellen ein ideales Ausgangsmaterial für die Darst. der 1,2-Diamine dar. Während sie selbst zu leicht HCN abspalten u. so den Hydrierungskatalysator vergiften, sind ihre Acetylderiv. selbst bei erhöhter Temp. mit Platinoxyd in Acetanhydrid (CAROTHERS u. JONES, C. 1926. I. 1649) leicht zu hydrieren; durch die sofortige Acetylierung der gebildeten Aminogruppen wird die Entstehung von sek. Aminen u. Piperazinen unterbunden. Ausgehend vom linksdrehenden Alaninnitril, dessen Verseifung das Amid des natürlichen Alanins liefert, erhält man die Diacetylverb. des rechtsdrehenden Propylendiamins. Analog lassen sich auch Isobutylendiamin-(1,2), 1-Phenyl-1-methyläthylendiamin u. 1-Amino-1-aminomethylcyclohexan darstellen, doch sind diese sehr zersetzlich — wohl wegen der fest gebundenen Aminogruppe. Schon die Acetylierung von α -Aminoisobuttersäurenitril erfordert gewisse Vorsichtsmaßregeln, u. die Verseifung verläuft infolge der Bldg. von Piperazinderiv. schlecht; aus Isobutylendiamin-(1,2) entstand z. B. nebenst. Prod. Auch reines α -Picolinsäurenitril läßt sich acetylieren u. hydrieren, wobei N,N' -Diacetyl- α -aminopipicolin gebildet wird, das sich leicht zum Chlorhydrat verseifen läßt, aber begleitet ist von wechselnden Mengen Iminodi-(acetyl- α -pipicolin). Isopropyl- u. Phenylmalonsäuredinitril geben, in Acetanhydrid hydriert, acetylierte 1,3-Diamine. Von den freien Basen wurde nur das schon von FEIST u. ARNSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28 [1895]. 425. 3172) u. PURGOTTI (Gazz. chim. Ital. 24. II [1894]. 429) erhaltene Phenyläthylendiamin näher untersucht.



Versuche. N,N' -Diacetylpropylendiamin-(1,2), $C_8H_{14}O_2N_2$. Aus α -Acetaminopropionsäurenitril (DELÉPINE, Bull. Soc. chim. France [3] 29 [1903]. 1193) mit Pt-Oxyd u. H_2 in Acetanhydrid. Aus Essigester F. 138°. — α -Acetaminophenyl-essigsäurenitril, $C_{10}H_{10}ON_2$. Aus dem Aminonitril (Darst. aus Benzaldehydcyanhydrin u. hochkonz. methylalkohol. NH_3 [90% d. Th.!] unter Luftabschluß) mit Äther u. Acetanhydrid. Aus Essigester-PAc. Nadeln, F. 113°. — N,N' -Diacetylphenyläthylendiamin,

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. Aus dem vorigen. Aus Essigester F. 159°. — *Phenyläthylendiamin*, $C_8H_{12}N_2$. Aus dem vorigen mit konz. HCl; Behandeln des aus Methanol umkrystallisierten Chlorhydrats mit Kalilauge. CO_2 anziehendes Öl, Kp. 80°. — *Phenyltriäthylendiamin*, $C_{14}H_{18}O_2N_2$. In den Mutterlaugen der Diäcetylverb. Aus W. Blättchen, F. 166°. — *N,N'-Diäcetylisobutylendiamin-(1,2)*, $C_8H_{10}O_2N_2$. Aus umkrystallisiertem α -Acetylaminoisobuttersäurenitril (α -Aminoisobuttersäurenitril, Kp.₁₅ 51°, wird in etwas mehr als die berechnete Menge Acetanhydrid bei 0° in 20 g-Ansätzen eingetragen; zweimal aus Essigester umkrystallisiert, F. 106°. Aus Essigester Nadeln, F. 99—100°. — *Isobutylendiamin-(1,2)-chlorhydrat*, $C_4H_{14}N_2Cl_2$. Aus dem vorigen mit HCl. Aus Methanol umkrystallisiert. — *Tetramethyl-(2,2,5,5)-piperazindichlorhydrat*, $C_8H_{20}N_2Cl_2$. Aus Acetylisobutylendiamin mit konz. HCl am Sandbad. Aus A. umkrystallisiert. — *Methyläthylacetaminoessigsäurenitril*, $C_7H_{12}ON_2$. Aus Methyläthylketon wie üblich über das Cyanhydrin (Kp.₁₇ 74°). Kp.₀ 120°; weiche Krystalle vom F. 15—20°; wurde nicht rein erhalten. — *Diäcetamino-(1,2)-methyl-(2)-butan*, $C_9H_{18}O_2N_2$. Aus dem vorigen. Kp.₀ 140°; aus Essigester Nadeln, F. 95°. — α -*Acetamino- α -phenylpropionsäurenitril*, $C_{11}H_{12}ON_2$. Aus Acetophenoncyanhydrin, das sofort vom Salzbrei getrennt werden muß, mit konz. alkoh. NH_3 unter Druck; Acetylierung mit Acetanhydrid in Ä. Aus Essigester Nadeln, F. 166°. — *2-Phenyl-1,2-diäcetylaminopropan*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$. Aus dem vorigen. Aus W. F. 147°. — *2-Phenyl-1,2-diaminopropan*, $C_9H_{14}N_2$. Aus dem vorigen mit 20%ig. HCl; Behandlung mit konz. KOH. Öl, Kp.₀ 80°. — *2,5-Dimethyl-2,5-diphenylpiperazindichlorhydrat*, $C_{18}H_{24}N_2Cl_2$. Aus Rückständen des 2-Phenyl-1,2-diäcetylaminopropans. — *1-Acetaminohexahydrobenzimidazol* (im Orig. *1-Acetaminohexahydrobenzylcyanid*), $C_8H_{14}ON_2$. Aus dem Aminonitril aus Cyclohexanon (vgl. SNESSAREW, Journ. prakt. Chem. [2] 89 [1914]. 370). Aus Essigester F. 90°. *Iminodicyclohexancarbonsäurenitril*, F. 137°, nicht acetylierbar entsteht nebenher. — *N,N'-Diäcetyl-1-amino-1-aminomethylcyclohexan*, $C_{11}H_{20}O_2N_2$. Aus dem vorigen. Aus Essigester Nadeln, F. 167°. — *1-Amino-1-aminomethylcyclohexandichlorhydrat*, $C_7H_{18}N_2Cl_2$. Aus dem vorigen mit verd. HCl. Aus A. mit Ä. fällbar, F. 120—122° (Zers.). — *Diäcetyl- ω -aminopipercolin*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$. Aus α -Picolinsäurenitril (CAMPS, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 240 [1902]. 347; F. 26°, Kp.₁₂ 103°) in Acetanhydrid durch Hydrierung bei 60°. Aus Xylol, F. 105°. — *Iminodi-(acetyl- α -piperidin)*, $C_{16}H_{22}N_2O_2$. Neben dem vorigen beim Arbeiten oberhalb 60°. Kp.₀ 116°. — ω -*Aminopipercolinchlorhydrat*, $C_8H_{16}N_2Cl_2$. Aus A. mit Ä. fällbar. — *Diäcetyl-1,3-diamino-2-phenylpropan*, $C_{13}H_{18}O_2N_2$. Aus Phenylmalonsäurenitril (Kp.₁₂ 143—144°); F. 144°. — *Diäcetyl-1,3-diamino-2-isopropylpropan*, $C_{11}H_{20}O_2N_2$. Aus Isopropylmalonsäurenitril (Kp.₁₂ 96 bis 97°). F. 128°. (LIEBIGS Ann. 493. 20—32. 27. 1. 1932. Tübingen, Univ.) BERGMANN.

C. Mannich, B. Lesser und F. Silten, *Über eine Synthese von N-substituierten β -Aminoaldehyden*. Die Kondensation geeigneter Aldehyde mit CH_2O u. den Salzen sekundärer Amine stellt eine neue Synthese N-substituierter β -Aminoaldehyde dar, die für Isobutyraldehyd, Paraformaldehyd u. salzsaures Dimethylamin nach:



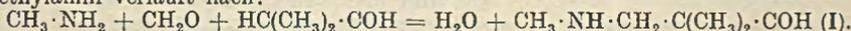
verläuft. Besitzen die verwendeten Aldehyde zum Carbonyl benachbart nur ein reaktionsfähiges H-Atom, so verläuft die Synthese glatt, sie nimmt aber leicht einen komplizierteren Verlauf, wenn neben der Aldehydgruppe eine Methylengruppe sitzt. Es können dann auch Diaminoaldehyde oder Aminoxyaldehyde oder N-freie ungesätt. Aldehyde entstehen. Für Isovaleraldehyd u. Propionaldehyd ergab sich ein vom Mengenverhältnis der Rk.-Teilnehmer abhängiger Verlauf der Kondensation. Ein aus salzsaurem Dimethylamin, CH_2O u. Acetaldehyd (3:3:1) erhaltenes salzsaures Salz der Zus. $C_8H_{24}O_3N_2Cl_2$ (II) entspricht wahrscheinlich der Struktur $(HCl, R_2N \cdot CH_2)_2 \cdot C(CH_2OH) \cdot COH + H_2O$ (III) u. spaltet mit Methon (Dimedon) in wss. Lsg. bei Zimmertemp. unter Bldg. von Formaldimethon 1 Mol CH_2O , beim Kochen dagegen unter völliger Hydrolyse den gesamten, bei der Bldg. eingetretenen CH_2O ab. Die erste Phase der Hydrolyse dürfte zu dem (nicht isolierten) Diaminoaldehyd, $(R_2N \cdot CH_2)_2CH \cdot COH$, führen. Red. des Salzes II mit Na-Amalgam in schwach saurer Lsg. gibt die Alkoholbase $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$ (IV). Auf dem Wege: Oxim \rightarrow Nitril \rightarrow Carbonsäure lassen sich die β -Aminoaldehyde in die zugehörigen N-dialkylierten β -Aminosäuren überführen, Red. gibt die entsprechenden beständigen Alkoholbasen, deren Benzoesäure- u. p-Aminobenzoesäureester häufig anästhet. Wrkg. zeigen (salzsaures Salz des p-Aminobenzoesäureesters des β -Diäthylamino- α, α -dimethylpropylalkohols = „Larocain“).

Versuche. α, α -Dimethyl- β -dimethylaminopropionaldehyd (I), Öl, Kp. 142—144°.

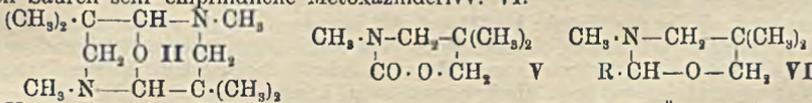
Salze. Oxim, F. 57° (Chlorhydrat). *Semicarbazon*, F. 160°. *Chlorhydrat* des *p*-Nitrophenylhydrazons, F. 174°. *Jodmethylat*, F. 219—220°. Aus I mit Na-Amalgam α,α -Dimethyl- β -dimethylaminopropylalkohol, Kp. 166—168°. *Chlorhydrat*, F. 136°. *Jodmethylat*, F. 222°. *Ester* mit Benzoesäure, *p*-Nitro- u. *p*-Aminobenzoesäure. Über das Oxim der Aldehydbase I u. das Nitril (Kp. 12 72°) die zugehörige α,α -Dimethyl- β -dimethylaminopropionsäure; *Chlorhydrat*, F. 150—151°. — α -Oxymethyl- α -[*N*-piperidinomethyl]-isovaleraldehyd. Aus Isovaleraldehyd, CH₂O u. salzsaurem Piperidin; F. des Chlorhydrats, C₁₂H₂₁O₂NCl, 145° (Zers.). Aus der k. Lsg. des Salzes mit Methon 1 Mol Formaldehyd. — α -[Dimethylaminomethyl]-butyraldehyd. Aus Butyraldehyd, salzsaurem Dimethylamin u. CH₂O, Kp. 19 60°, F. des Hydrochlorids 105°. — Aus salzsaurem Dimethylamin, Propionaldehyd u. CH₂O (1 : 1 : 1) entstehen nebeneinander α -[Dimethylaminomethyl]-propionaldehyd (Kp. 15 45°) u. α,α -Bis-[dimethylaminomethyl]-propionaldehyd (Kp. 15 83°), bei einem Verhältnis 2 : 1 : 2 ausschließlich die letztere Verb. — β -Oxy- α,α -bis-[dimethylaminomethyl]-propionaldehyd (III), F. des 1 Mol H₂O haltigen Chlorhydrats 105°; sehr zersetzlich. — α -[Dimethylaminomethyl]- β -dimethylaminopropanol. Durch direkte Red. des Rk.-Gemisches der III bildenden Reagenzien; Kp. 11 95 bis 102°. Ausbeute gering. *Chlorhydrate* der Ester mit Benzoesäure, *p*-Nitro- u. *p*-Aminobenzoesäure. — Ferner wurden (mit Derivv.) dargestellt: α,α -Dimethyl- β -diäthylaminopropionaldehyd, Kp. 175—177°. — α,α -Dimethyl- β -diäthylaminopropylalkohol, Kp. 12 90 bis 91° (F. des Larocains [vgl. oben] 196°). — α,α -Dimethyl- β -piperidinopropionaldehyd, Kp. 12 95°. — α,α -Dimethyl- β -piperidinopropylalkohol, Kp. 30 140°. — α -[Piperidinomethyl]-hexahydrobenzaldehyd, Kp. 15 141—142°. — α -[Piperidinomethyl]-hexahydrobenzylalkohol, Kp. 15 155—157°. — α -[Dimethylaminomethyl]-hexahydrobenzaldehyd, Kp. 17 102—104°. — α -[Dimethylaminomethyl]-hexahydrobenzylalkohol, Kp. 20 127—129°. — α -[*N*-Piperidinomethyl]-isovaleraldehyd, Kp. 18 119—120°. — α -[*N*-Piperidinomethyl]-isoamylalkohol, Kp. 17 134—136°. — α -Oxymethyl- α -[dimethylaminomethyl]-isovaleraldehyd, F. 149° (Zers.). — α -[Dimethylaminomethyl]-isovaleraldehyd, Kp. 13 63—66°. — α -[Dimethylaminomethyl]-isoamylalkohol, Kp. 13 80°. — α -[Dimethylaminomethyl]-butanol, Kp. 14 70—71°. — α -[Dimethylaminomethyl]-propanol, Kp. 12 60—65°. — α,α -Bis-[dimethylaminomethyl]-propanol, Kp. 12 100—102°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 378—85. 2/3. 1932. Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.)

HELLRIEGEL.

C. Mannich und H. Wieder, Über den β -Methylamino- α,α -dimethylpropionaldehyd und den zugehörigen Alkohol. Nach der in vorst. Ref. beschriebenen Methode zur Synthese von 1,3-Aldehydbasen mit tert. gebundenem N lassen sich auch solche mit sek. gebundenem N gewinnen. Die Kondensation von Isobutyraldehyd, CH₂O u. salzsaurem Methylamin verläuft nach:



Das rohe, salzsaure Salz des Methylaminoaldehyds läßt sich über das *Acetal* (Kp. 12 82—83°), die *N*-Benzoylverb. oder durch Vakuumdest. der freien Basen reinigen. Neben I u. hochsd. Prodd. erhält man eine in der Vorlage erstarrende, durch Selbstkondensation der Aldehydbase entstandene Verb., die sich entsprechend der Formulierung II gewissermaßen aus 2 Metoxazinringen zusammensetzt. I reduziert FEHLINGsche Lsg. u. läßt sich zur Alkoholbase III reduzieren, die mit Chlorkohlensäureester das acycl. Urethan, CH₃·N(CO·OC₂H₅)·CH₂·C(CH₃)₂·CH₂OH (IV) u. weiterhin durch innere Umesterung das cycl. Urethan V liefert. Mit Aldehyden gibt III tetrahydrierte, gegen Säuren sehr empfindliche Metoxazinderivv. VI.



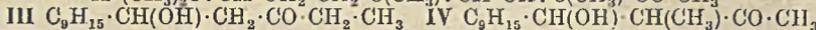
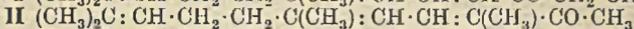
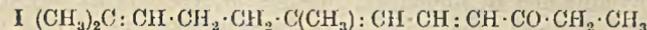
Versuche. β -Methylamino- α,α -dimethylpropionaldehyd (I), Öl vom Kp. 12 48°, Ausbeute ca. 35%. Erstarrt beim Stehen unter Bldg. der bei der Kondensation zu ca. 40% gebildeten Verb. II. *Perchlorat*, F. 221° (Zers.); *Chlorhydrate* des *Semicarbazons* u. *Oxims* (FF. 192 bzw. 132°). *N*-Benzoylderiv., F. 67° (*Oxim*, *Semicarbazon*, *Cyanhydrin*). — *Innerer Äther* des 1,3,3,5,7,7-Hezamethyl-4,8-dioxybistrimethylendiamins, C₁₂H₂₁ON₂ (II), F. 71,5°. Wird durch Säuren in I zurückverwandelt. — β -Methylamino- α,α -dimethylpropylalkohol (III). Aus dem rohen Kondensationsprod. I mit Na-Amalgam. F. 52°, Kp. 12 75—77°. *Chlor-* u. *Bromhydrat*. *Ester* mit Benzoesäure (Kp. 12 162°, *Derivv.*), *p*-Nitro- u. *p*-Aminobenzoesäureester. Mit K-Cyanat der *Harnstoff* NH₂·CO·N(CH₃)·CH₂·C(CH₃)₂·CH₂OH, F. 157°. — *N*-Methyl-*N*-[2,2-dimethyl-3-oxypropyl]-carbamidsäureäthylester (IV), Kp. 255°, Kp. 12 127°. — δ -Lacton der *N*-Methyl-*N*-[2,2-di-

methyl-3-oxopropyl]-carbamidsäure (V). Aus vorigem mit konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung, Kp.₁₂ 132—133°. — *N-Methyl-N-[2,2-dimethyl-3-oxopropyl]-aminoessigsäure*, $(CH_3)_2 \cdot C(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus I u. Chloressigsäureester im Rohr auf dem W.-Bad der Äthylester, Kp.₁₂ 137—138°. *Freie Säure*, F. 167°. — *3,5,5-Trimethylmetozazintetrahydrid* (VI, R = H). Aus I u. CH_2O , Öl, Kp.₁₂ 40—42°. *Chlorhydrat*, Jodmethylat. — *2-Phenyl-3,5,5-trimethylmetozazintetrahydrid* (VI, R = C_6H_5). Aus I u. Benzaldehyd, Öl, Kp.₁₂ 124°. *Chlorhydrat*, Jodmethylat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 385—90. 2/3. 1932. Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) HELLRIEGEL.

D. Bardan, Untersuchungen über die Äthyläther der α -Glykole. III. Von den Äthyläthern abgeleitete dialkylierte Ketone. (II. vgl. C. 1932. I. 1217.) Die in der I. Mitt. beschriebenen α -Glykoläthyläther werden durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure oder 20%ig. H_2SO_4 in die Ketone $R_2CH \cdot CO \cdot R'$ übergeführt. Einige dieser sind auch durch Erhitzen der in der II. Mitt. beschriebenen ungesätt. Äthyläther mit 20%ig. H_2SO_4 erhalten worden. Diese Ketone reagieren schwer mit Semicarbazid. — α, α -Dimethylacetone oder 3-Methylbutanon-(2). Je 1 Mol. Dimethyl-[äthoxyäthyl]-carbinol u. wasserfreie Oxalsäure 5 Stdn. auf 140° erhitzen, W. bis zur Lsg. zugeben, ausäthern, Extrakt mit Soda waschen usw. Man kann auch mit NaOH neutralisieren u. mit Dampf dest. Kp. 92—95°. Semicarbazon, $C_6H_{13}ON_3$, gebildet nach mehrtägigem Stehen, aus A. Blättchen, F. 112°. — α, α -Diäthylacetone oder 3-Äthylpentanon-(2). Ebenso aus Diäthyl-[äthoxyäthyl]-carbinol. Kp.₁₉ 38—42°, Kp. 138—140°. Semicarbazon, $C_8H_{17}ON_3$, F. 99°. — α, α -Dipropylacetone oder 3-Propylhexanon-(2), $C_9H_{18}O$. Aus Dipropyl-[äthoxyäthyl]-carbinol. Kp.₂₉₋₃₀ 80—88°, Kp. 174—176°. Semicarbazon, $C_{10}H_{21}ON_3$, aus 50-grädigem A., F. 67—68°. — α, α -Diisooamylacetone oder 3-Isaoamyl-6-methylheptanon-(2), $C_{12}H_{26}O$. Aus Diisooamyl-[äthoxyäthyl]-carbinol. Kp.₂₉ 119—124°, angenehm riechend. — α, α -Diphenylacetone oder Methylbenzhydrikyketon, $C_{15}H_{14}O$. α, α -Äthoxymethylphenyläthylen mit 2 Moll. 20%ig. H_2SO_4 3—5 Stdn. auf 140—145° erhitzen, ausäthern, Extrakt mit Soda waschen usw. Aus A. Blättchen, F. 61—62°. Semicarbazon, $C_{18}H_{17}ON_3$, aus A. Nadelchen, F. 168°. — 4-Äthylhexanon-(3), $C_8H_{16}O$. Aus Diäthyl-[äthoxypropyl]-carbinol mit Oxalsäure oder H_2SO_4 . Kp.₁₄ 54—57°. Semicarbazon, $C_9H_{15}ON_3$, aus 50-grädigem A., F. 50—51°. — 4-Propylheptanon-(3), $C_{10}H_{20}O$. Aus Dipropyl-[äthoxypropyl]-carbinol, auch mit wasserfreier $H \cdot CO_2H$. Kp._{15.5} 73—75°, angenehm riechend. — 4-Butyloctanon-(3), $C_{12}H_{22}O$. Aus α, α -Äthoxyäthylidibutyläthylen wie oben. Kp.₁₁ 113—116°. — 1,1-Diphenylbutanon-(2), $C_{16}H_{16}O$. Aus Diphenyl-[äthoxypropyl]-carbinol. Kp.₁₇ 184—188°. — ω, ω -Diäthylacetophenon, $C_{12}H_{16}O$. Aus α, α -Äthoxyphenyldiäthyläthylen. Kp._{15.5} 119—122°, nach bitteren Mandeln riechend. — ω, ω -Dipropylacetophenon, $C_{14}H_{20}O$. Aus Dipropyl-[äthoxybenzyl]-carbinol. Kp.₁₆₋₁₇ 127—133°, angenehm riechend. — ω, ω -Dibutylacetophenon, $C_{16}H_{22}O$. Aus α, α -Äthoxyphenyldibutyläthylen. Kp.₁₃ 148—151°. — ω, ω -Diphenylacetophenon oder Phenylbenzhydrikyketon, $C_{20}H_{16}O$. Aus Diphenyl-[äthoxybenzyl]-carbinol. Aus A. Blättchen, F. 134,5°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1875—80. Dez. 1931. Bukarest, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

E. Cherbuliez und **A. Hegar**, Über die Synthese von Methylpseudojononen von bestimmter Struktur. Nach D. R. P. 150827 entsteht durch Kondensation des Citrals mit Methyläthylketon das Methylpseudojonon, $C_{14}H_{22}O$, welches ein Gemisch der Ketone I u. II darstellt. Vff. bezeichnen I mit a, II mit b. Durch Cyclisierung dieses Ketongemisches entstehen Methyljonone, welche in der Riechstoffindustrie sehr geschätzt sind. Jedes der Ketone I u. II liefert 2 Isomere (α u. β), welche sich durch die Lage der Ringdoppelbindung unterscheiden (wie beim Jonon selbst). Während es nun gelingt, Jonone u. Methyljonone vom Typus α oder β darzustellen, ist die Trennung der Methylpseudojonone bzw. Methyljonone a u. b sehr schwierig. Vff. haben daher einen Weg gesucht, welcher I u. II, jedes für sich, rein zu erhalten gestattet. Die Cyclisierung dieser Verbb. würde zu Methyljononen führen, welche bzgl. des C-Skeletts homogen sind u. nur die Isomerie der Ringdoppelbindung aufweisen; die cis-trans-Isomerie bleibt vorläufig außer Betracht. — Mehrere Vers. zur Synthese von I u. II waren erfolglos. Z. B. sollte die Citrylidenessigsäure, $C_9H_{15} \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, deren Darst. verbessert wurde, in ihr Chlorid übergeführt u. dieses mit C_2H_5ZnJ zu I kondensiert werden. Aber die Darst. des Chlorids mit $SOCl_2$ in Ggw. von Dimethylanilin ergab ein stark verharztes Prod., u. es wurden daher nur Spuren Keton u. kein kristallisiertes Deriv. erhalten. Auch die Darst. des Amids obiger Säure gelang nicht. Über weitere Vers. vgl. Original. — Erfolgreich war schließlich die Kondensation des Citrals mit [Brommethyl]-äthylketon, $CH_2Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, u. Methyl-[α -bromäthyl]-keton,

$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2$, in Ggw. von Mg. Es wurden zunächst die Oxyketone III u. IV erhalten, welche sich mittels $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ dehydratisieren ließen unter Bldg. von I u. II. Das weniger verzweigte I sd. höher als II; somit stimmt die Benennung a u. b mit der im obigen Patent vorgeschlagenen überein. Die Kpp. sind nicht scharf, weil zweifellos Stereoisomerenmischungen vorliegen. Aus diesem Grunde ist auch die Darst. kristallisierter Derivv. schwierig. Trotzdem wurden die *Pikrate der Aminoguanidone* gut kristallisiert erhalten.



Versuche. *Dihydrooxycitrylidenessigsäureäthylester*, $\text{C}_9\text{H}_{15} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. In Gemisch von 30 g Citral, 49 g Chloressigester, etwas HgCl_2 , 1 Vol. A. u. 3—4 Voll. Toluol unter Erwärmen allmählich 5 g Mg eintragen, bei zu heftiger Rk. kühlen, schließlich noch 2 Stdn. erhitzen, in verd. Essigsäure u. Eis gießen, organ. Schicht trocken u. im Vakuum verdampfen. Gelbliches Öl. *Acetylderiv.*, Kp.₁₂ 158 bis 164°, nach Lindenblüten riechend. — *Citrylidenessigsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Durch wiederholte Vakuumdest. des vorigen. Kp._{8,5} 150—153°. — *Freie Säure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Vorigen (roh) mit alkoh. KOH 2 Stdn. kochen, in W. gießen, A. abdest., ausäthern, ansäuern u. wieder ausäthern. Kp.₁₀ 174—176°. — Der äth. Auszug der alkal. Fl. lieferte *Methylgeraniol*, $\text{C}_9\text{H}_{15} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, Kp.₈ 140—144°, gebildet durch Decarboxylierung der Oxyssäure. Man erhält bis zu 25% desselben u. außerdem ca. 40% Citrylidenessigsäure, wenn man den Oxyester verseift. — *Ester* $\text{C}_9\text{H}_{11} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Citral, Brommethylmalonester, Mg u. etwas HgCl_2 in sd. Ä. wie oben. Kp.₁₀ 184—197°, dunkles Öl. — Durch Bromieren des Methyläthylketons im gleichen Gewicht W. in Ggw. von CaCO_3 entstehen die beiden Monobromderivv. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2$, Kp.₁₂ 35—38°. $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, Kp.₁₂ 85—95°. — *Dihydrooxymethylpseudojonone* (III u. IV). Kondensation der Bromketone (je 1 $\frac{1}{2}$ Mol.) mit Citral (1 Mol.) u. Mg genau wie oben. Die Verb. sind nicht unz. destillierbar, können aber acyliert werden. *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_3$, dickes, nicht destillierbares Öl, zwischen 0 u. —10° fest. — *Methylpseudojonone a u. b*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (I u. II). Äth.-toluol. Lsg. der vorigen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. versetzen (keine Temp.-Erhöhung!), nach 3 Stdn. in verd. Essigsäure u. Eis gießen, isoliertes Prod. mit W.-Dampf behandeln, mit konz. CaCl_2 -Lsg. schütteln, trocken u. im Vakuum dest. Ausbeute höchstens 30%. Verb. a (I): Kp._{12,5} 159—162°, D.₁₅ 0,9346, n_D^{16,5} = 1,4917. Verb. b (II): Kp._{13,5} 149—154°, D.₁₅ 0,9116, n_D^{16,5} = 1,5051. — *Pikrate der Aminoguanidone*. Deriv. von I: F. 151°. Deriv. von II: F. 168°. Beide erweichen jedoch ca. 8° vorher. — I u. II liefern in essigsaurer Lsg. bei langem Stehen p-Bromphenylhydrazone von F. 156—158°, welche aber wahrscheinlich schon die Derivv. der isomeren Methyljonone darstellen. (Helv. chim. Acta 15. 191—201. 1/2. 1932. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

H. E. Robinson, J. N. Roche und C. G. King, *Synthetische Glyceride*. III. *Gemischte Triglyceride der Distearinreihe*. (II. vgl. C. 1930. I. 1613.) Die symm. Distearine wurden aus α, α' -Distearin u. 1 Mol des betreffenden Säurechlorids, die unsymm. Distearine aus dem betreffenden α -Monoacylglycerin u. 2 Mol Stearylchlorid in Ggw. von Chinolin in Chlf. dargestellt; Rk.-Temp. bei den symm. Derivv. 55°, bei den unsymm. < 35°. Die symm. Verb. haben um ca. 6° höheren F., etwas höheren n_D (bei 70° um ca. 0,001) u. geringere Löslichkeiten. — *Caprylsäurechlorid*, Kp.₆₋₇ 71—73°. *Caprinsäurechlorid*, Kp.₈₋₉ 105—107°. *Stearylchlorid*, Kp.₈₋₉ 105—107°. — α -*Monocaprin*, aus Glycerin u. Capronsäure mit 85%ig. H_3PO_4 , Kp. 162°. α -*Capronylacetonylglycerin*, aus Capronylchlorid u. Acetonglycerin, Kp.₃ 124°, zers. sich bei der Hydrolyse mit konz. HCl bei —15°. — Direkte Veresterung von Glycerin mit Fettsäuren mit mehr als 6 C ist nicht zu empfehlen. α -*Monocapryloin*, Kp.₅₋₆ 178—181°. α -*Monocaprin*, F. 51,2°. α -*Monolaurin*, F. 63,2°. α -*Monomyristin*, F. 67,5°. α -*Monopalmitin*, F. 77,0°. α, α' -*Distearin*, aus α -Jod- α', β -distearin u. AgNO_2 (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 1621), oder aus α, α' -Dichlorhydrin u. Na-Stearat, F. 78,9°. — α -*Caprono- α', β -distearin* (im Original α -Caproylo-), F. 42,7°, n_D⁷⁰ = 1,43985. β -*Caprono- α, α' -distearin*, F. 47,2°, n_D⁷⁰ = 1,44019. — α -*Caprylo- α', β -distearin*, F. 47,6°, n_D⁷⁰ = 1,44028. β -*Caprylo- α, α' -distearin*, F. 51,8°, n_D⁷⁰ = 1,44140. — α -*Caprino- α, β -distearin* (im Original α -Capro-), F. 48,2°, n_D⁷⁰ = 1,44058. Löslichkeit L (g in 100 ccm Lösungsm.) in Aceton bei 29° 39,45, in A. bei 27,5° 0,22. β -*Caprino- α, α' -distearin*, F. 56,2°, n_D⁷⁰ = 1,44153. L in Aceton 2,57, in A. 0,14. — α -*Lauvo- α', β -distearin*, F. 50,6°, n_D⁷⁰ = 1,44098. L in PAe. bei 27,5° 38,4. β -*Lauvo- α, α' -distearin*, F. 59,8°, n_D⁷⁰ = 1,44222. L in PAe.

11,4. — α -Myristo- α' , β -distearin, F. 58,5°, $n_D^{70} = 1,44122$. *L* in A. bei 29° 0,59. β -Myristo- α , α' -distearin, F. 63,5°, $n_D^{70} = 1,44300$. *L* in A. 0,47. — α -Palmito- α' , β -distearin, F. 62,6°, $n_D^{70} = 1,44245$. β -Palmito- α , α' -distearin, F. 68,0°, $n_D^{70} = 1,44374$. — α -Palmito- α' , β -dimyristin, *L* bei 27,5° in A. 0,42, in Aceton 1,82. β -Palmito- α , α' -dimyristin, *L* in A. 0,10, in Aceton 0,61. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 705—10. Febr. 1932. Pittsburgh [Penns.], Univ.)

OSTERTAG.

P. Bruylants und G. Jmoudsky, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Nitrile*. α -Pentennitril. (Vgl. C. 1932. I. 803.) Die Pentennitrile von CASTILLE u. GUEURDEN (C. 1927. II. 802; 1928. I. 29) sind zwar aus einem Aldehydecyanhydrin dargestellt worden, sind aber, wie sich gezeigt hat, nicht frei von Isomeren mit β , γ -ständiger Doppelbindung (analoge Verschiebungen der Doppelbindung sind inzwischen wiederholt gemacht worden). Um die reinen, cis-trans-isomeren α -Pentennitrile darzustellen, untersuchen Vff. den Verlauf der Dehydratation von Butyraldehydecyanhydrin, der Einw. von Chinolin auf α - u. β -Chlorpentansäurenitril u. der Kondensation von Propionaldehyd mit Cyanessigsäure. Das bei der Einw. von P_2O_5 auf Butyraldehydecyanhydrin erhaltene Prod. wurde wiederholt rektifiziert (es wurde gezeigt, daß beim Destillieren unter Atmosphärendruck keine weitere Isomerisation mehr eintritt). In der Fraktion 126—127° (144—145°) betrug der Bromindex (der die β , γ -Verb. anzeigt) 6,8 (53,6)%₀. Nach Wegschaffung der β , γ -Verb. mit Brom in Chlf. wurde erhalten: *hochsd.* α -Pentennitril, C_5H_9N , Kp_{-72} 73—74°, Kp_{-761} 143—144°, $d_4^{20} = 0,82661$, Bromindex 1,2%₀, $n_D = 1,42660$, $n_D = 1,43772$, $n_D = 1,42976$, $n_D = 1,4440$ (bei $20 \pm 0,1^\circ$); *niedrigsd.* α -Pentennitril, C_5H_9N , Kp_{-72} 59—59,6°, Kp_{-765} 127—128°, $d_4^{20} = 0,82084$, Bromindex 1,2%₀, $n_D = 1,42116$, $n_D = 1,43214$, $n_D = 1,42433$, $n_D = 1,43811$. Mit Na-Phenolat findet gegenseitige Umwandlung u. Bldg. von β , γ -Verb. statt. — Aus α -Chlorpentannitril (Darst. aus dem Cyanhydrin mit PCl_5 nach HEIM, C. 1931. II. 836; Kp_{-11} 57 bis 58°, $d_4^{20} = 1,00235$) erhält man mit Chinolin ein sehr reines niedrigsd. Nitril (Bromindex 0,9%₀); auch das höhersd. enthält nur wenig (ca. 10%₀) β , γ -Isomeres, dafür aber noch Halogenverb., deren Reste nicht ohne Schwierigkeit mit Chinolin entfernt werden konnten. Aus β -Chlorpentannitril (Darst. aus dem niedrigsd. Pentennitril mit HCl, Kp_{-11} 87°, $d_4^{20} = 1,03904$ bzw. 1,03884 in zwei Proben) mit Chinolin hergestelltes niedrigsd. Pentennitril zeigte einen Bromindex von 0,8%₀, das andere einen solchen von 6,4%₀. Die Kondensation von Propionaldehyd mit Cyanessigsäure nach HEIM (l. c.) ergab die beiden Nitrile mit Bromindices von 11,6 bzw. 20%₀. — Vff. sprechen das niedrigsd. Nitril als cis-, das hochsd. als trans-Form an. — Die Umwandlung der Nitrile in Amide mittels konz. H_2SO_4 verläuft schneller u. vollständiger mit dem hochsd. Isomeren (2 Monate): *Pentenamid A*, F. 150—151° aus Bzl., als mit dem niedrigsd. (nach 4 Monaten noch unvollständig); *Pentenamid B*, F. 68—68,8° aus W. Im Licht lagert sich nur das niedrigschmelzende Amid in sein Isomeres um, u. zwar in 110 Stdn. (ultravioletes Licht) zu etwa 50%₀. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 17. 1161—73. 1931. Louvain, Univ.)

BERGMANN.

P. Bruylants und L. Ernould, *Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Nitrile*. α -Hexennitril. (Vgl. vorst. Ref.) *n*-Pentanal, aus *n*-Amylalkohol mit CrO_3 in 50% Ausbeute dargestellt — die katalyt. Methode von MOUREU u. MIGNONAC (C. 1921. I. 356. 833) versagte —, sd. bei 102,5—103° (760 mm), hat $d_4^{20} = 0,80952$ u. bei $20 \pm 0,1^\circ$ $n_D = 1,39228$, $n_D = 1,39436$, $n_D = 1,39940$; es liefert mit W. ein azeotropes Gemisch vom Kp_{-747} 80,6—80,7%₀ mit 14 Vol.-% W. — *n*-Pentanalcyanhydrin, Kp_{-10} 111,8 bis 112°, $d_4^{20} = 0,91953$, $n_D = 1,42417$, $n_D = 1,42634$, $n_D = 1,43157$. P_2O_5 gibt mit oder ohne Chlf. in 45% Ausbeute ungesätt. Nitrile. Fraktionierung führte zu einer Fraktion $Kp.$ 150—151° mit dem Bromindex 7%₀ u. einem $Kp.$ 165—166° mit dem Bromindex 38%₀. Nach Entfernung der β , γ -Verb. mit Brom wurde erhalten: *niedrigsd.* α -Hexennitril, C_6H_9N , Kp_{-75} 149—150°, $d_4^{20} = 0,82331$, $n_D = 1,42851$, $n_D = 1,43922$, $n_D = 1,43157$, Bromindex 0,4%₀. — *Hochsd.* α -Hexennitril, C_6H_9N , Kp_{-755} 164—165°, $d_4^{20} = 0,82535$, $n_D = 1,43114$, $n_D = 1,44180$, $n_D = 1,43408$, Bromindex 2,4%₀. Das hochsd. Isomere wird von konz. H_2SO_4 in 2 Monaten glatt in das α -Hexenamid A vom F. 124,6—125° (aus Bzl.) umgewandelt, das niedrigsd. in 4 Monaten nur zum Teil u. unter gleichzeitiger Bldg. des Isomeren A in das α -Hexenamid B vom F. 67—68° (aus W. nach Extraktion mit PAe.). Auch hier werden die hochschmelzende bzw. hochsd. Verb. — letztere hat auch höhere D., höheren Brechungsindex u. größere Exaltation der Mol.-Refr. — als trans-Verb. angesprochen. (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 17. 1174—79. 1931. Louvain, Univ.)

BERGMANN.

A. Mevis, *Addition von cyclischen Aminen an die Butennitrile*. Nach BRUYLANTS

(C. 1924. I. 1668) addieren die *Butennitrile* sehr leicht die einfachen aliph. Amine, reagieren dagegen nicht mit arom. Aminen. Angeregt durch eine Beobachtung von BRECKPOT, wonach sich Anilin in Ggw. von etwas CuCl leicht an *Vinylacetonitril* (I) addiert, hat Vf. diese Frage eingehend untersucht. — Zunächst wurde festgestellt, daß I (Darst. nach BRECKPOT, C. 1931. I. 1270) mit Anilin auch im Rohr bei 270° (12 Stdn.) kein Additionsprod. bildet, sondern nur polymerisiert wird. Desgleichen sind ultraviolette Strahlen auf ein Gemisch von I u. Anilin ohne Wrkg. — Wird aber dieses Gemisch mit etwas CuCl gekocht, so steigt der Kp. von ca. 140° in 8 Stdn. bis auf 180°, u. man erhält durch Vakuumdest. einen Vorlauf, welcher Anilin u. ungesätt. Nitril enthält, darauf bei 160—180° eine goldgelbe, erstarrende Fl. (Additionsprod.), schließlich einen ziemlich erheblichen Rückstand. CuCl₂ u. Cu(NO₃)₂ (wasserfrei) wirken ebenfalls, aber langsamer, CuSO₄ u. Cu nicht, dagegen CuO wieder sehr günstig. Eine gewisse Wrkg. zeigen auch ZnCl₂ u. FeCl₃, während AlCl₃ einen sehr starken Rückstand gibt. Die katalyt. Wrkg. des CuCl könnte darauf beruhen, daß es mit I eine ziemlich unbeständige Verb. bildet; CuO reagiert mit gewissen Aminen, ist jedoch in I u. Anilin swl. Bemerkenswert ist, daß das im Vorlauf zurückgewonnene Nitril nicht I, sondern *Crotonnitril* (II) ist; die katalyt. Wrkg. ist also mit einer Isomerisierung verbunden, welche wahrscheinlich der eigentlichen Synthese vorausgeht. Tatsächlich gelingt die Synthese auch mit dem Gemisch der Crotonnitrile (dieses vgl. BRUYLANTS, C. 1923. I. 37).

Folgendes Verf. gab die besten Resultate: 186 g Anilin, 67 g I u. 5 g CuCl (oder CuO) 8 Stdn. mit eingetauchtem Thermometer gekocht, wobei der Kp. von 148 auf 181° stieg u. ca. 1 g N als NH₃ entwich. Unter 10 mm erhalten: 119 g bis 130° (A), 102 g bis 175° (B) u. 30 g Rückstand. A lieferte unter at-Druck ca. 12 g; Rest Anilin. B lieferte unter 10 mm nach einem Vorlauf 65 g einer goldgelben Fl. bei 160—170° (Hauptmenge 163—166°), krystallin erstarrend, aus viel W. 5—10 cm lange, weiße, seidige Nadeln, aus A. (nach wiederholtem Waschen des Rohprod. mit PAe.) ca. 1 cm lange Prismen, F. 57—58°. Nach der Analyse liegt das gewünschte *Anilinobutyronitril*, C₁₀H₁₂N₂, vor. Die Bldg. aus I wie aus II ist kein Beweis für die β-Stellung des Anilinrestes, weil Isomerisierung vorhergeht. Die Verb. entsteht zwar auch aus β-Chlorbutyronitril u. Anilin, aber auch hier bildet sich zuerst infolge HCl-Abspaltung II. Da jedoch BRUYLANTS (l. c.) für den Fall NH₃ bewiesen hat, daß das NH₂ in die β-Stellung geht, darf man annehmen, daß auch hier das β-Deriv., CH₃·CH(NH·C₆H₅)·CH₂·CN, vorliegt (vgl. auch AUTENRIETH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 1262). — *Hydrochlorid*. In A. mit HCl-Gas. Außerst hygroskop. — *Nitrosoderiv.*, C₁₀H₁₁ON₃. Mit HCl u. NaNO₂ unter Kühlung; mit Ä. isoliert. Dickes, tief rotes Prod. — Die Verseifung des Nitrils gelingt durch mehrfaches Verdampfen mit konz. HCl. Nach Entfernung des NH₄Cl bleibt eine sirupöse Fl., welche β-*Anilinobuttersäurehydrochlorid* enthält, aber sehr schwer krystallisiert. Außerdem ergab die nähere Unters., daß bei der Verseifung ca. 20% Anilin abgespalten werden; die so gebildete ungesätt. Säure konnte allerdings nicht aufgefunden werden. Ebenso wenig gelang die Isolierung der freien β-Anilinobuttersäure mittels PbCl₂ u. H₂S. — β-*Anilinobuttersäureäthylesterhydrochlorid*, C₁₂H₁₈O₂NCl. Voriges Hydrochlorid mehrmals mit absol. A. verdampft, in die alkoh. Lsg. HCl geleitet, Nd. mit Ä. oder Aceton gewaschen. Mkr., silberglänzende Krystalle, F. 172—173°. — *Freier Ester*, C₁₂H₁₇O₂N. Wie vorst. erhaltenes Rk.-Gemisch mit etwas W. verd., mit festem K₂CO₃ neutralisiert u. ausgeäthert. Kp._{13,5} 160,8°, D.₂₀ 1,0430, n_D²⁰ = 1,5227, M_D = 60,66 (ber. 60,36). — *Anilidhydrochlorid*. 1. Nach AUTENRIETH (l. c.) durch 6-std. Kochen von Vinyllessigsäure mit Anilin u. Versetzen mit stark verd. HCl. 2. Durch 10-std. Kochen des rohen β-Anilinobuttersäurehydrochlorids mit Anilin. F. 212—213°. Mit NH₄OH oder Soda das *freie Anilid*, aus A., F. 90°.

Auch o- u. p-Toluidin addieren sich unter obigen Bedingungen an I; Erhitzungsdauer 12 Stdn. (o) u. 3¹/₂ Stdn. (p); Reinigung durch gründliches Waschen mit PAe. u. Krystallisieren aus Ä. β-*o-Toluidinobutyronitril*, C₁₁H₁₄N₂, Kp._{11,5} 173—176°, Nadeln, F. 78—79,5°. β-*p-Toluidinobutyronitril*, C₁₁H₁₄N₂, Kp._{11,5} 176—178°, Tafeln, F. 67—68°. Diphenylamin addiert sich nicht an I, sondern isomerisiert es zu II. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 726—36. Dez. 1931. Löwen, Univ.) LINDENBAUM.

Leonore Hollander und Vincent du Vigneaud, *Die Spaltung von optisch inaktivem Cystin und die Isolierung von reinem rechtsdrehendem Cystin*. Ob das durch Erhitzen von (—)-Cystin mit HCl erhaltliche rac. Cystin die meso- oder die rac.-Form oder ein Gemisch von beiden ist (vgl. GORTNER u. HOFFMANN, C. 1927. I. 2900;

ANDREWS u. DE BEER, C. 1928. II. 1668) ist bisher nicht festgestellt worden. Vff. zeigen, daß rac.-Form sicher — wenn nicht ausschließlich — vorhanden ist, da es gelingt, (+)- u. (—)-Cystin durch Spaltung des Diacetylcystins mit Bruzin zu isolieren. Es wurde zuerst Diacetyl(—)-cystin aus (—)-Cystin mit Essigsäureanhydrid u. NaOH bei 0° hergestellt, jedoch zeigte es keine krystalline Struktur u. Mk. Das *Brucinsalz* des (—)-Diacetylcystins, $C_{56}H_{64}O_8N_4S_2$, wurde in W. hergestellt; aus W. rechtwinklige Prismen, F. 148—150°, $[\alpha]_D^{27} = -66^\circ$ (in 1%ig. wss. Lsg.), die mit 1-n. Säure die typ. hexagonalen Krystalle des (—)-Cystins, $[\alpha]_D^{26} = -212^\circ$ (1%ig. Lsg. in 1-n. HCl) lieferten. — *Diacetyl(—)-cystindiäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6N_2S_2$. Darst. wie üblich. Aus A. Nadeln, F. 124,5°, $[\alpha]_D^{28} = -96^\circ$ (2,7%ig. alkoh. Lsg.) (vgl. CHERBULIEZ u. PLATTNER, C. 1929. II. 75). — *Diacetyl-rac.-cystindiäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6N_2S_2$. Aus W. Nadeln, F. 122—123°; Depression mit der (—)-Verb. auf 116°. — *Brucinsalz des rac. Diacetylcystins*, $C_{56}H_{64}O_8N_4S_2$. Darst. wie oben, $[\alpha]_D^{25} = -22^\circ$. Die Fraktionierung wurde zunächst mit W. durchgeführt; dann wurde berücksichtigt, daß die (—)-Verb. zwar in W. u. Methanol, nicht aber in A., Propyl- u. Butylalkohol leichter l. ist als die (+)-Verb. Das *Brucinsalz* des (+)-Diacetylcystins zeigte $[\alpha]_D^{27} = +20^\circ$. Daraus in der üblichen Weise: (+)-Cystin, $C_6H_{12}O_4N_2S_2$, $[\alpha]_D^{26} = +212^\circ$; gibt mit (—)-Cystin in HCl-Lsg. das Chlorhydrat der rac. Form, das zum Unterschied von den langen prismat. Nadeln der akt. Chlorhydrate diamantähnlich krystallisiert. (Journ. biol. Chemistry 94. 243—52. Nov. 1931. Urbana, Univ. of Illinois. Lab. of Physiological Chemistry.)

BERGMANN.

Daisy G. Simonsen, *Die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Cystin*. So wie nach VICKERY u. LEAVENWORTH (C. 1930. I. 3666) Ag-Sulfat bei $pH = 6,0$ eine Oxydoreduktion von Cystin bewirkt, liefert auch Hg^{II} -Sulfat in schwefelsaurer Lsg. nach dem Schema: $3 R-S-S-R + 3 H_2O \rightarrow 5 RSH + RSO_3H$ Cystein u. Cysteinsäure. Es tritt also nicht, wie ANDREWS u. WYMAN (C. 1930. II. 2367) vermutet haben, freier Schwefel auf. Die Annahme von PREISLER (C. 1931. I. 2192), daß Cystin die Sulfationen zu Persulfat oxydiert, ist kaum haltbar; es wird angenommen, daß Cystin (in kleinem Ausmaße) nach dem Schema $R-S-S-R \rightarrow R-S^+ + R-S^-$ dissoziiert. Die negativen Ionen werden von den Metallionen (Ag, Hg^{II}) abgefangen (unl. Nd.); das positive Ion kann als solches mit noch unverändertem Cystin reagieren oder nach Addition einer OH-Gruppe (zu RSOH); beide Formen werden 2 Moll. Cystin zu Cystein reduzieren u. dabei selbst in die Sulfosäuregruppierung übergehen. (Journ. biol. Chemistry 94. 323—28. Nov. 1931. Rochester, Minnesota, The Mayo Foundation. Division of Chemistry.)

BERGMANN.

C. A. Elvehjem, *Die sogenannte Autoxydation des Cysteins*. Die von GREWE (C. 1931. II. 3330) beobachtete Autoxydation von Fe-freiem Cystein dürfte auf Cu zurückzuführen sein, dessen katalyt. Wirksamkeit ca. 44-mal so groß ist wie die des Fe. (Science 74. 568—69. 4/12. 1931. Univ. of Wisconsin.)

OHLE.

Anton Kozlowski, *Eine krystallisierte Kupferverbindung des oxydierten Hefeglutathions*. (Vgl. C. 1932. I. 213.) Oxydiertes Glutathion (= GSSG) ist noch nicht krystallisiert erhalten worden. Die früher vom Vf. nach der Cu_2O -Methode von HOPKINS dargestellte Cu-Verb. war *amorph*. Wenn man dagegen GSSG in Anwesenheit von Alkaliacetat mit $CuSO_4$ fällt, entsteht ein *krystallisiertes* Cu-Salz. — Darst. der Cu-Verb. aus 1%ig. Lsg. von GSSG mit Zusatz von 3%ig. $CuSO_4$ -Lsg. Sie bildet mikroskop. kleine, scharfspitzige Prismen u. ist hellblau gefärbt. Unl. in H_2O , ll. in verd. Mineralsäuren u. in Alkalibisulfatlsgg. Das Cu-Salz läßt sich aus solchen Lsgg. mit Na-Acetat wieder ausfällen. Über den Cu-Geh. wird später berichtet. (Biochem. Ztschr. 242. 249—50. 27/11. 1931. Berkeley, Cal., Laboratorium für Pflanzenernährung der Universität.)

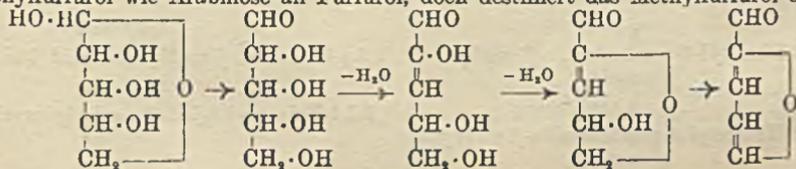
SCHÖBERL.

Martin H. Roepke und John M. Ort, *Die Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Formen einiger Zucker*. (Vgl. CLIFTON u. ORT, C. 1930. I. 3666.) Es war früher gezeigt worden, daß bei $pH = 10$ eine Lsg. von 60 g Glucose in 100 cm Pufferlsg. die aktive Form im Verhältnis 1: 250 000 (im zitierten Ref. 1: 266 angegeben) enthält. Noch kleiner, aber von derselben Größenordnung, ist dieses Verhältnis bei $pH = 7$. Vff. bestimmen nunmehr die Bldg.-Geschwindigkeit dieser aktiven Modifikation. Ihre Methode beruht auf der Annahme, daß unter geeigneten Bedingungen die Red. eines Oxydationsmittels durch die aktive Form des Zuckers ein Maßstab für ihre Bldg. ist. Die Bedingungen sind: 1. daß das Oxydationsmittel nicht auf die n. Modifikationen des Zuckers wirkt, 2. daß die Oxydationsgeschwindigkeit der aktiven Modifikation außerordentlich groß ist im Vergleich zur Bildungsgeschwindigkeit der akt. Form.

Diese Bedingungen sind erfüllt bei Anwendung von $K_3Fe(CN)_6$ als Oxydationsmittel. Die Red.-Geschwindigkeit des $K_3Fe(CN)_6$ wurde elektrometr. gemessen, nachdem die Anwendbarkeit dieser Methode durch Kontrollen mit Hilfe des colorimetr. Verf. gesichert war. Ist die Menge des $K_3Fe(CN)_6$ im Verhältnis zur Glucosemenge klein (10 ccm n/50 $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. auf 1—60 g Glucose), so ist die Rk.-Geschwindigkeit konstant u. unabhängig von der Konz. des $K_3Fe(CN)_6$ bzw. $K_4Fe(CN)_6$. Die Abhängigkeit der Rk.-Geschwindigkeit von der $[H^+]$ wird für Glucose u. Mannose wiedergegeben durch die Gleichung: $\log V = 1,116 p_H \pm C$, für die Galaktose: $\lg V = 0,86 \cdot p_H + C$. Für eine Lsg. von 60 g Glucose in 100 ccm M/15 Phosphat + NaOH bei 30° ist $C = -8,70$. Bei der Fructose läßt sich die Beziehung zwischen $\log V$ u. p_H nicht durch eine Gerade darstellen. Erst bei hohen p_H -Werten (von ca. $p_H = 9$ ab) geht die Kurve in eine Gerade über, die parallel der Geraden für Glucose bzw. Mannose verläuft. Aus diesen Befunden, sowie aus der Verschiebung der Geraden durch Änderung der Pufferkonz. (Änderung der Ionenaktivitäten durch Salze) schließen Vff., daß die Vorstufe der akt. Form ein Zuckerion ist u. zwar das Ion der Enolform. Das abweichende Verh. der Fructose erklärt sich durch die Bldg. von 1,2- u. 2,3-Enolformen, während bei den Aldosen nur die 1,2-Enolformen auftreten. Neben dem primären Effekt der $[H^+]$, bestehend in der Regulierung der Konz. der Zuckerionen, ist auch ein weniger ausgesprochener Effekt der $[H^+]$ auf die Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Form vorhanden, der in der Abweichung des Faktors k der allgemeinen Gleichung $\log V = k \cdot p_H + C$ von 1 zum Ausdruck kommt u. bei der Glucose u. Mannose in entgegengesetzter Richtung liegt wie bei der Galaktose. Dies wird mit dem Unterschied dieser Zucker in der Konfiguration des C-Atoms 4 in Beziehung gebracht. — Die Temp.-Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Glucosemodifikation zwischen 18 u. 41° wird wiedergegeben durch die Gleichung: $\log V = 0,09 T + C$, d. h. Temp.-Erhöhung von 22,5° verhundertfacht die Rk.-Geschwindigkeit. — Die Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Glucosemodifikation hängt linear ab von der Glucosekonz. u. steigt im Bereich von 1 g bis 60 g Glucose (+ 100 ccm Pufferlsg.) auf das 2,7-fache. Dieser Umstand deutet auf eine Zunahme der Dissoziationskonstante der Zucker mit steigender Zuckerkonz. hin, die vielleicht durch Abnahme der Hydratbildg. in konz. Lsg. zu erklären ist. — Die von WURMSER u. GELOSO (C. 1930. I. 1921; 2079) aus der Entfärbung von Methylblau errechneten Geschwindigkeiten für die Bldg. der aktiven Glucose-Modifikation sind zu klein. Sie stellen nur die Rk.-Geschwindigkeiten der aktiven Form mit Methylblau u. nicht die Bildungsgeschwindigkeiten der aktiven Form dar. — Die Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Form wird durch $FeSO_4$ nicht verändert. Fe^{++} beschleunigt also nur die Oxydation der aktiven Form durch langsam wirkende Oxydationsmittel. (Journ. physical Chem. 35. 3596—3611. 1931. Rochester, Mayo Foundation.)

OHLE.

Charles D. Hurd und Lloyd L. Isenhour, *Pentosereaktionen. I. Furfurolbildung.* Erhitzen von Arabinose mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$ auf 145°, oder Dest. mit konz. Salzlsg. oder Lsg. organ. Säuren, wie Oxalsäure, Trichloressigsäure gibt kein Furfurol. Nur HCl u. H_2SO_4 in wss. Lsg. bewirken die Furfurolbldg. Die Ausbeute hängt ab von der Säurekonz., der Temp. u. der Dest.-Dauer. Bei Siedetemp. der Lsg. ist die Wrkg. der HCl etwa doppelt so gut wie die der H_2SO_4 von gleicher Normalität. Die Rk. folgt anfangs dem Gesetz der monomolekularen Rk.: $k = 2,3/F \cdot \log a/(a-x)$ (a = Anfangskonz. der Arabinose, x = umgesetzte Arabinose). Die Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit treten um so früher auf, je konzentrierter die Säure ist u. zwar bei H_2SO_4 weit eher als bei HCl. Wird das gebildete Furfurol sogleich durch Dest. entfernt, so entstehen keine merklichen Verluste durch Verharzung, während z. B. durch Kochen unter Rückfluß mit 18,8%ig. HCl in 2 Stdn. $\frac{3}{5}$ des Furfurols zerstört werden. — Arabinose liefert mit 32%ig. H_2SO_4 maximal 45% Furfurol, Xylose 70%. Es hat danach den Anschein, als ob die Furfurolausbeute in Beziehung steht zur Geschwindigkeit der Mutarotation der Pentosen. Rhamnose gibt etwa ebensgroße Ausbeute an Methylfurfurol wie Arabinose an Furfurol, doch destilliert das Methylfurfurol erheb-

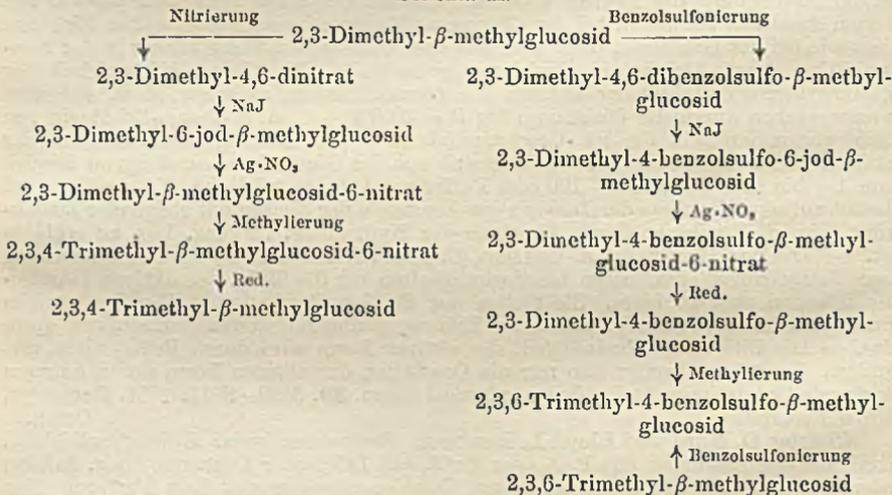


lich langsamer, so daß die Resultate nicht direkt vergleichbar sind. Die „Ketoxylose“ $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CHOH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ gab nur ca. 5% Furfurol, *Tetramethylenglykol* 76%, Tetrahydrofuran, *Erythrit* dagegen kein Furan u. *Arabonsäure* keine Brenzschleimsäure. Auf Grund dieser Befunde interpretieren Vff. den Mechanismus der Furfurolbildung im Sinne des vorstehenden Formelschemas. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 317—30. Jan. 1932. Evanston, Univ.)

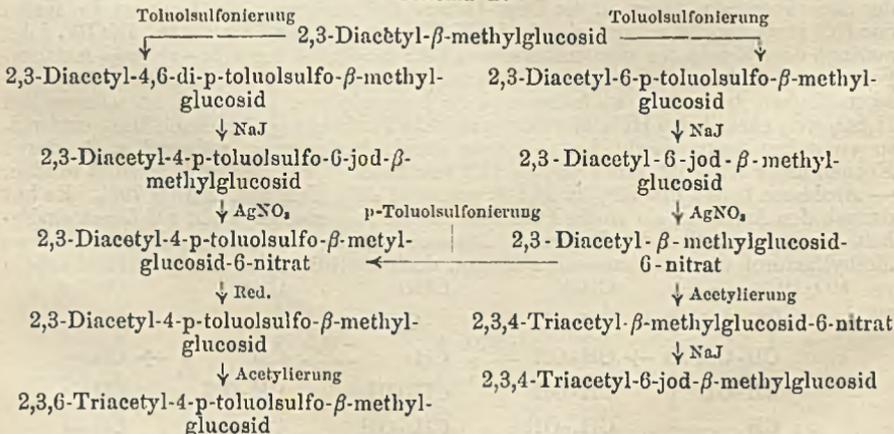
OHLE.

John Walter Hyde Oldham und Jean Kerr Rutherford, Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung der Hydroxylgruppe 6 in der Glucose. Da nach neuen, noch nicht veröffentlichten Unters. der Vff. die Rk. von Zuckern mit Tritylchlorid nach HELFERICH kein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein einer freien CH_2OH -Gruppe sein soll, haben sie nach einem anderen Verf. gesucht, das zum Nachweis des freien Hydroxyls in Stellung 6 bei Glucosederiv. geeignet ist. Diese Methode besteht darin, die freie OH-Gruppe zu p-toluolsulfonieren u. das entstandene p-Toluolsulfoderiv. mit NaJ umzusetzen. Die Bldg. eines Jodhydrins findet nur statt, wenn die p-Toluolsulfogruppe in 6 steht. Durch Kochen mit AgNO_3 in Acetonitril kann das 6-Jodhydrin in das 6-Nitrat quantitativ übergeführt werden. In Gemischen kann daher der Geh. an 6-Jodhydrin durch Best. des AgJ quantitativ ermittelt werden. Das 6-Nitrat läßt sich in bekannter Weise in ein Glucosederiv. mit freier OH-Gruppe in 6 umwandeln.

Schema A.



Schema B.



Diese Methode wird in mehreren Vers.-Reihen, ausgehend von 2,3-Dimethyl- β -methylglucosid u. 2,3-Diacetyl- β -methylglucosid ausgeführt. Der Gang der Unters. wird durch die vorstehenden Schemata übersichtlich wiedergegeben.

Beachtenswert ist, daß bei der Einw. von NaJ auf 2,3-Dimethyl- β -methylglucosid-4,6-dinitrat (Schema A) nur ein Salpetersäurerest durch J ersetzt, der andere aber durch Verseifung aus dem Molekül entfernt wird.

Versuche. 2,3-Dimethyl- β -methylglucosid, $C_{10}H_{18}O_6$, aus 2,3-Dimethyl-4,6-benzyliden- β -methylglucosid mit $1/20$ -n. HCl u. 90% ig. Aceton. $Kp_{0.3}$ 150°, $n_D = 1,4690$, $[\alpha]_D = -46,9^\circ$ (Chlf.; $c = 4,1$), $= -38,9^\circ$ (Aceton; $c = 3,296$); $= -34,3^\circ$ (W.; $c = 3,198$); $> -38,4^\circ$ (CH_3OH ; $c = 3,405$). — 2,3-Dimethyl- β -methylglucosid-4,6-dinitrat, $C_9H_{16}O_{10}N_2$, aus vorst. Verb. mit rauchender HNO_3 in absol. Chlf.; aus absol. A. große Prismen vom F. 98—99°, $[\alpha]_D = -20,8^\circ$ (Chlf.; $c = 3,112$), $n_D = 1,4668$ (für die Schmelze). — 2,3-Dimethyl- β -jod- β -methylglucosid, $C_9H_{17}O_5J$, Prismen vom F. 52 bis 55°, $[\alpha]_D = -7,1^\circ$ (Chlf.; $c = 3,014$), $n_D = 1,5130$ (für die Schmelze). — 2,3-Dimethyl- β -methylglucosid-6-nitrat, $C_9H_{17}O_8N$, $Kp_{0.3}$ 140°, $n_D = 1,4655$, $[\alpha]_D = -27,7^\circ$ (Chlf.; $c = 3,422$). — 2,3-Dimethyl-4,6-dibenzolsulfo- β -methylglucosid, $C_{21}H_{20}O_{10}S_2$, aus absol. A. dünne Prismen vom F. 119—120°, $[\alpha]_D = -21,0^\circ$ (Chlf.; $c = 5,171$). — 2,3-Dimethyl-4-benzolsulfo- β -jod- β -methylglucosid, $C_{15}H_{21}O_5SJ$, aus $CH_3OH + 20\%$ W. Prismen vom F. 72—73°, $[\alpha]_D = -7,7^\circ$ (Chlf.; $c = 2,914$). — 2,3-Dimethyl-4-benzolsulfo- β -methylglucosid-6-nitrat, $C_{15}H_{21}O_{10}SN$, aus absol. A. Prismen vom F. 96—97°, $[\alpha]_D = -42,3^\circ$ (Chlf.; $c = 5,413$). — 2,3-Dimethyl-4-benzolsulfo- β -methylglucosid, $C_{15}H_{22}O_8S$, aus Butanol kurze Prismen vom F. 86—87°, $[\alpha]_D = -42,6^\circ$ (Chlf.; $c = 2,498$). — 2,3,6-Trimethyl-4-benzolsulfo- β -methylglucosid, $C_{16}H_{24}O_8S$, aus absol. A. kleine Würfel vom F. 83—84°, $[\alpha]_D = -35,6^\circ$ (Chlf.; $c = 4,104$). — 2,3-Diacetylbenzyliden- β -methylglucosid, $C_{18}H_{22}O_8$, aus absol. A. feine Nadelchen vom F. 169—170°, $[\alpha]_D = -95,2^\circ$ (Chlf.; $c = 5,214$). — 2,3-Diacetyl- β -methylglucosid, $C_{11}H_{18}O_8$, glasartig erstarrender Sirup, $[\alpha]_D = -55,3^\circ$ (Chlf.; $c = 5,204$). — 2,3-Diacetyl-4,6-di-*p*-toluolsulfo- β -methylglucosid, $C_{25}H_{30}O_{12}S_2$, aus absol. A. Nadeln vom F. 160—161°, $[\alpha]_D = -12,7^\circ$ (Chlf.; $c = 5,371$). — 2,3-Diacetyl-4-*p*-toluolsulfo- β -jod- β -methylglucosid, $C_{18}H_{23}O_5SJ$, aus absol. A. kleine Prismen vom F. 160—161°, $[\alpha]_D = -19,9^\circ$ (Chlf.; $c = 4,364$). — 2,3-Diacetyl-4-*p*-toluolsulfo- β -methylglucosid-6-nitrat, $C_{18}H_{23}O_{12}SN$, aus absol. A. Nadeln vom F. 128—129°, $[\alpha]_D = -32,9^\circ$ (Chlf.; $c = 5,138$). — 2,3-Diacetyl-4-*p*-toluolsulfo- β -methylglucosid, $C_{18}H_{24}O_{10}S$, aus absol. A. kleine Würfel vom F. 165—166°, $[\alpha]_D = -55,4^\circ$ (Chlf.; $c = 5,174$). — 2,3,6-Triacetyl-4-*p*-toluolsulfo- β -methylglucosid, $C_{20}H_{20}O_{11}S$, aus absol. A. F. 116—117° $[\alpha]_D = -43,8^\circ$ (Chlf.; $c = 5,481$). Ident. mit dem von HELFERICH (C. 1927. II. 2541) auf anderem Wege bereiteten Glucosid. — 2,3-Diacetyl- β -methylglucosid-6-nitrat, $C_{11}H_{17}O_{10}N$, aus Butanol dicke Prismen vom F. 134 bis 136° $[\alpha]_D = -29,9^\circ$ (Chlf.; $c = 3,770$). — Tetra-*p*-toluolsulfo- β -methylglucosid, aus Eg. winzige Prismen vom F. 177—78° (Zers.), $[\alpha]_D = -6,6^\circ$ (Chlf.; $c = 3,17$). — 6-Jod-2,3,4-tri-*p*-toluolsulfo- β -methylglucosid, $C_{25}H_{31}O_{11}S_3J$, aus Eg. lange, dünne Prismen vom F. 211—212°, $[\alpha]_D = -1,2^\circ$ (Chlf.; $c = 3,269$). — 2,3,4-Tri-*p*-toluolsulfo- β -methylglucosid-6-nitrat, $C_{25}H_{31}O_{14}S_3N$, aus Eg. Prismen vom F. 166—168°, $[\alpha]_D = -21,1^\circ$ (Chlf.; $c = 5,638$). — 2,3,4-Tribenzolsulfolävoglucosan, aus Eg. kurze Prismen vom F. 147—148°. Reagiert nicht mit NaJ. Ebenso wenig reagieren mit NaJ 2,3,6-Trimethyl-5-*p*-toluolsulfo- γ -methylglucosid, *p*-Toluolsulfodiacetonglucose u. 2,3-Di-*p*-toluol-4,6-dimethyl- α -methylglucosid. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 366—78. Jan. 1932. St. Andrews, Univ.)

OHLE.

Burckhardt Helferich und Otto Lang, *Derivate der 3- und 4-Methyl-d-glucose. Zugleich Beitrag zur Spezifität der β -Glucosidase des Emulsins.* (Vgl. C. 1931. II. 548.) 3-Methyl- β -methyl-d-glucosid (I) wurde auf folgendem Wege dargestellt: 3-Methylglucose \rightarrow Triacetyl-3-methylglucose \rightarrow Triacetyl-3-methylglucose-1-bromhydrin \rightarrow Triacetyl-3-methyl- β -methylglucosid (II). Die Konst. von I bzw. II ergibt sich einerseits daraus, daß alle 3 Acetylgruppen von II durch Alkali verseift werden, ohne daß die Methylgruppe abgespalten wird, ferner I bei der Acetylierung II regeneriert, andererseits I über die Tritylverb. u. ihr Acetat in bekannter Weise in Diacetyl-3-methylmethylglucoseend übergeführt werden kann, welches FEHLINGSsche Lsg. nicht reduziert u. folglich pyridin gebaut ist. — Im Gegensatz zu den acetylierten 6-Jodhydrinen der Glucopyranoside läßt sich aus 3,5-Diacetylmonoacetonglucosefuranose-6-jodhydrin kein HJ abspalten. — 4-Methyl- β -methylglucosid (III) wurde durch Methylierung von 2,3,6-Triacetyl- β -methyl-d-glucopyranosid u. folgende Verseifung gewonnen. I u. III wurden von Emulsin nicht gespalten.

Versuche. β -Tetracetyl-3-methyl-d-glucose, $C_{15}H_{22}O_{10}$, aus viel W., F. 95—96°, $[\alpha]_D^{20} = -5,2^{\circ}$ (Chlf.). — 2,4,6-Triacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid (II), $C_{14}H_{22}O_9$, aus viel W., F. 90—90,5°, $[\alpha]_D^{20} = -34,8^{\circ}$ (Chlf.). — 2-Acetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid, $C_{10}H_{18}O_7$, aus Essigester, F. 144—144,5°, $[\alpha]_D^{20} = -40^{\circ}$ (Chlf.). — 3-Methyl- β -methyl-d-glucosid (I), $C_8H_{16}O_6$, glasartig erstarrender Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -26,9^{\circ}$ (W.). — 6-Trityl-2,4-diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid, $C_{31}H_{34}O_8$, aus absol. A., F. 176,5 bis 177,5°, $[\alpha]_D^{18} = +2^{\circ}$ (Chlf.). — 2,4-Diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid, $C_{12}H_{20}O_8$, aus A. + A. mit PAc., F. 140—142,5°, $[\alpha]_D^{14} = -35,2^{\circ}$ (Chlf.). — 6-p-Toluolsulfo-2,4-diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid, $C_{19}H_{26}O_{10}S$, aus absol. A., F. 90—91,5°, $[\alpha]_D^{16} = -12,2^{\circ}$ (Chlf.). — 2,4-Diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosid-6-jodhydrin, $C_{12}H_{19}O_9J$, aus viel W., F. 100,5—101,5°, $[\alpha]_D^{18} = -0,9^{\circ}$ (Chlf.). — 2,4-Diacetyl-3-methyl- β -methyl-d-glucosencid, $C_{12}H_{18}O_7$, aus PAc., F. 76,5—77,5°, $[\alpha]_D^{21} = -54^{\circ}$ (Chlf.). — 2,3,6-Triacetyl-4-methyl- β -methyl-d-glucosid, $C_{14}H_{22}O_9$, Sirup. — 4-Methyl- β -methyl-d-glucosid, $C_8H_{16}O_6$, Sirup. — Monoaceton-3,5-diacetyl-d-glucose-6-jodhydrin, $C_{13}H_{19}O_9J$, aus 3,5-Diacetyl-6-p-toluolsulfomonoacetonglucose u. NaJ in Aceton 6—7 Std. bei 100°. Aus CH_3OH mit W. lange Nadeln vom F. 75—76°, $[\alpha]_D^{18} = -18,5^{\circ}$ (Chlf.). (Journ. prakt. Chem. [2] 132. 321—34. Jan. 1932. Leipzig, Univ.) OHLE.

Burckhardt Helferich und Richard Gootz, *Synthese des Saligenin- β -d-galaktosids*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Darst. des Saligenin- β -d-galaktosids erfolgte durch Bromierung von Tetracetyl-o-kresyl- β -d-galaktosid in Chlf. in Ggw. von $NaHCO_3$ u. bei intensiver Belichtung zum Tetracetyl-[ω -brom-o-kresyl]- β -d-galaktosid, Austausch des Br gegen OH mit Ag_2O in wss. Aceton u. vorsichtige Verseifung der Acetylgruppen. — Tetracetyl-[ω -brom-o-kresyl]- β -d-galaktosid, $C_{21}H_{25}O_{10}Br$, aus Chloroform + Äther (1:1) mit PAc., F. 149—150°, $[\alpha]_D^{20} = +60,0^{\circ}$ (Chlf.). — Tetracetylsaligenin- β -d-galaktosid, $C_{21}H_{26}O_{11}$, aus Chlf. mit PAc., F. 139—140°, $[\alpha]_D^{16} = +2,8^{\circ}$ (Chlf.). — Saligenin- β -d-galaktosid, $C_{13}H_{18}O_7$, aus 80%ig. A. oder W., F. 215—218°, $[\alpha]_D^{18} = -33,9^{\circ}$ (W.). Wird von Emulsion gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 407—09. 2/3. 1932. Leipzig, Univ.) OHLE.

Harold W. Coles, *Die Literatur über alkylierte Kohlenhydrate. V. Mono- und dialkylierte Glucosederivate. VI. Tri-, tetra- und pentaalkylierte Glucosederivate*. (IV. vgl. C. 1932. I. 214.) (Iowa State College Journ. Science 6. 33—42. 43—64. 1931.) OHLE.

Susumu Murakami, *Über das Verhalten von Stachyose gegen Erhitzung im Glycerin*. Als Beitrag zu der von KARRER angeschnittenen Frage, ob glucosid. Bindungen durch Erhitzen von Polysacchariden mit Glycerin gel. werden können, hat Vf. die Stachyose in dieser Richtung geprüft. Selbst nach 6-std. Erhitzen auf 140° wurde das Tetrasaccharid unverändert zurückgewonnen. (Acta phytochim. 5. 267—70. 1931. Tokyo, Univ.) OHLE.

James Colquhoun Irvine und Richard Patrick Mc Glynn, *Eine mögliche Fehlerquelle bei der Konstitutionsbestimmung von Di- und Polysacchariden*. Vff. weisen nochmals darauf hin, daß die Isolierung von 2,3,6-Trimethylglucose (oder ihrer Analoga) bei der Hydrolyse methylierter Di- u. Polysaccharide keinen Rückschluß darauf zuläßt, im welcher Form sie im Ausgangsmaterial (z. B. methylierte Cellobiose, Maltose, Cellulose, Stärke) gebunden war, weil beim Vorhandensein einer freien alkoh. OH-Gruppe sehr leicht eine Veränderung des Lactolringes erfolgen u. daher immer nur die stabilste Form isoliert werden kann, auch dann, wenn das Ausgangsmaterial ein Deriv. einer labilen Modifikation gewesen ist. Dies wird noch einmal am Beispiel des „2,3,6-Trimethyl- γ -methylglucosids“ gezeigt. — Die Oxydation von 2,3,6-Trimethylglucose mit Br_2 in saurer Lsg. führt zu 2,3,6-Trimethylglucosaure- γ -lacton, in Ggw. von $CaCO_3$, also in neutraler Lsg., zum entsprechenden δ -Lacton. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 356—63. Jan. 1932. St. Andrews, Univ.) OHLE.

Harold Hibbert und Fritz Brauns, *Studien an Reaktionen, die zur Chemie der Kohlenhydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen. 36. Struktur des Lävans, das durch Einwirkung von Bacillus subtilis auf Rohrzucker entsteht*. (35. vgl. C. 1932. I. 85.) Bacillus subtilis gibt dasselbe Lavan wie B. mesentericus (vgl. 34.; C. 1931. II. 417). Dasselbst sind einige Drehungswerte zu korrigieren: Lavantriacetat: $[\alpha]_D^{22} = +9,5^{\circ}$ ($C_2H_2Cl_4$; $c = 4,58$) (früher angegeben: $+21,0^{\circ}$). — Trimethylävan, $[\alpha]_D^{21} = -88,0^{\circ}$ ($C_2H_2Cl_4$; $c = 3,57$) (früher angegeben mit $-90,9^{\circ}$). (Canadian Journ. Res. 4. 596—604. 1931. Montreal, Mc Gill Univ.) OHLE.

H. L. A. Tarr und Harold Hibbert, *Studien an Reaktionen, die zur Chemie der Kohlenhydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen. 37. Die Bildung von Dextran durch Leuconostoc mesenterioides*. (36. vgl. vorst. Ref.) Leuconostoc mesenterioides gibt die besten Ausbeuten an Dextran, wenn folgender Nährboden angewendet wird:

Pepton 0,1, Rohrzucker 10, KCl 0,1, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ 0,2%; $\text{pH} = 8,0$. Das Maximum wird 10 Tage nach der Beimpfung erreicht. Die Dextranbildung findet auch noch statt zwischen $\text{pH} = 6,0$ — $8,4$. Ersetzt man Rohrzucker durch Melezitose, Raffinose, Fructose, Galaktose, Lactose, Maltose, Xylose oder Glycerin, so wird kein Dextran produziert. Aus Glucose vermochten nur 2 der 4 untersuchten Stämme Dextran zu bilden, aber auch nur geringe Mengen. (Canadian Journ. Res. 5. 414—27. Okt. 1931.) OHLE.

Harold Hibbert und Earl Hallonquist, Studien an Reaktionen, die zur Chemie der Kohlenhydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen. 38. Darstellung, Trennung und Identifizierung der isomeren Bromäthylidenglycerine. (37. vgl. vorst. Ref.) Durch Kondensation von rohem Bromparacetaldehyd u. Glycerin mit 40%ig. H_2SO_4 als Katalysator bei 80—90° stellen Vf. ein Gemisch der beiden Bromäthylidenglycerine dar, das über die Benzoeate getrennt werden kann. Das 1,3-Bromäthylidenglycerinbenzoat ist kristallisiert. Es entsteht in weit geringerer Menge als das Isomere, etwa im Verhältnis 1:15. Die Identifizierung der beiden Isomeren erfolgte als Methyläther u. durch ihre Darst. aus Glycerin-1- u. -2-methyläther. Bromacetaldehyd, aus Paracetaldehyd mit trockenem Br_2 bei -15° unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Neutralisation des gebildeten HBr mit Na-Acetat (in wenig W. aufgeschlämmt) unterhalb 0° , Verdünnen mit W., Ausschütteln mit Ä. u. Neutralisation der äther. Lsg. mit 5% NaOH bei -10° . Ausbeute 75% d. Th. — 1,3-Bromäthylidenglycerin-2-benzoat, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$, aus Lg. oder Lg. + Bzl. rhomb. Platten vom F. 109° . — 1,2-Bromäthylidenglycerin-3-benzoat, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$, $\text{Kp.}_{0,6} 170^\circ$, $n_{\text{D}}^{25} = 1,5452$, $\text{D.}_{25}^4 1,4618$. — 1,2-Bromäthylidenglycerin, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$, $\text{Kp.}_{23} 150$ — 151° , $n_{\text{D}}^{25} = 1,5008$, $\text{D.}_{25}^4 1,6437$. 1,3-Bromäthylidenglycerin, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$, $\text{Kp.}_{22} 144$ — 145° , $n_{\text{D}}^{25} = 1,5067$, $\text{D.}_{25}^4 1,6557$. Durch trockenes HCl -Gas wird das ursprüngliche Gleichgewicht der beiden Isomeren (1:15) zugunsten des 1,3-Isomeren verschoben (1:8). — 1,2-Bromäthylidenglycerin-3-methyläther, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$, $\text{Kp.}_{23} 117$ — 119° , $n_{\text{D}}^{25} = 1,4708$, $\text{D.}_{25}^4 1,4663$. — 1,3-Bromäthylidenglycerin-2-methyläther, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$, $\text{Kp.}_{21} 127$ — 129° , $n_{\text{D}}^{25} = 1,4792$, $\text{D.}_{25}^4 1,4963$. (Canadian Journ. Res. 5. 428—35. Okt. 1931.) OHLE.

Harold Hibbert und Jacob Barsha, Studien an Reaktionen, die zur Chemie der Kohlenhydrate und Polysaccharide in Beziehung stehen. 39. Die Struktur der Cellulose, die durch Synthese aus Glucose mittels *Acetobacter xylinus* entsteht. Inhalt identisch mit C. 1932. I. 86. (Canadian Journ. Res. 5. 580—91. Nov. 1931.) OHLE.

J. R. Katz und A. Weidinger, Zur Polymorphie hochmolekularer Substanzen. II. Über amorphes und kristallinisches Inulin. (I. vgl. C. 1931. II. 2744.) Auch vom Inulin existieren 2 Modifikationen, die sich durch ihr Röntgenspektrum unterscheiden: das kristallisierte (β -)Inulin, das sich aus wss. Lsg. bei Zimmertemp. ausscheidet u. in wasserhaltigem u. wasserfreiem Zustand gut ausgebildete Interferenzringe gibt, u. das amorphe (α -)Inulin, dargestellt nach BERNER (C. 1931. I. 3227) oder SCHLUBACH u. ELSNER (C. 1930. II. 2767), das ein sehr verwachsenes Röntgenspektrum gibt. Wahrscheinlich enthält daher auch das „amorphe“ Inulin geringe Mengen kristallisierter Substanz. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 1133—37. 15/12. 1931.) OHLE.

M. Samec, Phosphor-, Stickstoff- und Siliciumgehalt der Stärkefraktionen. Vf. wendet sich gegen die Ansicht von KARRER (vgl. C. 1930. I. 2544), daß der P- u. Eiweißgeh. der Stärkefraktionen nicht für ihr verschiedenes physikal. Verh. verantwortlich gemacht werden können. Bzgl. des SiO_2 -Geh. liegen bisher allerdings noch keine Beobachtungen in dieser Richtung vor. (Helv. chim. Acta 15. 43—47. 1/2. 1932. Ljubljana, Univ.) OHLE.

P. Karrer, Bemerkungen zur Kritik M. Samec's. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. verteidigt seinen Standpunkt jedoch ohne neues experimentelles Material. (Helv. chim. Acta 15. 48. 1/2. 1932.) OHLE.

Stephen Francis Whearty jr., Die Einwirkung von Fluor auf einige aromatische Verbindungen und eine Theorie der Kernsubstitution. Nach einem Überblick über die bestehenden Theorien der Bzl.-Substitution versucht Vf. die BANCROFTSche Theorie (Journ. physical Chem. 12 (1908). 417) zu stützen, daß bei der Kernhalogenierung das eintretende Halogen negativ ist. Da die Aktivierung der Bzl.-Chlorierung durch FeCl_3 nicht so gedeutet werden kann, daß primäre Additionsprodd. durch FeCl_3 in HCl u. Substitutionsprodd. zerlegt werden — FeCl_3 verändert Benzolhexachlorid bei 200° nicht merklich —, muß man annehmen, daß FeCl_3 mit Chlor negative Chloratome bildet, die direkt Wasserstoff substituieren. Fluor gibt mit Bzl. u. Toluol nur fluorhaltige Teere, Anisol reagiert auffallend träge u. gibt nur etwas einer tiefroten, fluorhaltigen Fl. Auch 1,3,5-Trinitrobenzol gab keine definierten Prodd.; hingegen

konnte aus Hexachlorbenzol *Tetrachlordifluorbenzol*, $C_6Cl_4F_2$, Kp. 230—240°, u. *Trichlortrifluorbenzol*, $C_6Cl_3F_3$, Kp. 140—150°, aus 1,3,5-Trichlorbenzol ein *Trifluordichlorbenzol*, $C_6HCl_2F_3$, Kp._{2,5} 75°, gewonnen werden. 1,2,4-Trichlorbenzol führte wieder zu kleinen Explosionen u. undefinierten Prodd. Nach Ansicht des Vfs. besteht kein Grund, die Substitution von Wasserstoff u. die beobachtete von Chlor verschieden aufzufassen. — Bei Vers., mit Tierkohle statt mit Licht die Chlorierung von Toluol in der Seitenkette zu bewirken, wurden nur Kernchlorierungsprodd. erhalten. Da Eisen in der Kohle nicht vorhanden war, ist zu schließen, daß Tierkohle nicht, wie erwartet, das Chlor, sondern das Toluol (im Kern) aktiviert. Umgekehrt sollte danach Licht, das von Toluol absorbiert wird, zum Teil Kernsubstitution veranlassen. Das ist, wie schon CURTIS (Journ. Franklin Inst. 184 [1917]. 875) gefunden hat u. wie Vf. bestätigt, für ultraviolettes Licht der Fall; durch Aktivierung von Kern-H bewirkt es Kernchlorierung von Bzl. u. Toluol, durch Aktivierung von Chlormoll. Seitenkettensubstitution. (Journ. biol. Chemistry 35. 3121—47. Nov. 1931. Cornell Univ.) BERGMANN.

John Mason, Cyril Austin Smale, Robert Norman Thompson und Thomas Sherlock Wheeler, *Die thermische Dampfphasenchlorierung von Toluol und Benzol*. In einer früheren beschriebenen Anordnung (vgl. C. 1931. II. 3427) wird die Einw. von Cl auf *Toluol* u. *Bzl.* bei höheren Temp. untersucht. Oberhalb 250° reagiert Chlor mit einem Überschuß an Toluol glatt u. schnell unter Bldg. von Seitenkettenschlorierungsprodd. (hauptsächlich *Benzyl-* u. *Benzal-Chloriden*). Die experimentellen Ausbeuten an Benzylchlorid u. Benzalchlorid stehen in guter Übereinstimmung mit den aus der Gleichung von MARTIN u. FUCHS (C. 1921. III. 717) für eine dreistufige Rk. berechneten Werten. Bei Anwesenheit von Cl-Überträgern findet auch eine Cl-Substitution im Ring statt. — In ähnlicher Weise wird *Bzl.* oberhalb 400° unter Bldg. von *Mono-* u. *Dichlorbzl.* u. zuweilen einer kleinen Menge *Trichlorbzl.* chloriert. Die Rk.-Geschwindigkeit wird durch Jod gesteigert. Wenn nur *Mono-* u. *Dichlorbzl.* gebildet werden, stehen die Resultate in guter Übereinstimmung mit den aus der kinet. Gleichung von MARTIN u. FUCHS (l. c.) für eine zweistufige Rk. berechneten Werten. (Journ. chem. Soc., London 1931. 3150—57. Dez.) COHN.

Eugen Wertyporoch, *Über die Kernchlorierung von Toluolderivaten*. Durch Einw. von Salpetersäureanhydrid auf Benzotrithlorid haben VORLÄNDER u. SPRECKELS (C. 1919. I. 616) das m-Nitrobenzotrithlorid erhalten. SWARTS (C. 1900. II. 667), sowie GANGUIN (Diplomarbeit, Techn. Hochschule Danzig) stellten durch Nitrierung von $C_6H_5CF_2Cl$ u. $C_6H_5CFCl_2$ bzw. $C_6H_5CF_3$ die m-Nitroverb. her. Vf. hat die Vers. von GANGUIN nachgeprüft u. bestätigen können, woraus folgt, daß in der Seitenkette fluorierte Toluole sich analog den Chlorderiv. bei der Substitution verhalten. Da diesen Befunden ältere Angaben über Bldg. von Paraverb. bei der Chlorierung von $C_6H_5CCl_2$ widersprechen, prüfte Vf. das Verh. von *Benzotrithlorid* (I), *Benzalchlorid* (II), *Benzoylchlorid* (III), *Benzotrifluorid* (IV), *ω-Chlor-ω-difluortoluol* (V), *ω-Dichlor-ω-fluortoluol* (VI) u. *Toluol* (VII) bei der Kernchlorierung u. stellte nach Oxydation der Seitenkette zur Carboxylgruppe das Verhältnis der gebildeten o-, m-, p-Chlorbenzoesäuren genau fest. Die Abtrennung der gebildeten Monochlorprodd. von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial wurde durch einen für Vakuumdest. passend hergerichteten Birektifikator von GOLODETZ ermöglicht. Durch Erweiterung der Methode von HOPE u. RILEY (C. 1923. I. 511), nämlich fraktionierte Krystallisation der freien Chlorbenzoesäuren aus 25%ig. Essigsäure, gelingt die Trennung der o-, m-, p-Chlorbenzoesäuregemische. Als Hauptprodd. der Kernchlorierung entstehen *m-Deriv.* Als Katalysatoren wurden J bzw. $SbCl_5$ verwendet.

Die Menge der mit Jod als Katalysator gebildeten monochlorierten Prodd. nimmt in der Reihenfolge I, IV, II, V, VI, III, VII zu. (Bzgl. Ausbeuten vgl. Original.) Beide Katalysatoren sind bei I, V, VI u. VII ohne Wrkg. auf die Kernverteilung des eintretenden Halogens. Auf IV wirkt Jod nicht als Überträger, auf V u. VI schwächer als $SbCl_5$, dafür überwiegend in o-Stellung dirigierend.

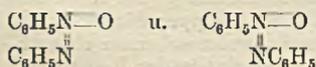
Versuche. Chlorierung von I mit $SbCl_5$. Vers. A bei 0°; Vers. B bei 50°. Ausbeute an *Monochlorbenzotrithloriden*: bei A 85%, bei B 85% (Kp._{0,015} 68—72°); an *Dichlorbenzotrithloriden*: bei A 1,4%, bei B 5,7%. Nach Aufarbeitung der Monochlorbenzotrithloride (Hydrolyse, fraktionierte Krystallisation der Ba-Salze) wurde folgendes Mengenverhältnis für die Monochlorbenzoesäuren festgestellt: für Vers. A 69,5% m-, 27,27% p- u. 3,3% o-Säure; für Vers. B 65,9% m-, 27,4% p- u. 3,6% o-Säure. — Chlorierung von I mit Jod. Ausbeuten beim 4-std. Vers.: 32,3% *Monochlorbenzotrithloride* (Kp._{0,000} 59—62°); 14,2% *Dichlorbenzotrithloride* (Kp._{0,025} 87—92°);

50,5% *Trichlorbenzotrchloride* (Kp._{0,025} 111—114°). Weiterverarbeitung der Monochlorbenzotrchloride wie oben lieferte 62,5% m- u. 38,8% p-Chlorbenzoesäure. — *Chlorierung von II mit Jod*. Ausbeuten: 44,3% *Monochlorbenzotrchlorid* (Kp.₁₄ 116 bis 120°); 17% *Trichlorbenzalchlorid* (Kp.₁₅ 170—172°); 3,7% *Tetrachlorbenzalchlorid* (Kp.₁₅ 190—195°). Nach Aufarbeitung: 45,9% m-, 43,1% p-, 6,9% o-Chlorbenzoesäure. (SbCl₅ statt Jod bildet Harz.) — *Chlorierung von III a) mit SbCl₅*. Ausbeuten: 66,3% *Monochlorbenzylchloride* (Kp.₃₀ 115—116°); 3% *Dichlorbenzylchloride* (Kp.₁₄ 142 bis 143°). Nach Aufarbeitung: 48,4% p- u. 51,6% o-Chlorbenzoesäure. b) *Mit Jod*. Ausbeuten: 17,7% *Monochlor*-, 24,5% *Trichlor*-, 3,6% *Tetrachlorbenzylchloride* (Kp.₂₀ 210°). Aus den Monochlorbenzylchloriden wurden erhalten: 47,4% p- u. 53,6% o-Chlorbenzoesäure. — *Chlorierung von VII. Vers. A mit SbCl₅*; Vers. B mit Jod. Ausbeuten: *Monochloroluole* aus A: 91%₀, B: 90,6%₀. *Dichloroluole* aus A: 4,6%₀, B: 7 bis 9%₀. Aus den Monochloroluolen wurden erhalten bei A: 57—58% o-, 42—42,5% p-, bei B: 55% o-, 45% p-Chlorbenzoesäure. — *Chlorierung von IV. Aufarbeitung der Monochlorbenzotrifluoride* (Kp.₇₈₀ 165—175°) ergab 80% m- u. 10—15% p-Chlorbenzoesäure. — *Chlorierung von V mit SbCl₅*. Ausbeuten: *Monochlorprodd.* (Kp.₉ 62—70°) u. *Dichlorprodd.* (Kp.₉ 135—145°). Verarbeitung der Monochlorderivv. ergab 92,5% o-, 3,5% p- u. 3,5% m-Chlorbenzoesäure, (Jod lieferte aus V nur m-Monochlorderivv.) — *Chlorierung von VI mit SbCl₅*. (*Dichlorprodd.*, Kp.₉ 130—135°). Aufarbeitung der *Monochlorprodd.* (Kp.₉ 100°) ergab 56,2% o-, 37,5% m- u. 6% p-Chlorbenzoesäure. (LIEBIGS Ann. 493. 153—65. 4/2. 1932. Danzig, Techn. Hochschule.) E. MÜLLER.

H. E. Bigelow, *Die Azoxyverbindungen*. Zusammenfassender Bericht mit umfassender Literaturzusammenstellung. Es werden behandelt: Eigg. u. Isomerieverhältnisse bei den Azoxyverb., die Mol.-Refr., die Absorptionsspektren, der Parachor, die WALLACH-BELLISCHE Umlagerung in Oxyazoverb., die Bis- u. Trisazoxyverb., cycl. Azoxykörper (z. B. o,o'-Azoxybiphenyl), Verh. der Azoxyverb. bei der Reduktion, Oxydation u. Nitrierung sowie gegen GRIGNARD-Verb., Verh. der Azoxyphenole gegen salpetrige Säure, Einw. von Licht auf Azoxyverb., endlich die Darst. von Azoxykörpern durch Kondensations-, Oxydations- u. Reduktionsmethoden. (Chem. Reviews 9. 117—67. Aug. 1931. Sackville, New Brunswick, Canada, Mount Allison Univ.) BERGMANN.

Eugen Müller, *Stereomerie von Azoxybenzolen*. Mitbearbeitet von E. Hory, W. Krüger und W. Kreuzmann. Nach den Unters. ANGELIS (C. 1928. I. 33 u. früher) über die Konfiguration der Azoxybenzole war die Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie dieser Verb. im Sinne der nebenst. Formeln vorzuzusehen.

Vff. untersuchen die von REISSERT (C. 1909. I. 1701) durch Einw. alkoh. Alkalis auf Nitrosoverb. dargestellten isomeren Azoxybenzole u. Toluole mit Hilfe der charakterist. UV.-Spektren. Zum Vergleich werden Spektren ihrer Raumstruktur nach bekannter phenylierter Äthylenderivv. aufgenommen (Stilben, Zimtsäuren), aus denen sich im Verein mit Unters. anderer Autoren folgendes ergibt: 1. die Bilder der UV.-Spektren cis-trans-Isomere sind sehr



ähnlich. 2. die trans-Form absorbiert erheblich stärker als die cis-Form, 3. die cis-Form zeigt eine Verschiebung des λ_{\max} nach UV. Die von Vff. untersuchten Isomerenpaare des o,o'-Azoxytoluols (F. 60° u. 81°), o,o'-Azoxyanisols (F. 81°, 91° u. 116°, Fehler im Original) u. o,o'-Dichlorazoxybenzols (F. 56° u. 93°) (Darst. der letzteren Isomeren nach REISSERT, l. c.) entsprechen diesen Regeln, nur zeigen die Isoformen eine Verschiebung des λ_{\max} nach Rot. Die Aufnahme des Isoazoxybenzols gelang erst in einer strömenden Lsg. (500 cem pro Minute). Folgende λ_{\max} wurden gemessen: Azoxybenzol 3250 Å, Isoazoxybenzol 3350 Å, o,o'-Azoxytoluol 3100 Å, o,o'-Isoazoxytoluol 3250 Å, o,o'-Dichlorazoxybenzol 3100 Å, o,o'-Isodichlorazoxybenzol 3250 Å, o,o'-Azoxyanisol 3100 Å, o,o'-Isoazoxyanisol 3350 Å. Die Intensitätsänderung der Isoformen beträgt etwa 1/2 der n. Form. Um eine Polymerie auszuschalten, wurden die Mol.-Gew. der Isomeren in Bzl. gemessen, die das Vorliegen monomolekularer Verb. zeigen. Aufnahmen der polymorphen Formen der Monochloressigsäure (F. 63 u. 57°) u. der Chromoisomeren des p-Nitro-p'-methoxystilbens gaben jeweils ident. Spektren. Die beschriebenen Aufnahmen u. Verss. zeigen, daß eine Erklärung der beobachteten Tatsachen bislang nur möglich ist im Sinne einer cis-trans-Isomerie. (LIEBIGS Ann. 493. 166 bis 173. 4/2. 1932. Danzig, Techn. Hochsch.) E. MÜLLER.

Henry Gilman und James E. Kirby, *Einige Umlagerungsreaktionen des Benzylmagnesiumchlorids*. (Vgl. C. 1930. I. 524; 1931. II. 3334.) Die bisher vorliegende

Literatur u. die für den Rk.-Verlauf gegebenen Erklärungen werden ausführlich besprochen. Soweit bisher bekannt ist, erfolgen Umlagerungen nur bei solchen R·MgX-Verbb., die die Gruppierung $>C:C\text{---}CRR'\text{---}MgX$ enthalten, aber nicht z. B. bei Hexahydrobenzyl-, β -Phenäthyl-, Styryl- u. Phenylacetylenyl-MgBr, die mit Formaldehyd umgesetzt wurden. Die Umlagerungen sind unter Zuhilfenahme freier Radikale u. nach den für das Dreikohlenstoffsystem geltenden elektronentheoret. Vorstellungen zu erklären. — Die Umsetzungen des Benzyl-MgCl mit CO_2 , Br, Benzonitril, ω -Chloracetophenon, Diphenylharnstoffchlorid u. Benzylchlorid verlaufen n.; Oxydation der Rk.-Prodd. mit $KMnO_4$ lieferte nur Benzoesäure. Umlagerungen wurden bei den Rkk. mit folgenden Stoffen durch Oxydation festgestellt: Acetylchlorid (Benzoesäure u. Spuren Phthalsäure), Äthylenoxyd (Benzoesäure u. Terephthalsäure), Chlormethyläthylather (Benzoesäure, Phthalsäure u. Terephthalsäure), Chlorameisensäureäthylester (Benzoesäure, o-Toluylsäure, Phthalsäure u. Spuren Terephthalsäure) u. Ameisensäureester (Benzoesäure, Phthalsäure, Spuren Terephthalsäure). — Äthyl- β -phenäthyläther aus β -Phenäthylalkohol, Na u. Diäthylsulfat in Bzl. Kp., 85—87°; D_{25}^{25} 0,9200; $n_D^{25} = 1,4708$. — Cyclohexyläthanol, aus $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot MgCl$ u. Formaldehydgas. Kp.₇₄₂ 198—202°, $n_D^{26} = 1,4648$. Daraus Cyclohexylacetaldehyd (Semicarbazon, F. 147—149°) u. Cyclohexylacetamid (F. 165—166°). — Na-Phenolat reagiert mit $ClCO_2C_2H_5$ bei —18° in Toluol unter ausschließlicher Bldg. von $C_6H_5\cdot O\text{---}CO_2C_2H_5$; es wurde kein Äthylsalicylat isoliert. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 345—55. Jan. 1932. Ames [Iowa], State College.) OSTERTAG.

Paul R. Austin und John R. Johnson, *Abnorme Reaktionen des Benzylmagnesiumchlorids*. TIFFENEAU u. DELANGE (Compt. rend. Acad. Sciences 137 [1903]. 573) haben beobachtet, daß $C_6H_5\cdot CH_2MgCl$ (I) mit CH_2O nicht Benzylcarbinol, sondern o-Tolylcarbinol liefert. HOUBEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 36 [1903]. 3087) erhielt aus I u. $ClCO_2C_2H_5$ Phenylessigester u. Tribenzylcarbinol. GILMAN u. Mitarbeiter (Proc. Iowa Acad. Sci. 34 [1927]. 221) fanden, daß bei dieser Rk. o-Toluylsäureäthylester u. nur wenig Phenylessigester entsteht. Die Konst. des Carbinols von HOUBEN ist dadurch zweifelhaft geworden, doch zeigte eine neue Unters. der Rk., daß einerseits die Befunde von GILMAN richtig sind u. andererseits das Carbinol tatsächlich Tribenzylcarbinol ist. Phenylessigester, das n. Rk.-Prod., reagiert offenbar mit weiterem I leichter als der durch Umlagerung entstehende o-Toluylsäureester. Diese verschiedene Rk.-Fähigkeit konnte durch besonderen Vers. bestätigt werden. — Im Verlauf von Vers. über die Darst. von Ketonen aus R·MgX-Verbb. u. Säurechloriden wurde beobachtet, daß I mit Acetylchlorid u. Acetanhydrid nicht Benzylderivv., sondern o-Tolylderivv. liefert. Benzoylchlorid verhält sich gegen I ähnlich wie $ClCO_2C_2H_5$; man erhält o-Methylbenzophenon u. Phenylidibenzylcarbinol. Auch hier unterscheiden sich die primär entstehenden Ketone durch die verschiedene Rk.-Fähigkeit gegen I. — Die Verbb., die mit I abnorm reagieren, bilden keine einheitliche Gruppe; Säurechloride u. -anhydride, Formaldehyd u. seine Derivv. u. Ameisensäureester scheinen eine abnorme Rk. zu begünstigen. Die Tendenz zur abnormen Rk. scheint in der Reihe $CH_3\cdot COCl > (CH_3\cdot CO)_2O > ClCO_2CH_3 > CO_2$ abzunehmen. 2-Chlor- u. 2,6-Dichlorbenzyl MgCl zeigen wesentlich geringere Neigung zu abnormen Rkk. als I. — Für die abnormen Rkk. läßt sich noch keine befriedigende Deutung geben. Die bisherigen Erklärungsverss. berücksichtigen nur die Struktur der R·MgX-Verb.; es geht aber aus Vers.-Material hervor, daß auch das auf R·MgX einwirkende Reagens gewisse strukturelle Vorbedingungen erfüllen muß. Vf. neigen zu der Ansicht, daß die Umlagerung während des Ablaufs der Rk. durch Elektronenwanderungen in einem Benzylradikal oder Benzylon erfolgt.

Versuche. I liefert mit $ClCO_2C_2H_5$ neben o-Toluylsäureäthylester u. etwas Phenylessigester Tribenzylcarbinol (F. 115—116°. Konst.-Beweis durch Darst. aus I u. Phenylessigester oder Phenylacetylchlorid), mit $ClCO_2CH_3$ o-Toluylsäuremethyl-ester u. etwas Phenylessigsäuremethyl-ester, mit Diäthylcarbonat hauptsächlich Tribenzylcarbinol, mit o-Toluylsäureäthylester Benzyl-o-tolylketon (?; Kp., 225—227°), mit einem Gemisch von Phenylessigester u. Toluylsäureäthylester überwiegend Tribenzylcarbinol, mit festem CO_2 in Ä. bei allmählichem Erwärmen ausschließlich Phenylessigsäure (F. 76—77°), mit Chloressigsäureanhydrid Chlormethyl-o-tolylketon $C_6H_5\cdot OCl$ (gelbliche Fl., Kp.₁₁ 129—130°, Semicarbazon F. 103—105°; mit NaOBr o-Toluylsäure), mit Acetylchlorid u. Acetanhydrid 2-Methylacetophenon (Kp.₂₂ 102—103°, Kp.₇₄₅ 202 bis 206°; Semicarbazon, F. 205°), mit Benzoylchlorid 2-Methylbenzophenon (Kp.₂ 164

bis 169°; mit KMnO_4 o-Benzoylbenzoesäure, F. 127°) u. *Phenyläthylcarbinol*, F. 84 bis 85°. — o-Tolyl-MgBr gibt mit CO_2 o-Toluylsäure, mit Dibenzylketon *Tetrabenzyläthylenglykol* $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Nadeln aus Aceton, F. 157—158° bei raschem, 154° bei langsamem Erhitzen. — o-Chlorbenzylchlorid, aus sd. o-Chlortoluol u. Cl im Hg-Quarzlicht. Kp.₃ 84—85°, Kp.₁₄ 96—98°, Kp.₂₃ 110°. o-Chlorbenzyl-MgCl gibt mit CO_2 o-Chlorphenylessigsäure (Nadeln, F. 94—95°), mit ClCO_2CH_3 deren *Methylester*, mit Acetanhydrid u. Acetylchlorid 3-Chlor-2-methylacetophenon, das mit NaOBr zu 3-Chlor-2-methylbenzoesäure (F. 159—160°) oxydiert wurde. — 2,6-Dichlortoluol, durch Chlorieren von p- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ mit Cl_2 u. SbCl_5 bei 70—80° u. Kochen des Na-Salzes der entstandenen 2,6-Dichlortoluol-4-sulfonsäure mit verd. H_2SO_4 . Kp.₈ 54—56°, $n_D^{20} = 1,5510$, $D_4^{20} 1,2686$. Ausbeute 42—50% der Theorie; daneben entsteht 2,3,6-Trichlortoluol, F. 41—42°, Kp.₁₀ 96°. — 2,6-Dichlorbenzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Man chloriert 2,6-Dichlortoluol, bis die Siedetem. 230° beträgt. Krystalle aus Ä., F. 39—40°. Reizt stark zu Tränen. Das fl. Nebenprod. entsteht anscheinend ebenfalls zum größten Teil aus 2,6-Dichlorbenzylchlorid. 2,6-Dichlorbenzyl-MgCl gibt mit CO_2 2,6-Dichlorphenylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ (Krystalle aus verd. A., F. 157—158°), mit ClCO_2CH_3 deren *Methylester* u. eine Verb. vom F. 165—166° (2,6,2',6'-Tetrachlordibenzylketon oder -dibenzyl), mit Acetanhydrid 2,6-Dichlorphenylacetone (mit NaOBr 2,6-Dichlorphenylessigsäure), mit Acetylchlorid 3,5-Dichlor-4-methylacetophenon (mit NaOBr 3,5-Dichlor-4-methylbenzoesäure, F. 188—189°). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 647—60. Febr. 1932. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) OSTERTAG.

L. Palfray, S. Sabetay und Denise Sontag, *Über die Dehydratisierung des Phenyläthandials (Phenylglykols) durch Kaliumhydroxyd*. SABETAY u. Mitarbeiter (C. 1930. II. 2123 u. früher, ferner 1931. I. 2045. II. 427) haben gezeigt, daß die an einem Benzolkern haftende Äthylolgruppe durch Dest. mit KOH glatt dehydratisiert wird. Man darf also annehmen, daß eine zwischen einem Benzolkern u. einer Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ stehende CH_2 -Gruppe in ähnlicher Weise aktiviert ist, als wenn sie sich zwischen 2 elektro-negativen Radikalen befindet. Das KOH braucht nicht wasserfrei zu sein; 85—90%ig. Handelspräparate leisten dieselben Dienste. Auch benötigt man keineswegs 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Alkohol, da das KOH katalyt. wirkt. Z. B. wurden ca. 20 g KOH in einem mit Kolonne versehenen Kolben erhitzt, β -Phenyläthylalkohol (892 g in einer Operation) in dünnem Strahl eingeführt, Destillat über Na_2CO_3 getrocknet u. mit etwas Hydrochinon im Vakuum dest. Ausbeute: 576 g Styrol (Kp.₅₃ 63,5°). — Styrol-dibromid (Kp.₁₇ 137—141°) wurde mit Pb-Acetat in Phenylglykoldiacetat (Kp.₂₇ 173 bis 175°) u. dieses mit K_2CO_3 in Phenylglykol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, F. 63°, übergeführt. Die Dehydratisierung des letzteren sollte — analog der des β -Phenyläthylalkohols — zur Enolforn des Acetophenons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}_2$, führen. Es wurde jedoch kein Acetophenon, sondern dessen Red.-Prod., Phenylmethylcarbinol, erhalten. Auf diese Weise ist durch eine Reihe von Rkk. der primäre Phenyläthylalkohol in den sekundären umgewandelt worden. Gemisch von 15 g Phenylglykol u. 7 g KOH-Pulver im partiellen Vakuum erhitzt; Rk. gegen 250°; Destillat ausgedhert usw. Das Carbinol zeigte Kp.₂₀ 99—100°, $D_4^{15} 1,025$, $n_D^{16} = 1,5271$, $M_D = 36,60$ (ber. 37,60). Phenyl-carbamal, F. 88,5—89°. Allophanat, F. 181—182°. Acetat wies den bekannten Gardien-geruch auf. Mit H_3PO_4 lieferte das Carbinol sofort Styrol. Aus dem Dest.-Rückstand wurde mit W. u. HCl Benzoesäure isoliert. — Es liegt offenbar eine Oxydations-Red.-Rk. vor (vgl. dazu LOCK, C. 1930. I. 2404). Zuerst bildet sich K-Mandelat: $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{KOH} \rightarrow -\text{CO}_2\text{K} + 4\text{H}$. Der entbundene H reduziert die Funktion $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zu CH_3 u. addiert sich an die Doppelbindung des Acetophenonenols. Durch Zers. des Mandelats entsteht Benzaldehyd, aus diesem Benzoesäure u. Benzylalkohol (CANNIZ-ZAROSche Rk.), aus letzterem Benzoesäure u. Toluol (LOCK). (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 941—44. 1128. 16/11. 1931.) LINDENBAUM.

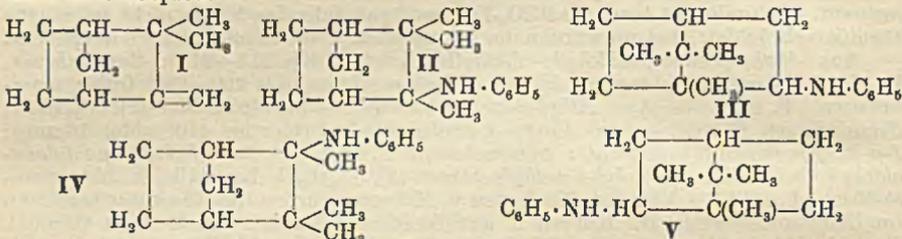
H. Wuyts, L. Berman und A. Lacourt, *Ein neues Verfahren zur Synthese aromatischer Aldehyde*. WUYTS (C. 1930. I. 2719 u. früher) hat gezeigt, daß sich die aromat. Dithiocarbonsäuren leicht in die Hydrazone, Semicarbazone u. Oxime der entsprechenden Aldehyde überführen lassen. Besonders glatt verläuft die Bldg. der Semicarbazone, u. da diese auch leicht hydrolysierbar sind, so ist man im Besitz einer neuen u. prakt. brauchbaren Synthese aromat. Aldehyde aus den um 1 C ärmeren Halogeniden (Schema vgl. I. c.). Dieselbe gliedert sich in 3 Stufen: 1. Darst. der RMgX -Verbb. u. Dithiosäuren (schon I. c. beschrieben); 2. Überführung letzterer in die Semicarbazone; 3. Hydrolyse dieser u. Reinigung der Aldehyde. Die Semi-

2-*p*-Tolylpentanal, $C_{12}H_{16}O$, Kp.₁₈ 132—133°; Semicarbazon, $C_{12}H_{16}ON_3$, F. 150—151°. Isobutyl-*p*-tolylacetaldehyd oder 2-*p*-Tolyl-4-methylpentanal, $C_{13}H_{18}O$, Kp.₁₅ 138—139°; Semicarbazon, $C_{14}H_{21}ON_3$, F. 230°. — Darst. von III mit Ar = C_6H_5 aus Phenylacetonitril u. RMgX. Dagegen gibt *p*-Tolylacetonitril u. auch das Amid sehr schlechte Resultate. — Darst. von IV nach dem FRIEDEL-CRAFTS-Verf. Neu: Isoamyl-*p*-tolylketon, $C_{13}H_{18}O$. Aus i - C_4H_9Br u. Na-Malonester wie üblich Isobutylessigsäure dargestellt, deren mit $SOCl_2$ erhaltenes Chlorid mit Toluol kondensiert. Kp.₁₄ 156—157°; Semicarbazon, $C_{14}H_{21}ON_3$, F. 178—179°. — Zur Isomerisierung wurden die Aldehyde durch ein mit Infusorienerde gefülltes u. auf 500—600° erhitztes Verbrennungsrohr unter 15 mm sehr langsam hindurehdest. Rk.-Prod. in Ä. gel., mit W. gewaschen, getrocknet u. rektifiziert, wobei nach einem Vorlauf ein Gemisch von Aldehyd u. Keton erhalten wurde. Etwas tiefer sd. Aldehyd größtenteils durch Rektifizieren, Rest durch mehrstd. Schütteln mit konz. $NaHSO_3$ -Lsg. entfernt, falls das Keton nicht selbst eine Disulfitverb. bildet. Sodann wurden die Ketone dest. u. die Semicarbazone dargestellt. — Aus Methylphenylacetaldehyd: Methylbenzylketon, Kp. 214—215°; Semicarbazon, F. 185°. — Aus Athylphenylacetaldehyd: Athylbenzylketon, Kp. 220—230° (roh); Semicarbazon, F. 152°. — Aus Athyl-*p*-tolylacetaldehyd: 1-*p*-Tolylbutanon-(2), $C_{11}H_{14}O$; Semicarbazon, F. 185°. — Aus Propyl-*p*-tolylacetaldehyd (hier bei 450° unter 10 mm): 1-*p*-Tolylpentanon-(2), $C_{12}H_{16}O$; Semicarbazon, F. 145°. — Aus Isobutyl-*p*-tolylacetaldehyd (bei 450°): 1-*p*-Tolyl-4-methylpentanon-(2), $C_{13}H_{18}O$, Krystalle, F. 35°; Semicarbazon, F. 160°. — Von den Aldehyden u. Ketonen wurden die Absorptionsspektren im Ultraviolett ermittelt. Kurven u. ausführliche Diskussion derselben im Original. Bzgl. der Absorptionsregion der CO-Gruppe liegt die Kurve der Hexanlg. dem sichtbaren Teil näher als die der alkoh. Lsg.; bezgl. der Absorptionsregion des Ar ist es umgekehrt. Die Kurven der Lsgg. in Hexan sind sehr verschieden. Wenn man in einen Aldehyd $Ar \cdot CH_2 \cdot CHO$ in α zum CO ein Alkyl einführt, so wird die Variierung der Absorption nach dem Lösungs-m. schwächer, u. gewisse Banden verschwinden. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1860—74. Dez. 1931.)

LINDENBAUM.

P. Lipp und G. Stutzinger, *Racemisierungserscheinungen am Camphen und ihr Reaktionsmechanismus*. I. Mitt. Die Bldg. von racem. Camphen aus akt. Bornylchlorid mit Anilin (bei langer Einw.) u. die von racem. Prod. aus akt. Isorneol mit $ZnCl_2$ muß wie ähnliche Rkk. durch Annahme einer nicht asym. Zwischenstufe gedeutet werden; letztere kann jedoch nicht das Tricyclen sein (LIPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 769; MEERWEIN u. VAN EMSTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 1818). Auch die MEERWEINSche Theorie, die die Ionisierung verantwortlich macht, gibt keine Deutung für den Mechanismus der Rk. Die Übertragung des Schemas der „NAMETKINSchen Umlagerung“ von Methylcamphen bei der BERTRAM-WALBAUMSchen Rk. (katalyt. Eg.-Addition) (NAMETKIN u. BRUSSOW, C. 1928. I. 904; BREDT-SAVELSBERG u. BUCHKREMER, C. 1931. I. 3005) auf das Camphen führt zu einem Hydrat (bzw. dessen Acetylderiv.), das mit dem ersten Anlagerungsprod. strukturgleich, aber — wenn CH_3 u. OH bei der eintretenden „Santen-Verschiebung“ aus der cis-Stellung ihren Platz tauschen — spiegelbildisomer ist. Wenn die Umlagerung also nur zu 50% verläuft, erhält man ein racem. Gemisch (vgl. HOUBEN, C. 1931. I. 1278). Der von HOUBEN (C. 1931. II. 2869 u. 1932. I. 63) beobachtete Effekt der opt. Umkehr ist nur zu erwarten, wenn die NAMETKINSche Umlagerung nicht in ihrer 2., an die Santen-umlagerung anknüpfenden Phase (WAGNERSche Umlagerung u. Ringisomerisation) zum Teil unter 2,6-Verschiebung verläuft, die sicher möglich ist (Inaktivität des Methylisobornylacetats aus 1-Methylcamphen, BREDT-SAVELSBERG u. BUCHKREMER, l. c.; Isopenchylalkohol u. β -Fenchon aus Fenchylalkohol, MEERWEIN u. WESTMANN, C. 1924. I. 764). — Vff. untersuchen auf Grund der gemachten Überlegungen die unter Verlust der Aktivität verlaufenden Rkk. der Camphenreihe, zunächst die Camphen-bldg. aus akt. Bornylchlorid mit Anilin. Da bei kurzer Behandlung mit Anilin noch akt. Prod. entsteht, liegt die Vermutung nahe, daß Anilinechlorhydrat einen dem obigen analogen Racemisationsprozeß auslöst. Die schon von ULLMANN u. SCHMID (Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 3202) erhaltene, als Bornylanilin bezeichnete Base ist zwar sekundär — sie gibt allerdings kein Nitrosamin, sondern statt dessen ein Nitrotramin — u. besitzt auch die angegebene Konst., da sie aus Campheranil durch katalyt. Hydrierung entsteht. Sie muß aber Phenylisobornylamin sein, da auch Campher unter denselben Bedingungen zu Isorneol (VAVON u. PEIGNIER, C. 1926. II. 1413) führt u. da die Base auch aus Campher mit Anilin u. Anilinechlorhydrat erhalten werden kann, eine Rk., die stets in die Isoreihe führt. Aus Bornylchlorid entsteht demnach

über Isobornylchlorid u. Camphenhydrochlorid Camphen, das mit dem gebildeten Anilinchlorhydrat als Katalysator Anilin addiert ($I \rightarrow II$), woraus entweder direkt (Bldg. von akt. Base, III) oder durch NAMETKINSche Umlagerung (Wrkg. des Anilinchlorhydrates) über IV als Spiegelbild V (bzw. als racem. Gemisch) das Phenylisobornylamin entsteht. Dies gibt bei trockener Dest. wieder Anilin u. ein sekundäres Camphen. Die vor dieser Operation im Gemisch vorhandenen geringen Camphenmengen dürften das Primärprod. darstellen, das unter geeigneten Bedingungen opt.-akt. gefaßt werden kann. Daß HCl-Abspaltung aus akt. Bornylchlorid z. B. mit Phenolat zu akt. Camphen führt, wird so erklärt, daß Camphen Phenolat nicht addiert, bzw. daß zur Santenumlagerung eine bestimmte Acidität nötig ist. Vff. vermuten, daß die Racemisation gelenkt wird durch ein Energiegefälle zwischen der akt. u. racem. Form des End- oder eines Zwischenprod. —



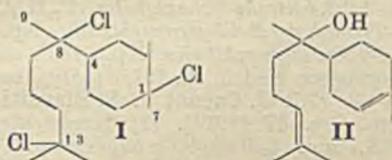
Versuche. Vff. beschreiben Racemisierungsverss. am Camphen (Bornylchlorid + Anilin) u. am Phenylisobornylamin. — *Campheranil* (REDDELIEN u. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 352) hat $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 9,61^\circ$, $d^{14,5} = 0,99617$; es besitzt — trotz der verhältnismäßig schwachen spezif. Exaltation — nicht die tautomere Formel $(\text{CH}=\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, da *Fenchanil*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}$, aus Fenchon u. Anilin mit Anilinchlorhydrat bei 180° , Kp.₁₁ $154\text{—}156^\circ$, $d^{12,85} = 0,99583$, das nur in der wahren Anilform existieren kann, spektrochem. mit Campheranil sehr weitgehend übereinstimmt. — *Campher-p-tolil*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}$, Darst. analog, Kp._{1,3} $154\text{—}156^\circ$, $d^{20} = 0,9808$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25,89^\circ$. — *Phenylisobornylamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$, Durch Hydrierung von Campheranil in Eg. (neben Campher u. Anilin). Kp.₁₄ $173\text{—}175^\circ$, $d^{18,5} = 1,021$; $[\alpha]_{\text{D}}^{10,5} = -89,07^\circ$. *Chlorhydrat*, aus verd. HCl Nadelchen, Zers.-Punkt 187° . *Perchlorat*, Dendrite. *Acetylderiv.*, aus Methanol Prismen, F. 123° . *Benzoylderiv.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{ON}$, in Py. dargestellt, aus verd. Methanol Prismen, F. $142\text{—}143^\circ$. *Nitronitramin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$, Darst. mit NaNO_2 in HCl-Lsg. Aus Lg. gelbe Blättchen, F. 158° . Kalilauge spaltet. — Phenylisobornylamin entsteht auch aus Camphen, Anilin u. Anilinchlorhydrat in der Siedehitze; kurze Versuchsdauer gibt eine stärker akt. Prod., da Anilinchlorhydrat racemisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 241—250. 3/2. 1932. Aachen, Techn. Hochschule.) BERGMANN.

Kitsuji Nishida und Hidetaka Uota, *Untersuchung über das ätherische Öl aus Podocarpus macrophylla*, Don. II. Über die neuen Diterpene (α -Podocarpren und β -Podocarpren). (I. vgl. C. 1931. I. 1841.) Isolierung u. Eigg. der beiden neuen Diterpene (l. c. unrichtig Dipentene), welche Vff. α - u. β -Podocarpren nennen, werden mitgeteilt. — α -Podocarpren, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, Krystalle, F. 50° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -111,71^\circ$ in Chlf. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Cl}$, F. $114\text{—}115^\circ$. Dieses lieferte durch HCl-Abspaltung α -Podocarpren zurück u. außerdem ein neues Diterpen von F. $197\text{—}199^\circ$, welches γ -Podocarpren genannt wird. Hydrierung mit Pt ergab α -Dihydropodocarpren, F. $83\text{—}84^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15,85^\circ$. — β -Podocarpren, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, Kp.₉ $188\text{—}190^\circ$, $D^{15} = 0,9688$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5203$, $M_{\text{D}} = 85,48$ (ber. 85,29), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15,88^\circ$. *Hydrochlorid*, F. $114\text{—}115^\circ$. Daraus durch HCl-Abspaltung α -, β - u. γ -Podocarpren. β -Dihydropodocarpren, Kp.₁₇ $203\text{—}204^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7,80^\circ$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5121$. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 1—3. 1931.) LINDENB.

Kitsuji Nishida und Hidetaka Uota, *Untersuchung über das ätherische Öl aus Podocarpus macrophylla*, Don. III. Über die Oxydationsprodukte der neuen Diterpene (α - und β -Podocarpren). (II. vgl. vorst. Ref.) Um die Konst. der beiden Diterpene aufzuklären, wurden dieselben mit KMnO_4 ohne u. mit Alkali, MnO_2 u. H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 oxydiert. — α -Podocarpren lieferte ein *Diketo- α -podocarpren*, $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$, F. 101 bis 103° ; *Disemicarbazon*, Zers. $215\text{—}217^\circ$. — β -Podocarpren lieferte außer einem Terpen: 1. Eine β -Podocarprenoxyzcarbonsture; *Acetylderiv.*, F. $248\text{—}250^\circ$; *Benzoylderiv.*, F. $112\text{—}113^\circ$. 2. Eine β -Podocarprenketocarbonsture, $\text{C}_{17}\text{H}_{23} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (? un-

gerade H-Zahl; d. Ref.), Krystalle, F. 183—185°; *Semicarbazon*, Zers. 205—208° (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 68—69. Sept./Dez. 1931. Kiushu, Univ.) LB.

L. Ruzicka und M. Liguori, *Polyterpene und Polyterpenoide*. LXIII. *Über eine neue Synthese des Bisabolens*. (LXII. vgl. C. 1932. I. 672.) Über *Bisabolens* vgl. C. 1925. II. 173. 1929. I. 1931. Die Synthese desselben aus Nerolidol ist nicht absol. beweisend für seine Konst., da sie in saurer Lsg. vor sich geht. Ferner ist zu berücksichtigen, daß sowohl natürliches als synthet. Bisabolens ein Isomerengemisch mit verschiedener Lage der Doppelbindungen an den C-Atomen 1,8 u. 13 ist, welche im Trihydrochlorid (I) die Cl-Atome tragen. Eine „einwandfreie“ Synthese dürfte keinen Zweifel über die Bindungsorte der 3 Cl in I offen lassen, besonders des 8-ständigen, weil Stellung 4 für dieses Cl nicht ganz ausgeschlossen ist. Vff. haben daher ein *Bisabolol* (II) durch Einw. des Mg-Deriv. des *2-Methyl-5-brompentens*-(2), $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$, auf *1-Methyl-4-acetylcyclohexen*-(1), dessen Darst. vereinfacht wurde, synthetisiert. II lieferte ein Trihydrochlorid, welches sich als ident. mit dem des Bisabolens erwies.



Versuche. *1-Methyl-4-acetylcyclohexen*-(1), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. β -Terpineol (Kp.₁₂ 92 bis 94°, D.₂₀⁴ 0,9184, n_D¹⁷ = 1,4788) in Hexan unter Eiskühlung ozonisiert, nach Zusatz von W. Hexan abdest., mit Soda neutralisiert, ausgeäthert u. fraktioniert. Fraktion 110—150° (12 mm) lieferte *1-Methyl-4-acetylcyclohexanol*-(1)-*semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$,

aus CH_3OH , F. 195—196°. Dieses mit konz. wss. Oxalsäurelsg. 3 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei es größtenteils W. abspaltete, mit Dampf dest., Destillat mit Soda alkalisiert, mit NaCl gesätt. u. ausgeäthert. Kp.₁₂ 88—89°, D.₂₀⁴ 0,9385, n_D²⁰ = 1,4710, M_D = 41,13 (ber. 41,10). Eine Fraktion von Kp.₁₂ 137—142°, D.₂₀⁴ 1,0238, n_D¹⁸ = 1,4755 war Methylacetylcyclohexanol u. lieferte mit Naphthalin- β -sulfonsäure bei 160—180° das ungesätt. Keton. — *2-Methyl-2,5-dibrompentan*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_2$. *2-Methylpentandiol*-(2,5) (Darst. verbessert) mit bei 0° gesätt. HBr 12 Stdn. stehen gelassen, in Eiswasser gegossen, ausgeäthert. Kp.₁₂ 82—85°, stark lichtbrechend. — *2-Methyl-5-brompenten*-(2), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$. Voriges mit Eg. u. K-Benzolat $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° erhitzt, mit W. versetzt, mit Soda neutralisiert, ausgeäthert. Kp.₆₀ 75—78°, D.₂₅¹ 1,220, n_D²⁵ = 1,471, M_D = 37,40 (ber. 37,20). — *Bisabolol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (II). Voriges in absol. Ä. mit Mg (mit J aktiviert) umgesetzt, obiges Keton zugegeben, nach 12-std. Stehen noch 3 Stdn. gekocht usw. Eine Mittelfraktion zeigte Kp.₁₂ 155—157°, Kp._{0,5} 118—120°, D.₂₃³ 0,9223, n_D²³ = 1,4917, M_D = 69,87 (ber. 69,86). — *Bisabolen*trihydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Cl}_3$ (I). Aus vorigem in absol. Ä. mit HCl-Gas (Kältegemisch). Aus CH_3OH , F. 79—80°. (Helv. chim. Acta 15. 3—7. 1/2. 1932.)

LINDENBAUM.

L. Ruzicka und L. Ehmann, *Polyterpene und Polyterpenoide*. LXIV. *Synthese des Sapotalins und anderer Trimethylnaphthaline*. (LXIII. vgl. vorst. Ref.) Um die Konst. des *Agathalins*, wie Vff. das aus der Agathendisäure (C. 1931. I. 454) erhaltene Trimethylnaphthalin nennen, u. des *Sapotalins* (C. 1929. II. 2780) sicherzustellen, war die Kenntnis aller Trimethylnaphthaline erwünscht, um diese mittels der Pikrate u. Styphnate mit den genannten zu vergleichen. Das 1,2,5-Trimethylnaphthalin (*Agathalin*) ist schon synthetisiert worden (l. c.). Ferner haben HEILBRON u. WILKINSON (C. 1931. I. 458. II. 1282) die Synthesen des 1,3,5-, 1,3,8- u. 2,3,5-Trimethylnaphthalins beschrieben. Vff. berichten über die Synthesen der anderen 10 Isomeren. Von den Pikraten u. Styphnaten wurden diejenigen, deren FF. nur wenige Grade voneinander liegen, einer Mischprobe im Verhältnis 1:1 unterzogen. Dabei zeigten sich meistens, aber nicht immer, deutliche F.-Depressionen (Tabelle im Original). Sapotalin erwies sich unzweideutig als *1,2,7-Trimethylnaphthalin*. Die Pikrate sind im allgemeinen tiefer gefärbt als die Styphnate; Zusammenhänge zwischen Farbe u. Stellung der CH_3 -Gruppen sind kaum zu erkennen.

Versuche. 1. (Mit E. Keller u. H. Schütze.) Methylbenzylketon mit α -Brompropionsäureester kondensiert, Estergemisch in α,β -Dimethyl- γ -phenylcrotonensäure-äthylester, Kp.₁₂ 143—146°, übergeführt, diesen zum α,β -Dimethyl- γ -phenylbuttersäure-äthylester, Kp.₁₂ 141—144°, katalyt. hydriert. Freie Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp.₁₅ 140—150°; Chlorid, Kp.₁₂ 130—140°. Aus diesem mit AlCl_3 2,3-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin, Kp.₁₃ 125—130°. Durch Umsetzen des Ketons mit CH_3MgJ u. Dehydrieren des Prod. (Kp.₁₂ ca. 120°) mit Se: 1,2,3-Trimethylnaphthalin, Kp.₁₂ 125—130°; Pikrat,

$C_{10}H_{11}O_7N_3$, aus A. hellorangefarbene Nadeln, F. 142,5°; *Styphnat*, gelb, F. 143,5°. — (Mit **F. Parodi-Delfino**.) Bei anderen Verss. zur Synthese des vorigen KW-stoffs wurden dargestellt: α,β -Dimethyl-dihydrozimtsäureester, Kp.₁₁ 124—128°; *freie Säure*, Kp.₁₂ 160—163°; *Chlorid*, Kp.₁₂ 117—120°. Aus diesem mit CH_3ZnJ in A. 3-Methyl-4-phenylpentanon-(2), Kp.₁₁ 115—117°. Mit Na u. A. 3-Methyl-4-phenylpentanol-(2), Kp.₁₁ 129—131°. Aus diesem mit 40%ig. HBr-Eg. 2-Brom-3-methyl-4-phenylpentan, Kp.₁₁ 128—130°. Entsprechendes Nitril (Kp.₁₁ 132—138°) lieferte mit alkoh. KOH α,β -Dimethyl- γ -phenylvaleriansäure, Kp.₁₀ 172—174°. Aus obigem Keton mit Chlor-essigester u. C_2H_5ONa der Ester $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$,
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---} \end{array}$

Kp.₁₀ 162—163°. — 2. (Mit **F. des Tombe** u. **H. Ramondt**.) Acetophenon mit α -Brompropionsäureester u. Zn in Bzl. zum α,β -Dimethylzimtsäureäthylester, Kp.₁₁ 123—126°, kondensiert. Daraus mit Na u. A. β -Methyl- γ -phenylbutylalkohol, Kp.₁₁ 123—124°. Dessen Bromid, $C_{11}H_{15}Br$, Kp.₁₂ 220°, mit KCN in sd. wss. A. in das Nitril übergeführt, dieses verseift zur β -Methyl- γ -phenylvaleriansäure, Kp.₁₂ 172°; *Chlorid*, Kp.₁₂ 132 bis 133°. Aus diesem mit $AlCl_3$ 1,2-Dimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, $C_{12}H_{11}O$, Kp.₁₂ 141°. Lieferte mit CH_3MgJ direkt 1,2,4-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin, Kp.₁₁ 109°, u. dieses mit Se bei 320° (30 Stdn.) 1,2,4-Trimethylnaphthalin, Kp.₁₂ 146°, aus CH_3OH Blättchen, F. 50°; *Pikrat*, aus CH_3OH orangene Nadeln, F. 147,5°; *Styphnat*, $C_{10}H_{17}O_8N_3$, orangefarbene Nadeln, F. 123,5°. — 3. (Mit **J. Cuenat** u. **S. Biasutti**.) Nach RUPE u. Mitarbeitern (Ber. Dtsch. chem. Ges. 47 [1914]. 72) dargestellten α,β,γ -Trimethylzimtsäureäthylester mit Na u. A. zum 2-Methyl-3-p-tolylbutanol-(1), Kp.₁₂ 132—136°, reduziert. Mit HBr-Eg. das entsprechende Bromid, Kp.₁₃ 138—140°, daraus das Nitril. Dieses, bei 150° verseift, lieferte β -Methyl- γ -p-tolylvaleriansäure, Kp.₁₁ 188°; *Chlorid*, Kp.₁₀ 144°. Aus diesem mit $AlCl_3$ 1,2,6-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, Kp.₁₀ 153°, welches mit Na u. A. zum sek. Alkohol, Kp.₁₀ 133 bis 134°, reduziert wurde. Daraus mit Se 1,2,6-Trimethylnaphthalin, Kp.₁₀ 146°; *Pikrat*, orangene Nadeln, F. 120—121°; *Styphnat*, $C_{10}H_{17}O_8N_3$, gelbe Nadeln, F. 148°. — 4. (Mit **Ad. Renold**.) Diese Synthese ist völlig analog der des 1,2,5-Trimethylnaphthalins (l. c.). β -p-Tolyläthylalkohol, Kp.₁₁ 117—118°. β -p-Tolyläthylbromid, $C_9H_{11}Br$, Kp.₁₀ 116°. [β -p-Tolyläthyl]-methylmalonsäureäthylester, Kp.₁₀ 191—193°. α -Methyl- γ -p-tolylbuttersäure, $C_{12}H_{18}O_2$, Kp.₁₃ 172°, aus Essigester derbe Blättchen, F. 50°; *Chlorid*, Kp.₁₃ 142°. 2,7-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, Kp.₁₃ 142°; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 218° (vgl. MAYER u. STAMM, C. 1923. III. 554). 1,2,7-Trimethyl-3,4-dihydronaphthalin, Kp.₁₃ 130°. 1,2,7-Trimethylnaphthalin (*Sapotalin*), Kp.₁₃ 143°; *Pikrat*, $C_{10}H_{17}O_7N_3$, aus CH_3OH orangefarbene Nadelchen, F. 129°; *Styphnat*, $C_{10}H_{17}O_8N_3$, aus CH_3OH hellgelbe Nadelchen, F. 156°.

5. (Mit **J. Hartnagel** u. **W. Hausschild**.) (Die folgenden Vorschriften gelten auch für die analogen Synthesen 1—3.) o-Tolylmethylketon. Aus o-Toluylsäurechlorid u. CH_3ZnJ . Kp.₁₀ 86—89°. — α,β -o-Trimethylzimtsäureäthylester, $C_{14}H_{15}O_2$. Voriges mit α -Brompropionsäureester u. Zn-Spänen (mit J aktiviert) in absol. A_2 5 Stdn. gekocht, auf Eis u. HCl gegossen usw., Fraktion 122—142° (11 mm) in Bzl. mit PBr_3 24 Stdn. stehen gelassen, mit Eiswasser u. NaOH geschüttelt, mit Diäthylanilin 1 Stde. gekocht. Kp.₁₁ 128—132°. — β -Methyl- γ -o-tolylbutylalkohol, $C_{12}H_{18}O$. Vorigen in wenig absol. A. gel., zu Na flicßen gelassen, bei 110—115° A. bis zur Lsg. des Na eingetropf., nach Zusatz von etwas W. gekocht, A. abgeblasen, verd. u. ausgeäthert. Kp.₁₅ 141 bis 144°. Aus der wss. Lsg. α -Methyl- β -o-tolylbuttersäure, Kp.₁₅ 170—176°, aus Toluol Nadeln, F. 111°. — β -Methyl- γ -o-tolylvaleriansäure, $C_{13}H_{18}O_2$. Vorigen Alkohol mit 33%ig. HBr-Eg. (Rohr, 100°, 24 Stdn.) in das Bromid (Kp.₁₄ 134—140°) übergeführt, dieses mit KCN in A.-W. (6:1) 16 Stdn. gekocht usw., rohes Nitril mit 20%ig. methylalkoh. KOH im Autoklaven 10 Stdn. auf 150° erhitzt usw. Kp.₁₄ 183—184°, Kp.₇ 140,5 bis 141°. — *Chlorid*. Mit $SOCl_2$. Kp.₁₅ 149°. — 1,2,8-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin. Aus vorigem in CS_2 mit $AlCl_3$ (W.-Bad). Kp.₁₉ 162—166°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{16}ON_3$, aus A., F. 225—227° (Zers.). — 1,2,8-Trimethylnaphthalin. Voriges mit Na u. A. reduziert, Prod. (Kp.₁₈ 140—156°) mit Se 56 Stdn. auf 300—330° erhitzt, in A. aufgenommen. Kp.₁₈ ca. 150°. *Pikrat*, $C_{10}H_{17}O_7N_3$, aus A. rotorangene Nadelchen, F. 133°. *Styphnat*, $C_{10}H_{17}O_8N_3$, aus A. goldgelbe Nadelchen, F. 144,5°. — 6. (Mit **R. Weber**.) Zu dieser Synthese vgl. KRÖLLEFFER u. SCHÄFER (C. 1923. I. 1084) u. HEILBRON u. WILKINSON (l. c.). Nach ersteren Autoren wurde γ -[2,4-Dimethylphenyl]-buttersäure, Kp.₁₂ 187—191°, F. 74°, dargestellt; *Chlorid*, Kp.₁₂ 149 bis 152°. Aus diesem mit $AlCl_3$ in CS_2 1,3-Dimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin,

Kp.₁₂ 159°, F. ca. 40°. Durch Umsetzen des Ketons mit CH₃MgJ u. Dehydrieren des Prod. (Kp.₁₄ 134—146°) mit Se: *1,3,5-Trimethylnaphthalin*, Kp.₁₀ 139,5°, Krystalle, F. 43°; *Pikrat*, aus CH₃OH orangegelbe Nadeln, F. 140°; *Styphnat*, citronengelbe Nadeln, F. 136,5°. — 7. (Mit H. Arni u. Ed. Bernasconi.) *p*-Methylhydratropaldehyd lieferte mit α -Brompropionsäureester u. Zn in Bzl. direkt *2-Methyl-4-p-tolylpenta-(2)-säureäthylester-(1)*, Kp.₁₂ 165—170°. *Freie Säure*, Kp.₁₂ 175—179°. Durch Hydrieren derselben α -*Methyl- γ -p-tolylvaleriansäure*, Kp.₁₀ 167—170°; *Chlorid*, Kp.₁₁ 145 bis 152°. Aus diesem mit AlCl₃ *1,3,6-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, Kp.₈ 145—150°. Durch Red. des Ketons mit Na u. A. u. Dehydrieren des Prod. (Kp.₁₀ 120—150°) mit Se: *1,3,6-Trimethylnaphthalin*, Kp.₁₀ 140—144°; *Pikrat*, C₁₉H₁₇O₃N₃, hellorangene Nadeln, F. 115°; *Styphnat*, gelbe Nadeln, F. 148°. — 8. (Mit P. Pieth u. R. Thomann.) Aus *p*-Toluylaldehyd mit α -Brompropionsäureester u. Zn in Bzl. α ,*p*-*Dimethyl- β -oxyhydrozimtsäureäthylester*, Kp.₁₁ 159—160°. Aus diesem mit PBr₃, dann Dimethylanilin α ,*p*-*Dimethylzimtsäureäthylester*, Kp.₁₂ 149°. Red. mit Na u. A. zum β ,*p*-*Dimethylhydrozimtalkohol*, Kp.₁₂ 129°. Aus dem entsprechenden *Bromid* (Kp.₁₂ 125°) über das Cyanid zur β -*Methyl- γ -p-tolylbuttersäure*, Kp._{8,5} 167—171°; *Chlorid*, Kp.₉ 131—132°. Aus diesem mit AlCl₃ in CS₂ *3,7-Dimethyl-2-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, Kp.₁₀ 139°, Rosetten, F. 47°; *Semicarbazon*, F. 204° (Zers.) (vgl. MAYER u. STAMM, l. c.). Aus dem Keton mit CH₃MgJ u. nach Dest. des Prod. über J u. Na direkt *1,3,7-Trimethyl-3,4-dihydronaphthalin*, Kp.₁₀ 115—117°. Aus diesem mit Se bei 300—330° (33 Stdn.) *1,3,7-Trimethylnaphthalin*, Kp.₉ 131—133°, D.₄²¹ 0,9801, n_D^{16,5} = 1,5972; *Pikrat*, C₁₉H₁₇O₃N₃, aus CH₃OH orangegelbe Nadelchen, F. 142°; *Styphnat*, C₁₉H₁₇O₃N₃, aus CH₃OH goldorangene Spieße, F. 151,5°.

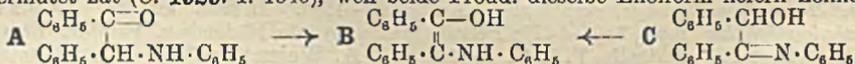
9. (Mit E. Hefti u. A. Ramon Altuna.) *p*-Xylylmethylketon mit Bromessigester u. Zn in Bzl. kondensiert; Rohprod. lieferte mit PBr₃, dann Dimethylanilin β ,*2,5-Trimethylzimtsäureäthylester*, C₁₄H₁₈O₂, Kp.₁₂ 148—150°. Aus diesem mit Na u. A. γ -*p*-*Xylylbutylalkohol*, Kp.₁₂ 141°. Weiter über das entsprechende *Bromid* (Kp.₁₂ 134 bis 135°) u. Nitril zur γ -*p*-*Xylylvaleriansäure*, C₁₃H₁₈O₂, Kp.₁₂ ca. 170°, Krystalle, F. 113,5°; *Chlorid*, Kp.₁₂ 144—145°. Aus diesem mit AlCl₃ *1,4,5-Trimethyl-8-keto-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin*, Kp.₁₂ 138°. Red. mit Na u. A. zum *Carbinol* (Kp.₁₀ 128°) u. Erhitzen desselben mit Se ergaben *1,4,5-Trimethylnaphthalin*, Kp.₁₂ 145°, aus CH₃OH Blättchen, F. 63°; *Pikrat*, C₁₉H₁₇O₃N₃, tief rotorangene Nadelchen, F. 144—145°; *Styphnat*, rotbraune Nadelchen, F. 129—130°. — 10. (Mit W. H. Addink.) Aus *p*-Methylacetophenon, Bromessigester u. Zn wie bei vorst. Synthese β -*p*-*Dimethylzimtsäureäthylester*, Kp.₁₅ 158—160°. Daraus mit Na u. A. γ -*p*-*Tolylbutylalkohol*, C₁₁H₁₆O, Kp.₁₅ 150°. Mit HBr-Eg. das entsprechende *Bromid*, C₁₁H₁₅Br, Kp.₂₀ 140°. Weiter über das Cyanid zur γ -*p*-*Tolylvaleriansäure*, C₁₂H₁₆O₂, Kp._{0,5} ca. 155°; *Chlorid*, Kp.₁₂ 145—147°. Aus diesem mit AlCl₃ in CS₂ *1,6-Dimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, Kp.₁₅ 157—160°. Kondensation desselben mit CH₃MgJ lieferte direkt *1,4,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin*, Kp.₁₃ 135—138°. Daraus mit Se *1,4,6-Trimethylnaphthalin*, Kp.₁₅ 140—142°; *Pikrat*, hellorangene Nadelchen, F. 133°. *Styphnat*, C₁₉H₁₇O₃N₃, goldgelb, F. 114°. — 11. (Mit A. Weisz.) *o*-Tolylacetone. Gemisch gleicher Teile *o*-Tolylacetylchlorid u. Toluol in eisgekühlte äth. Lsg. von CH₃ZnJ getropft, mit Eiswasser zers. usw. Kp.₂₃ 122°. — Aus vorigem mit α -Brompropionsäureester u. Zn wie oben α , β -*Dimethyl- γ -o-tolylcrotonsäureäthylester*, Kp.₁₄ 130—145° (Isomerengemisch). Durch Hydrieren desselben in Eg. mit PtO₂ bei 80° α , β -*Dimethyl- γ -o-tolylbuttersäureäthylester*, Kp.₁₂ 143—148°. *Freie Säure*, C₁₃H₁₈O₂, Kp.₁₀ 177°; *Chlorid*, Kp.₁₁ 144—146°. Aus diesem mit AlCl₃ in CS₂ *2,3,5-Trimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, Kp.₁₁ 148°. Red. mit Na u. A. zum *Carbinol* (Kp.₁₂ ca. 142°) u. Erhitzen desselben mit Se ergaben *2,3,5-Trimethylnaphthalin*, Kp.₁₂ 138°; *Pikrat*, aus CH₃OH goldorangene Nadeln, F. 122,5°. *Styphnat*, goldgelbe Nadeln, F. 146°. — 12. (Mit A. H. Rierink.) α -*Methyl- β -p-tolylglycidsäureäthylester*. Gemisch von *p*-Tolylaldehyd u. α -Brompropionsäureester allmählich mit festem C₂H₅ONa versetzt (Kältegemisch), nach längerem Stehen noch 6 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, mit Eiswasser u. Essigsäure zers. u. ausgeäthert. Kp.₁₂ 148—152°. — *p*-*Tolylacetone*. Voriges durch 3-std. Kochen mit C₂H₅ONa-Lsg. verseift, Säure 24 Stdn. auf 180° erhitzt. Kp.₁₂ 109—110°. — Weiterer Verlauf der Synthese wie unter 11. α , β -*Dimethyl- γ -p-tolylcrotonsäureäthylester*, Kp.₁₃ 158—163°. α , β -*Dimethyl- γ -p-tolylbuttersäureäthylester*, Kp.₇ 148—151°. *Freie Säure*, C₁₃H₁₈O₂, Kp._{0,6} 148—150°; *Chlorid*, Kp.₁₂ 140°. *2,3,6-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*, Kp.₁₂ 152—154°. *2,3,6-Trimethylnaphthalin*, Kp.₁₄ 146—148°; *Pikrat*, aus CH₃OH orangegelbe Nadeln, F. 130°; *Styphnat*,

$C_{18}H_{17}O_8N_3$, aus CH_3OH kanariengelbe Nadeln, F. 165° . — (Mit R. Delbes.) Obigen α -*p*-Dimethylzimtsäureäthylester in Essigester mit PtO_2 zum α ,*p*-Dimethylhydrozimtsäureäthylester, Kp.₁₀ 130 — 132° , hydriert. Freie Säure, Kp.₉ 168 — 169° . Deren Chlorid lieferte mit CH_3ZnJ in Ä. 3-Methyl-4-*p*-tolylbutanon-(2), Kp.₁₁ 124 — 127° . Daraus mit Na u. A. 3-Methyl-4-*p*-tolylbutanol-(2), Kp.₁₀ 135 — 137° . Dieses wurde durch 30%ig. HBr-Eg. (100° , 24 Stdn.) hauptsächlich dehydratisiert, denn die Ausbeute an Bromid (Kp.₁₀ 130 — 135°) betrug nur ca. 10%. (Helv. chim. Acta 15. 140—62. 1/2. 1932. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Karl Josephson, Über die Reaktionsfähigkeit von Alkoholen mit Triphenylchlormethan. Bei der Darst. des Tri-(monoaceton-glucose-3)-phosphorsäureesters nach JOSEPHSON u. PROFFE ist keine Verschiebung der Estergruppen nach 6 eingetreten, da Vff. zeigen, daß drei Triphenylmethylreste eingeführt werden können, also drei primäre Hydroxylgruppen vorhanden sind. So wurde festgestellt, daß 2,3,4,6-Tetraacetylglucose, Diaceton-glucose (mit freiem OH in 3-Stellung) u. die 6-Acetylmonoaceton-glucose von JOSEPHSON (C. 1929. II. 1395) kein Triphenylmethyl mehr aufnehmen, wohl aber Diaceton-galaktose, die also in 6-Stellung ein freies Hydroxyl besitzt. — An hydroaromat. Alkoholen wurde festgestellt, daß Cyclohexanol (vgl. HELFERICH, SPEIDEL u. TOELDT, C. 1923. I. 1166), (—)-Menthol, (+)-Borneol, Cholesterin u. Betulol leicht Triphenylmethyläther geben; die tertiären Alkohole Terpeneol u. Terpin reagierten unter denselben Bedingungen jedoch ebensowenig wie Dimethyläthylcarbinol. — Während im allgemeinen die Bedingungen der Verss. Umlagerungen ausschließen dürften, scheint 2,3,4,6-Tetraacetylglucose sich bereits in der trockenen Py.-Lsg. zu verändern, da Drehungsänderung eintritt, was noch untersucht werden soll. — Bei der Spaltung der Triphenylmethyläther in W. l. Verb. gelingt die gewichts-analyt. Best. von Triphenylcarbinol mit großer Genauigkeit.

Versuche. 6-Trityldiaceton-galaktose, $C_{31}H_{34}O_8$. Aus Diaceton-galaktose u. Triphenylchlormethan in Py. Umlösen aus A. — Tri-(monoaceton-6-triphenylmethyl-glucose-3)-phosphorsäureester, Darst. wie oben. Aus A. F. ca. 130° . $[\alpha]^{20}_{Hg}$ gelb = $-24,7^\circ$. — (—)-Methyltriphenylmethyläther, $C_{29}H_{34}O$. Aus A. Prismen, F. 139 — 140° . — (+)-Bornyltriphenylmethyläther, $C_{29}H_{32}O$. Aus A. Prismen, F. 118 — 119° . $[\alpha]^{20}_{Hg}$ gelb = $+48,1^\circ$. — Cholesteryltriphenylmethyläther, $C_{40}H_{60}O$. Aus Aceton Prismen, F. 139 — 140° . $[\alpha]^{20}_{Hg}$ gelb = $-29,8^\circ$. — Betulyltriphenylmethyläther, $C_{31}H_{36}O$. Aus A. allmählich erstarrendes Öl. (LIEBIGS Ann. 493. 174—80. 4/2. 1932. Stockholm, Univ.) BERGMANN.

Charles N. Cameron, Alan C. Nixon und Steward Basterfield, Die Reaktionen des Benzoin und Desylchlorids mit primären aromatischen Aminen. 1. Mitt. Darstellung und Konstitution der Anilide des Benzoin. Wie CAMERON (C. 1930. I. 1133) gezeigt hat, führt die Einw. von Anilin auf Benzoin u. Desylchlorid zum selben Prod. wie STRAIN vermutet hat (C. 1929. I. 1345), weil beide Prodd. dieselbe Enolform liefern können:



Vff. weisen nach, daß das erhaltene Prod. Formel A besitzt. Wie CAMERON bereits gezeigt hat, kann Form B zumindest nicht in großem Maße vorliegen, da die Verb. Brom nicht an der Doppelbindung, sondern durch Substitution im Anilinkern aufnimmt; ferner scheidet Formel C aus, weil sie die Tatsache nicht erklären kann, daß das Methylierungs- u. Acetylierungsprod. der fraglichen Verb. auch aus Desylchlorid mit N-Methylanilin u. Acetanilid entstehen. Da endlich Methyl- u. Phenylbenzoin sich nicht analog dem Benzoin verhalten, ist zu schließen, daß Benzoin (u. ebenso Desylchlorid) in seiner Enolform mit Anilin reagiert. — Vff. beschreiben die Rk. von substituierten Anilinen mit Benzoin u. Desylchlorid: *p*-Toluidin scheint leichter zu reagieren als Anilin, *p*-u. *m*-Chloranilin, *p*-Bromanilin u. *p*-Phenetidin etwas schwerer. *p*-Nitranilin reagiert mit Benzoin erst bei Verwendung von $AlCl_3$ als Kondensationsmittel, mit Desylchlorid überhaupt nicht. *p*-Jodanilin u. *p*-Aminophenol reagierten nicht mit Benzoin, wohl aber mit Desylchlorid. *o*-Substitution verringert die Reaktivität der Aminogruppe stark, denn kein ortho-substituiertes Anilin konnte — unter den bisher angewandten Bedingungen — mit Benzoin in Rk. gebracht werden (*o*-Toluidin, *o*-Anisidin, *o*-Chloranilin, α -Naphthylamin, Anthranilsäuremethylester). Reaktionslos blieben ferner: α -Aminophenylsäure, Monocarboäthoxybenzidin, *n*-Butylamin u. *p*-Aminoacetophenon. Phenylbenzoin u. Anilin lieferten auch mit $AlCl_3$ nur ein Harz; Benzalanilin u. Benzaldehyd ließen sich mittels KCN nicht zur Reaktion bringen.

Versuche. *Benzoin-p-toluidid*, $C_{21}H_{19}ON$. Darst. aus p-Toluidin u. Benzoin im Dampfbad (8 Stdn.). F. 145° (LACHOWICZ, Monatsh. Chem. 14 [1895]. 288). — *Benzoin-p-phenetidid*, $C_{22}H_{21}O_2N$ (im Original fälschlich O_3 , D. Ref.). Aus den Komponenten oder aus Desylechlorid u. p-Phenetidin in A. Aus A. F. 118° . — *Benzoin-p-chloranilid*, $C_{20}H_{16}ONCl$ (im Original fälschlich C_{22} , D. Ref.). Aus Benzoin durch Erhitzen ohne Lösungsm., aus Desylechlorid in A. bei Zimmertemp. Aus A. F. 162° . — *Benzoin-p-carbathoxyanilid*, $C_{22}H_{21}O_3N$. Darst. wie beim vorhergehenden. Aus Bzl., F. 183° . Nebenher entstand eine rote, halogenfreie Verb. vom F. 144° . — *Benzoin-m-bromanilid*, $C_{20}H_{16}ONBr$. Aus A. Nadeln, F. 123° . — *Benzoin-m-chloranilid*, $C_{20}H_{16}ONCl$. Aus A. Nadeln, F. 129° . — *Benzoin-p-nitroanilid*, $C_{20}H_{16}O_3N_2$. Aus den Komponenten mit $AlCl_3$ in A. Aus Essigester F. 187° . — *p-Desylaminophenylessigsäure*, $C_{22}H_{19}O_3N$. Aus Benzoin u. p-Aminophenylessigsäure in A. Aus verd. Alkali mit Säure fallbar, F. 189° . — *Benzoin-p-jodanilid*, $C_{20}H_{16}ONJ$. Aus Desylechlorid u. p-Jodanilin in Methanol bei Zimmertemp. (60 Stdn.). Aus A., F. $157,5^{\circ}$. — *Benzoin-p-oxyanilid*, $C_{20}H_{17}O_2N$. Aus Desylechlorid u. p-Aminophenol in A. Rote Krystalle, F. 156° . — *Benzoin-p-acetaminanilid*, $C_{22}H_{20}O_2N_2$. Aus Desylechlorid u. p-Aminoacetanilid in A. Gelbgrüne Krystalle, F. ca. 230° . (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 25. 145—56. 1931.) BERGMANN.

Charles N. Cameron, Alan C. Nixon und Steward Basterfield, Die Reaktionen des Benzoin und Desylechlorids mit primären aromatischen Aminen. 2. Mitt. Die Geschwindigkeit der Reaktion von Desylechlorid mit primären aromatischen Aminen. (1. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Rk.:

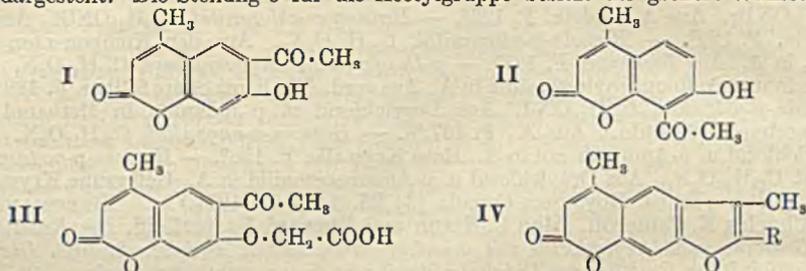
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_6H_5 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5 + HCl$$

kann durch acidimet. Titration leicht verfolgt werden. Die gewöhnliche Gleichung für bimolekulare Rkk. gab bessere Werte als die von RHEINLANDER (C. 1924. I. 647) angegebene, die auch PEACOCK (C. 1925. I. 42) bei einer ähnlichen Rk. als nicht brauchbar befunden hat. Die beobachtete Steigerung in den Werten der Konstanten kann auf einen katalyt. Effekt des gebildeten Chlorwasserstoffs zurückgeführt werden; bei Zusatz von Anilinchlorhydrat wurden die Konstanten etwas besser, der Mittelwert stieg von 0,0141 auf 0,0151. Da teilweiser Ersatz des als Lösungsm. verwendeten A. durch W. die Reaktionsgeschwindigkeit steigert, dürfte es sich um eine Wrkg. der Wasserstoffionen handeln. Nichtpolare Solventien (Ä., Bzl., Toluol) erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit. Es läßt sich aus dem gefundenen bimol. Verlauf der Rk. kein sicherer Schluß auf ihren Mechanismus ziehen: Es kann die Ketoform des Desylechlorids direkt mit dem Amin reagieren oder es bildet die Enolform langsam mit dem Amin eine Additionsverb., die rasch zerfällt. — Veränderungen in der Konz. der Base sind von weniger großem Einfluß als in der des Desylechlorids. Methylalkohol erhöht die in A. zu 1,41 gefundene Konstante auf 2,79 (das entspricht dem von NORRIS u. PRENTISS, C. 1929. I. 3751, für die Rk. zwischen Py. u. Jodäthyl in den beiden Lösungsmm. gefundenen Geschwindigkeiten, die sich wie 2,50:1,40 verhalten). Propyl-, Butyl- u. Benzylalkohol geben nur wenig größere Konstanten als A., Isopropyl- u. tert. Butylalkohol hemmen etwas. Für die Reihe der Alkohole gilt die Parallelität zwischen förderndem Einfluß u. DE. nicht, die für W.-A.-Gemische beobachtet wurde. Die Geschwindigkeit in Ä. (Bzl., Toluol) ist $\frac{1}{28}$ ($\frac{1}{36}$, $\frac{1}{43}$) von der in A. Beim Vergleich mit anderen Rkk. ergibt sich, daß der Einfluß der nichtpolaren Lösungsmm. bei verschiedenen Rkk. verschieden ist; ihre DE. ist sehr gering. — Es wird wieder nachgewiesen (vgl. vorst. Ref.), daß ortho-Substituenten u. NO_2 in para hemmend wirken. Gemessen wurde die Geschwindigkeit der Rk. von Desylechlorid mit folgenden Aminen (sämtlich in A.): p-Phenetidin, p-Toluidin, Anilin, p-Bromanilin, p-Chloranilin, m-Chloranilin, m-Bromanilin, p-Carbathoxyanilin, p-Nitranilin. Die angegebene Reihenfolge ist zugleich die der Reaktionsgeschwindigkeiten mit Desylechlorid (die letzten beiden sind nur qualitativ feststellbar). Vff. heben hervor, daß eine Parallelität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der Amine u. ihren elektrolyt. Dissoziationskonstanten besteht. (Trans. Roy. Soc. Canada [3] 25. 157—69. 1931.) BERGMANN.

Henry Gilman, Harvey E. Mallory und George F. Wright, 2-Jodfuran und 2-Furylmagnesiumjodid. (Vgl. C. 1932. I. 1530.) Direkte Kernsubstitutionsprodd. des Furans sind bisher wenig bekannt geworden u. meist nur auf Umwegen zugänglich. Das bisher unbekannt 2-Jodfuran, C_4H_3OJ , entsteht beim Erhitzen von Furan-2-carbonsäure mit J-KJ-Lsg. auf 130 — 140° . Obwohl die Ausbeute nur 20% beträgt, ist es von allen Halogenfuranen am leichtesten zugänglich. Kp_{15} 43 — 45° , D_{20} $2,024$, $n_D^{20} = 1,5661$. Unbeständig, wird am besten in äther. Lsg. aufbewahrt. Die Umsetzung mit Mg liefert 2-Furylmagnesiumbromid in 95%ig. Ausbeute (mit CO_2 Furan-

carbonsäure, mit Phenylisocyanat deren Anilid). Die Rk. verläuft sehr heftig; die Mg-Rückstände entzünden sich an der Luft (infolge Ggw. von Difurylmagnesium?) u. müssen mit W. in N-Atmosphäre zers. werden. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 733—36. Febr. 1932. Ames [Iowa], State Coll.) OSTERTAG.

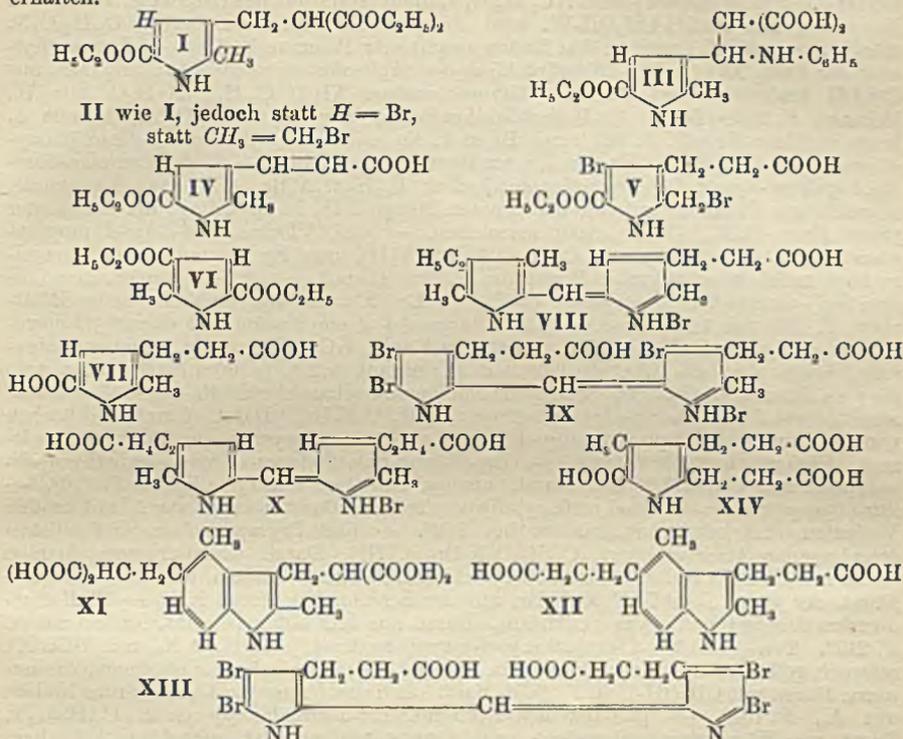
Dattatraya Balkrishna Limaye, *Über Synthesen in der Furocumarin-Gruppe*. I. Mitt. *Bildung eines 3,4'-Dimethylfurocumarins*. Aus *4-Methylumbelliferonacetat* oder durch Behandeln mit AlCl_3 bei $120\text{--}140^\circ$ das *4-Methyl-6(8)-acetylmumbelliferon* (I oder II) dargestellt. Die Stellung 6 für die Acetylgruppe besitzt die größere Wahrchein-



lichkeit. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, F. $167\text{--}168^\circ$. (F. des *Semicarbazons* oberhalb 300° unter Zers.) Durch Umsetzung mit Bromessigester u. Na-Äthylat in alkoh. Lsg. u. anschließende Verseifung mit KOH wurde daraus *4-Methyl-6(8)-acetyl-7-[carbozymethoxy]-cumarin* (III), $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_9$, F. 212° , erhalten. (*Äthylester*, F. 112° , *Semicarbazon der Säure*, F. 245° unter Zers.) Erhitzen von III mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid führt unter spontaner Decarboxylierung der intermediär gebildeten Carbonsäure IV, $\text{R} = \text{COOH}$, zum *3,4'-Dimethylfurocumarin* (IV, $\text{R} = \text{H}$), $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, Nadeln (aus A.), F. 176° . Das Prod. interessiert wegen seiner Beziehungen zur Bergapten-Gruppe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 375—77. 2/3. 1932. Poona, Indien. Kapilashram, „Rasayana Nidhi“.) WILLST.

Hans Fischer und **Max Hussong**, *Synthese einiger Pyrrole und ihre Umsetzungen*. Die Synthese von Pyrrolen mit freier β -Stellung wird fortgesetzt. In die reaktionsträge β -Stellung des Pyrrols (I) (C. 1928. I. 3067) läßt sich mit SnCl_4 als Kondensationsmittel der Acetylrest einführen. Bei Einw. von Br im Überschuß entsteht ein *Dibromkörper* (II?) mit träger CH_2Br -Gruppe, so daß von hier aus ein Methan nicht erhalten werden konnte. Verss., I u. verschiedene Derivv. zu [2-Methyl-3-propionsäure-5-carbäthoxy]-pyrrol abzubauen, gelangen nur in schlechter Ausbeute. — [2-Methyl-3-formyl-5-carbäthoxy]-pyrrol (C. 1928. I. 3067) gibt bei der Bromierung [2-Methyl-3,4-dibrom-5-carbäthoxy]-pyrrol, bei der Kondensation mit Malonsäure über ein Zwischenprod. (III) (Analogie vgl. SCHIFF u. BERTINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30 [1897]. 601) die *Acrylsäure* IV. Mit Eg.-Anhydrid u. SnCl_4 wird der Acetylrest in der β -Stellung eingeführt, mit Brom in der Hitze [2-Brommethyl-3-propionsäure-4-brom-5-carbäthoxy]-pyrrol (V) erhalten. — Bei der Einw. von COCl_2 auf [2-Methyl-3-carbäthoxy]-pyrrol entsteht das α -Säurechlorid, daraus beim Verkothen mit A. das reaktionsträge [3,5-Dicarbäthoxy-2-methyl]-pyrrol (VI), das bei der Bromierung [2-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-4-brom]-pyrrol gibt. — Bei der Verseifung liefert die IV entsprechende Propionsäure die *Dicarbonsäure* (VII). Diese läßt sich mit Kryptopyrrolaldehyd zu [3,5,5'-Trimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat (VIII) kondensieren, ihre Bromierung in Chlf. läßt das Methen IX entstehen. Mit $\text{HCOOH}\cdot\text{HBr}$ wird der α -Carbonester von VII in das Pyrromethen X übergeführt, während aus VII selbst unter NH_3 -Abspaltung ein farbloser Körper (XII) der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ entsteht. Mit $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}$ wird aus VII der *Dimethylester* von XII erhalten. Das bei der Verseifung von I gebildete Trinatriumsalz geht bei der Einw. von $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in einen Tetramethylester $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}$ über; dieser gibt bei der Verseifung die *Tetracarbonsäure* XI u. beim trockenen Erhitzen entsteht aus XI XII. DENNSTEDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 476) studierte den hier wohl zugrunde liegenden Rk.-Mechanismus am Pyrrol u. am 2,3-Dimethylpyrrol u. PLANCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 2606) klärte ihn weiter auf. Die Formeln XI u. XII sind noch nicht exakt bewiesen, lassen aber die Bldg. von Tryptophan aus Blutfarbstoff in den Bereich der Möglichkeit treten. — X läßt sich in den β -Stellungen bromieren. V läßt sich, im Gegensatz zu II, zum *Pyrromethan* verkothen; die daraus erhaltene 5,5'-Dicarbonsäure gibt bei der Bromierung das *Bromhydrat des Pyrromethens* XIII, bei der Schmelze entsteht wie auch aus IX

Porphyrin; auch XIII reagiert mit 5,5'-dimethylierten Methenen zu Porphyrin. — Bei der Einw. von HCOOH-HBr auf $[\alpha\text{-Methyl-}\alpha'\text{-carbäthoxy-}]\text{-pyrrol}$ entsteht ein Körper vom F. 305°, dessen Analysen u. Mol.-Gew.-Best. am besten auf das *Tris-[[\alpha-methyl-\alpha'-carbäthoxy]-\beta-pyrrolyl-methan* stimmen. — Der Aldehyd der carbäthoxylierten Oporpyrrolcarbonsäure (C. 1929. I. 85) liefert nach Hydrierung der mit Malonsäure daraus erhaltenen *Acrylsäure* die Säure XIV; der Triester von XIV wird mit $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$ erhalten.



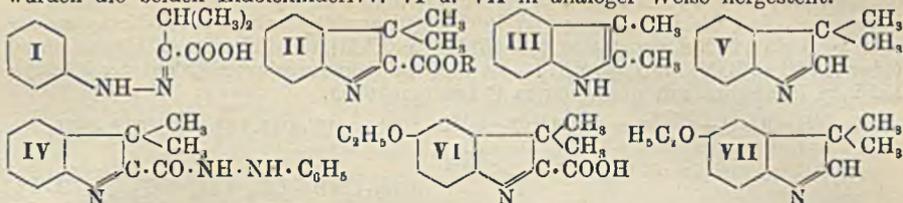
Versuche: [2-Methyl-3-\beta-methylmalondiäthylester-4-acetyl-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}$, Darst. aus I mit $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{SnCl}_4$ in CS_2 , aus A. Prismen F. 90°. *Dihydrazid* dieses Pyrrols, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_5$, aus A. Nadeln F. 212°. — [2-Methyl-3-\beta-methylmalonmonoäthylester-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$, Darst. aus I mit verd. NaOH, aus Eg.-W. Nadeln F. 119°. [2-Methyl-3-\beta-methylmalonsäure-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, aus HCOOH Nadeln Zers. 175°. [2-Methyl-3-\beta-methylmalonsäure-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$, umkrystallisiert aus HCOOH Zers. 188°. — Nebenprod. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, aus Eg.-W. umkrystallisiert. F. 202° wird bei der Kondensation von [2-Methyl-5-carbäthoxy]-pyrrol mit β -Methoxymethylmalonester (FISCHER, BELLER, STERN, C. 1928. I. 3067) erhalten durch Herauslösen des Hauptprod. mit 60%ig. A. — *Trinatriumsalz* des [2-Methyl-3-\beta-methylmalonsäure-5-carboxy]-pyrrols entsteht aus I mit NaOH; es ist beständig u. nicht hygroskop. — [2-Brommethyl-3-\beta-methylmalondiäthylester-4-brom-5-carbäthoxy]-pyrrol $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{NBr}_2$ (II), aus Eg. umkrystallisiert F. 143°. — *Zwischenprod.* (III), $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$, gelbe Prismen, unl. in W., A., swl. in A. F. 155° (Zers.); mit verd. HCl wird das Salz erhalten, mit 10%ig. NaOH entsteht in 1 Stde. die SCHIFFSCHE Base, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$, aus A. farblose Prismen F. 155°. Mit HCl wird daraus das Chlorhydrat $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$, intensiv gelb, mit verd. H_2SO_4 das schwächer gelbe H_2SO_4 -Salz gewonnen. — [2-Methyl-3-acrylsäure-5-carbäthoxy]-pyrrol, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (IV), umkrystallisiert aus Eg. oder A., F. 224°. Durch Red. mit Na-Amalgam entsteht [2-Methyl-3-propionsäure-5-carbäthoxy]-pyrrol $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, aus A. oder Eg. prismat. Stäbchen, F. 133° EHRLEICH'S Rk. k. negativ, h. blaustichig rot. — [2-Methyl-3-propionsäure-4-acetyl-5-carbäthoxy]-pyrrol $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, aus Eg. umkrystallisiert F. 175°.

— [2-Methyl-3-propionsäure-4-brom-5-carbäthoxy]-pyrrol, $C_{11}H_{14}O_4NBr$, Darst. in k. Eg., aus Eg. große, schwach rosa gefärbte Prismen, F. 185° (Zers.). — [2-Brommethyl-3-propionsäure-4-brom-5-carbäthoxy]-pyrrol, $C_{11}H_{13}O_4NBr_2$ (V), Darst. in Eg. bei 60°, aus Eg. lange farblose Nadeln, F. 205°. — [2-Methyl-3-propionsäure-5-carboxy]-pyrrol, $C_9H_{11}O_4N$ (VII), aus A. umkrystallisiert 150° Zers.; beim trockenen Erhitzen wird unter Bldg. eines violetten Öles NH_3 -Entw. beobachtet. Dimethylester der Verb. XII (?), ([2-Dimethyl-3,5-dipropionsäure]-indol ?) $C_{15}H_{23}O_4N$, umkrystallisiert aus CH_3OH F. 77°. Durch Verseifung mit $NaOH \cdot CH_3OH$ -W. wird die freie Dicarbonsäure (XII ?), $C_{16}H_{19}O_4N$, erhalten, aus A.-W. kurze an den Enden gesplittete Prismen, F. 196°. — Tetramethylester der Verb. XI (?), ([2,4-Dimethyl-3,5-di- β -methylmalonsäure]-indol ?) $C_{22}H_{27}O_8N$, aus CH_3OH umkrystallisiert F. 144°; Tetracarbonsäure XI (?) $C_{18}H_{19}O_8N \cdot H_2O$, aus W. Prismen, F. 203° (Zers.). [2-Methyl-3,5-dicarbäthoxy]-pyrrol, $C_{11}H_{15}O_4N$ (VI), aus A. lange verfilzte Nadeln, F. 132°; mit Br in k. Eg. entsteht [2-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-4-brom]-pyrrol, $C_{11}H_{14}O_4NBr$, aus Eg. umkrystallisiert F. 148°. — [3,4'-Dipropionsäure-4,5,3'-tribrom-5-methyl]-pyrromethenbromhydrat, $C_{16}H_{16}O_4N_2Br_4$ (IX), aus Eg. kurze, abgeschragte Prismen; mit der berechneten Menge NH_3 in A. gelingt die Darst. der freien Base, $C_{16}H_{15}O_4N_2Br_3$, sehr zersetzlich. — [3,5,3'-Trimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat, $C_{17}H_{23}O_4N_2Br$ (VIII), aus Eg. zinnoberrote, unregelmäßige, meist lanzettförmige Krystalle, F. 219° (Zers.). — [4,4'-Dipropionsäure-5,5'-dimethyl]-pyrromethenbromhydrat, $C_{17}H_{21}O_4N_2Br$ (X), aus Eg. längliche gelbe Blättchen, F. 195° (ab 145° Zers.). — [3,3'-Dibrom-4,4'-dipropionsäure-5,5'-dimethyl]-pyrromethenbromhydrat, $C_{17}H_{19}O_4N_2Br_2$, Darst. aus X in k. $HCOOH$, aus Eg. lange, zinnoberrote Nadeln, Zers. ab 165°, bis 300° kein F.; nimmt in Eg. perbromidartig 1 Br_2 auf; die freie Base $C_{17}H_{18}O_4N_2Br_2$, ockergelbe Nadeln ohne charakterist. F. — Bis-(3-propionsäure-4-brom-5-carbäthoxy)-dipyrrolmethan, $C_{21}H_{24}O_8N_2Br_2$, Darst. durch Verkochen von [2-Brommethyl-3-propionsäure-4-brom-5-carbäthoxy]-pyrrol, aus Eg. weiße prismat. Nadeln, F. 225° (Zers.). — Bis-(3-propionmethylester-4-brom-5-carbäthoxy)-dipyrrolmethan, $C_{23}H_{25}O_8N_2Br_2$, Darst. analog, aus Eg. umkrystallisiert F. 170°. — Bis-(3-propionsäure-4-brom-5-carboxy)-dipyrrolmethan, Darst. analog, aus A. mit großen Verlusten umkrystallisiert, sintert bei 170°. — [3,3'-Dipropionsäure-4,5,4',5'-tetrabrom]-pyrromethenbromhydrat, $C_{15}H_{13}O_4N_2Br_5$ (XIII), Darst. aus der vorstehenden Säure mit Br in k. Eg. u. nochmals w. nachbromiert, lange Nadeln, bis 300° kein F. — Darst. der freien Base $C_{15}H_{12}O_4N_2Br_4$ mit der berechneten Menge NH_3 . — [2-Methyl-5-carbonsäurehydrazid]-pyrrol, $C_9H_9ON_3$. Darst. aus dem Ester, prismat. Nadeln aus A. F. 213°. Tris-[(α -methyl- α -carbäthoxy)- β -pyrrol]-methan (?), $C_{25}H_{31}O_6N_3$, aus $HCOOH$ schwach gelb, seidig glänzende Nadeln, F. 305°. — Methylester der Opsopyrrolcarbonsäure, Darst. mit $CH_3OH \cdot HCl$, F. 29,5°, Kp_{11} 152°; das Pikrat $C_{15}H_{16}O_9N_1$, rote Nadeln aus A., F. 104°. — [2,3-Dimethyl-4-propionsäure-5-carbäthoxy]-pyrrol, $C_{12}H_{17}O_4N$, Darst. aus Hamöpyrrolcarbonsäure nach GRIGNARD, prismat. monokline Stäbchen, F. 148°. [2-Formimidchlorhydrat-3-methyl-4-propionsäure]-pyrrol $C_9H_{13}O_2N_2Cl$, Darst. aus Opsopyrrolcarbonsäure mit $HCN \cdot HCl$, goldgelbe Blättchen aus 20%₀ig. HCl , 196° Zers. — Die folgenden Verss. sind von Horst Roth durchgeführt. [2-Carbäthoxy-3-methyl-4-propionsäure]-pyrrol: die Darst. mit $COCl_2$ führte auch bei Anwendung von $AlCl_3$ nur zu einer Ausbeute von 10%₀. Die Darst. mit GRIGNARDS Reagens gelingt nur, wenn die in A. gel. Opsopyrrolcarbonsäure in einen Überschuß des Reagens eingetragen wird. — [2-Acrylsäure-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxy]-pyrrol, $C_{14}H_{17}O_6N$, aus Eg. quittengelbe Krystalle, F. 226°. [2,3-Dipropionsäure-4-methyl-5-carboxy]-pyrrol, $C_{12}H_{15}O_6N$ (XIV), aus Eg. weiße Krystalle, F. 212°; Trimethylester $C_{15}H_{21}O_6N$, Darst. mit $CH_3OH \cdot HCl$, aus CH_3OH weiße Nadeln, F. 105°. (LIEBIGS Ann. 492. 128 bis 153. 18/1. 1932. München, Techn. Hochsch.)

NEUMANN.

Robert Robinson und Harusada Suginome, Versuche über die Synthese von Physostigmin (Eserin). 1. Mitt. Ewige Indoleninderivate. Für die Synthese von Physostigmin (Eserin) werden die Methoden geprüft, die zu Indoleninen mit freier 2-Stellung führen. Isopropylacetessigester gibt mit Benzoldiazoniumchlorid das Phenylhydrazon (I) der β -Methyl- α -ketobuttersäure, das mit 15%₀ig. alkoh. Schwefelsäure (vgl. BRUNNER, Monatsh. Chem. 15 [1894]. 763. 16 [1895]. 849) 3,3-Dimethylindolenin-2-carbonsäureester (II), 2,3-Dimethylindol (III) u. 3,3-Dimethylindolenin-2-carboxyphenylhydrazid (IV) liefert. III entsteht aus II durch CO_2 -Abspaltung u. Methylierung (über V, das mit verd. H_2SO_4 tatsächlich in III umgewandelt werden konnte). IV entsteht offenbar aus III u. hydrolyt. aus I abgespaltenem Phenylhydrazin. I gibt mit absol. alkoh. HCl V, II u. als Hauptprod. die II entsprechende Säure, die durch

Decarboxylierung leicht in V übergeht. Ausgehend vom diazotierten p-Phenetidin, wurden die beiden Indoleninderivv. VI u. VII in analoger Weise hergestellt.



Versuche. α -Keto- β -methylbuttersäurephenylhydrazon, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (I). Aus Iso-propylacetessigester in A. mit Benzoldiazoniumchlorid u. Alkali. Aus Bzl. oder wss. A. gelbe Tafeln, F. 146—147° (Zers.). — 3,3-Dimethylindolenin-2-carbonsäureäthylester, $C_{13}H_{15}O_2N$ (II). Aus dem vorigen durch Behandeln mit 15%ig. alkoh. H_2SO_4 , Eingießen in W. u. Ausäthern als dampfflüchtiger, aus PAc. krystallisierender Anteil. Prismen, F. 79—80°, gibt kein Pikrat. — 2,3-Dimethylindol, $C_{10}H_{11}N$ (III). Neben dem vorigen in der Mutterlauge; Isolierung als Pikrat, aus A. F. 156°. Aus PAc. Blättchen, F. 105—106°. — 3,3-Dimethylindolenin-2-carbonsäurephenylhydrazid, $C_{17}H_{19}ON_3$ (IV). Neben dem vorigen Verbb. als nicht mit W.-Dampf flüchtiger Anteil. Aus A. gelbe Rhomboeder, F. 155—156°. Entsteht auch aus II u. Phenylhydrazin in Essigester. — 3,3-Dimethylindolenin-2-carbonsäure, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus I mit alkoh. HCl [neben 3,3-Dimethylindolenin (V) u. dem Ester (II)]. Aus PAc.-Ä. Tafeln, F. 132—133° (Zers.). — 3,3-Dimethylindolenin, $C_{10}H_{11}N$ (V). Aus dem vorigen bei 135—140° (3 Min.). Aus Bzl.-A. Tafeln, F. 214—215°, die aber dreifaches Mol.-Gew. zeigten, u. nach einer Woche F. 152° u. nur noch das etwa $1\frac{1}{2}$ -fache des erwarteten Mol.-Gew. besaßen. Beide Proben geben dasselbe Pikrat, $C_{16}H_{14}O_7N_1$, aus Ä. gelbe Krystalle, F. 146—147°, aus dem die Base mit F. 172—180° wieder zu regenerieren war. — α -Keto- β -methylbuttersäure-p-äthoxyphenylhydrazon, $C_{13}H_{18}O_2N_2$ (entsprechend I). Darst. wie oben. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 128—129°. — 5-Äthoxy-3,3-dimethylindolenin-2-carbonsäure, $C_{13}H_{15}O_3N$ (VI). Aus dem vorigen mit alkoh. HCl. Aus Bzl. Nadeln, F. 161—162° (Zers.). Ausbeute sehr gering wegen der Bldg. von 5-Äthoxy-3,3-dimethylindolenin, $C_{12}H_{15}ON$ (VII). Derbe Prismen, F. 96—98°. Pikrat, $C_{18}H_{18}O_8N_4$, aus A. gelbe Nadeln, F. 145—146,5°; diente zur Reinigung. Chlorhydrat, $C_{12}H_{16}ONCl$, Nadelbüschel aus A. mit Ä., F. 92—93°. Chloroplatinat, $C_{22}H_{22}O_2N_2Cl_2Pt$, orangegelbe Nadeln, Zers.-Punkt 270°. $AuCl_3$ wird von dem Indolenin zum Metall reduziert. (Journ. chem. Soc., London 1932. 298—304. Jan. Manchester, Univ.)

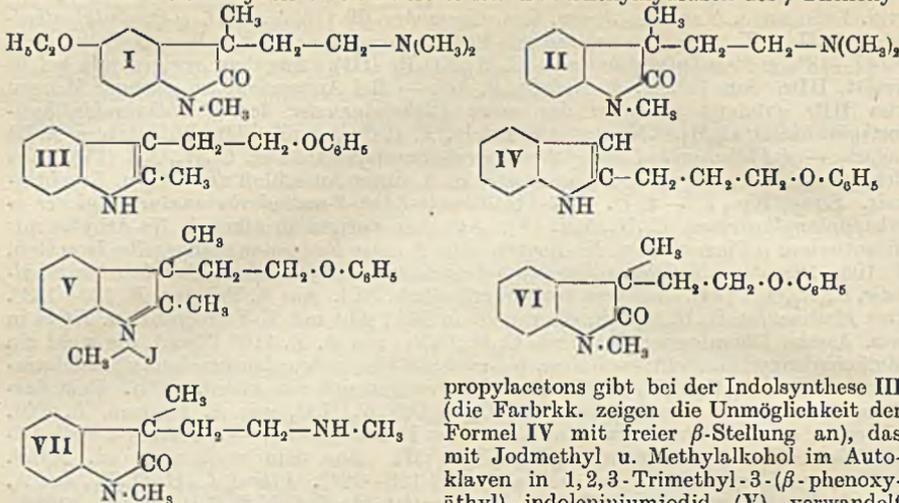
BERGMANN.

Robert Robinson und Harusada Suginome, *Versuche über die Synthese von Phystogin (Eserin)*. 2. Mitt. *Synthese einer Base, die für rac. Noreserethol gehalten wird.* (1. vgl. vorst. Ref.) Für die Synthese von Eserin (I) mußte eine Methode gefunden werden, die Indolenine mit einer an der richtigen Stelle stehenden, aber gut abgeschirmten Aminogruppe lieferte. Das Oxim des Aldols gibt mit Al-Amalgam 3-Oxy-n-butylamin (II), das in Form seines Phthalimidderiv. das OH gegen Br austauschen ließ (III), worauf die Kondensation mit Na-Acetessigester zu 4-Phthalimido-1-acetyl-2-methylvaleriansäureester (IV) durchgeführt werden konnte. Einw. von p-Äthoxybenzoldiazoniumchlorid lieferte unter n. Eliminierung des Acetyls 4-Phthalimido-1-keto-2-methylvaleriansäureester-p-äthoxyphenylhydrazon (V), worauf Ringschluß zum 5-Äthoxy-3-methyl-3- β -phthalimidoäthylindolenin-2-carbonsäureester (VI) führte. Sehr schwierig war der Weg zur gewünschten Base VII, da nach Entfernung der Phthalimidogruppe sehr schnell Lactambldg. eintrat, u. eine einfache Verseifung der Estergruppe in VI stets auch die Phthalimidogruppe angriff. Es wurde schließlich VI mit alkoh. KOH zur Dicarbonsäure VIII hydrolysiert, die in Xylollsg. gekocht, VII lieferte. Nebenher entstand aber in wesentlichen Mengen N,N'-Phthaloyldinoreserethol (IX), ebenso beim Erhitzen der Dicarbonsäure VIII für sich, wobei außerdem noch 5-Äthoxy-3-methyl-3-phthalimidoäthylindolinon (X) durch Oxydation gebildet wurde. Die Umwandlung von VII in rac. Noreserethol (XII) erfolgte durch Behandlung des Methosulfats XI mit Hydrazin u. HCl; XII ist ein Öl, gibt aber ein krystallisiertes Chlorhydrat u. Pikrat, sowie ein Chloroplatinat (wobei die Base ausnahmsweise zweisäurig fungierte). Methylierung mit Methylsulfat gibt das sirupöse rac. Escrethol, worüber noch berichtet wird. Aus VI entstand mit Hydrazin u. Salzsäure Ketoäthoxymethyltetrahydro- ψ -carbolin (XIII), das sich leicht dihydrieren ließ, ebenso wie sein Methosulfat, letzteres

Chloroplatinat, $C_8H_{24}O_2N_2Cl_6Pt$ (im Original fälschlich C_{16} ; D. Ref.), aus Methylalkohol orangefelbe Tafeln, F. 206° (Zers.). *Pikrat*, $C_{10}H_{14}O_8N_4$, aus A. gelbe Prismen, F. 122° (vgl. LEVENE u. HALLER, Journ. biol. Chemistry 69 [1926]. 573). *γ-Oxybutylphthalimid*, $C_{12}H_{18}O_3N$. Aus dem vorigen mit Phthalsäureanhydrid. Aus PAc. Nadelbüschel, F. 47—48°. *γ-Brombutylphthalimid*, $C_{12}H_{12}NO_2Br$ (III). Aus dem vorigen mit bei 0° gesätt. HBr. Aus 75°/10g. A. Nadeln, F. 57°. — Bei Anwendung zu geringer Mengen von HBr entstand nebenher der saure *Phthalsäureester des (β-Phthalimidoäthyl)-methylcarbinols*, $C_{20}H_{17}O_6N$, aus Bzl. Tafeln, F. 101°, der mit HBr Phthalsäure u. III liefert. — *4-Phthalimido-1-acetyl-2-methylvaleriansäureäthylester*, $C_{18}H_{21}O_5N$ (IV). Aus dem vorigen mit NaJ u. K-Acetessigester in A. unter Ausschluß von CO_2 u. Feuchtigkeit. Sirup, Kp_{-1} 215—217°. — *4-Phthalimido-1-keto-2-methylvaleriansäureäthylester-päthoxyphenylhydraton*, $C_{24}H_{27}O_6N_3$ (V). Aus dem vorigen in alkohol. Na-Äthylat mit diazotiertem p-Drazonin u. Na-Acetat. Aus A. oder Essigester orangefelbe Rosetten, F. 108—109°. — *5-Äthoxy-3-methyl-β-phthalimidoäthylindolenin-2-carbonsäureäthylester*, $C_{21}H_{24}O_5N$ (VI). Aus dem vorigen mit alkoh. HCl. Aus A. Prismen, F. 132—133°. Das *Methosulfat*, $C_{26}H_{30}O_5N_2S$, dargestellt in Bzl., gibt mit K-Ferrieyanid u. KOH in wss. Aceton Rhomboeder der Verb. $C_{25}H_{28}O_6N_2$, aus A. F. 116° (Zers.), die wohl ein Methoxyhydroxyd darstellt. — *5-Äthoxy-3-methyl-3-(β-carboxybenzamidoäthyl)-indolenin-2-carbonsäure*, $C_{22}H_{24}O_6N_2$ (VIII). Aus dem vorigen mit wss.-alkoh. KOH. Rein dargestellt wurde nur das *Dikaliumsatz*, $C_{22}H_{20}O_6N_2K_2 \cdot H_2O$, aus A. Prismen, F. 290°. Nebenher entstand eine krystallin. Säure vom F. 270° (Zers.). — *5-Äthoxy-3-methyl-3-(β-phthalimidoäthyl)-indolenin*, $C_{21}H_{20}O_5N_2$ (VII). Aus dem vorigen in sd. Xylol. Isolierung mit verd. HCl. Aus A. Nadeln, F. 123—124°. *Pikrat*, $C_{27}H_{22}O_{10}N_5$, aus A. orangefelbe Rosetten, F. 156—157°. *Methosulfat*, $C_{23}H_{26}O_6N_2S$ (XI), Darst. in Bzl., aus A.-A. Nadelbüschel, F. 153—154°. — *N,N'-Phthaloyldinoreserethol*, $C_{21}H_{20}O_8N_2$ (IX). Neben dem vorigen als nichtbas. Anteil. Aus viel A. oder Essigester derbe Prismen, F. 218—219°. Ist sehr resistent gegen hydrolyt. Agenzien. Erst konz. HCl-Eg. gibt in der Siedehitze neben einer noch unaufgeklärten Base *5-Äthoxy-3-methyl-3-(β-phthalimidoäthyl)-indolinon*, $C_{21}H_{20}O_7N_2$ (X), aus Essigester gelbe Rhomboeder, F. 169—170°, in konz. H_2SO_4 tiefgrün l. Analog verliefen Verss. zur direkten therm. Zers. von VIII im Vakuum (Temp. des sd. Nitrobenzols), während Acetanhydrid in Bzl. in geringen Mengen Rhomboeder vom F. 228° (C 66,5%, H 5,1%, N 6,8%) ergab, die in konz. H_2SO_4 gelb u. unverändert l. sind. Ohne Lösungsm. trat mit Acetanhydrid nur Zers. ein. — *rac. Noreserethol*, $C_{14}H_{20}ON_2$ (XII). Aus dem Methosulfat XI u. Hydrazinhydrat in A., dann HCl. Sirup. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{21}ON_2Cl$, aus A. blaugrüne Nadeln, F. 191—192°. *Chloroplatinat*, $C_{14}H_{22}ON_2Cl_6Pt \cdot 1,5H_2O$, aus W. gelbbraune Prismen (ohne F.), *Pikrat*, $C_{20}H_{23}O_8N_5$, aus A. orangefarbene Prismen, F. 180—181°. — *rac. Eserethol*, $C_{15}H_{22}ON_2$. Aus dem vorigen mit Dimethylsulfat in Bzl.-Essigester. Kp_{-1} 200° (ca.). Entsteht wahrscheinlich auch aus XII mit Formaldehyd u. Ameisensäure im Rohr bei 135—165°. — *3-Keto-10-äthoxy-7-methyl-3,4,5,6-tetrahydro-4-p-carbolin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$ (XIII). Aus VI mit Hdyrazin, dann HCl. Aus A. Nadeln, F. 194—195°. Schon in verd. Säuren l. (Gelegentlich wurde eine Verb. vom F. 111—112°, braune Prismen, unter denselben Bedingungen erhalten.) *Methosulfat*, $C_{10}H_{22}O_6N_2S$, in Bzl. dargestellt, aus A. grünliche Rhomboeder, Zers. 162° (Dunkelfärbung 145°). — *3-Keto-10-äthoxy-7-methyl-3,4,5,6,7,2-hexahydro-4-carbolin*, $C_{14}H_{18}O_2N_2$. Aus XIII mit Zinkstaub u. HCl. Aus A. Nadeln, F. 192—193,5°. — *3-Keto-10-äthoxy-1,7-dimethyl-3,4,5,6,7,2-hexahydro-4-carbolin*, $C_{15}H_{20}O_2N_2$ (XIV). Aus dem Methosulfat von XIII analog. Aus A. Prismen, F. 148—149°. — *Methyl-(β-phthalimidoäthyl)-malonsäurediäthylester*, $C_{18}H_{21}O_6N$ (XVII). Aus Na-Methylmalonester u. β-Bromäthylphthalimid in Bzl. bei Ggw. von NaJ. Aus PAc. Prismen, F. 72,5—73°. — *Methyl-(β-phthalimidoäthyl)-malonsäuredimethylester*, $C_{16}H_{17}O_6N$. Darst. analog. Aus PAc. Prismen, F. 85—85,5°. — *Phthalsäureäthyl-(2-aminoäthyl)-ester*, $C_{12}H_{15}O_4N$ (XX). Statt XVII beim Arbeiten in A. Sirup. *Pikrat*, $C_{18}H_{18}O_{11}N_4$, aus A. gelbe Nadeln, F. 155—156°. *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{16}O_4NCl$, aus A.-Ac. Tafeln, F. 113°. — *Methyl-β-phthalimidoäthylmalonsäure*, $C_{14}H_{15}O_6N$. Aus XVII mit konz. HCl. — *1-Methyl-3-phthalimidobuttersäure*, $C_{13}H_{13}O_4N$ (XVI). Aus dem vorigen bei 170—180° (5 Min.). Aus Bzl.-PAc. sternförmige Krystalle, F. 112—113°. (Journ. chem. Soc., London 1932. 304—17. Jan. Manchester u. Oxford, Univ.) BERGMANN.

Herbert S. Boyd-Barrett und **Robert Robinson**, *Versuche über die Synthese von Physostigmin (Eserin)*. 3. Mitt. *Synthese des Desäthoxydehydroreseretholmethins*. (2. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Vff. synthetisieren das 1,3-Dimethyl-3-(β-dimethylamido-methyl)-indolinon (II), das als Analogon des durch Oxydation von Eseretholmethin

(STEDMAN u. BARGER, C. 1925. I. 2004) erhältlichen Dehydroseretholmethins (I), u. zwar als sein Desäthoxyderiv. von Interesse ist. Das Phenylhydrazon des γ -Phenoxy-



wird. Dessen Oxydation führt zum Indolinon VI, aus dem durch Einw. von rauchender HBr u. dann von Dimethylamin glatt I erhalten wird. Analog entsteht mit Methylamin VII.

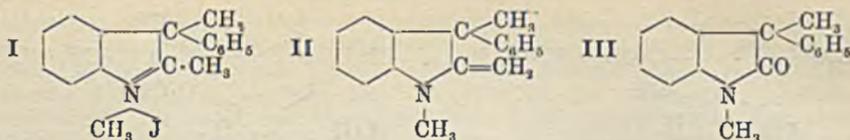
Versuche. γ -Phenoxypropylacetone, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus Acetessigester u. β -Phenoxyäthylbromid; Ketonspaltung. Aus Pae. Tafeln, F. 55°. Semicarbazone, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, aus A. Tafeln, F. 140°. — 2-Methyl-3-(β -phenoxyäthyl)-indol, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$ (III). Aus dem Phenylhydrazon des vorigen (nicht isoliert) wie üblich. Kp., 225°; aus A. Nadeln, F. 71°. Blaue, beim Erkalten verschwindende Farbrk. mit p-Dimethylamidobenzaldehyd in wss.-alkoh. HCl. — 1,2,3-Trimethyl-3-(β -phenoxyäthyl)-indoleniniumjodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ONJ}$ (V). Aus dem vorigen mit CH_3J u. Methanol im Autoklaven. Aus A. F. 221—223° (Zers.). Diphenylformamidin in Acetanhydrid färbt tiefrot. — 1,3-Dimethyl-3-(β -phenoxyäthyl)-2-indolinon, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (VI). Aus dem vorigen mit Natriumlauge, dann mit KMnO_4 in Aceton. Kp., 190—195°. Dinitroderiv., $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$, aus dem Indolinon in konz. HNO_3 . Aus A. hexagonale Tafeln, F. 169—171°. — 1,3-Dimethyl-2-(β -bromäthyl)-2-indolinon, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ONBr}$. Aus dem vorigen mit sd. HBr. Sirup, Kp., 155—160°. — 1,3-Dimethyl-3-(β -dimethylaminoäthyl)-2-indolinon, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ (II). Aus dem vorigen mit Dimethylamin in wss. Methylalkohol (170—180°). Öl. Methopikrat, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_3$, aus dem Öl mit Jodmethyl, dann wss. Pikrinsäure, aus A. gelbe Nadeln, F. 153—155°. — 6-Nitroderiv., $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$, erhalten mit konz. HNO_3 bei -10°, Sirup; Pikrat davon, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_6$, F. 222°, u. Jodmethylat, aus A. F. 167 bis 169°. — 1,3-Dimethyl-2-(β -methylaminoäthyl)-2-indolinon, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ (VII). Darst. analog II, aber mit Methylamin. Öl. — Saures Oxalat, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$, aus A. Tafeln, F. 204° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1932. 317—21. Jan. London u. Oxford, Univ.)

BERGMANN.

Herbert S. Boyd-Barrett, Versuche über die Synthese von Physostigmin (Eserin).

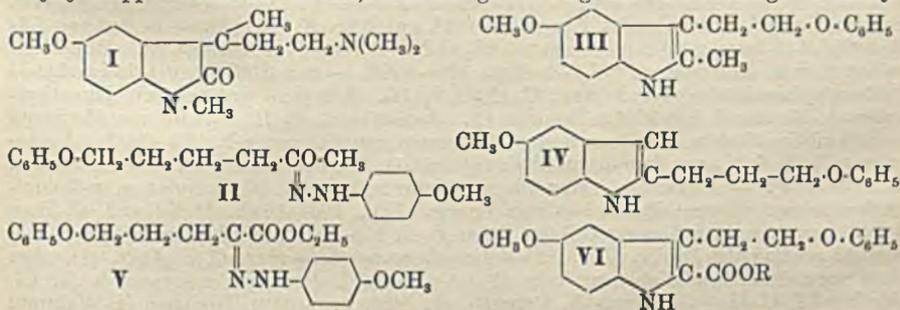
4. Mitt. Die Planchersche Umlagerung von Indolderivaten (3. vgl. vorst. Ref.). Im Gegensatz zur n. Wanderung von Alkylgruppen aus der 1- oder 3-Stellung des Indols in die 2-Stellung hat PLANCHER (Gazz. chim. Ital. 28 [II] [1898]. 374; Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [V] 9 [1900]. 115) Wanderungen aus der 2- in die 3-Stellung beobachtet, z. B. den Übergang von 2-Phenylindol mit Jodmethyl in 3-Phenyl-1,2,3-trimethylindoleniniumjodid (I). Das wird vom Vf. dadurch bewiesen, daß die aus I entstehende Methylenindolinbase II zu 3-Phenyl-1,3-dimethylindolinon (III) oxydiert wird, das nach der BRUNNERSchen Methode (Monatsh. Chem. 18 [1897]. 597) synthetisiert werden konnte. Äthyl, Isopropyl u. auch Phenyl scheinen leichter zu wandern als Methyl, so daß nicht die Neigung zur Bldg. des Salzes einer starken Base die treibende Kraft der Umlagerung sein kann.

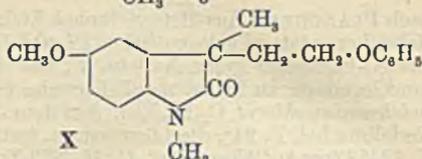
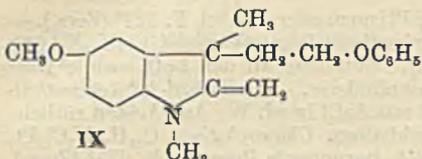
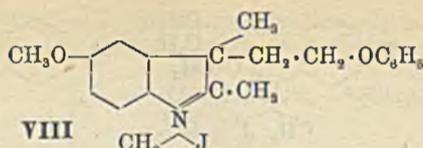
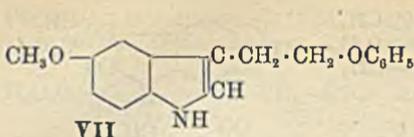
Versuche. 3-Phenyl-1,2,3-trimethylindoleniniumjodid, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NJ}$ (I). Darst.



nach PLANCHER. Aus Methylalkohol-Essigester Prismen oder Würfel, F. 227° (Zers.). — Nebenher entstand gelegentlich 2-Phenyl-1,2,3-trimethylindoleniniumjodid, $C_{18}H_{18}NJ$ (?), aus A.-Essigester gelbe Nadeln, F. 196° (Zers.). Gibt eine an der Luft stabile Base (im Gegensatz zu I); ist möglicherweise ein Chinolinderiv. — 3-Phenyl-1,2,3-trimethylindoleniniumchlorid, $C_{17}H_{18}NCl$. Aus dem Jodid mit $AgCl$ in sd. W. Aus Aceton rötliche Nadelbüschel, F. 94°; ist Lösungsmm. fest zurückhalten. Chloroplatinat, $C_{34}H_{36}N_2Cl_2Pt$, F. 224° (Zers.); Chlorozinkat, $C_{17}H_{18}NCl_2Zn$, aus A. hexagonale Prismen, F. 275° (Zers.). — 3-Phenyl-1,3-dimethylindolinon, $C_{16}H_{15}ON$ (III). Aus dem vorigen in Aceton mit K-Permanganat. Öl, Kp.₂ 150—160°; krystallisiert allmählich (F. 51°). Mononitroderiv., in HNO_3 dargestellt, aus A. hellgelbe Prismen, F. 138°. — α -Phenylpropionsäurenitril, C_9H_9N . Aus Benzylcyanid mit Na-Amid u. Jodmethyl in Ä. Kp. 229—233°. — α -Phenylpropionsäuremethylphenylhydrazid, $C_{16}H_{18}ON_2$. Aus dem vorigen durch Verseifung mit 70%ig. H_2SO_4 zur Säure (Kp. 267—272°), Behandlung mit $SOCl_2$ u. Methylphenylhydrazin. Aus wss. A. Prismen, F. 128°. Natronkalk bei 100° gibt das Indolinon III. — α -Phenyl- α -methylacetone (TIFFENEAU, Ann. Chim. 10 [1907]. 362), Reinigung über das Semicarbazone, wurde in das Methylphenylhydrazon übergeführt, das mit alkoh. $ZnCl_2$ das obige Chlorozinkat des 3-Phenyl-1,2,3-trimethylindoleniniums ergab. — 3,3'-Diphenyl-1,3,1',3'-tetramethyl-2,2'-indocarbocyaninchlorid, $C_{35}H_{33}N_2Cl \cdot 2H_2O$. Als Beweis der 2-Stellung eines Methyls in I aus dem I entsprechenden Chlorid u. Diphenylformamidin in Acetanhydrid. Rote Tafeln mit grünem Metallglanz, F. 255 bis 258° (Zers.). (Journ. chem. Soc., London 1932. 321—25. Jan. London, Univ. Coll.) BERGMANN.

Frederick Ernest King und Robert Robinson, Versuche über die Synthese von Physostigmin (Eserin). 5. Mitt. Eine Synthese von Dehydroesermetholmethin. (4. Mitt. vgl. vorst. Ref.) In der Hoffnung, besser kristallisierte Prodd. zu erhalten, haben Vfl. Dehydroesermetholmethin (I) aus Physostigmin dargestellt, jedoch auch nur ein Öl erhalten, das kristallisierte Derivv. gab u. auf synthet. Wege in opt.-akt. Form dargestellt werden konnte. Aus dem p-Methoxyphenylhydrazon des γ -Phenoxypropylacetons (II) entstand bei der Indolsynthese 2-Methyl-3-(β -phenoxyäthyl)-5-methoxyindol (III). Daß nicht IV vorlag, wurde folgendermaßen gezeigt: Das aus diazotiertem Anisidin u. 1-Acetyl-4-phenoxyvaleriansäureester erhaltene p-Methoxyphenylhydrazon V gibt beim Indolringschluß 5-Methoxy-3-(β -phenoxyäthyl)-indol-2-carbonsäureester (VI), das beim Erhitzen in 5-Methoxy-3-(β -phenoxyäthyl)-indol (VII) übergeht. Im Gegensatz zu der in Rede stehenden Verb. (III) zeigt VII die für alle Indole mit freiem Pyrrolmethin charakterist. Farbrk. mit EHRLICH'schem Reagens. — Methylierung von III gibt 5-Methoxy-1,2,3-trimethyl-3-(β -phenoxyäthyl)-indoleniniumjodid (VIII) (während IV eine um 1 CH_2 reichere Verb. geben müßte). Das Jodid VIII konnte (über das Chlorid) in das entsprechende Methopikrat verwandelt werden u. gab mit wss. NaOH ein Methylenindolin (IX), dessen Oxydation zu dem als Trinitroderiv. leicht zu charakterisierenden Indolinon (X) führte. In X wurde mit rauchender HBr nicht nur die OC_6H_5 -Gruppe durch Br ersetzt, sondern gleichzeitig das kernständige Methoxyl



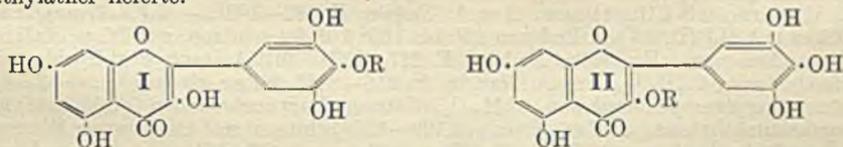


gespalten. Das erhaltene Prod. (XI) wurde durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Dimethylsulfat u. Dimethylamin in I verwandelt, das als Methopikrat u. Methopikrat charakterisiert wurde. Ersteres wurde mit (+)-Bromcamphersulfosäure zerlegt in das Bromcamphersulfonat der (+)- u. das der (natürlichen) (-)-Base, die in der üblichen Weise identifiziert wurde. — Die „natürliche“ Base wurde aus Physostigmin durch Behandlung mit alkoh. Äthylat, dann p-Toluolsulfosäuremethylester (POLONOVSKI, Bull. Soc. chim. France [4] 17 [1915]. 235) u. Oxydation des wie üblich erhaltenen Methochlorids mit alkal. K-Ferrieyanid dargestellt u. in das Methopikrat sowie das (+)-Bromcamphersulfonat übergeführt.

Versuche. 5-Methoxy-2-methyl-3-(β -phenoxyäthyl)-indol, $C_{18}H_{19}O_2N$ (III). Aus rohem p-Methoxyphenylhydrazon des γ -Phenoxypropylacetons (II) mit H_2SO_4 . Aus A. Blättchen, F. 115°. Dimethylamidobenzaldehyd gibt in heißer wss.-alkoh. HCl eine blaugrüne Farbkr. — 5-Methoxy-1,2,3-trimethyl-3-(β -phenoxyäthyl)-indoleniniumjodid, $C_{20}H_{24}O_2N_2J$ (VIII). Aus dem vorigen mit Jodmethyl u. Methanol im Autoklaven. Aus Methylalkohol hellbraune Prismen, F. 200° (tiefrot). Pikrat, $C_{26}H_{26}O_9N_4$, über das Indoleniniumchlorid aus VIII dargestellt, aus A. hellgelbe Tafelchen, F. 128—130°. — 1-Acetyl-4-phenoxyvaleriansäureester, $C_{15}H_{20}O_4$. Aus Na-Acetessigester u. γ -Phenoxypropylbromid. Kp.₁₅ 198—203° (vgl. MANSKE, C. 1931. II. 2738). — 5-Methoxy-3-(β -phenoxyäthyl)-indol-2-carbonsäureäthylester, $C_{20}H_{21}O_4N$ (VI). Aus dem vorigen wie üblich mit diazotiertem Anisidin (Bldg. von V). Indoliringschluß am Rohprod. mit alkoh. H_2SO_4 . Aus A. Nadeln, F. 179°. Erst in der Siedehitze tritt allmählich Farbe mit EHRLICHSchem Reagens auf. — 5-Methoxy-3-(β -phenoxyäthyl)-indol-2-carbonsäure, $C_{18}H_{17}O_4N$. Aus dem vorigen mit alkoh. KOH. Aus Bzl. mkr. Flocken, F. 179—180°. — 5-Methoxy-3-(β -phenoxyäthyl)-indol, $C_{17}H_{17}O_2N$ (VII). Aus dem vorigen bei 200° unter teilweiser Verkohlung. Aus A. Nadelbüschel, F. 89°. EHRLICHSches Reagens gibt sofort tief purpurrote, in der Hitze blau werdende Färbung. — 5-Methoxy-1,3-dimethyl-3-(β -phenoxyäthyl)-2-methylenindolin, $C_{20}H_{23}O_2N$ (IX). Aus VIII mit wss. NaOH. Aus A. F. 65°, wird an der Luft schnell rot. — 5-Methoxy-1,3-dimethyl-3-(β -phenoxyäthyl)-2-indolinon, $C_{19}H_{21}O_2N$ (X). Aus dem vorigen in Aceton mit K-Permanganat. Kp.₁ 238 bis 243°; Sirup. Trinitroderiv., aus Essigester-Lg. gelbe Prismen, F. 192—193°. — 5-Oxy-1,3-dimethyl-3-(β -bromäthyl)-2-indolinon, $C_{12}H_{14}O_2NBr$ (XI). Aus dem vorigen mit rauchender HBr. Aus wss. A. Prismen, F. 199—200°. Acetylderiv., $C_{14}H_{16}O_3NBr$, mit Acetanhydrid dargestellt, Kp.₁ 190—192°, aus PAe. F. 71—72°. — 5-Methoxy-1,3-dimethyl-3-(β -bromäthyl)-2-indolinon, $C_{13}H_{16}O_2NBr$. Aus dem vorigen mit Dimethylsulfat u. wss. Natronlauge bei 15°. Kp.₁ 170—175°. — rac. 5-Methoxy-1,3-dimethyl-3-(β -dimethylamidöthyl)-2-indolinon, $C_{15}H_{22}O_2N_2$ (I). Aus dem vorigen mit Dimethylamin in Methanol bei 150°. Braunes Öl. Jodmethylat, $C_{16}H_{25}O_2N_2J$, aus Methanol rechtwinklige Tafeln vom (nach dem Trocknen im Vakuum) F. 157—158°. Methopikrat, $C_{22}H_{27}O_9N_5$, aus dem Jodmethylat mit alkoh. Pikrinsäure, aus A. gelbe Blättchen, F. 193—195°. — Esermethol. Aus Physostigmin mit alkoh. Na-Äthylat u. p-Toluolsulfosäuremethylester; Behandeln mit Lauge. Kp._{1,2} 164—167°. Methojodid, $C_{15}H_{23}ON_2J$, aus Essigester-A. rechtwinklige Prismen, F. 169—170°. Methopikrat, $C_{21}H_{25}O_8N_5$, aus A. orangefarbene Tafeln, F. 194°. — Dehydroesermetholmethin, $C_{15}H_{22}O_2N_2$ (I). Aus dem vorstehend beschriebenen Jodmethylat mit AgCl, dann K-Ferrieyanid u. A. Öl. Methojodid, $C_{16}H_{25}O_2N_2J$, aus A. Prismen, F. 142°, nach dem Trocknen im Vakuum

(Opakwerden) 186—187°. *Methopikrat*, $C_{22}H_{27}O_9N_5$, aus Aceton-Ä. orangegelbe Nadelbüschel, F. 132—133°. (+)-*Bromcamphersulfonat*, $C_{20}H_{30}O_6N_2BrS$, aus dem Methojodid mit Ag-Bromcamphersulfonat, aus Aceton-Ä. hexagonale Blättchen, F. 245—248° (nach dem Trocknen im Vakuum), $[\alpha]_D^{19} = +28,0^{\circ}$ (in A.). — *Synthet. (+)-Bromcamphersulfonat des (+)-Dehydroesermetholmethins*, $C_{20}H_{30}O_6N_2BrS$. Aus dem Jodmethylat der synthet. rac. Base mit Ag-Bromcamphersulfonat; Fraktionierung des zunächst sirupösen Prod. mit Aceton. Schwerer l. Anteil. Aus Aceton rechtwinklige Tafeln, mit 1 H_2O . F. 166—167°. $[\alpha]_D^{18} = +77,0^{\circ}$ (in A.). — *Synthet. (+)-Bromcamphersulfonat des (-)-Dehydroesermetholmethins*, $C_{20}H_{30}O_6N_2BrS$. Neben dem vorigen als leichter l. Anteil. F. 245—248°. $[\alpha]_D^{18} = +27,8^{\circ}$ (in A.). Daraus mit Pikrinsäure *Methopikrat*, $C_{22}H_{27}O_9N_5$, aus Aceton-Ä. Nadelbüschel, F. 132—133°; wurde wie das vorige zur Identifizierung mit dem natürlichen Prod. verwendet. — *Methopikrat der (+)-Base*, $C_{22}H_{27}O_9N_5$. Darst. analog. Aus Aceton-Ä. Nadeln, F. 132 bis 133°. Das Gemisch der Methopikrate ist ident. mit dem rac. Methopikrat (F. 193 bis 195°). — Überführung des Methopikrats der synthet. (-)-Base in das Methochlorid, Erhitzen im Vakuum u. Überdest. lieferte ein Öl, dessen Methojodid wieder ident. war mit dem Methojodid der natürlichen Base. (Journ. chem. Soc., London 1932. 326—36. Jan. Oxford, Univ.) BERGMANN.

Shizuo Hattori und Kōzō Hayashi, *Konstitution des Myricitrins*. Nach PERKIN (Journ. chem. Soc., London 81 [1902]. 208) soll das Rhamnosid *Myricitrin* die Konst. I (R = Rhamnosereset) besitzen. Nun haben aber ATTREE u. PERKIN (C. 1927. I. 2427) u. auch KARRER u. Mitarbeiter (C. 1927. II. 2459) gefunden, daß in den Flavonolglykosiden der Zuckerrest fast ausnahmslos am 3-ständigen OH haftet. Um diese Frage für das *Myricitrin* zu entscheiden, haben Vff. dasselbe mit Diazomethan erschöpfend methyliert u. sodann hydrolysiert. Der erhaltene *Myricetinpentamethyläther* besaß denselben F. wie der bekannte 5,7,3',4',5'-*Pentamethyläther* (vgl. NIERENSTEIN, C. 1928. I. 1422) u. ist zweifellos mit diesem ident., wofür auch die violettrote $FeCl_3$ -Rk. spricht. Danach folgt für *Myricitrin* die Konst.-Formel II. — Durch Methylierung des *Myricitrins* mit $(CH_3)_2SO_4$ wurde ein nicht krystallisierender *Hexamethyläther* erhalten, welcher, mit 2%/ig. H_2SO_4 hydrolysiert, ebenfalls obigen *Myricetinpentamethyläther* lieferte.



Versuche. *Myricitrin* (II). Durch Extrahieren der Rinde von *Myrica rubra* mit sd. 40%/ig. A. u. mehrtägiges Stehen der Lsg. Aus W. gelbliche Schuppen, F. 197 bis 199°. — *Myricetin-5,7,3',4',5'-pentamethyläther*, $C_{20}H_{20}O_8$. Voriges in w. CH_3OH gel., überschüssiges CH_2N_2 u. A. hineindest., nach 3-tägigem Stehen verdampft, Sirup mit 2%/ig. H_2SO_4 hydrolysiert. Aus A. gelbliche Krystalle, F. 228—229°. — *Myricitrinhexamethyläther*, $C_{27}H_{34}O_{13}$. Gemisch von *Myricitrin* u. $(CH_3)_2SO_4$ im H-Strom unter Rühren allmählich mit 10%/ig. NaOH versetzt, butterartige M. abgesaugt, gewaschen, auf Ton getrocknet. Keine $FeCl_3$ -Rk. (Acta phytochim. 5. 213—18. Okt. 1931.) LINDENBAUM.

Shizuo Hattori, *Weitere Untersuchungen über die Konstitution des Wogonins*. *Beiträge zur Spektrographie der Flavone*. IV. (III. vgl. C. 1931. I. 1760.) Die von SHIBATA u. HATTORI (C. 1931. I. 3358) gezogenen Schlußfolgerungen bzgl. der Konst. des *Wogonins* u. *Baicaleins* haben sich als unrichtig erwiesen, denn im folgenden wird gezeigt, daß diese Verb. doch die früher (III. Mitt.) angenommenen Konst.-Formeln besitzen. — Zunächst mußte die Konst. des zur Synthese des *Wogonin*-dimethyläthers benutzten o-Oxytrimethoxyacetophenons sichergestellt werden. Anti-arol (3,4,5-Trimethoxyphenol) wurde äthylirt u. der Äthyläther mit CH_3COCl u. $AlCl_3$ kondensiert, wobei ein OCH_3 verseift wurde. Die erhaltene Verb. erwies sich durch ihre starke $FeCl_3$ -Rk. zweifellos als 2-Oxy-3,4-dimethoxy-6-äthoxyacetophenon. Sie wurde nach dem ALLAN-ROBINSON-Verf. in 5-Äthoxy-7,8-dimethoxyflavon übergeführt u. dieses zum 5,7,8-Trioxyflavon entalkyliert, welches mit dem Trioxyflavon aus *Wogonin* u. dem synthet. *Wogonin*-dimethyläther ident. war. Die früher für das o-Oxytrimethoxyacetophenon angenommene Struktur ist also richtig, u. *Wogonin* ist

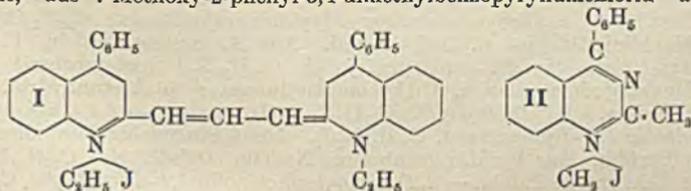
sicher 5,7-Dioxy-8-methoxyflavon. — Bzgl. des *Baicalins* (vgl. SHIBATA u. Mitarbeiter, C. 1923. III. 244) hat Vf. das Verf. von BARGELLINI (C. 1920. I. 75), d. h. Einw. von HJ auf 2,3,4,6-Tetramethoxybenzoylacetophenon, wiederholt u. gefunden, daß die Rk. nicht eindeutig verläuft. In 3 von 4 Fällen entstand — entgegen BARGELLINI'S Angabe — obiges 5,7,8-Trioxylflavon u. nur in einem Falle ein Gemisch gleicher Mengen von 5,7,8- u. 5,6,7-Trioxylflavon, letzteres ident. mit Baicalein. Dessen Konst. folgt weiter aus der Zers. seines Trimethyläthers durch längeres Kochen mit verd. KOH, wobei neben Acetophenon u. Benzoesäure das *Antiarol* erhalten wurde. — Im Zusammenhang mit diesen Befunden ist es von Interesse, daß 2,3,4,6,4'-Pentamethoxybenzoylacetophenon mit HJ hauptsächlich 5,7,8,4', nicht aber 5,6,7,4'-Tetraoxylflavon liefert (BARGELLINI, Gazz. chim. Ital. 45 [1915]. 69). Vf. hat in 3 von 4 Fällen nur die erste Verb. erhalten u. die andere Verb. (Scutellarein) nur in einem Falle als Acetylderiv. (F. 238°) identifizieren können. Vf. hat die erste Verb. auch aus dem 2-Oxy-3,4,6-trimethoxyacetophenon über den Tetramethyläther synthetisiert. — Vf. bespricht noch die Arbeit von WESSELY u. MOSER (C. 1930. II. 2265). Die Auffassung dieser Autoren, daß das Ringsystem des 5,6,7,4'-Tetraoxylflavons stabiler sein soll als das des 5,7,8,4'-Isomeren, erscheint nicht genügend begründet. Vf. hat aus 5,7,8-Tri- u. 5,7,8,4'-Tetramethoxyflavon stets das entsprechende Oxyflavon erhalten u. keine Umlagerung beobachtet. Das sogen. Oxychrysin von NIERENSTEIN ist keine definierte Verb.

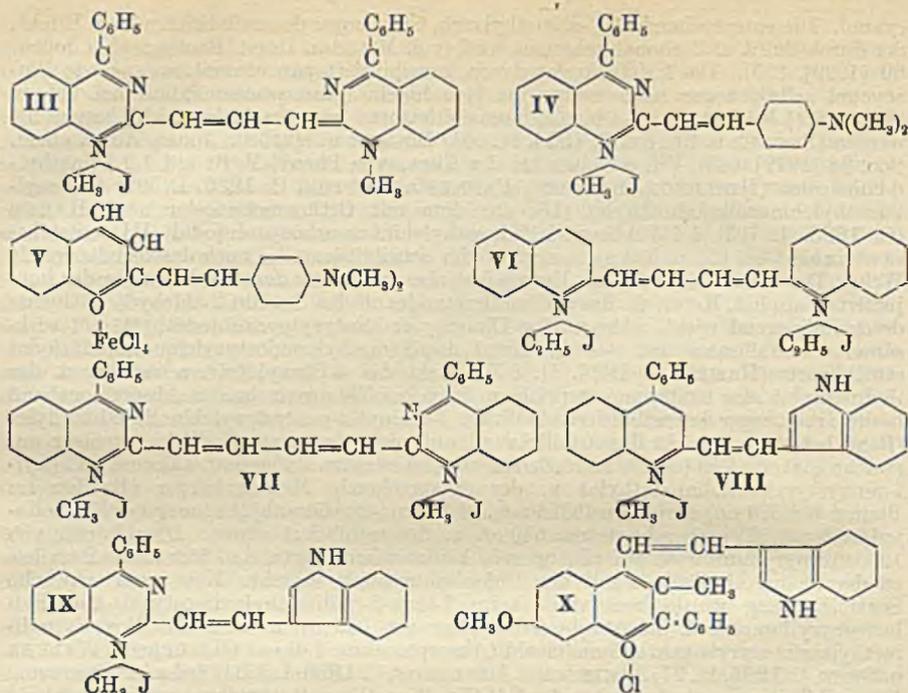
Versuche. *Antiarol*, C₉H₁₂O₄. Darst. nach CHAPMAN, PERKIN u. ROBINSON (C. 1928. I. 929). Trennung des 2,6-Dimethoxychinons zum 5-Nitropyrogalloltrimethyläther durch sd. A. (letzterer leichter l.). Red. des Chinons zum Hydrochinon in W. mit SO₂. Aus W. Krystalle, F. 148°. — 2-Oxy-3,4-dimethoxy-6-äthoxyacetophenon, C₁₂H₁₆O₅. Voriges in w. A. lösen, Diazoäthan mit Ä. hineindest., am folgenden Tag isoliertes Öl in CH₃·COCl lösen, AlCl₃ eintragen, nach längerem Stehen mit Eis zers., in Ä. aufnehmen, Lsg. mit verd. NaOH ausziehen, mit HCl fällen. Aus verd. A. Blättchen, F. 97—98°. Mit FeCl₃ braunviolett. — Aus der äth. Lsg. 2,3,4-Trimethoxy-6-äthoxyacetophenon, Krystalle, F. 56—57°. — 5-Äthoxy-7,8-dimethoxyflavon, C₁₉H₁₈O₅. Voriges mit Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzolat 6 Stdn. auf 180—185° erhitzen, mit A. u. der berechneten Menge wss. KOH 30 Min. kochen, a. im Vakuum abdest., mit W. verd., mit CO₂ sättigen. Aus A. Nadeln, F. 182—183°. — 5,7,8-Trioxylflavon. Voriges mit HJ (D. 1,7) in Bad von 130 bis 135° 1 Stde. erhitzen, mit W. u. NaHSO₃ fällen. Aus verd. Eg. gelbe Nadeln, F. 227—228°. Mit Acetanhydrid-Pyridin das *Triacetylderiv.*, C₂₁H₁₆O₈, aus A. Nadeln, F. 216—217° (höher als früher). — 2,3,4,6-Tetramethoxybenzoylacetophenon, C₁₇H₂₀O₆. Tetramethoxyacetophenon (F. 53—54°) mit Benzoesäureäthylester u. Na 1 Stde. auf 120—125° erhitzen, mit essigsäurem W. zers., in Ä. aufnehmen, Lsg. mit 5%ig. NaOH ausziehen, mit CO₂ fällen, in Ä. aufnehmen, Verf. wiederholen. Aus A. Prismen, F. 109—110°. Liefert mit HJ (D. 1,7) bei 130—135° obiges 5,7,8-Trioxylflavon. — 5,7,8,4'-Tetramethoxyflavon, C₁₉H₁₈O₆. Aus 2-Oxy-3,4,6-trimethoxyacetophenon, Anissäureanhydrid u. Na-Anisat wie oben. Nadeln, F. 207 bis 208° (vgl. WESSELY u. MOSER, l. c.). — 5,7,8,4'-Tetraoxylflavon, C₁₅H₁₀O₆. Aus vorigem mit HJ. Aus verd. Eg. gelbe Nadeln, F. 247—248°. Alkal. Lsgg. rotbraun. Mit FeCl₃ grünlichbraun. *Tetraacetylderiv.*, C₂₃H₁₈O₁₀, aus A. Nadeln, F. 252—253°. — 2,3,4,6,4'-Pentamethoxybenzoylacetophenon, C₂₀H₂₂O₇. Aus 2,3,4,6-Tetramethoxyacetophenon u. Anissäuremethylester nach BARGELLINI. F. 112°. Liefert mit HJ das vorige. — *Wogonindimethyläther* (III. Mitt.) wurde jetzt auch aus Wogonin in CH₃OH mit äth. CH₂N₂ (3 Tage) erhalten. — Die Ultraviolettabsorptionsspektren des Wogonins, 5-Äthoxy-7,8-dimethoxyflavons u. 5,7,8-Trioxylflavons stimmen fast überein; Band bei 3600, horizontaler Teil bei 3000. Die Kurve des 5,7,8,4'-Tetraoxylflavons besitzt ein Band bei 3226 u. einen horizontalen Teil bei 2600, dagegen die seines Tetramethyläthers ein einziges breites Band mit Zentrum bei ca. 2900. Die Acetylderiv. der Oxyflavone, also des 5,7,8-Tri- u. 5,7,8,4'-Tetraoxylflavons, des Baicalins u. Scutellareins, zeigen dasselbe Spektrum wie Flavon. (Acta phytochim. 5. 219—37. 1931. Tokyo, Univ.)

LINDENBAUM.

Francis Mary Hamer, Isidor Morris Heilbron, Joseph Henry Reade und Harold Norman Walls, *Cyaninfarbstoffe und verwandte Verbindungen*. Durch Darst. neuer photograph. wirksamer Stoffe soll die Beziehung zwischen chem. Konstitution u. photograph. Eig. geklärt werden. — Das dem Pincyanol ähnliche 4,4'-Diphenyl-1,1'-diäthyl-2,2'-carbocyaninjodid (I), das aus dem Jodäthylat des 4-Phenylchinaldins gewonnen wird, sensibilisiert stark, maximal bei 665 μ , aber nicht so stark wie Pina-

cyanol. Die entsprechende 1,1'-Dimethylverb. wirkt sogar desensibilisierend, ein Effekt, der durch Sulfit u. Carbonat gehemmt wird (vgl. MILLS u. POPE, *Photographic Journ.* **60** [1920]. 253). Die 1,1'-Diisopropylverb. sensibilisiert panchromat. so gut wie Pincyanol selbst, sogar noch weiter ins Rot hinein (Absorptionsmaxima bei 605 u. (schwächer) bei 560 μ). — Chinazolinsensibilisatoren konnten bisher nicht hergestellt werden (BOGERT u. CLARK, *C.* **1924.** II. 661; BOGERT u. GEIGER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **34** [1912]. 683). Vff. erhielten bei der Einw. von Phenyl-MgBr auf 1,2-Dimethyl-4-chinazolon (HEILBRON, KITCHEN, PARKES u. SUTTON, *C.* **1926.** I. 398) 4-Phenyl-2-methylchinazolinjodmethylat (II), aus dem mit Orthoameisenester nach HAMER (*C.* **1928.** I. 703) 4,4'-Diphenyl-1,1'-dimethylchinazocarbocyaninjodid (III) entsteht; es absorbiert bei 630 u. 590 μ u. zeigt weder sensibilisierende, noch desensibilisierende Wrkg. Der Ersatz eines CH im Kern wirkt also anders als derselbe Ersatz in der konjugierten aliphat. Kette, da das p-Dimethylamidoanil des Pyridin-2-aldehydjodäthylats desensibilisierend wirkt, während 2-p-Dimethylaminostyrylpyridinjodäthylat ein wirksamer Sensibilisator ist. — Während 2-p-Dimethylamidostyrylchinolinjodäthylat sensibilisiert (HAMER, *C.* **1924.** II. 845), wirkt das 4-Phenylderiv. schwächer u. das Jodmethylat, das letzterem entspricht u. auch bei 530 μ ein breites Absorptionsband besitzt, zeigt sogar desensibilisierende Wrkg. 4-Phenyl-2-p-oxystyrylchinolinjodmethylat (Band bei 430 μ) wirkt desensibilisierend auf nicht farbenempfindliche, weniger auf panchromat. Platten (es tritt keine Zerstörung des latenten Bildes ein), während 4-Phenyl-2-p-oxystyrylchinolinjodäthylat u. der entsprechende Methoxykörper (Banden im Blauen bei 500 μ) nicht sensibilisieren. 4-Phenyl-2-p-dimethylaminostyrylchinazolinjodmethylat (IV) absorbiert um 540 μ u. desensibilisiert etwas. Die Unters. von 12 Benzopyryliumsalzen auf photograph. Wirksamkeit zeigte, daß hier keine Parallele zu der chem. Ähnlichkeit mit den Chinoliniumsalzen besteht. Eine ganz schwache Sensibilisierung wurde beobachtet beim 7-Oxy-2-(p-dimethylaminostyryl)-4-methylbenzopyryliumchlorid bei 640 μ (Absorption um 580 μ) u. beim 3,6-Dioxy-9-(p-dimethylaminostyryl)-xanthyliumchlorid (Absorption um 440 μ) (HEILBRON, WALKER u. BECK, *C.* **1925.** II. 37; ATKINSON u. HEILBRON, *C.* **1926.** I. 3334), jedoch ebensowenig Desensibilisierung wie bei folgenden: 4'-Oxy-3'-methoxy-2-styrylbenzopyryliumchlorid (Absorption im tiefen Rot); 5,7-Dimethoxy-2-phenyl-4-p-dimethylamidostyrylbenzopyryliumchloroferriat (Band bei 550 μ); 7-Oxy-2-p-methoxystyryl-4-p-dimethylamidostyrylbenzopyryliumchlorid (Absorption von 460—640 μ); 3-p-Dimethylaminostyryl- β -naphthapyryliumperchlorat (Band mit einem Maximum bei 450 μ). Schwache Sensibilisierung wurde beobachtet beim 2-p-Methoxystyrylbenzopyryliumchlorid (Absorption vom Ultraviolett bis 440 μ), beim 3-(β -2'-Oxy-1'-naphthylvinyl)- β -naphthapyryliumchlorid (DICKINSON u. HEILBRON, *C.* **1927.** I. 1832) u. beim 4-Phenyl-2,6-p-p-tetramethyldiaminodistyrylpyryliumchloroferriat (s. unten; Absorption bei 550 u. (schwach) bei 435 μ). Das 2-p-Dimethylaminostyrylbenzopyryliumchloroferriat (V) von BUCK u. HEILBRON (*C.* **1923.** III. 671; Maximum bei 635 μ) wirkt stärker sensibilisierend als Safranin. Da aber alle Effekte durch Sulfit u. Soda aufgehoben werden, besitzen diese Salze keine prakt. Bedeutung. — Da in der Cyaningruppe die CH-Kette stets eine ungerade Zahl von C-Atomen enthält, ist eine „virtuelle Tautomerie“ möglich (MILLS u. BRAUNHOLTZ, *C.* **1923.** I. 934). Vff. untersuchen daher einige symm. 2,2'-Divinylensalze, die von den echten Cyaninen außerordentlich verschieden sind, das aus Chinaldinjodäthylat u. Glyoxal leicht zugängliche 2,2'-Divinylendichinolin-1,1-dijodäthylat (VI), das nicht sensibilisiert (Band bei 510 μ), sein 4,4'-Diphenylderiv. u. endlich das 4,4'-Diphenyl-2,2'-divinylchinazolin-1,1-dijodmethylat (VII), die die Empfindlichkeit der Platte stark vermindern. Aus demselben Grunde wurden die Kondensationsprodd. von 4-Phenylchinaldin- u. 4-Phenyl-2-methylchinazolinjodmethylat mit Indol-3-aldehyd (VIII u. IX) untersucht; sie färben im Gegensatz zu den entsprechenden Carbocyaninen Wolle u. Seide nur rot (nicht blau). Die entsprechende, aus 7-Methoxy-2-phenyl-3,4-dimethylbenzopyryliumchlorid u. Indol-3-



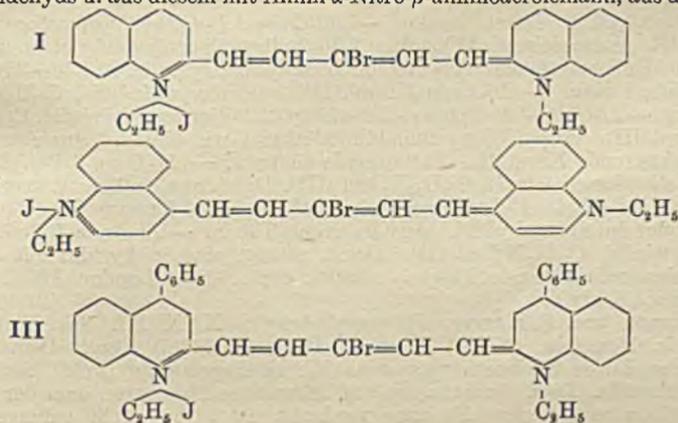


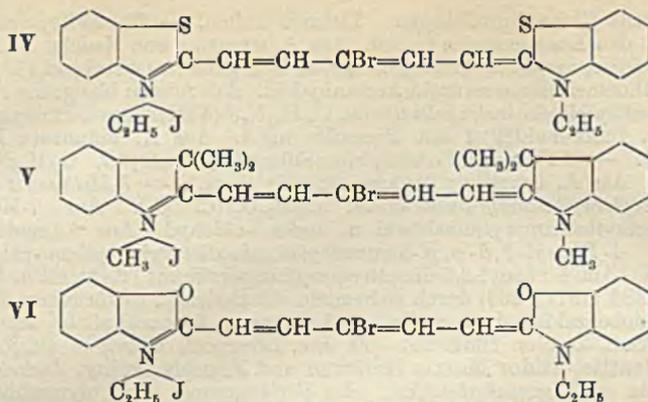
aldehyd entstehende Verb. X ist im Gegensatz dazu ein Woll purpurblau färbender Stoff. Es wird darauf hingewiesen, daß die genannte Pyryliumverb. die angegebene Formel hat u. nicht wie HEILBRON u. ZAKI (C. 1926. II. 2593) vermuteten, 7-Methoxy-4-phenyl-2,3-dimethylbenzopyryliumchlorid ist. Die Verb., aus der das fragliche Prod. mit GRIGNARD'schem Reagens entstand, ist nämlich nicht 7-Methoxy-2,3-dimethylchromon, sondern, wie CANTER, CURD u. ROBERTSON (C. 1931. II. 853) gezeigt haben, 7-Methoxy-2-phenyl-3,4-dimethyleumarin.

Versuche. 4-Phenyl-2-methylchinazolinjodmethylat, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$ (II). Aus 1,2-Dimethyl-4-chinazolon in Anisol mit Phenyl-MgBr; Erhitzen der Base mit HJ in A. Aus W. kanariengelbe Nadeln, F. 208° (Zers.). — 4-Phenyl-2-p-dimethylaminostyrylchinazolinjodmethylat, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{J}$ (IV). Aus dem vorigen mit Dimethylaminobenzaldehyd u. Piperidin. Purpurrote Nadeln mit grünem Metallglanz. F. 202° (Zers.). — 4-Phenyl-2-oxystyrylchinazolinjodmethylat, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{J}$. Analog mit Salicylaldehyd. Aus A. orangefarbene Nadeln, F. 182° (Zers.). — 4,4'-Diphenyl-1,1'-dimethylchinazocarbocyaninjodid, $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{J}$ (III). Aus II mit Orthoameisensäureester in sd. Pyridin. Grünrote Nadeln, F. 270°. Wolle u. Seide werden leuchtend blau gefärbt. — 4,4'-Diphenyl-2,2'-divinylendichinazolin-1,1'-dijodmethylat, $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{J}_2$ (VII). Aus II mit Glyoxal in Pyridin. Braunrote Nadeln, F. 205° (Zers.). — 4-Phenyl-2-p-dimethylaminostyrylchinolindijodäthylat, $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{J}$. Aus 4-Phenylchinaldinjodäthylat (gelbe Nadeln, F. 200—201°) mit p-Dimethylamidobenzaldehyd u. Piperidin. Aus A. purpurfarbene Nadeln. Jodmethylat, $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{J}$. Darst. aus dem Jodmethylat des 4-Phenylchinaldins (F. 205°) analog. F. 227° (Zers.). — 4-Phenyl-2-p-oxystyrylchinolindijodmethylat, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{J}$. Analog aus 4-Phenylchinaldinjodmethylat u. p-Oxybenzaldehyd. Braune Nadeln. Jodäthylat, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ON}_2\text{J}$. F. 220° (Zers.). — 4-Phenyl-2-p-methoxystyrylchinolindijodäthylat, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{ON}_2\text{J}$. Aus 4-Phenylchinaldinjodäthylat u. Anisaldehyd. Aus A. braune Nadeln, F. 247°. — 4,4'-Diphenyl-1,1'-dimethyl-2,2'-carbocyaninjodid, $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{J}$ (entsprechend I). Aus 4-Phenylchinaldinjodmethylat u. Orthoameisensäureester in Acetanhydrid. Aus A. goldgrüne Nadeln. 1,1'-Diäthylverb., $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{J}$ (I), analog. — 4,4'-Diphenyl-2,2'-divinylendichinolin-1,1'-dijodmethylat, $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{J}_2$. Aus 4-Phenylchinaldinjodmethylat u. Glyoxal in Pyridin. Aus Pyridin grünbraune Nadeln. Dijodäthylat, $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{J}_2$, tiefrote, grün reflektierende Tafeln. — 2,2'-Divinylendichinolin-1,1'-dijodäthylat, $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{J}_2$

(VI). Analog aus Chinaldinjodäthylat. Tiefrote Tafeln. — *Chinaldinjodisopropylat*, $C_{13}H_{16}NJ$. Aus den Komponenten in Bzl. Aus A. cremefarbene Nadeln, F. 163—165° (Zers.). — *1,1'-Diisopropyl-2,2'-carbocyaninjodid*, $C_{27}H_{20}NJ$ (entsprechend I). Aus dem vorigen mit Orthoameisensäureester in Acetanhydrid. Aus Aceton blaugrüne Nadeln. — *4-Phenyl-2,3'-indolylvinylchinolinjodmethylat*, $C_{26}H_{21}N_2J$ (VIII). Aus 4-Phenylchinaldinjodmethylat u. Indol-3-aldehyd mit Piperidin in A. Aus A. braunrote Krystalle, F. 252° (Zers.). — *4-Phenyl-2,3'-indolylvinylchinazolinjodmethylat*, $C_{25}H_{20}N_3J$ (IX). Darst. analog. Aus A. braunrote Nadeln, F. 238° (Zers.). — *7-Methoxy-2-phenyl-3-methyl-4,3'-indolylvinylbenzopyryliumchlorid*, $C_{28}H_{22}O_2NCl$ (X). Aus 7-Methoxy-2-phenyl-3,4-dimethylbenzopyryliumchlorid u. Indol-3-aldehyd. Aus A. metall. blaue Nadeln. — *4-Phenyl-2,6-p,p'-tetramethyldiaminodistyrylpyrylium-chloroferriat*, $C_3H_3ON_2Cl_2Fe$. Aus 4-Phenyl-2,6-dimethylpyryliumperchlorat (BAEYER u. PICCARD, LIEBIGS Ann. 384 [1911]. 208) durch Behandeln mit Sodalsg., gasförmigem HCl in A., p-Dimethylamidobenzaldehyd, dann $FeCl_3$. Aus Aceton bronzeähnliche, rote Nadeln. (Journ. chem. Soc., London 1932. 251—60. Jan. Liverpool, Univ.) BERGMANN.

Stanley Beattie, Isidor Morris Heilbron und Francis Irving, Dicarbo-cyanine.
Eine neue Reihe von Cyaninfarbstoffen. Da Verlängerung der Polymethinkette in Cyaninfarbstoffen die Absorption nach Rot verschiebt (vgl. BLOCH u. HAMER, C. 1928. I. 874), untersuchten Vff. das Verh. von Dicarbo-cyaninen (Kette von 5 CH-Gruppen), die im extremen Rot oder im Ultrarot absorbieren müßten; eine solche Verb. ist schon von KÖNIG (C. 1923. I. 443) erwähnt worden. Zur Verknüpfung der heterocyclischen Systeme wurden Derivv. des Chlor- u. Bromaldehyds verwendet, besonders α -Chlor- (bzw. α -Brom)- β -anilinoacroleinanil, $C_6H_5 \cdot N \cdot CH \cdot CBr \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5$, das aus Mucobromsäure mit Anilin in A. entsteht (DIECKMANN u. PLATZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 [1904]. 4638). Das Bromaldehydanil gibt mit Chinaldinjodäthylat in Pyridin-Piperidin 11-Brom-1,1'-diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid (I) (Absorptionsmaximum bei 700 μ), das stark sensibilisierend wirkt (maximal bei 755 μ). Lepidinjodäthylat gibt analog II, das eine noch längere Konjugation besitzt u. bei 800 μ (840 μ) maximal absorbiert (sensibilisiert). 4-Phenylchinaldinjodäthylat liefert mit α -Brom- β -anilinoacroleinanilbromhydrat 11-Brom-4,4'-diphenyl-1,1'-diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid (III), das bei 730 u. 700 μ absorbiert; wie in vielen anderen Fällen schwächt Phenyl in 4-Stellung die sensibilisierende Wrkg. — 10-Brom-1,1'-diäthylthiodicarbocyaninjodid (IV) entsteht aus 1-Methylbenzthiazoljodäthylat mit α -Brom- β -anilinoacroleinanilbromhydrat. Auch hier gilt (vgl. BLOCH u. HAMER, l. c.) die erwähnte Regel: Maximum der Sensibilisierung (Absorption) bei 690 (645 μ). Analog entsteht aus 1,2,3,4-Tetramethylindoleniniumjodid 10-Brom-1,1',3,3',3'-hexamethylindodicarbocyaninjodid (V), ist tiefblau (im Gegensatz zum Astraphloxin FF) u. absorbiert maximal bei 645 μ , aus Methylbenzoxazoljodäthylat 10-Brom-1,1'-diäthylloxadicarbocyaninjodid (VI). Die VI entsprechende Chlorverb. absorbiert bei 580 μ ; die sensibilisierende Wrkg. hat Maxima bei 615 u. 560 μ . — Im allgemeinen wird durch eine Vinylgruppe das Absorptions(haupt)maximum um 92, das der Sensibilisierung um 103 μ nach Rot verschoben. — Aus Mucobromsäure u. Na-Nitrit entsteht das Na-Salz des Nitromalondialdehyds u. aus diesem mit Anilin α -Nitro- β -anilinoacroleinanil, aus dem Nitrodi-





carbocyanine dargestellt werden können. 11-Nitro-1,1'-diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid absorbiert bei 490 u. 580 $\mu\mu$ u. wirkt nicht nur nicht sensibilisierend, sondern sogar decsensibilisierend. Die Nitrogruppe wirkt hier also analog wie in der Dinitroverb. von MILLS u. HAMER (Journ. chem. Soc., London 1920. 1550).

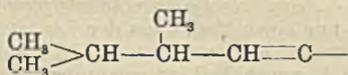
Versuche. Es wird eine Vorschrift für die Darst. von Mucocochlorsäure angegeben. — 10-Brom-1,1',3,3,3',3'-hexamethylindodicarbocyaninjodid, C₂₇H₃₀N₂BrJ (V). Aus α -Brom- β -anilinoacroleinanil, 1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumjodid u. der entsprechenden freien Methylenbase (oder der entsprechenden Menge K-Acetat) in Ä. Aus Aceton tiefgrüne Krystalle. Färbt Seide, Wolle u. tanningebeizte Baumwolle leuchtend blau. — 10-Chlor-1,1',3,3,3',3'-hexamethylindodicarbocyaninjodid, C₂₇H₃₀N₂ClJ. Darst. analog, aber in Acetanhydrid. Aus A. grüne Krystalle, F. 240—241° (Zers.). — 10-Chlor-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-diäthylindodicarbocyaninjodid, C₂₉H₃₄N₂Cl₂J. Darst. analog aus 2,3,3-Trimethyl-1-äthylindoleniniumjodid. Aus A. grüne Nadeln. Chlorid, C₂₉H₃₄N₂Cl₂, aus der freien Trimethylindoleninbase. — 10-Nitro-1,1',3,3,3',3'-hexamethylindodicarbocyaninjodid, C₂₇H₃₀O₂N₃J. Aus 1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumjodid, 1,3,3'-Trimethyl-2-methylenindolenin u. α -Nitro- β -anilinoacroleinanil in A. Aus A. braune Krystalle; färbt Wolle u. gebeizte Baumwolle tiefrot. — 11-Chlor-1,1'-diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid, C₂₇H₂₆N₂ClJ entsprechend (I). Aus α -Chlor- β -anilinoacroleinanil u. Chinaldinjodäthylat in Pyridin mit Piperidin. Aus A. grüne Krystalle, F. 228—230° (Zers.). Färbt Seide u. Wolle grünblau. — 11-Brom-1,1'-diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid, C₂₇H₂₆N₂BrJ (I). Darst. analog. — 11-Nitro-1,1'-diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid, C₂₇H₂₆N₃O₂J (entsprechend I). Analog mit α -Nitro- β -anilinoacroleinanil u. Piperidin in Py. Aus Aceton tiefbraune Krystalle, färbt tiefrot. — 10-Chlor-1,1'-diäthylzadicarbocyaninjodid, C₂₃H₂₂O₂N₂ClJ (entsprechend VI). Aus α -Chlor- β -anilinoacroleinanil u. 1-Methylbenzoxazoljodäthylat mit K-Acetat in Acetanhydrid. Aus Aceton grüne Krystalle, F. 214 bis 215° (Zers.). Färbt leuchtend purpurrot. — 10-Brom-1,1'-diäthylzadicarbocyaninjodid, C₂₃H₂₂O₂N₂BrJ. Darst. analog. — 10-Chlor-1,1'-diäthylthiodicarbocyaninjodid, C₂₃H₂₂N₂ClJS₂ (entsprechend IV). Aus 1-Methylbenzthiazoljodäthylat u. α -Chlor- β -anilinoacroleinanil wie üblich. Aus Aceton blaugüne Krystalle, F. 233—234° (Zers.). Färbt leuchtend blau. — 10-Brom-1,1'-diäthylthiodicarbocyaninjodid, C₂₃H₂₂N₂BrJS₂. Darst. analog. — 11-Chlor-4,4'-diphenyl-1,1'-diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid, C₃₉H₃₄N₂ClJ (entsprechend III). Aus 4-Phenylchinaldinjodäthylat wie üblich. Aus Aceton grün, golden reflektierende Krystalle. Färbt Seide tiefgrün. — 11-Brom-4,4'-diphenyl-1,1'-diäthyl-2,2'-dicarbocyaninjodid, C₃₉H₃₄N₂BrJ (III). Darst. analog. Aus A. grüne Nadeln. — 11-Chlor-1,1'-diäthyl-4,4'-dicarbocyaninjodid, C₂₇H₂₆N₂ClJ (entsprechend II). Aus Lepidinjodäthylat in Acetanhydrid. Aus A. grüne Tafeln. — 11-Brom-1,1'-diäthyl-4,4'-dicarbocyaninjodid, C₂₇H₂₆N₂BrJ (II). Darst. analog, aber in Pyridin mit Piperidin, Grüne, golden reflektierende Tafeln. (Journ. chem. Soc., London 1932. 260—68. BERGMANN.

H. Salomon und P. Karrer, Pflanzenfarbstoffe. XXXVIII. Ein Farbstoff aus „rotem“ Reis, Monascin. (XXXVII. vgl. C. 1931. II. 3348.) Der in Ostasien durch Züchtung des Pilzes Monascus purpureus Wentii hergestellte „rote“ Reis enthält mehrere Farbstoffe. Die Reindarst. des tief braunroten Pigmentes, dem der rote Reis hauptsächlich seine intensive Färbung verdankt, ist bisher nicht gelungen. Wohl

aber konnten Vff. eine tief gelbe Komponente rein isolieren, für welche sie den Namen *Monascin* vorschlagen. Die Mol.-Gew.-Bestst. u. Analysen stimmen am besten auf eine Bruttoformel $C_{24}H_{30}O_6$, aber erstere Bestst. sind wegen der Zersetzlichkeit des Farbstoffes in Lsg. unsicher. OCH_3 nicht vorhanden. Die Acetylierung ist nicht gelungen, wohl aber die Hydrierung, allerdings mit schlechter Ausbeute wegen weitgehender Zers. Oxydationsverss. mit HNO_3 , $KMnO_4$, CrO_3 , Ozon u. H_2O_2 ergaben reichlich Oxalsäure, sonst keine definierten Prodd.; jedoch scheinen niedrigere Fettsäuren gebildet zu werden. Über die chem. Natur des Monascins läßt sich noch nicht mehr sagen, als daß es großenteils aliphatisch. Struktur besitzen muß.

Versuche. *Monascin*, $C_{24}H_{30}O_6$. Roten Reis mit Ä. erschöpfend extrahiert, wonach der Reis noch rot gefärbt ist, Extrakt eingeengt, bei ca. 60° eine Woche stehen gelassen, Nd. abgesaugt, mit eiskaltem Ä., dann PAe. gewaschen, zur Entfernung anorgan. Beimengungen mit k. Aceton verrieben, abgesaugt, mit Aceton gewaschen, Lsg. im Vakuum bis zur Sirupdicke konz., erstarrtes Prod. mehrmals aus absol. A. umkrystallisiert. Schwefelgelbe Blättchen, bei ca. 130° sinternd, F. $135-140^\circ$, unl. in W. u. PAe., sonst mehr oder weniger l., sehr langsam l. in k. wss., dagegen ll. in alkoh. Lauge (braunrot), aus äth. Lsg. durch wss. NaOH extrahierbar, aus alk.-alkal. Lsg. durch CO_2 fällbar. Die alkal. Lsg. zers. sich schnell. Reduziert FERLINGSche Lsg. nicht u. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. Diazomethan wirkt auf die Chlf.-Lsg. zunächst nicht, dann stürm. ein unter Zers. Br wirkt addierend u. substituierend. — *Dihydroderiv.*, $C_{24}H_{32}O_6$. In Eg. mit Pt. Aus wenig A. Nadeln, F. 130 bis 131° , in Lsg. zersetzlich. (Helv. chim. Acta 15. 18—22. 1/2. 1932. Zürich, Univ.) LB.

Fritz Reindel und Helmut Kipphan, Über die Einwirkung von Ozon auf Ergosterin und seine Derivate. Die Ozonisierung des Ergosterins verläuft nur dann n., wenn man mit 1,5- bis 2,5%ig. Ozon u. in Hexan oder PAe. bzw. PAe.-Essigester-gemisch arbeitet — andernfalls erhielten Vff. (z. B. mit 8—10%ig. Ozon in CCl_4) Ozonide, die auf 1 Mol Ergosterin 15—18 Atome Sauerstoff enthielten. Während allo- α -Ergostanol, sein Acetylderiv. u. Chlorergostan mit Ozon nicht reagieren, geben Ergosterin, sein Acetylderiv. u. α -Ergostenol körnige, sich gegen 100° zers. Ozonide. Das Ozonid des Ergosterylacetats wurde zuerst in aldehydfreiem Ä.-Eg. katalyt. hydriert; dann wurden die flüchtigen Stoffe abgetrennt. Der bereits früher (C. 1930. II. 3419) beschriebene, neben einem Harz entstehende Aldehyd konnte auch jetzt nicht rein dargestellt werden, wohl aber sein Semicarbazon u. sein Dinitrophenylhydrazon. Der Aldehyd ist Methylisopropylacetaldehyd, da Oxydation zur bekannten Methylisopropylessigsäure (F. des Amids 131,5 $^\circ$) führt. — Es muß also eine Doppelbindung des Ergosterins in der Seitenkette liegen. Überraschenderweise ist diese strukturell verschieden von der des Cholesterins, da sie nebenst. Struktur besitzen muß. Viel-



leicht hängt mit dieser Verschiedenheit zusammen, daß pflanzliche Sterine (Sitosterin) vom tier. Organismus nicht resorbiert werden (SCHÖNHEIMER, C. 1930. I. 851). Ergosterin muß allerdings wenigstens in kleinen Mengen resorbierbar sein, möglicherweise in Form der leicht sich bildenden Mischkristalle mit Cholesterin. Im α -Ergostenol muß die Seitenkette hydriert sein, da es bei der Ozonisierung den Aldehyd nicht gibt. — Die Ozonide des Ergosterinacetats $C_{29}H_{44}O_{11}$ u. des Ergosterins selbst, $C_{27}H_{42}O_{10}$, wurden aus Chlf. mit Hexan umgefällt. *Dinitrophenylhydrazon des Methylisopropylacetaldehyds*, $C_{12}H_{16}O_4N_4$, aus Lg. goldgelbe Blätter, F. $124-125^\circ$ (das Mononitrophenylhydrazon, F. 102° , konnte nicht in reiner Form gewonnen werden). — *Methylisopropylacetamid*, $C_6H_{13}ON$. Aus dem Aldehyd mit $AgNO_3$ u. Baryt; Darst. über das rohe Chlorid — ferner aus der Methylisopropylessigsäure von VAN ROMBERGH (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5 [1886]. 232). Aus Lg., dann Hochvakuumdest. Blättchen, F. $130,5-131,5^\circ$. Auch *Ag-Salz*, $C_6H_{11}O_2Ag$, aus viel W. farblose Nadeln, u. *Cu-Salz* — aus dem Ba-Salz mit $AgNO_3$ bzw. $CuCl_2$ —, aus A. feine grüne Nadelbüschel, Dunkel-färbung ab 280° , waren bei der analyt. u. synthet. Säure ident. (LIEBIGS Ann. 493. 181—90. 4/2. 1932. Chem. Inst. Weihenstephan d. Techn. Hochsch. München.) BERG.

Isidor Morris Heilbron und James Charles Edward Simpson, Versuche in der Sterinreihe. 11. Mitt. Die Bildung von Äthern des Ergosterins und seiner Derivate. (10. vgl. C. 1931. I. 1928.) Da Ergosterychlorid nicht darstellbar ist, können nach der für Cholesterin brauchbaren Methode von DIELS u. BLUMBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 2847) keine Ergosterinäther hergestellt werden. Während die Methylierung von Ergosterin mit Dimethylsulfat nicht gelang, führte die Verwendung

von CH_3J u. Ag_2O , das nach HAWORTH, HIRST u. MÜLLER (C. 1930. I. 2393) aktiviert war, zum Ziel, wenn etwas NaOH zugesetzt wurde. Ebenso konnte der Äthyläther u. der Methyläther des α -Dihydroergostenols u. des α -Ergostenols gewonnen werden. Auch die Umsetzung von Ergosterin-Na mit CH_3J ist brauchbar, verläuft sogar schneller; analog konnte der Ergosterinbenzyläther hergestellt werden. Ergosterinmethyläther, der die Fabrkk. des Ergosterins gibt, liefert mit HCl ein Isomeres, das einheitlich zu sein scheint, mit Hg -Acetat einen Dehydroergosterinmethyläther, dessen Bldg. beweist, daß beim Übergang von Ergosterin in Dehydroergosterin nicht die sekundäre Alkoholgruppe angegriffen wird. Die Absorption des Methyläthers ist dieselbe wie die des Ergosterins; bei der Bestrahlung in A. findet dieselbe Absorptionsänderung statt, durch die nach 5 Stdn. ein Maximum bei $247 \mu\mu$ entsteht, während die überbestrahlte Lsg. nur schwache allgemeine Absorption zeigt. $0,1 \gamma$ des Bestrahlungsprod. zeigte keine antirachit. Wirksamkeit, die bei 5γ beobachtete kleine Wrkg. dürfte auf teilweise photochem. Entalkylierung zurückzuführen sein. Dasselbe gilt für die andern Äther. — Auch α -Ergostenolmethyläther wird durch HCl in ein Isomeres, den β -Ergostenolmethyläther, verwandelt.

Versuche. *Ergosterinmethyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$. Nach den angegebenen Methoden. Aus Essigester-A. Blättchen, F. 151—152°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -114^\circ$ (in Chlf.). — *Ergosterinbenzyläther*, $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}$. Aus Ergosterin-K u. Benzylchlorid. Aus Essigester, dann Aceton seidige Nadeln, F. 134—135°, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -61^\circ$ (in Chlf.). — *Ergosterinäthyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}$. Darst. mit Ag_2O , NaOH u. Jodäthyl. Aus Aceton Nadelchen, F. 123—124°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -111^\circ$ (in Chlf.). — *Dehydroergosterinmethyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}$. Aus Ergosterinmethyläther u. Mercuriacetat in Eg.-Methanol. Aus Essigester-Methanol, dann Bzl.-A. dicke Nadeln, F. 106°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +166^\circ$ (in Chlf.). — *Isoergosterinmethyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$. Aus Ergosterinmethyläther u. HCl -Gas in Chlf. Aus Aceton Tafeln, F. 116°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -66^\circ$ (in Chlf.), Absorptionsmaximum bei $247 \mu\mu$. — *α -Dihydroergosterinmethyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}$. Aus α -Dihydroergosterin mit Ag_2O , NaOH u. Jodmethyl. Aus Essigester-Methanol, dann Aceton Blättchen, F. 148°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -22,8^\circ$ (in Chlf.). — *α -Ergostenolmethyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$. Darst. wie beim vorigen. Aus Ä.-Methanol Tafeln, F. 56°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +6,3^\circ$ (in Chlf.). — *β -Ergostenolmethyläther*, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}$. Aus dem vorigen mit HCl in Chlf. Aus A. Tafeln, aus Ä.-Methanol Nadeln, F. 100°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +15,3^\circ$ (in Chlf.). Das Präparat dürfte noch α -Verb. enthalten, da es in konz. Lsg. noch die TORSELLI-JAFFESCHE Rk. gab. (Journ. chem. Soc., London 1932. 268—73. Jan. Liverpool, Univ.) BERG.

E. Montignie, *Einige neue Ester des Cholesterins*. XV. (XIV. vgl. C. 1931. I. 3015.) *Acetylsalicylsäurecholesterylester*, $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_4$. Je 1 Mol. Acetylsalicylsäure u. Cholesterin 2 Stdn. auf 150° erhitzen, mit sd. A. aufnehmen. Krystalle, F. 105°. Gibt LIEBERMANNSCHE Rk. Wird durch alkoh. KOH zu Cholesterin, Salicyl- u. Essigsäure verseift. Mit Br in Eg. ein Dibromid, F. 108°. — *Acetylkresotinsäurecholesterylester*, $\text{C}_{37}\text{H}_{54}\text{O}_4$. Analog bei 180° ($1/2$ Stde.). Sd. A. löst nur einen Teil. Aus der Lsg. fällt ein Gemisch von Cholesterin u. einem seiner Isomeren aus, welches ein Dibromid von F. 112° u. ein Acetat von F. 102° liefert. Der in A. ungel. Teil ist genannter Ester, aus Eg. Krystalle, F. 158—159°. *Dibromid*, F. 118—119°. — *Camphocarbonsäurecholesterylester*, $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_3$. Darst. bei 130° ($1/4$ Stde.). Der in A. l. Teil (Krystalle, F. 139—140°) ist wieder ein Gemisch von Cholesterin u. einem seiner Isomeren; Acetat, F. 110°. Der in A. unl. Teil ist der Ester, F. 178—179°. *Phenylhydrazon*, Krystalle, F. 184°. *Oxim*, F. 160°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1852—53. Dez. 1931.) LB.

Wilfrid B. S. Bishop, *Über die Bestrahlung von Cholesterin*. Röntgenstrahlen u. Radiumstrahlen verändern Cholesterin in Lsgg. in Chlf. u. Tetrachlorkohlenstoff, nicht aber in A. u. Bzl. Es tritt eine F.-Erniedrigung von etwa 35° ein. Da die Lösungsm. selbst von den Strahlen angegriffen werden (Erniedrigung des Kp. um ca. 1°; Freisetzen von Chlor), dürfte die Wrkg. auf Cholesterin nur indirekt sein. (Chem. Engin. Mining Rev. 24. 145—46. 5/1. 1932. Sydney, Univ.) BERGMANN.

[russ.] Julij Ssigismundowitsch Salkind, *Chemie der cycl. Verbindungen*. 3. Aufl. Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (318 S.) Rbl. 3.25.

E. Biochemie.

E₁. Enzymchemie.

Heinrich Wieland und **Walter Mitchell**, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*. XXIX. *Über die dehydrierenden Enzyme der Milch*. IV. (XXVIII. vgl. C. 1931.

II. 226, III. vgl. C. 1931. I. 292.) In der vorigen Mitt. war nachgewiesen worden, daß die durch die Milchdehydrasen beschleunigten Aldehydrkk. (Dehydrierung durch O_2 u. durch Methylenblau; Dismutation) auf ein einziges Enzym zurückzuführen sind. Hingegen ist noch nicht klar, ob Xanthindehydrase u. Aldehydrase ident. sind. Die bisherigen Tatsachen (WIELAND u. ROSENFELD, C. 1930. I. 1159) sprechen in der Hauptsache dagegen. Überraschenderweise wurde nur die Entfärbungszeit für eine gegebene Menge Methylenblau (MB) nicht verkürzt, wenn die beiden Substrate Xanthin u. Salicylaldehyd nebeneinander in optimaler Konz. vorlagen (C. 1931. I. 292); nur bei Verwendung von Acetaldehyd wurde in geringem Maße eine Verkürzung über die der wirksameren Xanthindehydrase entsprechende Zeit hinaus beobachtet. Analoges hat auch SEN (C. 1931. II. 1437) am System Hypoxanthin-Vanillin beobachtet; doch ist sein Schluß auf Einheitlichkeit der Fermentsystems nicht berechtigt, weil er die Möglichkeit adsorptiver Hemmung nicht berücksichtigt. — Es wird gezeigt, daß die bei der enzymat. Dehydrierung von Xanthin entstehende Harnsäure genau dem hydrierten MB äquivalent ist — für die Harnsäurebest. bei Ggw. von Leuko-MB wird eine Methode angegeben. Vff. untersuchen die Dehydrierung mit MB in der Kombination Xanthin-Acetaldehyd, u. zwar werden die Aldehydmengen variiert u. die Entfärbungszeit u. gebildete Harnsäure gemessen. In zwei Reihen mit Na-Acetat u. Phosphat als Puffer ($p_H = 7,6$ bzw. $8,0$) ergibt sich, daß der gesamte Farbstoff für die Dehydrierung von Xanthin verbraucht wird, während der Aldehyd bestenfalls bei den höchsten Konz. mitreagiert — u. das in Ansätzen mit dem molaren Verhältnis Aldehyd: Xanthin = $66, 132, 264, 50, 100, 200:1$. Der Aldehyd wirkt nur hemmend, indem die Geschwindigkeit mit steigender Entfärbungszeit u. abnehmender Zahl der Enzymeinheiten sinkt. Analog dem Xanthin verhält sich Hypoxanthin; die Ergebnisse ändern sich auch nicht, wenn weniger Purinbase angewandt wird als zur MB-Hydrierung nötig ist — das gesamte Xanthin wird dehydriert. Die Entfärbung erfolgt deutlich langsamer als mit Acetaldehyd allein. — Chinon verhält sich den Milchdehydrasen gegenüber als wirksamer Acceptor, aber sehr bald tritt Verlangsamung der Rk. u. Zerstörung des Enzyms ein (ähnlich dem Verh. gegen Succinodehydrase). Es wurde bei $p_H = 6,80$ gearbeitet u. mit farblosen Chinonlsgg., da gedunkelte ihren Titer in der Mischung mit Acetaldehyd u. Xanthin verändern. Der genannte Effekt tritt mit Acetaldehyd — u. auch mit Salicylaldehyd — deutlich ein, aber bei genügend großer Enzymmenge kann vor ihrer völligen Zerstörung alles Chinon umgesetzt sein. Verd. Lsgg. zeigen einen etwas größeren Umsatz (Schädigung des Enzyms kleiner). Chinon ist als Acceptor dem MB überlegen; unter Bedingungen, wo es sich wie MB etwa in einer Rk. nullter Ordnung umsetzt, ist die Geschwindigkeit doppelt so groß wie mit MB. Während mit MB die Dehydrierung der Purinbasen schneller verläuft als die der Aldehyde, ist es mit Chinon umgekehrt. Im Gemisch Xanthin u. Acetaldehyd konnte mit Chinon eine Steigerung der Geschwindigkeit über die der rascheren Dehydrierungsrk. hinaus beobachtet werden, besonders in Ansätzen mit geringeren Aldehydkonz. Die Analyse der Chinonansätze ergibt, daß die Hauptmenge dieses Acceptors für die Dehydrierung des Aldehyds, nicht des Xanthins dient. Dieser wesentliche Unterschied gegenüber den MB-Verss. steht im Einklang mit der schon früher getroffenen Feststellung, daß für die enzymat. Dehydrierung nicht allein das Affinitätsverhältnis zwischen Substrat u. wirksamer Oberfläche entscheidend ist, sondern vielmehr die Abstimmung des H_2 -Acceptors auf das System Substrat-Enzym. — Daß die große Affinität der Purinbasen zum Enzym in den Chinonverss. nicht merkbar wird, ist darauf zurückzuführen, daß Teile der akt. Oberfläche von Chinon blockiert sind, während in den MB-Verss. die Purinbasen die Adsorption des Farbstoffs an das Enzym unterbinden. Daß die Chinonhemmung den Aldehyd weniger trifft — obwohl er an sich weniger enzymaffin ist — wird so gedeutet, daß die Zerfallsrk. Enzym-Aldehyd-Chinon \rightarrow Enzym + Säure + Hydrochinon geschwinder verläuft als die Rk. Enzym-Xanthin-Chinon \rightarrow Enzym + Harnsäure + Hydrochinon. Zur Erklärung der Beobachtungen an den gemischten Systemen muß weiterhin angenommen werden, daß die Purinbase die wirksame Oberfläche des Enzyms bzw. der Enzyme besetzt u. so den Aldehyd an der Beteiligung hemmt — was durch den Befund von DIXON u. THURLOW (C. 1925. I. 234) gestützt erscheint, daß Harnsäure die Aldehyddehydrierung durch das Milchenzym verlangsamt. Für die Chinonverss. kann man natürlich nicht analog annehmen, daß Aldehyd allein die Xanthindehydrierung hemmt. Wenn ein einziges Enzym vorläge, könnte man schließen, daß Chinon am stärksten adsorbierbar ist u. so über die Beteiligung von Xanthin u. Aldehyd entscheidet, die nach der Ge-

schwindigkeit der angegebenen Rkk. erfolgt. Nun spricht aber außer den schon bekannten Gründen für die Zweifelt des Milchdehydrasesystems die Beobachtung, daß in den gemischten Verss. mit Chinon die Umsatzgeschwindigkeit höher ist als in den Einzelsystemen. Die hier beobachtete Xanthinreaktionshemmung wäre vielleicht so zu deuten, daß eine Adsorptionsverb. Xanthindehydrase-Chinon-Aldehyd \rightleftharpoons Xanthindehydrase-Chinon + Aldehyd auftritt. — Phenylglyoxal, das in W. gegen O₂ indifferent ist, dagegen unter Mithilfe von Pd-Schwarz autoxydiert wird (auch mit Chinon), kann auch durch das Milchferment dehydriert werden. Aus den Verss. über die optimale Konz. geht hervor, daß sich Phenylglyoxal bzgl. der Affinität zum Enzym den Fettaldehyden, nicht den aromat., anschließt. Das gilt für MB, während Chinon indifferent ist. — Bei der Dehydrierung von Xanthin u. Hypoxanthin mit einem O₂-MB-Gemisch ist der Sauerstoffverbrauch derselbe wie in reinem O₂, während im O₂-Chinongemisch eine Verminderung eintritt. Der Grund dafür ist der, daß Leuko-MB durch seine Autoxydation den O₂-Verbrauch bedingt — der hier also nur indirekt ist —, während das Hydrierungsprod. des Chinons nicht autoxydierbar ist. Dementsprechend ergibt beim Hypoxanthin die Kombination von O₂ u. MB eine Steigerung der Rk.-Geschwindigkeit. Die früher beobachtete allmähliche Hemmung durch das infolge der Autoxydation des Leuko-MB gebildete H₂O₂ wurde auch hier gefunden. — Bei der Unters. des Einflusses von Schwermetallsalzen auf die enzymat. Rk., die an der Entfärbungszeit von MB bestimmt wurde, ergab sich: Cu hemmt schon in einer Konz. von 5×10^{-6} g-Atomen um 20%; bei der vierfachen Konz. tritt vollständige Entfärbung erst ein, wenn frische Enzymflsg. nachträglich zugesetzt wird. HgCl₂ inaktivierte in der Konz. 3×10^{-5} , AgNO₃ in der Konz. 4×10^{-5} ; Blei wirkt weniger, ebenso Ferrosulfat, noch weniger Zink, Arsenik etwa so stark wie Blei (vgl. BARRY, BUNBURY u. KENAWAY, C. 1929. I. 3115). Chrom-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Cadmium- u. Thalliumsalze hemmen bemerkenswerterweise nicht. Während die Xanthindehydrierung von CN' nicht beeinflusst wird, verhindert Zusatz von CN' in stöchiomet. Verhältnis vor der Zugabe der Salze die Hemmung durch Hg u. Au vollständig, durch Ag teilweise. Nicht beeinflusst wird die schwache Hemmung durch Fe, Pb u. Zn. Es läßt sich zeigen, daß der Zusatz von CN' hemmt, der zur Bldg. der komplexen Cyanide nötig ist, so daß also die hemmende Wrkg. der Ionen bewiesen ist. Die überraschende Beobachtung, daß zur Bldg. der Komplexe nicht ausreichende CN'-Konz. stärker hemmen als das Metall ohne Cyanid, kann nicht erklärt werden. Sie wurde nur beim Hg, Au u. Ag, nicht beim Kupfer gemacht. Die Metallionen bewirken eine Ausflockung des Enzyms. — Wenn H₂S einige Zeit auf die Enzymflsg. einwirken gelassen u. dann durch Evakuieren oder mit N₂ entfernt wurde, so zeigte sich, daß auch $\frac{1}{150}$ -mol. H₂S Xanthindehydrase nicht sehr stark passiviert; die irreversible Hemmung beträgt rund 50% u. ist nach 5 oder 15 Min. dauernder Einw. von H₂S nahezu dieselbe. (LIEBIGS Ann. 492. 156—82. 18/1. 1932. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.) BERGMANN.

Heinrich Wieland und Otto B. Claren, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XXX. Über das dehydrierende Fermentsystem der Hefe.* (XXIX. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Vff. beabsichtigen die Unters. des aeroben Umsatzes der Hefe, um vom Standpunkt der Dehydrierungstheorie die vorliegenden komplizierten Verhältnisse zu klären u. evtl. die Vorgänge der Atmung u. Gärung auf ein einziges Fermentsystem zurückzuführen. Als Material diente untergärige Bierhefe, die zur Selbstverzehrung ihres Zellinhalts gebracht wurde, indem sie in wss. Suspension 15—20 Std. lang in O₂ geschüttelt wurde. Die morpholog. u. physiolog. intakten Präparate besitzen nur geringe Selbstgärung u. Selbstatmung, so daß an dieser „verarmten Hefe“ Rkk. studiert werden können, die erheblich langsamer sind als die Eigenrkk. der unvorbehandelten Hefe. Autolysate u. Macerationssaft sind zu wenig wirksam u. in ihrer Leistung zu wenig konstant. — Bei der Darst. der verarmten Hefe, die im Original eingehend behandelt ist, wurde festgestellt, daß — entgegen manchen Angaben — Toluol bakterielle Infektion am günstigsten verhindern kann, weil die Hemmung durch Toluol nur ca. 3—5%, die durch Chlf. u. Thymol 35 bzw. 60% ausmacht. — **D e h y d r i e r u n g** v o n A l k o h o l: Der O₂-Verbrauch der Hefe gegenüber Alkohol ist von $\frac{1}{4}$ -mol. bis $\frac{1}{120}$ -mol. (p_H = 6,8) linear; die Rk.-Geschwindigkeit ist in diesem Konz.-Bereich gleich, was die starke Affinität des A. zum Enzym beweist. Es werden die auf Oxydation zu Essigsäure ber. O₂-Mengen unter den Versuchsbedingungen in 60 Min. aufgenommen; daß auch in den letzten Min. der Umsatz nicht abnimmt, zeigt, daß die Oxydation über die Essigsäure hinaus — sogar mit erhöhter Geschwindigkeit — weitergeht. Die Geschwindigkeit ist unabhängig davon, ob O₂ oder Luft verwendet wird,

von der Puffersubstanz ist sie etwas abhängig: Phosphat erhöht etwas, optimal bei $\frac{1}{20}$ -mol.; mit $\frac{1}{3}$ -mol. Phosphat sinkt der Wert unter den nicht gepufferten Ansatz. (Es wird hier normalerweise stets mit $\frac{1}{25}$ -mol. Phosphatpuffer gearbeitet.) Wie bei den Essigbakterien beträgt die Geschwindigkeit der Methylenglycoldehydierung von A. mit verarmter Hefe nur 6—8% der der aeroben Rk., was Vff. auf die behinderte Diffusion der großen Moll. ins Zellinnere zurückführen. Dafür spricht, daß Zerstörung der Zellstruktur das in Rede stehende Geschwindigkeitsverhältnis wesentlich verschiebt, allerdings unter starker Herabsetzung der Absolutwerte. Auch mit MB gibt Dehydrierung von A. eine lineare Kurve; die letzten Spuren MB verschwinden nie (Dehydrierung von Leuko-MB durch einen unbekanntem Acceptor?). — Die Dehydrierleistung frischer Hefe — mit O_2 oder mit MB — wird durch $\frac{1}{40}$ -mol. A. nicht merklich beeinflusst; offenbar dienen Zellinhaltsstoffe als Substrat. „Verarmte Hefe“ steigert den O_2 -Umsatz mit A. auf das 20-fache, mit MB u. A. auf das 6-fache. In Trockenhefe ist die Eigenatmung gegenüber der frischen auf 16%₀, der Umsatz mit O_2 u. A. auf 22%₀ gefallen, während der mit MB um 15—20% gestiegen ist, bei gleichzeitiger Anwesenheit von O_2 sogar noch etwas mehr. Der Umsatz mit O_2 ist bei frischer Hefe 17-mal, bei Trockenhefe 2,5-mal so groß wie mit MB. Daraus wollen Vff. nicht den Schluß ziehen, daß die O_2 - u. die MB-Dehydrierung durch zwei verschiedene Enzyme erfolgt, von denen das erstere durch die Trocknung zu 80% zerstört, das letztere sogar etwas aktiviert wird. Es besteht die Möglichkeit, daß die Sprengung der Zellverbände das der Dehydrierung von A. dienende Enzym weitgehend zerstört, aber akt. Oberflächen freimacht, die bei intakten Zellen nur dem O_2 , nicht dem großen MB zugänglich sind; d. h. bei der Trocknung werden 80% des Enzyms zerstört; zugleich wird die dem MB zugängliche Oberfläche auf das 7-fache (d. i. 17: 2,5) vergrößert. — **D e h y d r i e r u n g v o n A c e t a l d e h y d**: Diese Rk. ist sehr stark konz.-abhängig, u. zwar hemmt Aldehyd selbst in höherer Konz. (Optimum bei $\frac{1}{120}$ — $\frac{1}{180}$ -mol.). Die Affinität zum Enzym ist also größer als zur Milchdehydrase. Unter optimalen Bedingungen ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von Aldehyd $\frac{2}{3}$ von der des A. Die Geschwindigkeit ist in Luft hier kleiner als in O_2 (s. unten). MB wird mit A. dreimal so schnell entfärbt wie mit Aldehyd. Der Rk.-Verlauf ist wahrscheinlich linear. — **D e h y d r i e r u n g v o n M e t h y l g l y o x a l**: Der O_2 -Verbrauch frischer Hefe wird durch Ggw. von $\frac{1}{40}$ -mol. Methylglyoxal etwas verringert, die Eigengärung hingegen gesteigert. Ersteres ist darauf zurückzuführen, daß Methylglyoxal leichter sich mit O_2 umsetzende Stoffe von der akt. Oberfläche des Enzyms verdrängt. Mit verarmter Hefe besitzt der Umsatz mit O_2 eine Geschwindigkeit, die fast derjenigen im Fall des A. gleichkommt; die Eigengärung ist gegenüber dem Blindvers. nur wenig gesteigert. Verhältnis anaerober CO_2 -Abgabe: Sauerstoffaufnahme = 0,1. Mit MB wurde vor allem Äquivalenz von verbrauchtem Farbstoff u. gebildetem CO_2 festgestellt: Dehydrierung von Methylglyoxal zu Brenztraubensäure u. Decarboxylierung zu Acetaldehyd. Abhängigkeit von der O_2 -Konz. (Vergleich von O_2 u. Luft) besteht nicht, wohl aber von der Methylglyoxalkonz.: Das Rk.-Optimum liegt bei $\frac{1}{60}$ -mol. Mit MB ist die Geschwindigkeit 1,5-mal so groß wie mit Acetaldehyd. Da die Umsetzungsgeschwindigkeit der binären Gemische aus den 3 Komponenten A., A.dehyd u. Methylglyoxal der des raschest reagierenden Stoffes zwar nahe kommt, sie aber nie übertrifft, ist wahrscheinlich, daß die Dehydrierung aller drei durch ein Enzym bewirkt wird. — **D e h y d r i e r u n g v o n M i l c h s ä u r e**: Lactatlysgg. haben eine viel geringere O_2 -Aufnahmefähigkeit als solche von Methylglyoxal. Die CO_2 -Entw. verarmter Hefe wird durch Milchsäure etwa so stark gesteigert wie durch Methylglyoxal. — Die Unters. der **P r o d d. d. e r a e r o b e n D e h y d r i e r u n g** wird dadurch kompliziert, daß mit der Zelloxydation Resynthese zu Zuckern, Dismutation von Aldehyden u. endlich Weiterverwandlung der Essigsäure stattfinden kann. Die Best. von Acetaldehyd erfolgte mit Dinitrophenylhydrazin, die von A. nach ZEISEL, die von Essigsäure wie üblich, aber unter Berücksichtigung der Tatsache, daß beim Abdestillieren von $\frac{2}{3}$ des Volumens der Versuchslsgg. nur 70% der Essigsäure gefunden werden (vgl. VIRTANEN u. PULKKI, C. 1929. I. 852). A. mit verarmter Hefe nimmt O_2 fast ausschließlich unter Bldg. von Essigsäure auf. Aldehyd wird von verarmter Hefe unter N_2 dismutiert; unter O_2 (der Umsatz ist um 50—80% größer) tritt direkte Dehydrierung zu Essigsäure ein; denn wenn nur durch Dismutation gebildeter A. dehydriert wurde, mußte die Dismutation die Aldehyd-Umsatzgeschwindigkeit bestimmen, die danach in N_2 u. O_2 gleich sein mußte. Dem gebildeten A. entspricht eine äquivalente Menge Essigsäure; doch zeigen die Zahlen, daß ein Teil der letzteren im Vers. weiter verändert sein muß.

Bei Verss. mit wechselnden Aldehydkonz. unter N_2 u. O_2 wurde nochmals festgestellt, daß die Hemmung durch höhere Konz. nicht auf direkter Schädigung der Dehydrase beruht, sondern auf Abdrängung des Sauerstoffs von der akt. Enzymoberfläche. Die Konz.-Abhängigkeit ist bei der Dismutation beträchtlich größer als bei der aeroben Dehydrierung von A.; die beobachtete Aldehyddehydrierungsabhängigkeit von der O_2 -Konz. (s. oben) erklärt sich jetzt aus der Konkurrenz der Dismutation. Weiter wird festgestellt, daß auch hier ein Teil der Essigsäure weiteroxydiert wird u. daß in O_2 nie weniger, meist sogar mehr A. gefunden wird als in N_2 . Letzterer Befund läßt sich noch nicht deuten; doch findet sicher keine A.-Dehydrierung bei den vorhandenen Aldehydkonz. statt. Zur endgültigen Beurteilung der vorliegenden Verhältnisse muß noch die Weiteroxydation der Essigsäure u. vor allem die CO_2 -Bldg. berücksichtigt werden; letztere ist bisher nicht erfaßt worden u. macht die Angaben über O_2 -Absorption etwas ungenau. — Während nach MEYERHOF (C. 1926. I. 702) die Weiteroxydation von Essigsäure durch Hefenzyme mit einer Synthese von Kohlehydrat verknüpft ist, zeigten Vff., daß Essigsäure mit derselben Geschwindigkeit wie A. O_2 verbraucht; doch ist hier der Rk.-Verlauf nicht linear, sondern die enzymat. Autoxydation geht mit steigender Geschwindigkeit vor sich, so daß nach 5 Stdn. der für die totale Oxydation der Essigsäure berechnete O_2 zu 85% verbraucht ist. Das Verhältnis CO_2/O_2 ist nahezu 1. Übrigens wird auch Succinat von Hefe durch O_2 oxydiert; weder hier noch bei der Essigsäure kann Sauerstoff durch MB ersetzt werden. (LIEBIGS Ann. 492. 183—212. 18/1. 1932. München, Lab. der Bayer. Akad. d. Wiss.) BERGMANN.

Choichiro Manaka, *Über Phosphosalicylaldehyd und oxydative Desphosphorierung*. Vf. (C. 1932. I. 1795) hat festgestellt, daß die Einführung einer Carboxylgruppe an m- oder p-Stellung in der Phenylphosphorsäure keine Veränderung im Verh. zur Phosphoesterase bedingt. *o*-Carboxyphenylphosphorsäure spaltet sich in saurer Lsg. spontan, u. zwar am stärksten bei $pH = 5,6$. An diesem Punkt der größten Unbeständigkeit ist die Carboxylgruppe des Salicylsäurerestes völlig dissoziiert, während der Phosphorsäureteil nur ein H^+ abdissoziiert. — Es wird nun das Verh. des Phosphosalicylaldehydes geprüft. Dieser Ester ist im Gegensatz zu dem Salicylsäureester ganz stabil. Durch Einführung von COOH, u. zwar ausschließlich in *o*-Stellung, nicht aber durch CHO, wird also die Bindung zwischen Phenylgruppe u. Phosphorsäure gelockert. Fermentativ wird Phosphosalicylaldehyd wie Phenylphosphorsäure gespalten: durch Nierenphosphoesterase optimal bei $pH = 10$, durch Takaferment optimal bei $pH = 3$. — Oxydiert man Phosphosalicylaldehyd mit H_2O_2 , so unterliegt die gebildete Phosphosalicylsäure der spontanen Desphosphorierung; diese erfolgt optimal bei $pH = 7$. Ebenso wird von Hydrochinonphosphorsäure bei Oxydation der freien OH-Gruppe die veresterte Phosphorsäure abgespalten. Diese Desphosphorierung mit H_2O_2 wird durch zunehmendes pH begünstigt u. ist maximal bei $pH = 10$. — *Salicylaldehyd-phosphorsaures Barium*, $C_7H_5O_2P Ba$. 1 Mol Salicylaldehyd wird portionsweise mit 1,5 Mol PCl_5 versetzt, wobei unter Entw. von Wärme u. HCl das PCl_5 in Lsg. geht. Nach 30 Min. wird $1/2$ Stde. auf dem W.-Bad erhitzt, vom überschüssigen PCl_5 durch Glaswolle abfiltriert u. das Filtrat (rötlich gefärbt) unter vermindertem Druck fraktioniert: Hauptmenge ist eine farblose dicke Fl. $Kp.$, 140—145° (nach Rektifikation $Kp.$, 142°). Die Substanz ist *o*-Dichlormethylphenylphosphorsäuredichlorid, $C_7H_5O_2PCl_4$. Dieses wird mit Bzl. überschichtet u. unter Köhlen in Eiswasser mit 3 Mol W. versetzt. Nach 2 Stdn. ist der Inhalt des Kolbens homogen (HCl-Entw.). Die unter Verschuß mit Chlorcalciumrohr mehrere Tage aufbewahrte Rk.-M. wird in W. gel., mit Baryt neutralisiert u. der Überschuß an Baryt durch CO_2 entfernt. Beim Einengen des Filtrates kommt das Ba-Salz des Phosphosalicylaldehydes in reichlicher Menge zur Ausscheidung; dieses wird nach Lösen in W. durch Zusatz des gleichen Vol. A. gefällt (analysenreine Nadeln). — In den Hydrolysenverss. wurde mit Kaliumsulfat das Ba-Salz in die Lsg. des K-Salzes übergeführt. (Journ. Biochemistry 14. 481—87. Jan. 1932. Chiba, Med. Abt.) HESSE.

H. Colin und **A. Chaudun**, *Die Hemmungswirkung gewisser Produkte auf die diastatische Hydrolyse von Rohrzucker*. (Vgl. C. 1931. II. 2593.) Vff. prüfen die Theorie, daß die hemmende Wrkg. der diastat. Rohrzuckerhydrolyse durch Glucose oder Fructose durch eine Verb. des Enzyms mit den beiden Monosacchariden bedingt sei. Ihr Gedankengang ist folgender: Arbeitet man bei konstanter Rohrzuckeranfangskonz. in einer Reihe von Ansätzen mit steigender Fermentkonz., so ändern sich die Verhältnisse in folgender Weise: bei sehr kleiner Fermentkonz. besteht die Geschwindigkeitskurve (ausgedrückt durch die Änderung des

Drehungswinkels pro Zeiteinheit) aus 2 Ästen. Auf dem 1. Ast ist die Geschwindigkeit konstant, auf dem 2. Ast folgt sie dem logarithm. Gesetz. Der Schnittpunkt der beiden Äste sei als „Wendepunkt“, die an diesem Punkt noch vorhandene Rohrzuckerkonz. sei mit a_1 bezeichnet. Vergrößert man die Fermentkonz., so wächst die Geschwindigkeit V auf dem 1. Ast proportional der Fermentmenge, während gleichzeitig der 1. Ast immer kleiner wird, um schließlich bei einer Fermentkonz. p_1 völlig zu verschwinden. Jenseits dieses Punktes bewirkt eine weitere Steigerung der Fermentkonz. keine Änderung der Anfangsgeschwindigkeit V_0 . Man hat also die Beziehung $f(a, p) = a/p - a_1/p_1$ (a = beliebige Rohrzuckeranfangskonz.; p = beliebige Fermentkonz.). Ist $f(a, p)$ positiv, so ist die Hydrolysegeschwindigkeit anfangs konstant, u. V_0 proportional p , aber unabhängig von a . Ist dagegen $f(a, p)$ negativ, so nimmt V von Beginn der Rk. an ab u. V_0 ist proportional a , aber unabhängig von p . Würden nun Glucose bzw. Fructose eine Verb. mit dem Ferment eingehen, so dürfte bei der Hydrolyse von Rohrzuckerlsgg., die von Anfang an eines der beiden Monosaccharide enthalten, nicht nur V verringert werden, sondern auch p_1 , sowie a_1 . Das ist nicht der Fall. — Ferner studieren Vff. die Wrkg. anderer Zusätze. *Glycerin*, CH_2OH u. *A.* setzen V_0 herab u. vergrößern a_1 . In demselben Sinne wirkt eine Verschiebung der $[H^+]$ nach der alkal. Seite, oder Zusatz von Harnstoff. *Anilin* hemmt V außerordentlich stark, läßt aber a_1 fast unverändert, die Hemmung ist also auch hier nicht durch Annahme einer Verb. von Anilin + Ferment zu erklären. Dagegen setzen *Schwermetallsalze*, speziell $AgNO_3$, nicht nur V stark herab, sondern auch a_1 . Eine Erklärung dieser Effekte vermögen Vff. noch nicht zu geben. (Journ. Chim. physique 28. 546—55. 25/11. 1931.) OHLE.

Karl Myrbäck, *α -Glucosidase und Disaccharidspaltung*. Vf. wendet sich gegen die Anschauung von WEIDENHAGEN (C. 1932. I. 1793), wonach keine spezif. disaccharidspaltenden Enzyme existieren, sondern die Disaccharide als Glucoside von den als einheitlich anzusehenden *Glucosidasen* gespalten werden; α -Glucosidase müßte hiernach alle α -Glucoside (also z. B. α -Methylglucosid, Maltose, Saccharose usw.) spalten. Vf. konnte nun die Angaben von KARSTRÖM (C. 1931. II. 723) bestätigen, daß gewisse Bakterien (C. 1931. II. 1865) Maltose spalten, ohne jedoch Rohrzucker anzugreifen. Dies wird auch gegenüber WEIDENHAGEN (C. 1931. II. 723. 2746) aufrechterhalten. Vf. konnte ferner mit einer von PRINGSHEIM überlassenen Kultur von *Aspergillus Wentii* die Angaben von PRINGSHEIM, BORCHART u. LOEW (C. 1931. II. 3499) bestätigen; von diesem *Aspergillus* wird α -Methylglucosid überhaupt nicht, Maltose dagegen in 25 Stdn. zu 38,5% (in 45 Stdn. zu 57,1%) gespalten. Ferner zeigt Vf., daß *Takadiastase* (PARKE DAVIS U. CO.) das α -Methylglucosid nicht spaltet, während Maltose in 24 Stdn. zu 58% (in 48 Stdn. zu 86,9%) gespalten wird. Es existieren also *Maltasen*, welche entgegen der Theorie von WEIDENHAGEN auf α -Methylglucosid unwirksam sind. (Ztschr. physiol. Chem. 205. 248—50. 4/3. 1932. Stockholm, Univ.) HESSE.

M. Padoa und A. Spada, *Untersuchungen über die Ricinuslipase*. Die Verseifungsaktivität der Ricinuslipase in Lsg. von $pH = 4,6$ ist am größten am 5. Keimungstage der Samen u. klingt bis zum 9. Tage vollständig ab. Bei $pH = 6,8$ wird das Maximum am 7. Tage erreicht u. klingt ebenfalls bis zum 9. Tage ab. Beigabe von Aminosäuren führt zur Verstärkung der lipolyt. Kraft bei $pH = 6,8$, während sie bei $pH = 4,6$ abschwächend wirkt. Aus keimenden Ricinussamen isoliertes Glutamin wirkt genau so wie Glykokoll, α -Alanin u. Asparagin. Optimum der Lipasewrkg. bei 22°. (Giorn. Biol. appl. Ind. chim. 1. 81—94. 1931. Bologna.) GRIMME.

C. Gorini, W. Grassmann und H. Schleich, *Über die Proteasen der „Acidoproteolyten“*. Die von der Bakterienmasse u. ungel. Casein abzentrifugierte Kulturfl. einer Acidoproteolytenart (*Enterococcus*) war frei von Dipeptidase u. Aminopolypeptidase, wirkte aber gegenüber Gelatine bei $pH = 7,0$ u. gegenüber Magermilch bei $pH = 6,0$. HCN aktivierte nicht, sondern bewirkte sogar in der für die Aktivierung des Papains üblichen Konz. nahezu eine vollständige Hemmung. Auch bei den für die Trypsinwrkg. optimalen pH -Bedingungen war weder mit Gelatine noch mit Casein eine deutliche Spaltung nachweisbar. Ebenso konnte für die Anwesenheit von Carboxypolypeptidase ein Beweis nicht erbracht werden. Die Proteinase des *Enterococcus* wäre demnach zwischen den Papain- u. den Trypsintyp einzureihen, doch bleibt ihre systemat. Stellung noch klarzulegen. Die übrigen Proteinasen der untersuchten Bakterien sezernieren nicht in die Kulturfl., sondern lassen sich ausschließlich in den Bakterienleibern selbst nachweisen. Die Verhältnisse liegen demnach ähnlich, wie sie von VIRTANEN u. TARNANEN für *Bac. fluoresc. liquefaciens* (C. 1932. I. 1542) be-

schrieben wurden. (Ztschr. physiol. Chem. **205**. 133—36. 19/2. 1932. Mailand, Bakt. Lab. d. Landwirtsch. Hochsch. u. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.) WEID.

Hans v. Euler, Ulla Gard und Gustaf Rislund, Katalase- und Zuckerbestimmungen in chlorophylldefekten Pflanzen. Die Unters. der Katalasewrkg. von chlorophylldefekten Pflanzen, nämlich bei den erblichen Chlorophyllmutanten, bei den Panachüren u. bei der infektiösen Chlorose, ergab, daß Beziehungen zwischen Chlorophylldefekt u. Katalasegeh. bestehen. Dieser Befund wird so gedeutet, daß Katalase u. Chlorophyll Porphyrinderivv. sind, womit sich ein Zusammenhang bzgl. der genet. Entw.-Linien beider Stoffe ergibt. Bei Panachüren wird angenommen, daß ein Faktor, welcher die n. Entw. von Chlorophyll u. Katalase u. Chromatophoren mitbedingt, bei der Teilung n. grüner Mutterzellen sich ungleich auf Tochterzellen verteilt oder je nach Lage, Belichtung u. Stoffversorgung dieser Tochterzellen in ungleichem Grade zerstört wird. (Ztschr. physiol. Chem. **203**. 165—77. 8/12. 1931. Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.) WEIDENHAGEN.

Kishun Ro, Über die Allantoinase. Allantoinase, das Enzym, welches nach PRZYLECKI (C. 1926. I. 2481 u. 3488) Allantoin in Harnstoff u. NH_3 verwandelt, wurde von FOSSE u. BRUNEL (C. 1929. II. 582) in Leguminosen sowie Fischen, Fröschen usw. nachgewiesen. Vf. gewann das Enzym aus Sojabohnen, konnte es aber in Muskeln von Fröschen, Leber u. Niere von Menschen, Rindern, Pferden, Hunden, Kaninchen nicht nachweisen. Sojabohnenmehl wurde mit W. extrahiert u. das Extrakt mit Aceton gefällt. Der Nd., welcher sich an der Luft bald rot färbt, wird rasch, bevor die Farbe sich verändert, mit dem 3-fachen Vol. 70^o/ig. A. versetzt, zentrifugiert u. nochmals mit 90^o/ig. A. behandelt. Dann wird mit Ä. getrocknet. Die Lsg. des Pulvers, welche $p_H =$ etwa 7,0 aufweist u. in der (nach dem Ausbleiben der Rk. mit Glyoxylsäure) kein Allantoin vorhanden ist, führt Allantoin in Allantoinsäure über. Für diese Rk. wurden folgende Optimalbedingungen ermittelt: $p_H = 7,3$; 50—60^o. Die Rk. verläuft monomolekular. — Es wurde festgestellt, daß Allantoinsäure das einzige Rk.-Prod. ist. Diese Säure ist auch das von PRZYLECKI bei der Bldg. von Harnstoff u. NH_3 aus Allantoin vermutete Zwischenprod. (Journ. Biochemistry **14**. 405—11. Jan. 1932. Fukuoka, Kaiserl. Kyushu-Univ.) HESSE.

A. K. Balls und Fr. Köhler, Über Aminopolypeptidase. Es gelang, Aminopolypeptidase aus Darmschleimhaut nach Voradsorption mit Eisenhydroxyd (vgl. C. 1929. I. 2432) durch Fällen mit Aceton u. Wiederauflösen des Nd. in W. auf das 145-fache der Rohlg. anzureichern. Solche Präparate zeigten einen bemerkenswerten Geh. an Phosphor. Aus der Tatsache, daß die enzymat. Aktivität u. der Phosphorgeh. bei der Dialyse in gleichem Maße abnehmen, ergibt sich die Folgerung, daß die ionisierte Substanz den Phosphor enthält. Gegen Ende der Dialyse besteht zwischen Aktivität u. Phosphorgeh. sogar strenge Proportionalität. Für verschiedene Präparate entspricht jedoch ein bestimmter Phosphorgeh. nicht einer bestimmten Aktivität, so daß der Phosphorgeh. von Vff. dem kolloidalen Träger zugeschrieben wird. Hier kann er chem. oder adsorptiv gebunden sein. Vff. halten letzteres für wahrscheinlicher. Wenn die enzymat. Aktivität der Aminopolypeptidase von dem Geh. adsorbierter Phosphationen abhängig ist, so ergibt sich, daß mehr als ein Ion an das Trägereilchen adsorbiert sein muß u. daß durch gestuften Verlust die Aktivität allmählich geschwächt werden kann, ohne die Spezifität zu verändern, wie an der Spaltung einiger Tetrapeptide nachgewiesen werden konnte. Die Verss. zeigen, daß die Spaltungsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Tetrapeptide während aller Reinigungsoperationen im gleichen Verhältnis stehen. Doch wechselt das Verhältnis der Spaltung von Tripeptid u. Tetrapeptid mit dem Reinheitsgrad der Präparate, was mit einer Änderung der Ladung des kolloiden Trägers erklärt wird. Sie könnte auch durch die Annahme einer Zerstörung einer Tripeptidase verstanden werden, jedoch ist die Annahme, daß mehr als ein Enzym an der Hydrolyse der Tetrapeptide beteiligt ist, sehr unwahrscheinlich. Schließlich wird auch die Beteiligung hemmender Substanzen erwogen, wie es von GRASSMANN u. KLENK (C. 1931. I. 3363) für die Dipeptidase gezeigt ist. (Ztschr. physiol. Chem. **205**. 157—70. 19/2. 1932. Prag, Inst. d. Biochemie d. Dtsch. Techn. Hochsch.) WEIDENHAGEN.

H. Masamune und K. Kodama, Eine Mikromethode für die Bestimmung der Blutperoxydase. Die Methode besteht in einer Modifikation der Methode von WILL-STÄTTER u. STOLL (LIEBIGS Ann. **416** [1918]. 21). Die ganze Analyse wird in Eiswasser vorgenommen. 30 ccm Pyrogallollsg. (1 g kristall. Pyrogallol „Merck“ in 100 ccm W.) werden in einer kon. Flasche von 100 ccm (mit Stopfen) in Eiswasser

gestellt, 2 ccm Acetatpuffer (0,2-n.; $p_{\text{H}} = 4$) u. 1 ccm Wasserstoffsperoxydls. (MERCK'S 30%ig. H_2O_2 mit der 5-fachen Gewichtsmenge W. verd.) hinzugefügt. Nach Zusatz von 1 ccm der Blutlg. (Blut mit der 100—150-fachen Menge W. verd.) läßt man 15 Min. stehen u. setzt dann 5 ccm 20%ig. Schwefelsäure zu. Nach weiteren 5 Min. wird das gebildete *Purpurogallin* mit 20 ccm Äther extrahiert u. die Farbe dieses Extraktes mit einem Standard (meist 15 mm) im Colorimeter verglichen. Der Standard ist eine Lsg. von 0,075 g Kaliumdichromat in 100 ccm 0,5-n.-HCl u. entspricht in der Farbtiefe einer 0,01%ig. Lsg. von Purpurogallin in Ä. Angegeben werden „g Purpurogallin pro 100 ccm Blut“. — Es werden folgende Bemerkungen gemacht. Die Menge des gebildeten Purpurogallins steigt mit der Menge Pyrogallol; z. B. werden mit 5 ccm 1%ig. Lsg. von Pyrogallol 14,7 g, mit 30 ccm 27,3 g Purpurogallin gebildet. — Acetatpuffer fördert die Wrkg. der Peroxydase. — Die Menge des H_2O_2 ist ohne Einfluß auf das Resultat. — Die zugesetzte Menge H_2SO_4 entfärbt die meisten anderen Oxydationsprodd., ohne das Purpurogallin anzugreifen. — Unter den gewählten Bedingungen ist die Bldg. des Purpurogallins bereits nach 7 Min. vollständig erfolgt; die vorgeschriebene Zeit von 15 Min. soll nur die Vollständigkeit der Rk. ganz sicherstellen. — Die wss. Lsg. von Pyrogallol wird bei Zimmertemp. im Licht schnell zu Purpurogallin oxydiert; dies wird durch H_2O_2 beschleunigt. Bei Temp. unter 5° tritt jedoch im Verlauf von 15 Min. keine spontane Oxydation ein. Die angegebene Menge H_2SO_4 unterbricht die Rk. vollständig. (Journ. Biochemistry 14. 475—79. Jan. 1932. Fukuoka, Kyushu Imp. Univ.)

HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Hermann Ziegenspeck, *Über die Zwischenzustände bei der Bildung verholzter Membranen*. Unters. wachsenden Pflanzenmaterials mit Farbstoffen u. zwischen gekreuzten Nichols zeigt weitgehende Ähnlichkeit. Die Verholzung findet allmählich statt, wobei die Einzellamellen ihre besonderen Zwischenzustände durchlaufen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. 49. 381—86. 29/10. 1931. Königsberg.)

CH. SCHMIDT.

Eldon M. Boyd und Guilford B. Reed, *Gas-Metall-Elektrodenpotentiale in sterilen Kulturlösungen von Bakterien*. Es werden die an Platin-, Gold- u. Quecksilberelektroden gemessenen Potentiale von steriler Bouillon, durch die Luft, H_2 , N_2 oder CO_2 geleitet wurde, mitgeteilt. (Canadian Journ. Res. 4. 54—68. 1931. Kingston, Ontario, Bakt. Inst. d. Queen's Univ.)

CHARGAFF.

C. E. Coulthard, *Die desinfizierenden und antiseptischen Eigenschaften von Amyl-m-kresol*. In Konz. 1:20000 verhindert Amyl-m-kresol die Entw. von Bakterien u. Schimmelpilzen. (Brit. Journ. exp. Pathology 12. 331—36. Okt. 1931. Nottingham, Bakteriolog. Lab., Boots Pure Drug Co. Ltd.)

KREBS.

H. Bechhold und M. Schlesinger, *Adsorptionstherapie und Bakteriophage*. (Vgl. C. 1927. I. 3107. II. 1978.) *Silargel* u. *Adsorgan* adsorbieren die Bakteriophagen nur in saurem Dickdarminhalt. Pathogene Bakterien fallen der Bakteriocidie des Silargel oder Adsorgan im Darm zum Opfer; die Phagenwirksamkeit wird den nicht unmittelbar abgetöteten Bakterien gegenüber jedoch nicht aufgehoben. (Ztschr. ges. exp. Medizin 79. 96—106. 20/10. 1931.)

OPPENHEIMER.

A. F. Howard, *Über den Einfluß von Chlorophyll auf das Bakterienwachstum*. Gramnegative Bakterien wachsen meistens auch auf mit Chlorophyll versetztem Nährboden. *Bac. proteus* verliert dabei seine Schwärmfähigkeit. (Ztrbl. Bakter. Parasitenk. I. Abt. 122. 335—37. 1/10. 1931. Wien, Staatl. Serotherapie. Inst.)

CHARGAFF.

C. L. Pasricha und S. M. Das Gupta, *Notiz über die Bildung einer CN-haltigen Verbindung in Peptonwasserkulturen von Cholera vibriionen*. Peptonwasserkulturen von Cholera vibriionen enthalten eine Verb., die Rkk. auf CN' gibt. (Indian med. Gazette 66. 551—52. Okt. 1931. Calcutta, School of Trop. Med. a. Hyg.)

CHARGAFF.

Obaton, *Mannit als Nahrungstoff der Wahl für Sterigmatocystis nigra*. Kulturverss. auf Saccharose-, Trehalose-, Mannit-haltigem Nährboden zeigten, daß von einem gewissen Entw.-Stadium an die Pilze mit Mannit als Nährstoff am besten wachsen. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 302—04. 18/1. 1932.)

OPPENHEIMER.

Selman A. Waksman, *Zersetzung der chemischen Bestandteile von Pflanzenmaterial durch Reinkulturen von Pilzen und Bakterien*. (Vgl. C. 1931. I. 1504, 2382.) Vf. berichtet über Verss., die sich mit der Zers. von Pflanzenmaterial durch Rein- u. Mischkulturen von Mikroorganismen befassen. Es zeigte sich, daß verschiedene Organismen verschiedene chem. Bestandteile angreifen: ein Teil wirkt hauptsächlich auf die wasserlöslichen Substanzen, Hemicellulosen u. Stickstoffverb., ein anderer auf die Cellulose;

einige Bakterien vermögen Lignin zu zerstören. Neben der Zers. kommt auch Synthese neuer Verb. vor. Der Gewichtsverlust, der das Resultat der Zers. ist, ist kein Maßstab für den Grad derselben. (Arch. Mikrobiologie 2. 136—54. 1931. New Brunswick, New Jersey Agricult. Exp. Station. Sep.) CHARGAFF.

Franz Fischer, R. Lieske und K. Winzer, *Biologische Gasreaktionen*. II. Mitt. Über die Bildung von Essigsäure bei der biologischen Umsetzung von Kohlenoxyd und Kohlensture mit Wasserstoff zu Methan. (I. vgl. C. 1932. I. 962.) Bei der biol. Methanbildung wurde Essigsäure (I) gefunden. Vf. nehmen deshalb an, daß es eine direkte Red. von CO u. CO₂ zu CH₄ nicht gibt u. daß der Rk.-Mechanismus folgender ist: $2CO_2 + 4H_2 = CH_3COOH + 2H_2O$, $CH_3COOH = CO_2 + CH_4$. Zugesezte I oder Acetate wurden durch den benutzten Faulschlamm ebenfalls einigermaßen quantitativ in CO₂ u. CH₄ gespalten. In Ggw. von H₂ entsteht aus I nur CH₄, da die gebildete CO₂ stets weiter im Sinne der obigen Gleichungen umgesetzt wird. — In Faulschlamm geht die Gärung der gebildeten Essigsäure so rasch vor sich, daß der Effekt einer direkten Red. von CO₂ zu CH₄ entspricht, aber in Kulturen mit anorgan. Kolloiden ist die Geschwindigkeit der Spaltung von I geringer als die der Bldg. von I, so daß in solchen Kulturen I u. CH₄ nebeneinander zu finden sind. (Biochem. Ztschr. 245. 2—12. 12/2. 1932.) KOBEL.

E₆. Tierphysiologie.

Robert T. Frank, *Die hormonalen Ursachen der prämenstruellen Spannung*. Die Ursache der bei manchen Frauen einige Tage vor der Menstruation auftretenden Reizbarkeit ist eine Überladung des Blutes mit Sexualhormon. (Arch. Neurol. Psychiatrie 26. 1053—57. Nov. 1931. New York.) WADEHN.

Endre v. Margitay-Becht und László Miklós, *Hormonuntersuchungen bei Akromegalie*. Unter 6 Fällen von Akromegalie gab der Harn zweimal positive Rk. nach ASCHHEIM-ZONDEK II u. III u. zweimal schwach positive Rk. I. (Klin. Wchschr. 10. 2306—08. 12/12. 1931. Budapest, Univ., I. Med. Klin. u. II. Frauenklin.) WADEHN.

Robert T. Frank und Morris A. Goldberger, *Ausscheidungswege des weiblichen Sexualhormons*. (Vgl. C. 1930. II. 1386.) Eine besondere Rolle bei der Ausscheidung des Sexualhormons spielen Harn, Menstrualblut u. Galle. Die wechselnde Durchlässigkeit der Niere für das Hormon in verschiedenen Stadien des Sexuallebens ist von biol. Bedeutung. (Proceed. second Internat. Congr. Sex Research 1930. 378—83. New York, Mount Sinai Hosp., Gynec. Service a. Lab. Sep.) WADEHN.

P. Lépine, *Vergleich der Wirkung von Hypophysenvorderlappenextrakten auf die sexuelle Reifung und auf das Wachstum von Ratte und Maus*. Extrakte des Vorderlappens brachten die bekannten Reifungserscheinungen an Genitale von Ratte u. Maus hervor, ohne auf das Körperwachstum Einfluß zu haben. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1136—37. 1931.) WADEHN.

E. Witebsky und H. O. Behrens, *Die serologische Differenzierung zwischen Vorderlappen und Hinterlappen der Hypophyse*. Die Vorbehandlung von Kaninchen mit Suspensionen aus dem Hypophysenvorderlappen erzeugt nur artspezif. Antikörper. Die Vorbehandlung mit Hinterlappen erzeugt Antiseren, die ausschließlich mit ihrem homologen Antigen (Hinterlappensuspension) reagieren, mit Hirnextrakt tritt eine schwache Rk. auf, mit Rückenmarksextrakten kaum eine Rk. Dies ist ein Hinweis auf die partielle Identität des Hypophysenhinterlappens mit dem Gehirn u. die sehr geringe mit dem Rückenmark. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 73. 415—28. 7/3. 1932. Heidelberg, Inst. f. exp. Krebsforschung, Wissensch. Abt.) WADEHN.

E. Fauvet, *Die Bedeutung des Hypophysenhinterlappens für die Lactation*. Beim infantilen Meerschweinchen wurden durch Injektion von Follikulin-Menformen die Milchdrüsen zum Wachsen gebracht; wurde dann Hypophysin gespritzt, so setzte eine mächtige Milchsekretion ein. Ohne Hypophysininjektion trat die Lactation nicht ein, die Milchdrüsen bildeten sich wieder zurück. Gleichzeitige Injektion von Follikulin u. Hypophysin führte ebenfalls nicht zur Milchsekretion. (Klin. Wchschr. 11. 377. 27/2. 1932. Leipzig, Univ.-Frauenklin.) WADEHN.

Karl Nissen, *Experimentelle und klinische Untersuchungen über die Wirkungen von isolierten Hypophysenhinterlappenfraktionen auf die Motilität der Gallenblasen*. Keine der bisher isolierten Fraktionen des Hypophysenextraktes (z. B. Pitocin u. Pitressin, PARKE, DAVIS u. Co.) hatte Einfluß auf die Gallenblasenmotilität bei Tier oder Mensch; ebensowenig hatten Einfluß die wiedervereinigten Fraktionen. Bei der Isolierung der Fraktionen werden also Substanzen zerstört, die zur Gesamtwirkg. des

Hypophysenextraktes beitragen. (Ztschr. klin. Med. 119. 722—26. 23/2. 1932. Berlin, Univ., II. Med. Klin. [Charité].) WADEHN.

W. C. Aalsmeer, *Über den Einfluß des Adrenalins auf den diastolischen Blutdruck bei Aorteninsuffizienz und Morbus Basedowii in Analogie zur Beriberikrankheit.* Bei Beriberikranken bewirkt Adrenalin (1 mg subcutan) eine ausgesprochene Verminderung des minimalen Blutdrucks, der maximale Blutdruck erhöhte sich zuweilen. Bei fortgeschrittener Erkrankung waren diese Erscheinungen am deutlichsten. Der beschriebene Adrenalineffekt findet sich auch bei anderen peripheren Zirkulationsstörungen, z. B. bei Aorteninsuffizienz u. Morbus Basedow. (Klin. Wchschr. 11. 362—66. 27/2. 1932. Soerabaja, Java; Med. Klin. d. Niederländ.-Ind. Ärzteschule.) WADEHN.

Walter Neli, *Über den Einfluß des Thyroxins auf die Avertinkonzentration im Blut.* Die Thyroxinjektion kurz vor oder während der Avertinnarkose hat auf die Schlafdauer u. Avertinkonz. im Blut keinen Einfluß. Vorbehandlung mit Thyroxin unter Vermeidung tox. Symptome verkürzt die Schlafdauer der Avertinnarkose, weil die Konz. des Avertins im Blute nicht so hoch steigt wie bei Kontrollen. Nach Vorbehandlung mit Thyroxin bis zum Eintritt tox. Erscheinungen steigt der Avertingeh. des Blutes unverhältnismäßig an; er ist so wie bei sept. u. kachekt. Kranken. (Klin. Wchschr. 11. 367—69. 27/2. 1932. Frankfurt a. M., Chirurg. Univ.-Klin.) WADEHN.

Hans Schestedt, *Die Babinski'schen Zeichen als Unterscheidungsmerkmal bei der Insulinvergiftung.* Beim Insulinkoma sind häufig die BABINSKI'schen Zeichen zu beobachten, beim diabet. Koma niemals. (Ztschr. klin. Med. 119. 754—59. 24/2. 1932. Münster i. W., Univ.-Kinderklin.) WADEHN.

D. Santenaise, *Über die hormonale Natur des Vagotonins.* (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 572—74. 8/2. 1932. — C. 1931. I. 103. 104.) WADEHN.

Harold Bernard Salt, *Der Ergothioneingehalt des Blutes bei Gesunden und Kranken.* Vergleich zwischen gesundem Blut u. Blut von Kranken — Diabetiker, Nierenkranke, Tuberkulöse — hat immer den gleichen Geh. an Ergothionein ergeben. Die Eiweiß-fällung erfolgte mit Wolframmolybdänsäure, weil dadurch am wenigsten Ergothionein mitgefällt wird. Genaue Beschreibung der Bestimmungsmethode. (Biochemical Journ. 25. 1712—19. 1931. Birmingham, Children's Hosp.) CH. SCHMIDT.

N. Fiessinger und A. Schruppf, *Der nicht fermentierbare Rest im Blut beim Galaktosestoffwechsel.* In vitro bleibt die Hefegärung von Glucose stehen, wenn noch ca. 0,2—0,25 Promille des ursprünglichen Red.-Wertes vorhanden sind. Diesen Wert findet man auch bei der Best. des reduzierenden u. fermentierbaren Anteils im Blut. Die Galaktose allein ist kaum fermentierbar, wird der Galaktose aber Glucose zugesetzt, so vermindert sich der Red.-Wert rasch u. bleibt erst konstant, wenn die Werte erreicht werden, die man auch bei der Vergärung von Glucose allein findet. In vivo steigt der nicht fermentierbare Rest des Red.-Wertes im Blut nach Zufuhr von Galaktose an u. vermindert sich rasch, wenn gleichzeitig Glucose gegeben wird. (Compt. rend. Soc. Biol. 109. 289—90. 5/2. 1932. Paris, Fac. de méd. Lab. de pathol. expér.) OPP.

Keizo Tanaka, *Beiträge zur Kenntnis der hypoglykämischen Wirkung der Gallensäure.* Nach KAZIRO u. TSUJI (C. 1930. II. 1876) hängt die physiol. Wrkg. der Gallensäure eng mit der Konst. zusammen. Für die Förderung der Fettspaltung der *Pankreaslipase* durch Gallensäure ist die OH-Gruppe wichtig; das gleiche gilt nach OKAMURA (C. 1931. I. 3247) für die Förderung der Wrkg. der *Nuclease* durch Gallensäure. Vf. zeigt jetzt, daß *Apocholesterin*, *Dehydrocholesterin* u. *Dehydrodesoxycholesterin* die gleiche hypoglykäm. Wrkg. zeigen wie Cholsäure u. Desoxycholesterin, während Cholsäure u. Cholatriensäure keine hypoglykäm. Wrkg. zeigen. Daraus kann geschlossen werden, daß die sekundäre Alkoholgruppe oder die Ketogruppe im Gallensäuremolekül für die hypoglykäm. Wrkg. eine große Rolle spielt, bzw. unbedingt notwendig ist. (Journ. Biochemistry 14. 463—73. Jan. 1932. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) HESSE.

A. Jodlbauer, *Die hämolytische Wirkung der Stoffe der Filizsäuregruppe.* Aus Extractum filicis mittels MgO-Verreibung hergestellte Lsgg. wirken hämolyt. 1½-std. Erhitzen auf 90° steigert die Hämolyse, auf längeres Erhitzen tritt Verlust der Wirksamkeit ein. Hämolyseoptimum bei pH = 8,2. Die hämolyt. Lsgg. sind, insbesondere bei Ggw. von Lichtsensibilisatoren (Eosin), lichtempfindlich. Hämolyt. u. wurmtötende Wrkg. gehen parallel. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 164. 457—63. 8/2. 1932. München, Tierärztl. Fak., pharmakol. Inst.) OPPENHEIMER.

Walther F. Goebel und Oswald T. Avery, *Chemoimmunologische Studien an Kohlenhydrat-Proteinverbindungen. IV. Synthese des p-Aminobenzyläthers der löslichen*

spezifischen Substanz von *Pneumococcus Typ III* und sein Kupplungsprodukt mit Proteinen. (III. vgl. C. 1930. I. 2441.) Durch Verätherung des spezif. Kohlenhydrats von *Pneumococcus Typ III* (polymere Aldobionsäure) mit p-Nitrobenzylbromid u. NaOH bei 100° stellen Vff. zunächst den *Mono-p-nitrobenzyläther* dieses Kohlenhydrats dar. Reinigung durch Fällen der alkal. Lsg. mit Säuren, hellgelbes Pulver, l. in verd. Alkalien, 75°/jg. wss. Aceton u. wl. in 50°/jg. A. $[\alpha] = -26,50^\circ$. Die Red. desselben in wss. neutraler Lsg. des Alkalisalzes mit Na-Hydrosulfid bei 50° liefert den entsprechenden p-Aminobenzyläther, aus W. mit viel Aceton gelbes amorphes Pulver, l. in w. W. u. 75°/jg. wss. Aceton. $[\alpha] = -28,5^\circ$. Läßt sich bei 0° mit der berechneten Menge HCl u. NaNO₂ quantitativ diazotieren u. mit Serumglobulin (Pferd) in alkal. Lsg. kuppeln. Das Kondensationsprod. fällt beim Ansäuern mit Trichloressigsäure als gelber Nd., der bei Behandlung mit sehr verd. NaOH gallertartig aufquillt, ohne vollständig in Lsg. zu gehen, aber durch Ansäuern mit Trichloressigsäure wieder koaguliert wird. Der so gereinigte Nd. löst sich zum größten Teil in 0,9°/jg. NaCl-Lsg., die 0,25% Trikresol enthält u. mit NaOH gegen Lackmus schwach alkal. gemacht wird, mit orangefarbener Farbe. Mit derartigen Lsgg. wurden die in der folgenden Mitt. beschriebenen Immunisierungsvers. durchgeführt. (Journ. exp. Med. 54. 431—36. 1/9. 1931. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) OHLE.

Oswald T. Avery und Walther F. Goebel, *Chemioimmunologische Studien an Kohlenhydrat-Proteinverbindungen. V. Die immunologische Spezifität eines Antigens aus der Verbindung des Polysaccharids des Pneumococcus Typ III mit artfremdem Protein.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Während das aus *Pneumococcus-Typ III* isolierte Kohlenhydrat (polymere Aldobionsäure) wohl mit Immunsereen eine spezif. Präcipitin-Rk. gibt, aber nicht als Antigen wirksam ist, gelingt es mit dem im vorst. Ref. beschriebenen Kupplungsprod. des diazotierten Aminobenzyläthers dieses Kohlenhydrats mit Serum-Globulin (Pferd) durch Injektion in Kaninchen 1. spezif. Immunsere zu erzeugen, 2. eine akt. Immunisierung gegen kaninchenvirulente *Pneumococcus-Typ III*-Kulturen durchzuführen. Die mit dem „synthet. Antigen“ erzeugten Kaninchen-Immunsere geben mit der polymeren Aldobionsäure selbst sowie mit dessen p-Nitro- u. p-Aminobenzyläther sowie mit dem synthet. Antigen die Präcipitin-Rk. u. agglutinieren verkapselte Kulturen vom *Pneumococcus-Typ III*, aber nicht Kulturen anderer *Pneumococcus*-stämme. Diese Immunsere vermögen Mäuse gegen eine Infektion mit *Pneumococcus-Typ III* zu schützen. Auch die akt. Immunisierung ist spezif. gegen *Pneumococcus-Typ III* gerichtet. Das mit dem „synthet. Antigen“ erzeugte Immunsereum enthält auch Präcipitine, die spezif. auf die Globulinkomponente abgestimmt sind. Ob hier noch eine Beimengung von freiem Globulin oder aber das im Antigen chem. gebundene Globulin für die Bldg. dieser Präcipitine verantwortlich ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Von größter Bedeutung ist aber die Feststellung, daß die Agglutinerung und Immunisierung bereits mit einem Antigen gelingt, das lediglich auf einen Kapselbestandteil der Bakterienart (die polymere Aldobionsäure) eingestellt ist u. daß die Wirksamkeit als Antigen an die Kupplung des Kohlenhydrats an ein Protein gebunden ist, wobei es gleichgültig bleibt, in welcher Weise diese Kupplung erfolgt und welcher Art das Protein ist. (Journ. exp. Med. 54. 437—47. 1/9. 1931.) OHLE.

E. Freund und R. Katz, *Biochemie der Agglutinine.* Die bei Normalseren bekannte Erscheinung einer Bakterienagglutination bis zur Verdünnung von 1:10 bis 1:20 fehlt bei Sepsisseren ganz oder fast ganz, bei den entsprechenden Harnen zeigt sich derselbe Gegensatz. Die Bedeutung der Agglutination für die Infektion wird untersucht. Vers. an Mäusen ergeben, daß künstlich gesetzte sept. Infektionen durch reichliche Injektion von Agglutinin günstig zu beeinflussen sind. (Biochem. Ztschr. 245. 35—43. 12/2. 1932. Wien, Rudolfstiftung, patholog.-chem. Lab.) SIMON.

Katsuo Toshima, *Über ein Kalt-Hämotoxin in erhitztem Serum. I. Das Vorkommen eines Kalt-Hämotoxins in erhitztem Immunsereum.* Wenn Rattenimmunsere (Mensch, Huhn) auf 75—90° während einer halben Stunde erhitzt werden, so hämolysieren sie bei tiefen Temp., nicht aber bei 37°. Komplement ist nicht nötig. Die Temp. der Erhitzung ist maßgeblich, 60 u. 65° ist zu niedrig, das Optimum der Wirksamkeit zeigt auf 75—80° erhitztes Serum. Die Hämolysen ist um so stärker, je tiefer die Temp. ist, meistens tritt sie nur im Eiskasten ein. Die Bldg. des Kalt-Hämotoxins geht der Bldg. anderer Immunkörper (Agglutinin, Hämolysin etc.) nicht parallel. Das Ratten-Hühner-Kalt-Hämotoxin wirkt spezif. auf Hühnerblut, das menschliche ist weniger spezif. u. wirkt auch auf Hühner- u. Rinderblut in geringem Maße ein. Bei Fraktionierung der Serumproteine findet sich das Kalt-Hämotoxin in der Albumin-

fraktion. (Journ. Biochemistry 13. 291—308. 1931. Sapporo, Japan, Med. Dep. of the Hokkaido Imp. Univ.) LINSER.

Seiichi Ohyama, *Über die Reinigung des Diphtherietoxins*. Das Toxin wird durch Adsorption an $Zn(OH)_2$ gereinigt. (Es eignen sich auch Zinkphosphat u. die Phosphate von Ca, Sr, Ba.) Das gereinigte Toxin zeigt doppelte Toxizität, gibt weder Eiweiß- noch Zuckerrrkk., wird in seiner Wirksamkeit wohl durch Trypsin [über $Zn(OH)_2$ gereinigt], nicht aber durch ebenso gereinigte Takadiastase geschädigt u. ist gegen höhere Temp. empfindlich, wobei Serum oder Ovalbumin eine gewisse schützende Wrkg. ausübt. Auch die schädliche Wrkg. des Trypsins auf das Toxin wird durch Zugabe von Serum gemindert. (Journ. Biochemistry 13. 255—72. 1931. Inst. p. l. malad. infect., Univ. Tokyo.) LINSER.

Kozo Suzuki und Tadashi Hatano, *Der Einfluß von ultravioletten Strahlen auf die Brutfähigkeit von Eiern*. Die direkte Bestrahlung der Eier während der Bebrütung im Brutraum war ohne Einfluß. Die Bestrahlung der Henne selbst verbessert die Brutfähigkeit erheblich, wirkt aber auf später gelegte Eier nicht nach. Die eine Eierschale durchdringende Wellenlänge mißt etwa 3100 Å, doch ist Eierschale mit Schalenmembran gegen Strahlen unter 3660 Å undurchlässig. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 58. 1931. Chiba, Japan.) GROSZFELD.

Kozo Suzuki und Tadashi Hatano, *Der Einfluß von ultravioletten Strahlen auf die Eierproduktion*. (Vgl. vorst. Ref.) Die jungen mit dem Legen beginnenden Hühner produzierten bei Bestrahlung mehr Eier; die 3—5 Jahre alten Hennen wurden nicht beeinflusst. Nach Aufhören der Bestrahlung wurde keine nachteilige Wrkg. beobachtet. Der mittlere Futtermittelverbrauch war bei den bestrahlten u. nicht bestrahlten Gruppen ungefähr gleich. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 58—59. 1931.) GROSZFELD.

Bruno Kisch, *Beeinflussung der Respiration durch Aminosäuren*. Der O_2 -Verbrauch der Netzhaut wurde besonders durch Serin, Valin u. Sarkosin erhöht. (Biochem. Ztschr. 244. 459—63. 25/1. 1932. Köln, Univ.) KREBS.

Ernst Schmitz, *Mineralstoffwechsel und Ernährung*. Krit. Besprechung, umfassend die wichtigsten Körpermineralbestandteile. (Med. Welt 6. 217—20. 13/2. 1932. Breslau, Univ. Physiolog. Inst.) SCHWAIBOLD.

E. Airini Fisher, *Die Ausnutzung von Lactose durch Ratte und Meerschweinchen*. Lactose wird nur unvollständig bei der Ernährung ausgenutzt. Die Behauptung, daß sie durchfallerregend wirke, wurde nicht bestätigt. (New Zealand Journ. Science Technol. 13. 96—103. Okt. 1931. Otago.) GRIMM.

Willis D. Gallup, *Untersuchungen über die Giftwirkung von Gossypol*. I. *Über die Empfindlichkeit der Ratte gegen Gossypol bei Verabreichung während der Avitaminose*. (II. vgl. C. 1932. I. 702.) Ratten, die mit vitaminfreier (A-, B-Komplex u. D) Nahrung gefüttert wurden, erhielten Gossypol intraperitoneal (25 bzw. 38 mg pro kg Körpergewicht), mit Magensonde (20 mg) u. vermischt mit der Nahrung (0,13%). Bei intraperitonealer Gabe waren nur geringe Unterschiede in der Wrkg. bei n. u. A-Mangeltieren vorhanden; letztere waren etwas empfindlicher. Bei Eingabe mit Schlundsonde war die Empfindlichkeit der A-Mangeltiere gesteigert, während bei rachit. Tieren kaum Unterschiede gegen Normaltiere auftraten. Bei Verabreichung von Gossypol im Futter waren die Verhältnisse ähnlich. Bei Verss. an rachit. Tieren war die Wrkg. bei Entzug eines Ca-Überschusses im Futter sehr stark schädigend. Es werden die möglichen Folgen der Zufuhr von Baumwollsaamenprodd. mit dem Futtergemisch bei Vitaminmangelverss. besprochen. (Journ. biol. Chemistry 93. 381—405. Okt. 1931. Stillwater, Agric. Exp. Stat.) SCHWAIBOLD.

Florence L. MacLeod, Jessie B. Brodie und Emily R. Macloon, *Die Vitamin A-, B (B₁)- und G (B₂)-Gehalte der Milch im Laufe des Jahres*. Der Geh. an Vitamin A bleibt ziemlich konstant bei 1,3—2 Einheiten/g. An Vitamin B₁ wurden etwa 0,1 Einheiten/g gefunden. Auch Vitamin G (B₂) ist bei 0,3 Einheiten/g wenig variabel. Eine gute Stallfütterung ist also eine gleichmäßige u. gute Quelle der genannten u. nach früheren Verss. (1927) auch des Vitamin C. (Journ. Dairy Science 15. 14—22. Jan. 1932. New York, City, Columbia-Univ.) GROSZFELD.

Michiyo Tsujimura, *Carotin und Dihydroergosterin im grünen Tee*. Aus grünem Tee konnte Vf. Carotin u. ein Dihydroergosterin gewinnen. Ersteres bestand — nach dem mkr. Befund — aus einem Gemisch von α - u. β -Carotin; es zeigte an Albinoratten Vitamin A-Wirksamkeit. Das Dihydroergosterin, $C_{27}H_{44}O$, aus Ä. Prismen, F. 167 bis 168°, Acetylderiv., $C_{20}H_{34}O_2$, F. 180—181°, ähnelt im F. dem Dihydroergosterin von WINDAUS u. BRUNKEN (C. 1928. I. 1879; F. 173—174°); die Acetylderiv.

schmelzen gleich. Die LIEBERMANNsche Rk. ist zuerst rot, dann blau u. grün, die ROSENHEIMSche negativ, die TORTELLI-JAFFESche zuerst gelb, dann grün. Bestrahlung rief keine Vitamin D-Wirksamkeit hervor. Es werden die Absorptionsspektren der isolierten Verbb. wiedergegeben. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 18. 13—21. Jan. 1932.) BERGMANN.

Ryoji Sato und Shinsuke Ohata, *Untersuchungen über experimentellen Skorbut*. XI. *Glutathiongehalt von Organen des Meerschweinchens bei Vitamin-C-freier Fütterung*. (X. vgl. C. 1931. II. 870.) Der %-Geh. an reduziertem Glutathion war in den verschiedenen untersuchten Organen von skorbut. ernährten Meerschweinchen gegenüber n. Tieren meist gar nicht verändert oder in einigen Fällen geringfügig erhöht. (Journ. Biochemistry 14. 325—29. Nov. 1931. Tokyo, Jikei Kwai, Med. Coll.) SCHWAIBOLD.

L. Randoïn und A. Michaux, *Über die Veränderungen der durch die Nieren ausgeschiedenen und im Blutserum und Gesamtblut anwesenden Mengen an Natrium und Kalium im Verlauf des akuten experimentellen Skorbut*. (Vgl. C. 1931. II. 1446.) Durch entsprechende Verss. an Meerschweinchen wurde festgestellt, daß bei natürlicher Fütterung in 24 Stdn. im Mittel 0,05 g Na u. 0,71 g K ausgeschieden wurden, im Serum befanden sich 2,96 g-%_{Na} u. 1,66 g-%_K, im Gesamtblut 1,77 g-%_{Na} u. 2,04 g K. Bei n. Kaninchen mit vollständigem künstlichem Futtergemisch wurden in 24 Stdn. 0,09 g Na u. 0,44 g K ausgeschieden. Bei Ernährung ohne antiskorbut. Vitamin vermindert sich die Harnmenge stark, ebenso die ausgeschiedenen Mengen an K u. Na. Dagegen ist hierbei der Na-Geh. des Serums 3,2 g-%_{Na} u. 2,1 g-%_{Na} im Gesamtblut, im letzteren ist der K-Geh. aber nur 1,57 g-%_K, im Serum 1,83 g-%_K. Da die Hämatine n. reicher an K sind als das Serum, muß die Verarmung des Gesamtblutes an diesem Element der beträchtlichen Verminderung der roten Blutkörperchen zugeschrieben werden, die gegen Ende des akuten Skorbut stattfindet. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 565—67. 8/2. 1932.) SCHWAIBOLD.

B. W. Simpson, *Mineralstofffütterungsversuche*. Jodsalzbeifütterung hat sich gut bewährt, wobei man mit Vorteil das Salz schon bei der Düngung mitgeben kann, da Jod von den Weidepflanzen gespeichert wird. Beifütterung von CaO u. Salzlecke begünstigen die Wrkg. (New Zealand Journ. Agricult. 42. 18—23. 1931.) GRIMME.

B. C. Aston, *Eisenfütterung bei Buschkrankheit*. Beifütterung von FeCO₃ oder Darreichung von FeCO₃-haltigen Lecksteinen ergaben gute Wrkg. bei der Bekämpfung der Buschkrankheit der Schafe. Es hat sich auch bewährt, das Eisensalz mit zu ensilieren. (New Zealand Journ. Agricult. 42. 369—76. 1931.) GRIMME.

B. C. Aston, *Eisenfütterung bei Buschkrankheit. Neue Ergebnisse und Richtlinien*. (Vgl. vorst. Ref.) Auch bei Kälbern wirkten FeCO₃-Gaben sehr gut. (New Zealand Journ. Agricult. 43. 11—13. 1931.) GRIMME.

H. O. Askew, *Mitteilung über die Wirkung von Titanoxydfütterung bei Schafen*. TiO₂ wird im tier. Organismus nicht abgelagert u. wirkt auf den Phosphatstoffwechsel nicht störend. (New Zealand Journ. Science Technol. 13. 76—77. Okt. 1931.) GRIMME.

William C. Rose, *Fütterungsversuche mit Mischungen hochgereinigter Aminosäuren*. I. *Die Unzulänglichkeit eines Futters, das 19 Aminosäuren enthält*. Junge weiße Ratten, welche an Stelle der Proteine ein künstliches Gemisch von Aminosäuren, etwa von der Zus. des Caseins, aber frei von Oxyglutaminsäure, bekamen, verloren in den ersten 12 Tagen stark an Gewicht. Ob das Aminosäuregemisch Oxyglutaminsäure enthält oder nicht, erwies sich als unwesentlich. Vf. nimmt daher an, daß die Proteine außer den bekannten 20 Aminosäuren noch andere, bisher nicht aufgefundene Komponenten enthalten, die für das Wachstum erforderlich sind. (Journ. biol. Chemistry 94. 155 bis 165. Nov. 1931. Urbana, Univ.) OHLE.

Ruth H. Ellis und William C. Rose, *Fütterungsversuche mit Mischungen hochgereinigter Aminosäuren*. II. *Der Ergänzungseffekt der Proteine*. (I. vgl. vorst. Ref.) Ersetzt man einen Teil des Aminosäuregemisches durch Casein, Gliadin oder Gelatine, so nimmt das Wachstum der jungen Ratten wieder zu. Am wirksamsten erwies sich in dieser Beziehung das Casein. (Journ. biol. Chemistry 94. 167—71. Nov. 1931.) OHLE.

Wallace Windus, Florence L. Catherwood und William C. Rose, *Fütterungsversuche mit Mischungen hochgereinigter Aminosäuren*. III. *Der Ergänzungseffekt von Caseinfraktionen*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchen zunächst qualitativ, an welche Aminosäurefraktion der wachstumsfördernde Einfluß des Caseins gebunden ist. Folgende Fraktionen wurden geprüft: 1. Die unl. Aminosäuren, 2. die nach KINGSTON u. SCHRYVER fallbaren Aminodicarbonsäuren, 3. die mit Phosphorwolframsäure fallbaren Diaminosauren, 4. die mit Butylalkohol ausschüttelbaren Monoaminosauren, 5. die

in den Butylalkoholmutterlaugen verbleibende Prolinfraktion, 6. die aus der wss. Schicht krystallisierende Aminosäurefraktion u. 7. die in den Mutterlaugen von 6. verbleibenden Stoffe. Die Fraktionen 1, 2, 3 u. 5 erwiesen sich als wenig wirksam oder ganz unwirksam. Die akt. Komponente geht in den Butylalkohol über u. läßt sich auch aus den wss. Lsgg. allmählich größtenteils ausschütteln. Fügt man zu einem eiweißfreien Futtermisch, das 16,7% eines künstlichen Aminosäuregemisches, 0,6% Methionin u. 1% Glucosaminhydrochlorid als N-Quelle enthält, 5% der Butylalkohol-Fraktion, so tritt selbst bei stark abgemagerten Ratten sofort n. Wachstum ein. (Journ. biol. Chemistry **94**. 173—84. Nov. 1931.) OHLE.

O. H. Keys, *Die Wirkung von Cystin bei der Wollebildung*. Fütterung mit Blutmehl, welches ca. 3% Cystin enthält, fördert sehr die Wolleblgd. (New Zealand Journ. Agricult. **43**. 262—66. 1931. Palmerston [North.]) GRIMME.

J. R. Haag, I. R. Jones und P. M. Brandt, *Die physiologische Wirkung von hauptsächlich oder ganz auf die Alfalfapflanze beschränkten Futtermischungen*. III. *Der Einfluß verschiedener Mineralzusätze auf den Calcium-, Phosphor- und Stickstoffstoffwechsel bei Milchvieh*. (II. vgl. C. 1932. I. 966.) Bei Fütterung von Milchkühen mit Alfalfafeu allein, bzw. mit Zulagen an Dinatriumphosphat, Calciumcarbonat oder Knochenmehl wurden teils positive, teils negative N-Bilanzen erhalten. Bei Phosphatzulage wurde positive Ca- u. P-Bilanz erzielt. Zulage von Calciumcarbonat beeinflusst weder die Retention des Calciums noch des Phosphors. Die prakt. Anwendung der Ergebnisse wird besprochen. (Journ. Dairy Science **15**. 23—28. Jan. 1932. Oregon, Agricult. Exp. Stat.) SCHWAIBOLD.

—, *Verwendung von Fleischmehl bei der Kälberfütterung*. Fleischmehl ist ein ausgezeichnetes Mittel, um den Proteingeh. von Molken heraufzusetzen. Die Mischung ersetzt vollständig die Magermilch bei der Kälberfütterung. (New Zealand Journ. Agricult. **43**. 21—24. Juli 1931.) GRIMME.

P. Thomas und A. Gradinescu, *Physiologische Wirkung der Pentosen auf den Verdauungsapparat*. Bei Hunden, Katzen u. Fröschen bewirken Gaben von 5—6 g pro kg Körpergewicht von Xylose u. Arabinose bei oraler Verabreichung weder Erbrechen noch Diarrhöen, auch keine sichtbaren Veränderungen an der Darmschleimhaut. — Werden sie in den abgebundenen Dünndarm, dessen Gefäß- u. Nervenverb. intakt geblieben sind, gebracht, so werden sie absorbiert, Arabinose schneller als Xylose, die in einer bestimmten Zeit absorbierte Menge schwankt nur wenig, mit wachsender Zuckermenge wird weniger absorbiert. (Compt. rend. Soc. Biol. **106**. 1171—73. 1931. Cluj, Inst. de chimie biol. et de physiol. générale.) CH. SCHMIDT.

Konrad Lang, *Über den Glykogengehalt der menschlichen Niere*. Chem. läßt sich in jeder menschlichen Niere Glykogen nachweisen. Der Geh. ist jedoch, abgesehen von Diabetesfällen, bei denen er höher ist, im Mittel zwischen 20 u. 30 mg-%. Erörterungen der Schwierigkeiten des histolog. Glykogennachweises der Niere. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **164**. 449—56. 8/2. 1932. Kiel, Städt. Krankenanst.) OPP.

Clarence P. Berg und Martha Potgieter, *Tryptophanstoffwechsel*. II. *Die Wachstum fördernde Wirkung von d,l-Tryptophan*. (I. vgl. C. 1931. II. 871.) d,l-Tryptophan fördert das Wachstum von Ratten nicht ganz so gut wie die gleiche Menge des natürlichen l-Tryptophan. (Journ. biol. Chemistry **94**. 661—73. Jan. 1932. Iowa Univ.) OHLE.

Martin Jenke, *Über den Stoffwechsel der Gallensäuren*. Die Methode von PETENKOFER zum Nachweis von Gallensäuren ist nur dann eindeutig, wenn der Farbstoff durch spektroskop. Unters. identifiziert wird. Die Angaben über das Auftreten von Gallensäuren im Blut sind unzutreffend, weil diese Identifizierung nicht ausgeführt worden ist. Vf. konnte Gallensäuren im peripheren Kreislauf niemals feststellen. Zur quantitativen Best. größerer Gallensäuremengen diente das polarimetr. Verf. des Vf. Verss. am Gallenstielhund haben ergeben, daß die im enterohepat. Kreislauf (STADELMANN) circulierende Gallensäuremenge etwa 10 mal so groß ist wie die, welche die Leber täglich neu produziert. Die über den zur Nahrungsresorption benötigten Bedarf hinaus gebildeten Gallensäuren werden mit dem Kot ausgeschieden. Das Gallensäuremolekül erleidet im Darm keine chem. Veränderung, nur die gepaarten Gallensäuren können unter dem Einfluß bakterieller Prozesse bei der Dickdarmfaulnis in die Komponenten gespalten werden. — Die Frage, aus welchen Stoffen die Leber die Gallensäuren aufbaut, bleibt unbeantwortet. Aus Cholesterin entstehen die Gallensäuren jedenfalls nicht. Squalen u. Scymnol vermögen die Gallensäure-Neubildungen auch nicht zu steigern. Die Erhöhung der Gallensäureausscheidung durch Eiweißstoffe u. gewisse Aminosäuren wird

auf eine Reizwrkg. dieser Stoffe auf die Leberzellen zurückgeführt. Vf. vertritt die Auffassung, daß der Aufbau der Gallensäuren in der Leber aus Fettsäuren u. Zuckern bewerkstelligt wird. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 163. 175—218. 4/11. 1931. Freiburg i/Br., Univ.) OHLE.

Daniel A. Mc Ginty, *Untersuchungen über den Coronarkreislauf. I. Absorption von Milchsäure durch den Herzmuskel.* Der Herzmuskel absorbiert normalerweise Milchsäure aus dem Coronarblut. Die Größe der Absorption hängt teilweise von der Milchsäurekonz. u. der durchströmenden Blutmenge ab. (Amer. Journ. Physiol. 98. 244—54. 1/9. 1931. Emory Univ. School of Med., Emory Univ., Ga.) LOHMANN.

P. J. Jurišić, *Untersuchungen zur physikalischen Chemie der Resorption. II.* (I. vgl. C. 1928. II. 1071.) Es wird gezeigt, daß die von beiden Seiten der überlebenden Froschhaut abgeleiteten Potentialdifferenzen mit der Flüssigkeitsüberführung bei beiderseitiger Isotonie in keinem direkten Zusammenhang stehen. Das Quellungsgefälle an beiden Grenzflächen der überlebenden Froschhaut darf nicht für Flüssigkeitsüberführungen im REIDSchen Vers. verantwortlich gemacht werden. (Biochem. Ztschr. 241. 476—84. 1931. Zagreb, Univ., Inst. f. allgemeine experimentelle Pathologie u. Pharmakologie.) KOBEL.

P. J. Jurišić, *Untersuchungen zur physikalischen Chemie der Resorption. III.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Froschhaut ist von ultramkr. Kanälen, welche an ihren beiden Enden auf Druck ganz verschieden reagieren, durchsetzt. Der Wasserweg durch überlebende Froschhaut verläuft unter Druck in der Richtung Innenhaut → Außenhaut. Das durch Quellung von der überlebenden Froschhaut kolloidal gebundene W. läßt sich durch Druck von 700 mm Hg nicht auspressen. Basen- u. Säurefarbstoffe zeigen in bezug auf ihre Diffusion durch überlebende Froschhaut prinzipiell dasselbe Verh. Voraussetzung dafür ist bloß, daß die Diffusion unter hydrostat. Druck geschieht. (Biochem. Ztschr. 241. 485—90. 1931. Zagreb, Univ., Inst. f. allgemeine u. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie.) KOBEL.

S. Ssalaskin und J. Kriwski, *Untersuchungen über die Bildung von Harnstoff im Tierkörper. III. Perfusionsversuche.* (II. vgl. C. 1931. I. 1635.) Bei Anwendung reiner RINGER-LOCKE-Lsg. (R. L.) als Transfusionsfl. bildet sich in der Hundeleber kein Harnstoff aus $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Bei Anwendung mit R. L. verd. oder unverd. Serums findet nur geringfügige Harnstoffbdg. statt. Harnstoffbdg. findet statt bei Zusatz von Erythrocyten (unzerstört oder hämolysiert) u. von Oxyhamoglobinlg. zur R. L.; es ist also zur Harnstoffsynthese in der Leber O_2 erforderlich. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] 31. 330—47. 1931.) SCHÖNFELD.

N. W. Lazarew, A. J. Brussilowskaja, J. N. Lawrow und F. B. Lifschitz, *Über die Durchlässigkeit der Haut für Benzin und Benzol.* (Vgl. C. 1932. I. 837.) Die Verss. an Kaninchen (durch Eintauchen einer Pfote in Bzn. oder Bzl., Prüfung der Ausatemungsluft) ergaben Durchlässigkeit der Haut für Bzn. von mindestens 0,01, für Bzl. von mindestens 0,016 mg/qcm u. Min. Schrittweise Verfolgung des KW-stoffgeh. der Ausatemungsluft nach MATWEJEW, PRONIN u. FROST (C. 1931. I. 2367) zeigte erstes scheinbares Auftreten von Bzn. nach 8, von Bzl. nach 3—4 Min. (Kurve im Original), in Wirklichkeit — wegen App.-Trägheit — 2—3 Min. früher. Bzn. u. Bzl., besonders letzteres, bewirken auch bei längerer Einw. sehr heftige Reizungen u. lokale Schädigungen der Haut. (Arch. Hygiene 106. 112—22. 1931. Leningrad, Inst. f. Gewerbehygiene u. Sicherheitstechnik.) GROSFELD.

N. P. Goworow, *Einfluß von Quecksilberpräparaten auf die Sekretion des Darm-saftes. Novasurol u. Salyrgan* wirken in der gleichen Weise auf den Darm wie Hg, d. h. l. Hg-Verbb. erregen die Sekretionstätigkeit, ohne Hemmung der fermentativen Funktion. Bei intramuskulöser Anwendung von Novasurol fand keine Darmsekretion statt. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] 31. 354—61. 1931.) SCHÖNFELD.

Guy Laroche und Jean Desbordes, *Experimentaluntersuchung über die Oxydation des Indols im Organismus.* Indol wird in der Leber zu Indoxyl oxydiert. Paarungsvorgänge konnten nicht nachgewiesen werden. Diese Oxydation ist zwar kein der Leber spezifischerweise allein vorbehalten Vorgang, findet aber nur in der Leber in größerem Umfang statt. (Compt. rend. Soc. Biol. 109. 271—73. 5/2. 1932.) OPP.

B. B. Dikshit und D. H. Rao, *Percain zur Spinalanaesthesie.* In Tiervers. wurde gezeigt, daß Percain ein tox. Einfluß auf das Herz u. die Gefäße ausübt, zu Blutdrucksenkung führt, auf das Atemzentrum eine lähmende Wrkg. hat. — Bei sorgfältiger Dosierung u. Berücksichtigung der Gefahrenquellen wären die Resultate mit Percain als Spinalanästheticum befriedigend. — Gegen die Blutdrucksenkung wird Ephedrin

empfohlen. (Indian med. Gazette 67. 69—77. Febr. 1932. Vizagapatam, Medic. College and King George Hospital.) H. WOLFF.

M. H. G. A. Tholen, J. H. Hagenbeek und Boon von Ochssée, *Neuere Erfahrungen mit Pernocion*. Empfehlung zur Vorbereitung u. Unterstützung der Inhalationsnarkose auf Grund von 600 Fällen; gute Aussichten zur Behandlung der Eclampsie. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 76. 452—60. 30/1. 1932. s'Gravenhage, R. K. Frauenklinik „Bethlehem“.) GROSZFIELD.

Siegwart Hermann und Marie Freund, *Multibrol und seine angebliche potenzierte Bronchialwirkung*. Erwiderung auf H. WINTERNITZ (vgl. C. 1931. II. 3115) u. Entgegnung hierzu von H. WINTERNITZ. (Dtsch. med. Wchschr. 57. 2141—43. 18/12. 1931. Prag, Deutsche Univ.) FRANK.

H. Hermann und F. Jourdan, *Cocain und Adrenalin-Chloroformnarkose*. Erhält ein Hund zunächst Cocain, dann Chloroform u. Adrenalin, so beobachtet man nach den üblichen Dosen kein Auftreten der Herzohnmacht. Die Adrenalindosen müssen um so höher sein, je größer die verabreichte Menge Cocain war. Wahrscheinlich wird die Empfindlichkeit des Herzens gegenüber Reizen zu fibrillären Zuckungen herabgesetzt. (Compt. rend. Soc. Biol. 106. 1153—54. 1931.) CH. SCHMIDT.

Helmut Müller, *Erfahrungen mit Amatin, einem neuen Antipyreticum ohne diaphoretische Wirkung*. Amatin hat sich als Antipyreticum auch bei leicht in Schweiß geratenden Tuberkulösen vielfach bewährt. (Klin. Wchschr. 10. 2310. 12/12. 1931. Breslau, Städt. Tuberkulosehaus, Heilstätte Herrnprotsch.) WADEHN.

J. Pal, *Über Perparin. Eine papaverinartig wirkende neue Verbindung*. Perparin wurde in mehr als 90 Fällen peroral, subcutan, intravenös u. auch in Zäpfchenform auf seine Wrkg. auf Gefäßsystem, Verdauungstrakt u. Urogenitalapparat untersucht. Perparin war in den in Betracht kommenden Gaben überhaupt nicht tox. Die usuelle Einzelgabe von 0,04 g war in den Fällen ausreichend, in denen mindestens 0,08 g Papaverin notwendig waren, so daß also das Perparin in quantitativer Beziehung (Wirkungsintensität u. Dauer der Wrkg.) dem Papaverin überlegen ist. Perparin wirkt krampflösend in angiospast. Zuständen u. vermag den erhöhten Blutdruck der Hypertoniker vorübergehend herabzusetzen. (Klin. Wchschr. 10. 2261—62. 5/12. 1931. Wien, I. Med. Abt., Allgem. Krankenhaus.) MAHN.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Eiji Takahashi und Kiyoshi Shirahama, *Chemische Untersuchungen über Agar-Agar*. I. Der Grad der Heißwasserhydrolyse von Agar-Agar. Angaben über Viscosität, pH, Red., Aldosewert, freie H₂SO₄ u. Humusmenge von 3 Agar-Agarsorten, in W. 1 : 20 2—8 Stdn. bei 130° erhitzt, in Tabellen. Einzelheiten im Original. (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 44—45. 1931.) GROSZFIELD.

Lucia Ceccarini, *Genalkaloide*. Sammelreferat über die Arbeiten von MAX u. MICHVEL POLONOSKI zur Entgiftung der Alkaloide durch gelinde Oxydation am tertiären N mit H₂O₂ in der Kälte. Die neuen Prodd. enthalten die nebenst. Gruppe, sind also Aminoxyde der Ausgangsalkaloide. Im Organismus werden sie weder durch die Verdauung, noch im Blutkreislauf gespalten, wodurch die Entgiftung sich kennzeichnet. Die Spaltung findet nur in Kontakt mit gewissen elektiven Zellen statt, wodurch eine langsame, aber stetige Wrkg. durch das wieder freierwende Alkaloid eintritt. (Giorn. Farmac. Chim. 81. 10—21. Jan. 1932. Turin.) GRIMME.

D. Davidson, *Der Collosol-Gerbsäure-Versprühungsapparat zur ersten Hilfe bei Verbrennungen*. Einfacher App. mit Gummigeblase, in den eine vorher zu öffnende Ampulle versenkt werden kann. Die Ampulle enthält 30 cm Acidum tannicum, die auf Verbrennungswunden nach amerikan. Vorschlägen aufgesprayt wird. (Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Trades 144. 297—98. 12/2. 1932. Edinburgh, Heriot-Wat. Coll., Centr. Mine Rescue Stat.) OPPENHEIMER.

K. C. Clarke, *Sachgemäße und unsachgemäße Verwendung von Chemikalien in der Strahlenkunde*. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 69—70. 23/1. 1932.) OPP.

Arthur E. Bailey, *Jod in der Strahlenkunde*. Besprechung der Bedeutung der J-haltigen Prodd. (Na-Tetrajodphenolphthalein, Na-Phenoltetrajodphthalein, der jodierten Öle, Uroselektan, Abrodil) für die Röntgendiagnostik. (Chemist and Druggist 116. 83—84. 23/1. 1932.) OPPENHEIMER.

Jacob Mrochem, Breslau, und **Paul Mochalle**, Dürrjentsch, Post Schönborn, Kr. Breslau, *Herstellung schwefelhaltiger Präparate, die mit Wasser kolloidale Lösungen ergeben*, dad. gek., daß man S mit Zucker u. Stärke bis zur Schmelze unter Luftzuführung erhitzt, worauf die erhaltene Schmelze abgekühlt wird, aus der man nach dem Aufschwemmen in W. gegebenenfalls die in diesem kolloidal l. Stoffe abscheiden u. trocken kann. (D. R. P. 543 603 Kl. 30h vom 1/10. 1929, ausg. 8/2. 1932.) SCHÜTZ.

Schering-Kahlbaum A.-G., Deutschland, *Herstellung von organischen Thioverbindingen*. Salze von Thioessigsäure werden mit organ. Halogenverb. umgesetzt; dann wird verseift. — Z. B. erhitzt man 41 g *Acetobromglucose* u. 11 g des K-Salzes der *Thioessigsäure* in 100 cem Methanol. Nach Beendigung der Rk. kristallisiert die *Pentaacetylthiogluose* in Form von weißen Nadeln aus. Nach Entfernung des KBr durch Waschen mit W. u. Umkristallisieren aus Methanol schm. das Prod. bei 121°. Es ist l. in den gebräuchlichen Lösungsm., wl. in PAe., unl. in W. u. liefert beim Verseifen mit methylalkoh. NH_3 das NH_3 -Salz der *Thiogluose*. — Aus *Acetobromglycerinaldehyd* erhält man *Diacylthioglycerinaldehyd* (weiße Nadeln vom F. 160°, l. in Pyridin u. Bzl., wl. in Methanol, unl. in PAe. u. W.) u. daraus beim Verseifen Salze des *Thioglycerinaldehyds*, welche ll. in W., wl. in A. u. unl. in Ä. oder PAe. sind. — *Acetobromxylose* liefert die *Tetraacetylthioxylose* vom F. 99°, aus der beim Verseifen mit K-Äthylat das K-Salz der *Thioxylose* (weiße Krystalle, F. 160—165°, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. oder PAe.) erhalten wird. — Aus *Acetobromarabinose* bekommt man *Tetraacetylthioarabinose* vom F. 78° u. daraus beim Verseifen mit K-Methylat das K-Salz der *Thioarabinose* (weiße Krystalle, ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. oder PAe.). — Die Prodd. dienen zur Herst. von schwermetallhaltigen *Arzneimitteln* sowie von *Gerbstoffen*. (F. P. 716 385 vom 30/4. 1931, ausg. 19/12. 1931. D. Prior. 10/5. 1930.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Ludwig Lautenschläger**, Frankfurt a. M. und **Fritz Lindner**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Gewinnung eines Präparates aus Tuberkelbacillen*, dad. gek., daß man die abgetöteten Tuberkelbacillen bzw. die bei der Herst. des Altuberkulins anfallenden Bakterienrückstände einem mehrfachen mechan. Zertrümmerungs- u. Extraktionsprozeß mit Hilfe von Lipidlösungsm. u. W. unterwirft, wobei jeweils die erste wss. Extraktion bei neutraler, die folgende bei schwach alkal. Rk. erfolgt. (D. R. P. 544 317 Kl. 30h vom 11/12. 1930, ausg. 17/2. 1932.) SCHÜTZ.

Jan Bečka, Brünn, **František Hoch**, Studena b. Telč, und **Mathias Nevorál**, Třešt, Tschechosl., *Dauersterilisierung von Heilseren*, 1. dad. gek., daß Heilseren bekannter Art mit einem in Alkalisalz- oder Mg-Salzlsgg. oder in Gemischen der beiden Lsgg. suspendierten, fein verteilten bis kolloidalen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ versetzt werden. — 2. dad. gek., daß die Suspension der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in einer wss. Lsg. von NaCl u. MgCl_2 erfolgt. (D. R. P. 543 604 Kl. 30h vom 19/1. 1930, ausg. 8/2. 1932. Tschechosl. Prior. 22/11. 1929.) SCHÜTZ.

Tokalon S. A., Paris, *Herstellung von den Tonus der Hautblutgefäße hebenden Präparaten*. Man extrahiert die Epidermis von *Warmblütern* in an sich bekannter Weise mit *Lipidlöschungsm.*, besonders Ä., u. führt den Rückstand des mit dem flüchtigen Lösungsm. bereiteten Auszuges, vorzugsweise unter Verwendung von schwach bas. wirkenden Stoffen, wie Seifen, als Emulgatoren, in die Form einer wss. Emulsion über, oder reibt ihn mit *Salben- oder Cremegrundlagen* an. (Oe. P. 126 297 vom 6/6. 1930, ausg. 11/1. 1932.) SCHÜTZ.

Kinnojo Fujii und **Ichijira Yoshida**, Los Angeles, V. St. A., *Herstellung therapeutisch wirksamer Pillen*. Man verarbeitet gepulverte Placenta, ferner Beeren des Paternosterbaumes mit einigen Tropfen Eieröl zu Pillen. Das Mittel soll bei Lungenkrankungen wirksam sein. (E. P. 363 338 vom 13/6. 1930, ausg. 14/1. 1932. A. Prior. 21/12. 1929.) SCHÜTZ.

E. Merck, Darmstadt, *Kohlestäbe zur Herstellung eines hochaktiven Kohleschlammes, insbesondere für therapeutische Zwecke*. Die *Kohlestäbe* gemäß Oe. P. 122 245 werden statt mit Vertiefungen, Rillen o. dgl. zur Aufnahme der gasabspaltenden Verb. mit einem Hohlraum versehen. (Oe. P. 125 941 vom 4/11. 1930, ausg. 28/12. 1931. D. Prior. 16/8. 1930. Zus. zu Oe. P. 122 245; C. 1931. II. 86.) SCHÜTZ.

Franz Geier, Berlin-Schöneberg, *Herstellung von seifenfreien Haarreinigungsmitteln*, dad. gek., daß Mineralöle oder fette Öle u. alkoholhaltige Drogenauszüge unter Verwendung von tier. oder pflanzlichen Eiweißstoffen oder Gemischen von Eiweiß u. Eigelb miteinander emulgiert werden. (D. R. P. 544 127 Kl. 30h vom 8/1. 1929, ausg. 13/2. 1932.) SCHÜTZ.

George Vincent Fry, Homewood, Australien, *Mittel zur Behandlung der Fußbrände*, z. B. von Schafen. Das Mittel besteht aus einer wss. Lsg. von CuSO_4 unter Zusatz von $10/100$ HCHO . (E. P. 364 045 vom 18/8. 1930, ausg. 28/1. 1932.) SCHÜTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Röntgenbildern*. Man füllt die zu untersuchenden Organe mit einer Lsg. eines Salzes, z. B. des Na-Salzes der *Jodmethansulfosäure*, die durch aliph. Reste u./oder durch ein weiteres Jodoform substituiert werden kann, worauf in üblicher Weise das gewünschte Bild hergestellt wird. (E. P. 363 346 vom 9/7., 6/8. u. 15/8. 1930, ausg. 14/1. 1932.) SCHÜTZ.

G. Analyse. Laboratorium.

Robert Emanuel Schmidt, *Die Rationalisierung der Laboratoriumsarbeit*. Vorschläge zur Vereinfachung der Arbeit im Laboratorium u. Beschreibung einiger einfacher Laboratoriumsbehelfe. (Ztschr. angew. Chem. 44. 818—21. 3/10. 1931. Wuppertal-Elberfeld.) BERGMANN.

Janet W. Brown, *Übersicht über die Mikrochemie*. Die Arbeit diskutiert zunächst allgemein die Vorteile, die die mikrochem. Methoden den makrochem. gegenüber besitzen. Sie zeigt die Anwendungsmöglichkeit der mikrochem. Arbeitsweisen in verschiedenen Industriezweigen. Ein histor. Überblick über die Entw. der Mikrochemie u. ihrer führenden Vertreter bis in die neueste Zeit wird gegeben. Dann werden kurz die qualitativen anorgan. Mikromethoden besprochen: Fällung von Ndd. in Mikroreagensgläsern, Identifizierung von Stoffen u. Mk. auf Grund der charakterist. Kristallformen ihrer Rk.-Prodd., Farbrrk. in Glascapillaren u. capillaren Fäden oder Haaren, die mit dem Reagens getränkt sind, Tüpfelrrk. (Canadian Chem. Metallurgy 16. 6—8. Jan. 1932. Toronto, Univ. Dept. of Chemistry.) WOECKEL.

Hütter, *Mundschutz an Pipetten*. Pipetenaufsatz mit selbsttätig schließendem Ventil, sobald die Fl. eine bestimmte Höhe erreicht hat. (Gas- u. Wasserfach 75. 91—92. 30/1. 1932. Radis.) SCHUSTER.

Hans Grimm, *Untersuchung von Elektrolytpasten*. Zur Anwendung der Ultrafiltration in der analytisch-chemischen Praxis. (Vgl. KRATZ, C. 1931. I. 3381.) Vf. empfiehlt zur Abtrennung der kolloid in Lsg. gehenden bei der Analyse störenden Bestandteile von Elektrolytpasten die Verwendung von Filtern „Nr. 554, 7 $\frac{1}{2}$ / $\frac{9}{10}$ “ der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL, die auf Pergamentunterlage dicht gegen den Siebboden des Trichters anliegen müssen. (Chem.-Ztg. 56. 31—32. 9/1. 1932. Tabarz.) R. K. MÜ.

R. E. Summers, *Ein empfindlicher Thermostat mit thermionischem Relais*. Es wird ein Thermostat beschrieben, der aus einem Hg-Thermometer mit zwei eingeschmolzenen Kontakten u. einer doppelten Temp.-Skala besteht. Die Einstellung der gewünschten Temp. erfolgt durch Auf- u. Abbewegen einer in dem Thermometer befindlichen u. mit einem Fe-Draht verbundenen Pt-Spirale durch einen Magneten. Das mit den eingeschmolzenen Kontakten des Thermometers in Verb. stehende Relais, das eine Verstärkeröhre enthält, ist so geschaltet, daß der Thermostat im Gitterstromkreis liegt. Der App. gestattet, Temp. auf $1/100^\circ$ genau einzuhalten. (Soc. chem. Ind. Victoria 31. 535—36. 1931.) DÜSING.

Edward F. Degering, *Ein wirksamer Reaktionsturm für gas-flüssige Reaktionen*. Vf. beschreibt ein Rk.-Rohr, in das von unten durch eine Glasfilterplatte Gas aus einem U-förmig gebogenen engeren Zuleitungsrohr eingeleitet werden kann. (Ind. engin. Chem. 24. 181. Febr. 1932. Lafayette, Ind., Univ.) R. K. MÜLLER.

Thomas H. Vaughn und Emmanuel J. Pozzi, *Ein Kondensationsapparat für niedrig siedende Substanzen*. Es wird ein App. beschrieben, der es gestattet, mittels fl. NH_3 niedrigsd. Substanzen bis auf -77° abzukühlen u. gegebenenfalls zu kondensieren. (Journ. chem. Education 8. 2433—34. Dez. 1931. Notre Dame, Indiana, Univ.) KLEVER.

Earl W. Flosdorf, *Ein geruchloser Schwefelwasserstoffentwickler: eine Anordnung für den Gebrauch ohne eine Kappe*. Beschreibung eines einfachen H_2S -Entw.-App. besonders für den Schulgebrauch. (Journ. chem. Education 8. 2431—32. Dez. 1931. Haverford, Penns., College.) KLEVER.

Nicholas Knight, *Bemerkungen zur Lötrohranalyse*. Vf. beschreibt einen Analysengang zur Erkennung der wichtigsten Metalle u. anorgan. Säurereste u. einiger organ. Säurereste mittels Kohle u. Lötrohr. (Chem. News 143. 373—79. 11/12. 1931. Mount Vernon, Cornell College, Chem. Departm.) DÜSING.

W. Scheffer, *Über die Herstellung von mikroskopischen Staubpräparaten*. Auf eine

Unterlage (z. B. Objektträger) wird eine dünne gleichmäßige Schicht einer erstarrten klebrigen Substanz (Gelatinelsg., Harz- oder Celluloseelsg., verharzendes Leinöl) aufgebracht, nach dem Erstarren wird der Staub auf die klebrige Schicht geschüttet, der Überschuß durch Abklopfen u. Abpinseln nach dem Trocknen entfernt. Für die Unters. feinsten Staubes, der in Lsgg. die BROWNSCHE Bewegung zeigt (z. B. Lithopone), läßt sich eine Gelatinelsg. genügender opt. Leere herstellen aus 7 g Emulsionsgelatine, 100 ccm dest. W., 1 ccm fl. Phenol u. (nach Erhitzen auf dem Wasserbad) einem Eiweiß. Die zweckmäßigste Belichtung ergibt sich durch Vers. (Angew. Chem. 45. 148. 13/2. 1932. Berlin-Wilmersdorf.) R. K. MÜLLER.

Wilhelm Kraemer, *Beiträge zur Spektralanalyse mit Hilfe von empfindlichen, in dem der Glasoptik zugänglichen Gebiet liegenden Linien*. II. (I. vgl. C. 1932. I. 976.) Vf. berichtet über die bei der Analyse von Cereisen, von molybdänhaltigen Wolframcarbiden, ferner von Au-, Ag- u. anderen Legierungen mit dem Kleinspektrographen gemessenen Linien zahlreicher Elemente, darunter solcher der seltenen Erden. (Ztschr. Elektrochem. 38. 51—53. Febr. 1932. Gießen.) KUTZELNIGG.

Norman Rae, *Eine einfache Methode der konduktometrischen Titration*. Vf. beschreibt eine Anordnung, welche die Aufnahme vollständiger Titrationskurven mit genügender Genauigkeit in 15—20 Min. gestattet. Es werden Daten von Titrationsen ein- u. zweibas. organ. Säuren mit Alkali angegeben. (Journ. chem. Soc., London 1931. 3143—47. Dez.) COHN.

W. Kuntara, *Eine neue Mikrodoppelchinkyhrondelektrode*. (Ztschr. physiol. Chem. 204. 54—56. 5/1. 1932. Wien, Zool. u. Tierphys. Inst. d. Univ.) ELSTNER.

P. F. Thompson, *Drei Indicatoren*. Bei der Titration von Ferrosalz mit $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. empfiehlt Vf. statt des üblichen Tüpfelns mit $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. zur Feststellung des Äquivalenzpunktes, das Tüpfeln mit einer ammoniakal. Lsg. von Dimethylglyoxim vorzunehmen. Solange das Titrationsgut Fe^{2+} enthält, erhält man mit dem genannten Reagens eine Rotfärbung. Auch können geringe Spuren Fe^{2+} mittels dieses Reagens colorimetr. bestimmt werden. Für die maßanalyt. Best. von Zn mit $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lsg. schlägt Vf. die Benutzung einer Indicatorlsg. vor, die wie folgt bereitet wird: 0,5 ccm einer 1%ig. Lsg. von $FeCl_3$ werden zu 15 ccm Eg. gegeben u. die Braunfärbung der Fl. durch Zugabe weniger Tropfen verd. H_2SO_4 zum Verschwinden gebracht. Durch Tüpfeln des Titrationsgutes mit dieser Lsg. lassen sich schon geringe Überschüsse an $K_4[Fe(CN)_6]$ feststellen. Weiter wird gezeigt, daß molybdänsaures Kaliumferrocyanid als Indicator zur pH-Best. im sauren Gebiet benutzt werden kann. Bei der Titration von HCl mit KOH z. B. geht der Indicator allmählich von rotbrauner zu strohgelber Farbe über. Ein Überschuß an Lauge verursacht Farblosigkeit. (Soc. chem. Ind. Victoria 31. 536—44. 1931.) DÜSING.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Richard Berg, *Über den Einfluß von Substituenten auf die Schwerlöslichkeit und Beständigkeit von Metallcomplexen der o-(8)-Oxychinolinderivate*. (Vgl. C. 1927. I. 3111.) Es werden auf ihr Verh. Cu-, Ag-, Au-, Be-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Zn-, Cd-, Hg⁺⁺-, Al-, Ti-, Zr-, Sn-, Pb-, Th-, Sb-, Bi-, Cr-, U-, Mn-, Fe⁺⁺⁺-, Co-, Ni-, Pd- u. Pt-Salzen gegenüber u. auf ihre Verwendbarkeit als Fällungsreagenzien hin die folgenden Substanzen untersucht: 5-Carbonsäure-8-oxychinolin, 7-Carbonsäure-8-oxychinolin, 5-Brom-7-carbonsäure-8-oxychinolin, 2-Phenyl-4-carbonsäure-8-oxychinolin, 6,8-Dioxychinolin, 6-Methoxy-8-oxychinolin, 5-Sulfonsäure-8-oxychinolin, 5-Sulfonsäure-7-chlor-8-oxychinolin, 5-Sulfonsäure-7-brom-8-oxychinolin, 5-Sulfonsäure-7-jod-8-oxychinolin, 5,7-Dichlor-8-oxychinolin, 5,7-Dibrom-8-oxychinolin u. 5-Chlor-7-jod-8-oxychinolin. Dabei zeigt sich, daß die Halogenderiv. des o-Oxychinolins mit Hg, Cu, Fe u. Ti auch in mineral-saurer Lsg. stabile, wl. Komplexe bilden u. bei der analyt. Best. der letzten drei verwendet werden können, wobei dann durch das verschiedene Verh. der Metallcomplexe gegenüber Oxal-, Wein-, Malon- u. Citronensäure z. B. die Trennung von Cu u. Fe in Ggw. von Oxalation mit Hilfe von Dichloroxychinolin möglich ist, während Fe neben Ti mit Dibromoxychinolin bestimmt werden kann. Zur Herst. von 5,7-Chlor-8-oxychinolin wird in eine Lsg. von o-Oxychinolin in Eisessig solange Cl eingeleitet, bis die Farbe rein gelb wird. Das Chlorierungsprod. fällt bei starkem Verd. mit W. aus u. wird aus Aceton umkrystallisiert. Bei den Fällungen werden die mineral-sauren Metallsalzlsgg. tropfenweise zu einer warmen acet. Lsg. des Fällungsmittels gegeben. Die Cu-Verb. fällt grün, die Fe-Verb. schwarz u. die Ti-Verb. orangebraun. Man kocht einige Zeit u. filtriert sd. heiß. In den bei 120—140° getrockneten Ndd. liegen $(C_9H_4Cl_2ON)_2Cu$,

($C_9H_4Cl_2ON$)₃Fe u. ($C_9H_4Cl_2ON$)₂TiO vor. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **204**. 208—14. 9/2. 1932. Königsberg, Univ.)
ELSTNER.

Richard Berg und Hermann Küstenmacher, *5,7-Dibrom-o(8)-oxychinolin, ein neues spezifisches Reagens auf Kupfer, Eisen und Titan in der quantitativen Analyse.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Dibromprod. wird in weißen Flocken erhalten, indem eine Lsg. von o-Oxychinolin unter kräftigem Schütteln in Br-W. gegossen wird, wobei ein Überschuß von Br, der sich in der Entstehung einer gelben Fällung eines Oxydationsprod. bemerkbar macht, vermieden werden oder durch SO₂ entfernt werden muß. Die Substanz wird mit HCl gereinigt u. aus Bzl. oder Aceton umkrystallisiert. Bei den Fällungen wird so verfahren, daß am Ende eine $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{80}$ -n. saure Lsg. vorliegt mit 25—30 Vol.-% Aceton. Wenn Cu, Fe u. Ti nebeneinander bestimmt werden sollen, so fällt man außerdem noch einmal aus (NH_4)₂C₂O₄-haltiger Lsg. nur das Cu u. aus einer Wein-, Malon- oder Citronensäure bzw. deren Salze enthaltenden Lsg. Cu u. Fe. In den Metallnhd. liegen nach dem Trocknen bei 120—140° ($C_9H_4Br_2ON$)₂·Cu, ($C_9H_4Br_2ON$)₃·Fe bzw. ($C_9H_4Br_2ON$)₂·TiO₂ vor. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **204**. 215—21. 9/2. 1932. Königsberg, Univ.)
ELSTNER.

G. Vortmann, *Neuer Analysengang zur Aufsuchung der Kationen.* Ausführliche Beschreibung eines qualitativen Analysenganges, der eine Kombination der trockenen u. der nassen Methode ist u. mit dessen Hilfe es möglich ist, fast sämtliche Kationen u. Metallanionen gruppenweise voneinander zu trennen. Er ist mit einfachsten Hilfsmitteln u. mit sehr wenig Substanz (0,02—0,05 g) durchführbar. (Ztschr. analyt. Chem. **87**. 190—96. 1932. Wien, Lab. f. analyt. Chemie d. Techn. Hochsch.)
ECKST.

W. Fehre, *Die Titration von Wasserstoffperoxyd in Anwesenheit von Alkalioxalaten.* In oxalathaltigen Bleichbädern ist bei der Best. des H₂O₂ die Entfernung der Oxalsäure notwendig. In h. Lsgg. darf sie nicht erfolgen, da hierbei Verluste an H₂O₂ auftreten; die k. Fällung der Oxalsäure ergibt aber schleimige Ndd., die sich schwer weiter verarbeiten lassen. Vf. benutzt daher zur Fällung der Oxalsäure statt Ca vorteilhafter BaCl₂ im Überschuß, dessen Oxalat in der Kälte kristallin. ausfällt, sich schnell absetzt u. dabei organ. Schwebestoffe mitreißt. Vor der Best. muß die freie Oxalsäure mit Soda neutralisiert werden (Lackmus!). Die Titration erfolgt in bekannter Weise in schwefelsaurer Lsg. mit KMnO₄. $x \text{ cem KMnO}_4 \times \text{Titer} \times 20 \times 3,704 = \text{Vol. des Bleichbades oder Geh. an } 30\% \text{ig. H}_2\text{O}_2$. Eine einfache Berechnungsrat für den prakt. Bleicher wird angegeben. (Ztschr. analyt. Chem. **87**. 180—85. 1932. Domžale, Jugoslawien.)
ECKSTEIN.

W. Fehre, *Anwendung der gasvolumetrischen Methode von Lunge zur Bestimmung des Wasserstoffsperoxydgehaltes in mehrfach gebrauchten Bleichbädern.* Die in gebrauchten Bleichbädern vorhandenen organ. Schleim- u. Farbstoffe erschweren die Erkennung des Endpunktes bei der Titration des H₂O₂ mit KMnO₄. Die von LUNGE eingeführte gasvolumetr. Best. des Cl in Chlorkalk mit H₂O₂ läßt sich umgekehrt auch zur Best. des H₂O₂ mittels Chlorkalks verwenden. Zur Zers. des H₂O₂ dient eine CaOCl₂-Lsg., die im Liter 25—35 g CaOCl₂ mit 20—30% ig. akt. Cl₂ enthält. Als Sperrfl. verwendet Vf. 6—8% ig. NaOH. Ausführliche Beschreibung der Apparatur u. des Arbeitsganges, sowie Angabe mehrerer Kontrollanalysen von oxalat- u. phosphathaltigen Bleichbädern (vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. analyt. Chem. **87**. 185—90. 1932. Domžale, Jugoslawien.)
ECKSTEIN.

W. Schramek und H. Giehler, *Über eine Methode zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes bei der Oxydation mittels Wasserstoffsperoxyd.* Anlässlich der Prüfung der oxydierenden Bleichwrkg. von H₂O₂ haben Vf. eine Apparatur ersonnen, welche es gestattet, bei bekannter Menge des angewandten H₂O₂ 1. den durch Selbsterfall von H₂O₂ bedingten Sauerstoffverlust, 2. den als H₂O₂ vorhandenen Rest-O₂ zu bestimmen, um so in der Lage zu sein, 3. den wirksamen O₂ zu berechnen. Die Apparatur besteht aus der Rk.-Apparatur, der Überleitungs- u. Ausgleichsapparatur u. dem gasvolumetr. Meßgerät. Nach Beschreibung der Arbeitsweise wird am Schluß ein Untersuchungsergebnis über die H₂O₂-Verwertung beim oxydativen Baumwoll-Bleichprozeß in alkal. Medium gezeigt. (Ztschr. analyt. Chem. **87**. 1—7. 1931. Dresden, Sächs. Techn. Hochsch. Labor. für Farben- u. Textilchemie.)
DÜSING.

R. A. Jones, *Die colorimetrische Bestimmung von Chloraten durch salzsaures Anilin.* Bei der colorimetr. Best. von Chloraten nach der Anilinnmethode kommt es zuweilen vor, daß die zu beobachtende Farbe in wenigen Sekunden verblaßt. Diese unerwünschte Erscheinung führt Vf. auf eine Verunreinigung des Anilins zurück, die durch Dest.

des Anilins nicht zu beseitigen ist. Um ein geeignetes Reagens zu erhalten, empfiehlt Vf., frisch dest. Anilin in salzsaures Anilin überzuführen, dieses in Lsg. mit ein oder zwei Tropfen konz. KClO_3 -Lsg. zu versetzen, die nun blau gefärbte Fl. ca. 18 Stdn. stehen zu lassen, bis sich jeglicher Nd. abgesetzt hat u. zu filtrieren. Das farblose Filtrat kann dann nach dem Verdünnen als Reagens verwendet werden. (Analyst 56. 807. Dez. 1931. Woolwich, Royal Arsenal, Dep. of the War Dep. Chem.) DÜSING.

H. R. Ambler, *Die direkte Bestimmung von N_2 in Gasen*. Es wird ein App. beschrieben, in dem ein beliebiges Gasgemisch, das N_2 enthält, in einem Arbeitsgang von allen Gasen, außer dem zu bestimmenden N_2 , befreit wird. Das Gas wird an einer Pt-Spirale mit Hilfe von elektrolyt. hergestelltem O_2 u. in Ggw. einer Alkalilsg. verbrannt, der überschüssige O_2 durch Zusatz von Pyrogallol absorbiert u. der allein zurückbleibende N_2 volumetr. bestimmt. (Analyst 56. 804—07. Dez. 1931. Woolwich, Res. Department.) DÜSING.

E. Schulek und **G. Vastagh**, *Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Borsäure*. II. Abhandlung. *Bestimmung der Borsäure in natürlichen und künstlichen Silicaten*. (I. vgl. C. 1931. II. 2640.) Die Schwierigkeiten, die bei der Best. der Borsäure in Anwesenheit von Silicaten auftreten u. die in der früheren Arbeit bereits erwähnt sind, werden untersucht u. beseitigt. Die Borsäure wird durch die während der Dest. kolloidal ausfallende SiO_2 okkludiert u. entgeht dadurch der Best. Um vorzeitiges Auscheiden der SiO_2 zu verhindern, wird die Menge des Methanol- H_2SO_4 -Gemisches gegenüber der SiO_2 stark vergrößert (180—200 ccm beim Makro-, u. 100 bis 120 ccm beim Mikroverf.), auch darf die Menge des Lösungs-W. der Sodaschmelze 12 ccm nicht überschreiten. In diesem Falle erfolgt überhaupt keine Abscheidung der SiO_2 . In Anwesenheit von viel Fe ist die Dest. zu wiederholen. An Stelle des in der ersten Arbeit angewandten Mannits empfehlen Vf. jetzt das billigere, von der I. G. Farbenindustrie hergestellt „Sionon“ zur Bindung der Borsäure. Zahlreiche prakt. Beispiele zeigen die Brauchbarkeit der Methode. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 163—72. 1932. Budapest, Kgl. ung. Staatl. Hyg. Inst.) ECKSTEIN.

P. Nuka, *Zur Fällung des Mangans als Manganoammoniumphosphat*. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 7—26. 1931. Riga, Analyt. Labor. der Chem. Fakultät an der Univ. Lettlands. — C. 1931. II. 2906.) DÜSING.

J. Barceló, *Volumetrische Bestimmung des Mercuriions*. Vf. schlägt vor, die von HERZOG (C. 1926. II. 1890) beschriebene Komplexverb. des Benzidins mit HgCl_2 zur indirekten volumetr. Hg^{++} -Best. zu verwenden. Eine etwa 2% Hg^{++} enthaltende Lsg. wird bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. mit der Benzidinlsg. (4 g Benzidin + 10 ccm Essigsäure + 10 ccm W. in 1 Liter 70° w. W.) versetzt, der Nd. wird mit W. gewaschen u. w. in etwa n. HCl gel., in der Lsg. wird mit etwa n. Na_2SO_4 -Lsg. Benzidinsulfat gefällt, nach Abkühlung abfiltriert u. mit $\frac{1}{10}$ -n. Soda gegen Phenolphthalein titriert, wobei 1 ccm 0,01357 g HgCl_2 , bzw. 0,01002 g Hg entspricht. Der durchschnittliche Fehler beträgt ca. 0,4%. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 71—75. Jan. 1932. Madrid.) R. K. MÜLLER.

E. Rupp und **G. Hamann**, *Zur Bestimmung des Wismuts als Metall*. Bi-Fällungen mit alkal. Formollsg. nach VANINO u. TREUBERT sind gravimetr. überwertig, weil sie nicht völlig oxydfrei sind. Reinerer Fällungen erzielt man durch Zugabe von Glycerin. Analyt. genaue Werte liefert eine kurze Nachred. mit H_2 , wobei folgende Arbeitsweise benutzt wird: Eine bis 0,3 g Bi enthaltende Salzlsg. wird mit Formalin u. einem starken Überschuß an 15%ig. NaOH -Lauge so lange im W.-Bad erwärmt, bis sich die über dem Nd. stehende Fl. völlig geklärt hat. Man erhitzt dann unter erneutem Formalinzusatz über freier Flamme, dekantiert wiederholt mit h. W. u. filtriert durch ein bei 105° getrocknetes Allihnrohr. Nach Waschung mit sd. W., Nachspülung mit A. u. Ä. saugt man trocken, leitet mit H_2SO_4 getrockneten H_2 durch das Rohr u. erhitzt dann den Asbest enthaltenden Rohrteil so, daß das Bi ca. 200—250° h. wird, ohne den bei 275° liegenden F. zu erreichen. Nach 3—5 Minuten läßt man im H_2 -Strom erkalten u. wägt. Zum Mg-Verf. von STRECKER u. HERRMANN (vgl. C. 1927. II. 2214) wird Mineralsäureabstumpfung durch Seignettesalz empfohlen. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 32—35. 1931. Breslau, Pharmazeut. Univ.-Inst.) DÜSING.

D. Lombardo, *Über die volumetrische Bestimmung des Zinns in den Lagerweißmetallen*. Die Red. des Sn^{++++} (nach Lsg. von 1,5—2 g in sd. H_2SO_4 , D. 1,84) in salzsaurer Lsg. mit Pb im CO_2 -Strom ergibt bei der nachfolgenden jodometr. Titration mit dem theoret. Faktor zu niedrige Werte; empir. ist 1 ccm 0,1-n. J-Lsg. = 0,005 990 g

Sn anzusetzen. Sb befördert in geringen Mengen (8—14% des Sn) die Red., bei >38% Sb ist der Umschlag mit J unscharf, Cu (< 17% des Sn), sowie Pb u. As in nicht zu großen Mengen haben keinen Einfluß auf die Sn-Best. — Red. mit Armeo-Fe ergibt bei Legierungen mit < 38% Pb (auf Sn bezogen) mit dem theoret. Faktor genaue Sn-Werte, bei Pb-reichen Legierungen sind die Werte um etwa 0,26% zu niedrig, was aber bei dem geringen Sn-Geh. keinen wesentlichen Fehler bedingt. Sb begünstigt auch hier in Mengen von 11—12% des Sn an die Red., größere Mengen vgl. oben. Cu (< 23% des Sn) ist ohne Einfluß. Bei Pb-Mengen von > 38% des Sn werden um etwa 0,20 bis 0,35% zu niedrige Sn-Werte gefunden. As beeinflußt die Analyse in den bei Weißmetallen üblichen Mengen nicht. (*Metallurgia Italiana* 24. 10—20. Jan. 1932. Sesto S. Giovanni, Inst. E. BREDA.) R. K. MÜLLER.

W. R. Schoeller und **H. W. Webb**, *Analytische Untersuchungen über Tantal, Niob und ihre mineralischen Begleiter*. XX. Die Trennung von Zinn von Tantal und Niob. (XIX. vgl. C. 1931. II. 3234.) Vff. besprechen bekannte analyt. Methoden zur Trennung von kleinen Sn-Mengen von Nb u. Ta in Mineralien. Auf Grund eigener Verss. geben sie an, daß die Methode von SIMPSON (vgl. Chem. News 99 [1909]. 243) für techn. Unterss. brauchbar ist, jedoch fallen die Werte für Nb, Ta u. Sn stets etwas zu niedrig aus. Das Verf. von GILE (vgl. Chem. News 99 [1909]. 1) halten Vff. für ungeeignet. Für besonders brauchbar sehen Vff. das Verf. von SCHOELLER u. POWELL (vgl. XIX.) an. Ferner wird der bei der Analyse von Cassiterit u. anderen Sn-Erzen prakt. vorkommende Fall der Trennung von kleinen Mengen von Nb u. Ta von großen Mengen Sn besprochen. Als beste Arbeitsweise wird vorgeschlagen, das SnO₂ im H₂-Strom zu reduzieren, dann das Ganze in HCl u. Br₂ zu lösen, auf h. Platte zur Trockne zu dampfen u. diese Behandlung bis zur vollständigen Verflüchtigung des Sn zu wiederholen. (*Analyst* 56. 795—801. Dez. 1931. London, Sir John Cass Techn. Inst.) DÜSING.

Organische Substanzen.

Oswald James Walker und **Soorya Narayan Shukla**, *Die Analyse der Mischungen von Wasserstoff, Methan und Athan*. Die von Vff. (C. 1931. I. 2318) zur Trennung von C₂H₆ u. CH₄ beschriebene Methode wird mit der Pd-Methode für H₂ kombiniert. C₂H₆ wird mit fl. Luft ausgefroren, H₂ über Pd verbrannt u. CH₄ bei Abwesenheit von N₂ als Differenz, bei Ggw. von N₂ durch Verbrennung bestimmt. Für die Best. kleiner Mengen des Gemisches der drei Gase geeigneter App. wird beschrieben. Die mittlere Genauigkeit beträgt C₂H₆ ± 0,8%, H₂ ± 1,1%, CH₄ ± 2,6%. (*Journ. chem. Soc.*, London 1931. 368—70. London, Univ. Coll. Sir WILLIAM RAMSAY Lab. of Inorganic and Physical Chem.) LORENZ.

B. Romani, *Über die quantitative Bestimmung der Citronensäure als Aceton*. Vff. weist nach, daß die von KOGAN (vgl. C. 1930. I. 3085) vorgeschlagene Methode zur Best. der Citronensäure als Aceton nicht brauchbar ist, weil die Menge des gefundenen Acetons der Citronensäuremenge nicht proportional ist. Außerdem zeigt die Beziehung auch Schwankungen je nach den Versuchsbedingungen. (*Annali Chim. appl.* 21. 496 bis 500. Nov. 1931.) FIEDLER.

F. Zanelli, *Über die Bestimmung von Aldosen und Ketosen nebeneinander durch Oxydation mit Brom*. Das Verf. besteht darin, daß zunächst der Gesamtzucker nach BERTRAND, dann nach Oxydation mit Br₂ die zurückbleibenden Ketosen gleichfalls nach BERTRAND bestimmt werden. (*Giorn. Chim. ind. appl.* 13. 514—15. Nov. 1931. Mailand, R. Istituto Sup. Agrario.) OHLE.

P. K. Bose, *Ein neuer empfindlicher Nachweis reduzierender Kohlenhydrate*. Als Reagens dient o-Dinitrobenzol, in alkohol. Lsg., das von reduzierendem Zucker in Ggw. von wss. Alkali zu dem tief violetten o-chinoiden Salz reduziert wird.

Ausführung: 1 Tropfen einer 1%ig. Glucoselsg. + 1 Tropfen einer 1%ig. alkohol. Lsg. von o-Dinitrobenzol + 5 Tropfen einer 25%ig. Na₂CO₃-Lsg. + W. ad 2 ccm, über kleiner Flamme erhitzen. Die Empfindlichkeit beträgt im allgemeinen 6·10⁻⁶ g pro ccm, bei Arabinose 3·10⁻⁶ g u. bei Maltose 10⁻⁵ g. Glucoside u. nicht reduzierende Oligosaccharide, die Zuckeralkohole u. Zuckersäuren bzw. ihre Lactone, aber auch 2,3,4,6-Tetramethylglucose geben die Rk. nicht. Die Zuckeraacetate reagieren infolge Verseifung positiv. (*Ztschr. analyt. Chem.* 87. 110—14. 1932. Calcutta, Univ.) OHLE.

W. Illarionow, *Die Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure durch Permanganat*. Vff. untersucht die Oxydation von Rhodaniden durch KMnO₄ zwecks Titration dieser

Salze in Ggw. von Chloriden u. Cyaniden. Das Prinzip der vom Vf. angegebenen Best.-Methode besteht darin, daß die Titration u. die Berechnung unter Verwendung eines empir. gefundenen Umsetzungskoeffizienten ausgeführt werden, zum Unterschied von bekannten Methoden, die versuchen, durch ihre Ausführungsform den Fehler zu verringern. Die Titration wird in schwefelsaurer Lsg. ausgeführt. Der Koeffizient der Umsetzung beträgt bei 0,005—0,002 n-Lsg. der Rhodanide u. bei Titration mit 0,1 n-KMnO₄-Lsg. 5,5, statt 6, wie es die Gleichung verlangt. Die dabei möglichen Abweichungen betragen $\pm 0,3$ — $0,4\%$, u. in jedem Fall, im Mittel von 3—4 Bestst., nicht mehr als $0,5\%$. In Ggw. von KCN ist es notwendig, das KMnO₄ auf einmal zugeben u. die Endtitration mit 3—4 Tropfen auszuführen. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 26—32. 1931. Odessa, Chem. Techn. Inst., Labor. für quantitativ. Analyse.) DÜSING.

K. Schtscherbatschew, *Bestimmung von Viridon*. 0,5 g Viridon (Bisulfittverb. des Nitroso- β -naphthols) werden in 50 cm 70%_{ig} Essigsäure gel., an das Nitrometer angeschlossen u. 1,5 g Phenylhydrazin in 30 cm Essigsäure zugegeben. 15—20 minutenlanges Kochen u. Messung des N₂ (vgl. GLAUSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 84 [1901]. 889). (Anilinfarbenind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlennost] 1931. Nr. 8. 23—24.) SCHÖNFELD.

F. M. Potter und H. B. Williams, *Die Bestimmung von o-Kresol*. Die o-Kresol enthaltende Probe wird mit einer bestimmten Menge Cineol gemischt; aus dem E. der Mischung kann mittels einer empir. Eichkurve der Geh. an o-Kresol festgestellt werden. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 59—60. 12/2. 1932.) SCHUSTER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Beltran, *Die Bestimmung des Zuckers in pflanzlichen Stoffen*. Zur Klärung für die Zuckerbest. durch Polarisation oder reduktometr. nach FEHLING-BONNAUS wird Ausfällung mit Cu-Acetat + K₄Fe(CN)₆ empfohlen. Zuckerverluste treten dabei nicht ein. Das Verf. ist auch für Urin, Wein, Milch geeignet. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 14. 58—59. 15/2. 1932. Alger.) GROSZFELD.

Kozo Suzuki und Akio Nishizaki, *Eine neue Methode zur Ermittlung der Harnsäure im Geflügelexkrement*. Das Verf. beruht auf Zers. mit HCl, Überführung der Harnsäure in NH₄-Urat, Best. des NH₃ darin. Ausführliche Beschreibung im Original. Fehler in 4 Vers. 0,161—0,572% (Bull. agricult. chem. Soc. Japan 7. 59—62. 1931. Chila, Japan, Imp. Zootechn. Experim. Station.) GROSZFELD.

Giuseppe Aurisicchio, *Röntgenometrische Untersuchungen*. Vf. schlägt vor, die Best. der pyelograph. Röntgenkontrastmittel Uroselectan u. Abrodil durch Herst. einer Skala von Vergleichslsgg. u. Ermittlung der Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen vorzunehmen. Der J-Geh. der Fll. läßt sich so auf 0,2% genau feststellen. (Industria chimica 6. 1257—60. Nov. 1931. Neapel.) R. K. MÜLLER.

C. G. Van Arkel, *Reinheitsreaktion von Veronal*. Abänderung der Pharmakopoeprüfung auf Luminal: 100 mg Diäthylbarbitursäure, gel. in 2 cm 1,1%_{ig} NaOH, dürfen nach Zusatz von 8 cm Bromwasser nicht sofort krystallin. Nd. abscheiden. Die Verb. (F. 163°) enthielt 30,4%, der aus Veronal allmählich ausfallende Nd. (F. 152°) 43,8% Br. — Prakt. ist aber Zusatz von Luminal, weil viel teurer, kaum zu erwarten. Für den Identitätsnachweis ist besser Best. des F. (Pharmac. Weekbl. 69. 86—87. 30/1. 1932. Amsterdam, Univ.) GROSZFELD.

N. N. Jefremow und A. E. Kolpaschtschikow, *Vergleichende Untersuchung der verschiedenen Methoden der Opiumanalyse*. Vorl. Mitt. Es werden die verschiedenen Methoden zur Opiumbest. untersucht u. die Brauchbarkeit derselben geprüft. Beim Vergleich der Methoden ergaben sich die günstigsten Resultate nach den Verf. der russischen u. deutschen Pharmakopoe. Eine ausführliche Beschreibung der Vers. u. der Vorschläge zur Verbesserung der Methoden wird in Aussicht gestellt. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 543. 1931.) KLEVER.

A. Juliet, A. Bassouls und J. Courp, *Untersuchungen über die Fluoreszenz der Mehle und Öle aus schwarzem Senf, geprißt im Woodschen Licht*. Besprechung der Verschiedenheiten in Farbe u. Stärke der Fluoreszenz der Senfmehle u. -öle je nach Herkunft, Konservierung u. Art der Extraktion, sowie Auswertung der Unters. zum Nachweise von Verfälschungen. Ergebnisse mit dem Komparator RIPERT-BERNHEIM bei den verschiedenen Prodd. u. Behandlungen in Tabellen. (Bull. Sciences pharmacol. 38. 473—82. 1931. Montpellier, Faculté de Pharm.) GROSZFELD.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Wiedergewinnung von Lösungsmitteln durch Aktivkohle*. Anlage. (Rubber Age [London] 12. 419—22. Febr. 1932.) ALBU.

William Clayton, *Die Bereitung von Emulsionen*. Bahnbrechende Arbeiten. Die Emulsionstypen u. ihre Begrenzung. Entw. der allgemeinen Grundlagen. Wrkg. der Temp. Homogenisierung. Verteilende Mittel. (Chem. Age 26. 71—72. 23/1. 1932.) KÖNIG.

Ezer Griffiths und **J. H. Awbery**, *Die thermophysikalischen Eigenschaften von Kühlmitteln*. Vff. bestimmen die latente Verdampfungswärme von SO₂ (— 20°: 103, + 30°: 86) u. Pentan (— 20°: 97, + 30°: 86) u. die spezif. Voll. von Di- u. Trichloräthylen, Ä., Pentan u. SO₂ bei Temp. von — 10 bis + 40°. Die App. werden eingehend beschrieben. (Engineering 133. 84. 15/1. 1932.) R. K. MÜLLER.

Frédéric Steinfels Soc. An., Zürich, *Verfahren zur Herstellung von Lösungs-, Emulgierungs-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln*, bestehend in der Verwendung von hydrotropen Stoffen mit einer Oxy- u. (oder) Aminogruppe, wie Trioxäthylamin u. dessen Salze. (F. P. 717 390 vom 20/5. 1931, ausg. 7/1. 1932. Schwz. Prior. 3/5. 1930.) RICHTER.

Fritz Cremer, Berlin-Wannsee, *Vorrichtung zur Herstellung fein verteilter oder kolloidaler Gemenge* gemäß D. R. P. 528 041, dad. gek., daß die Schleudertrommel auswechselbar u. durch Trommeln mit verschiedener Neigung der Trommelwände ersetzbar ist. (D. R. P. 543 210 Kl. 12g vom 2/10. 1927, ausg. 3/2. 1932. Zus. zu D. R. P. 528 041; G. 1931. II. 1726.) DREWS.

Schulim Braunstein und **Semion Meerson**, Berlin, *Abkühlen von Gasen o. dgl.* Als Kühlmedium werden Dämpfe von fl. Luft oder anderen fl. Gasen benutzt, welche sich unter gewöhnlichem Druck befinden. Die Verdampfung der fl. Luft wird durch Einleiten eines regulierbaren Luftstromes in die fl. Luft geregelt. Der Grad der Abkühlung der Gase ist auf diese Weise ebenfalls zu regeln. (N. P. 46 763 vom 7/1. 1928, ausg. 5/8. 1929. D. Prior. 15/1. 1927.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entfernen von Kohlensäure aus Gasen*. Die Gase werden mit wss. NH₃ behandelt; sie strömen hierbei im Gleich- oder Gegenstrom durch eine Reihe von Waschtürmen, in denen die Waschl. zirkuliert u. gegebenenfalls gekühlt wird. Ein Teil der Waschl. wird stets auf den vorhergehenden Turm gebracht; während frisches NH₃ dem ersten Turm zugeleitet wird, erfolgt der Zusatz von W. bzw. neutraler oder saurer Waschl. im letzten Turm. Die (NH₄)₂CO₃-Lsg. wird kontinuierlich aus dem Turm abgezogen, in welchen das Gas zuerst gelangt. Im Abgas etwa enthaltenes NH₃ wird durch H₂SO₄ entfernt. (N. P. 46 782 vom 5/4. 1927, ausg. 12/8. 1929. E. P. 271 852 vom 9/5. 1927, ausg. 1/12. 1927. D. Prior. 28/5. 1926.) DREWS.

Ric-wil Co., V. St. A., *Wasserabweisende Wärmeschutzmittel*, besonders für Röhren. Gemenge von mineral. Faserstoffen, besonders Asbest, u. fein verteiltem Schwamm werden, ohne ihre Faserstruktur zu zerstören, mit wasserabweisenden Mitteln getränkt, z. B. durch Behandeln mit Lsgg. von wasserunl. Metallseifen oder Kautschuk u. Verjagen des Lösungsm. (F. P. 715 734 vom 20/4. 1931, ausg. 8/12. 1931.) KÜHL.

World Bestos Corp., V. St. A., *Bremssmasse*. Eine Kautschukmischung z. B. folgender Zus.: 18% Kautschuk, 45% Asbest, 3,6% MgO, 9% S, je 6% Graphit u. PbO, 3% Eisenoxyd u. 9% Kaolin, wird durch Quellen von Kautschuk in Naphtha oder Bzl. u. Einmischen der anderen Stoffe in der Kälte hergestellt, die M. durch eine Düse zwecks Richtung der Asbestfasern gepreßt, oder aber die Füllstoffe zu dem durch Erhitzen erweichten Kautschuk zugesetzt, vorvulkanisiert u. nach endgültiger Formgebung fertig vulkanisiert. (F. P. 712 834 vom 19/2. 1931, ausg. 13/10. 1931. A. Prior. 20/2. 1930.) PANKOW.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Elmhurst, Delaware, V. St. A., *Katalytische Hydrierung und Dehydrierung*. Die Rk-Komponenten werden bei höheren Temp. über Katalysatoren geleitet, die aus Chromiten solcher Metalle bestehen, die in fein verteilter Form oder als Oxyde bei katalyt. Rkk., wie der Methanolsynthese, akt. sind, wie Zn, Cu, Cd, Mn, Ag u. Fe. Dieselben werden durch Erhitzen von Chromaten der genannten Metalle u. von Chromaten

stickstoffhaltiger Basen auf mindestens 350° hergestellt; ihre Wirksamkeit wird noch durch Behandeln mit verd. schwachen Säuren, wie 5–10%ig. Essigsäure, zwecks Entfernung der l., weniger akt. Bestandteile erhöht. Die so erhaltenen Katalysatoren, die gegebenenfalls noch durch Zusatz von Alkalimetallverbb. aktiviert werden können, führen bei 350–475° u. ca. 280–900 at H₂ u. CO in *Methanol* über, dehydrieren bei höheren Temp. Alkohole zu *Aldehyden*, wie A. zu *Acetaldehyd*, u. fördern auch die *Wassergasrk.* von CO₂ u. H₂. — Z. B. wird eine Lsg. von 190 g Zn-Nitrat u. 18 g Mn-Nitrat bei 20° mit einer Lsg. von 167 g NH₄-Chromat u. 45 ccm Ammoniakwasser versetzt. Der Nd. wird abgesehen, getrocknet u. ohne zu waschen, auf 400° erhitzt. Die so hergestellte Kontaktmasse ist für die Methanolsynthese aus Wassergas, enthaltend ca. 35% CO u. ca. 49% H₂, geeignet. (A. P. 1 829 046 vom 21/12. 1929, ausg. 27/10. 1931.)

R. HERBST.

IV. Wasser; Abwasser.

R. Frey, *Versuch einer graphischen Darstellung der Zusammensetzung der Wasser.* In Anlehnung an die Steindiagramme von LEVY bildet man nach Umrechnung in Mol in einem Koordinatensystem aus Na₂SO₄-CaCO₃-Na₂CO₃ in Verb. mit NaCl 2 sich berührende Dreiecke, deren Größe für den Geh. an den betreffenden Stoffen charakterist. ist. Einzelheiten im Original. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 14. 49–57. 15/2. 1932. Marokko, Mines.)

GROSZFELD.

R. C. Stratton, J. B. Ficklen und W. A. Hough, *Nomogramme mit parallelen Leitern.* Vff. geben zwei Nomogramme zur Berechnung der zur Enthärtung von Dampfkesselspeisewasser zuzusetzenden Mengen Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, HCO₃⁻, bzw. CaO u. Na₂CO₃. (Ind. engin. Chem. 24. 180–81. Febr. 1932. Hartford, Conn.)

R. K. MÜLLER.

Jaroslav Jelínek, *Einige Bemerkungen über die moderne Richtung der Speisewasserreinigung.* Ausführlicher Bericht u. Literatur über Verwendung von Trinatriumphosphat. (Chemické Listy 26. 34–39. 10/1. 1932.)

MAUTNER.

J. C. Cotterill, *Wasserenthärtungsanlagen.* Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 1697. ref. Arbeit. (Gas Journ. 197. 205–08. 27/1. 1932. Worcester.)

MANZ.

Hermann Manz, *Zur Frage der Wassersäuerung mit Rücksicht auf die Verwendung für Kühlzwecke.* Ein einfaches graphisches Verfahren zur Ermittlung des Säurezusatzes. Beispiele graph. Berechnungen an Hand der Gleichgewichtskurven nach TILLMANS. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 43. 7–8. 20/1. 1932. Berlin.)

MANZ.

S. M. Dratchew und R. A. Kalachnikowa, *Konservierung von Wasserproben und wässrigen Bodenauszügen.* Vff. untersuchten die Einw. von CHCl₃, C₆H₅CH₃, Thymol u. Schwermetallsalzen, vor allem Hg-Verbb. auf die Haltbarkeit von Wasserproben u. wss. Bodenauszügen. Keines der angewandten Mittel übt absolut konservierende Wrkg. auf die Dauer aus. Hg als Oxyd oder Amalgam zeigt die größte baktericide Wrkg. u. erweist sich als genügend beim Aufbewahren von reinem H₂O zur Stabilisierung von SO₄⁺⁺, NO₃⁺ u. O₂. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 173–79. 1932. Moskau, Erismann-Inst. des Gesundheitsamtes.)

ECKSTEIN.

V. Anorganische Industrie.

P. H. Royster und J. W. Turrentine, *Thermische Wirksamkeit des Phosphat-hochofens.* (Vgl. C. 1931. I. 2247.) Vff. berechnen die Wärmebilanz bei der Red. von Rohphosphaten im Hochofen. Der wesentlichste Faktor ist hohe Winderhitzung. Ferner wird durch Verwendung großer Ofeneinheiten u. durch sorgfältige Windtrocknung der Koksverbrauch herabgesetzt. Erhöhung des O₂-Geh. im Wind vermindert die von den Abgasen mitgeführte Wärme. Der Schlackengeh. des verwendeten Phosphats scheint von geringem Einfluß auf den Koksverbrauch zu sein. (Ind. engin. Chem. 24. 223–26. Febr. 1932. Washington, Bur. of Chem. and Soils.)

R. K. MÜLLER.

—, *Fortschritte des Hydrierens.* Es werden die verschiedenen Gewinnungsverf. von H₂ aus Gasmischen besprochen. (Allg. Österreich. Chem.- u. Techn.-Ztg. 50. 17–18. 1/2. 1932.)

K. O. MÜLLER.

N. N. Jefremow und A. G. Titow, *Primäre und sekundäre Carnallite der Solikamsker Lagerstätte.* Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1930. II. 2293.) Aus Bestd. der Lösungsgeschwindigkeiten bei 15° der „primären“ u. „sekundären“ Carnallite wird geschlossen, daß für die Annahme eines besonderen „primären“ Carnallits des Vork. von Solikamsk keine Anhaltspunkte vorhanden sind. Die plötzlich eingetretenen Schwierigkeiten, die sich bei der „kalten“ Bearbeitung der Carnallite ergaben, werden auf eine un-

genügende Vorbereitung des Rohmaterials u. auf ein gröberes Korn der „primären“ Carnallite zurückgeführt. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 535—37. 1931.) KLEVER.

N. N. Jefremow und A. M. Rosenberg, *Lösungsgeschwindigkeit der Solikamsker Carnallite bei 15—65°*. Vorl. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Lösungsvers. an „primären“ u. „sekundären“ Carnalliten bei 15—65° zeigten, daß mit dem Ansteigen der Temp. die Lösungsgeschwindigkeiten der Carnallitkörner stark ansteigen, bei den kleineren Körnern stärker als bei den größeren, so daß bei der h. Bearbeitung noch mehr auf den Grad der Zerkleinerung Wert gelegt werden muß. Der Unterschied zwischen dem „primären“ u. dem gewöhnlichen Carnallit ist dabei so gering, daß man nur mit Mühe einen Unterschied in der Bldg. von gesätt. Lsgg. feststellen kann. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 537—38. 1931.) KLEVER.

N. N. Jefremow und A. G. Titow, *Verwendung der Chlormagnesialaugen bei der Aufarbeitung der Solikamsker Carnallite nach dem Kalterverfahren*. Vorl. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird über Verss. zur Ausarbeitung eines Verf., aus den Mutterlaugen der Carnallitverarbeitung ein techn. verwendbares Mg-haltiges Material (für die Elektrolyse, für die $MgCl_2$ -Herst. usw.) zu gewinnen, berichtet. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 538—40. 1931.) KLEVER.

N. N. Jefremow und A. G. Titow, *Bromextraktion aus den Solikamsker Carnalliten*. Vorl. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird kurz über eine Unters. der möglichen Methoden zur Br-Extraktion aus den Mutterlaugen der Carnallitproduktion berichtet. Es wurden dabei Waschverss. an den Kalisalzen, unter Br-Best. in der Waschfl., durchgeführt u. die Menge des Br, welche fest an den verschiedenen Kalisalzen gebunden ist, bestimmt. Aus einem als Beispiel wiedergegebenen Vers. folgt: daß etwa 80% des Br (Br-Geh. des Carnallits 0,23%) ohne Schwierigkeiten gewonnen werden können. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 540—41. 1931.) KLEVER.

N. N. Jefremow und A. A. Wesselowski, *Rubidium und Cesium in den Carnalliten von Solikamsk*. Vorl. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird über Verss. zur Gewinnung des Rb u. Cs aus den Carnalliten von Solikamsk durch fraktionierte Krystallisation in Form der Alaune kurz berichtet. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [russ.: Chimitscheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 541—42. 1931.) KLEVER.

I. G. Schtscherbakow, *Wahl der Elektrolysiermethode bei der Darstellung von metallischem Magnesium*. Es wird auf die Vor- u. Nachteile der elektrolyt. Herst. von Mg, ausgehend von MgO u. Fluoriden, von $MgCl_2$, von $MgCl_2 + Carnallit$ u. Carnallit hingewiesen. Nach den Ergebnissen scheinen alle 4 Verf. mit gleicher technolog. Wrkg. anwendbar zu sein. (Technik des Urals 7. Nr. 5/6. 12—16. 1931.) SCHÖNFELD.

M. Agejew und B. Podolski, *Zur Frage über die Haltbarkeit von Chlorkalk*. Ein Fe-ärmer, Fe-reicherer Kalkstein u. eine relativ reine Kreide wurden nach Abbrennen bei 950—1000° gelöscht u. 1. in üblicher Weise, 2. nach vorangehendem Anwärmen u. Kühlen des Cl_2 -Gases u. 3. nach vorangehendem Durchleiten des Cl_2 über Aktivkohle chloriert. Die Haltbarkeit der Chlorkalkpräpp. wurde über eine längere Zeitdauer untersucht. Die Geschwindigkeit der Abnahme an akt. Cl wurde nach der Formel: $C = T_{n-1} - T_{n-2} / D$ berechnet. (T_{n-1} = akt. Cl zu Beginn des Vers., T_{n-2} = akt. Cl am Ende des Vers., D = Zeitdauer des Vers. in Tagen.) Der Charakter der Zers. des Chlorkalkes war bei allen Prodd. der gleiche. Nach dem Koeff. C erwies sich der Fe-arme Kalkstein als der beste, an sich war aber die Überlegenheit nur gering; hauptsächlich wird die Haltbarkeit des Chlorkalkes durch die Zus. des Cl_2 -Gases beeinflusst. Die nach 2. chlorierten Kalke waren am haltbarsten; Durchleiten des Gases durch Aktivkohle war kaum von Einfluß. (Ukrain. chem. Journ. [russ.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 6. Wiss.-techn. Teil. 115—21. 1931.) SCHÖNFELD.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Entfernen von Schwefel aus staubhaltigen Gasen*. Der Staubgeh. des Gases wird so geregelt, daß man nur eine geringe Anzahl von Kondensationskernen erhält. Hiernach wird das Gas langsam gekühlt, so daß der S in großen, leicht durch Filtration oder Ablagerung erhältlichen Teilchen anfällt. (F. P. 717 934 vom 29/5. 1931, ausg. 16/1. 1932. E. Prior. 31/5. u. 18/8. 1930.) DREWS.

Bolgar Oil Processes, Ltd., Philip Alexander Mackay und William Reginald Ormandy, London, Gewinnung von Schwefel aus bei der Behandlung von Mineralölen, Teeren o. dgl. mit Schwefelsäure erhaltenen Produkten. Die bei der Behandlung von Mineralölen, Teer o. dgl. mit H_2SO_4 erhaltenen Prodd. werden zusammen mit einem schweren Rückstandsol bis zum Entweichen von SO_2 erhitzt u. auf dieser Temp. gehalten. Die bei dieser Arbeitsweise unregelmäßig entwickelten Gase gelangen in eine Ausgleichsanlage, werden hier verdichtet u. für andere Zwecke benutzt. Der Rückstand stellt ein bituminöses Prod. dar. Die zur Durchführung des Verf. benötigte Vorr. wird näher beschrieben. (E. P. 364 103 vom 16/7. 1930, ausg. 28/1. 1932.) DREWS.

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola, Italien, Gewinnung von flüssigem raffiniertem Schwefel bei der Sublimation von Schwefel. Der auf dem Wege zwischen der Destillationsretorte u. den Sublimationskammern sich in fl. Form abscheidende S wird durch eine Sonderleitung, welche kurz hinter der Retorte abzweigt, abgeleitet u. gesammelt. Das erhaltene Prod. ist sehr rein u. wertvoller als der sublimierte S. (F. P. 717 863 vom 28/5. 1931, ausg. 15/1. 1932. It. Prior. 1/5. 1931.) DREWS.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Herstellung von Schwefelsäure unter Benutzung von Röhrenkesseln als Kontaktapp., dad. gek., daß die Kontaktmasse in den Kontaktrohren derart unterteilt wird, daß entsprechend dem Fortschreiten der Rk. Kontaktschichten zunehmender Längenausdehnung mit leeren Zwischenräumen abwechseln, die so dimensioniert sind, daß die in der vorhergehenden Kontaktschicht entwickelte Wärme während des Durchganges der Rk.-Gase an die Kühlgase wieder abgegeben wird. (D. R. P. 543 338 Kl. 12i vom 30/4. 1931, ausg. 4/2. 1932.) DREWS.

Chemical Engineering & Wilton's Patent Furnace Co. Ltd., Thomas Owston Wilton, Norman Wilton, Herbert Edward Jackson Green und Harold Cornwallis Mann, London, Gewinnung von Schwefelsäure aus Schornsteinabgasen. Die Abgase werden mit Kalkmilch bzw. mit $CaCO_3$ gewaschen. Der hierbei abgeschiedene S-Schlamm wird abfiltriert, getrocknet u. calciniert, wobei neben Kalk SO_2 gewonnen wird. Letzteres dient zur Herst. von H_2SO_4 . (E. P. 365 090 vom 14/10. 1930, ausg. 11/2. 1932.) DREWS.

René Moritz, Frankreich, Automatische Einführung von Salpetersäure oder Ammoniak in zur Schwefelsäureherstellung dienende Bleikammern. Die automat. Regelung des Säure- oder NH_3 -Zuflusses in den Glover wird bewirkt durch das Verhältnis zwischen der relativen Temp. in der Anfangskammer u. in der Endkammer. Z. B. bedient man sich hierzu der Ausdehnung eines Gases, einer Fl. oder eines festen Körpers oder des mittels eines Pyrometerrohres (?) erzeugten elektr. Stromes. (F. P. 717 696 vom 27/5. 1931, ausg. 12/1. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Dachlauer, Frankfurt a. M.), Herstellung von Chlorsulfonsäure aus SO_2 u. HCl , dad. gek., daß die Vereinigung der beiden Rk.-Komponenten bis zur Beendigung des Umsatzes oder mindestens gegen Ende desselben bei einer Temp. von rund 70° , jedoch nicht wesentlich über 100° , vorgenommen wird u. die gebildete Chlorsulfonsäure nur kurze Zeit dieser Temp. ausgesetzt bleibt. (D. R. P. 543 758 Kl. 12i vom 25/5. 1929, ausg. 10/2. 1932.) DREWS.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Herstellung von Bromwasserstoffsäure. Fl. Br u. H_2 werden in regelbarer Menge in ein vertikal angeordnetes, aus Quarz o. dgl. bestehendes Rohr gebracht, in dessen oberem Teil die Mischung u. Verdampfung u. in dessen unterem Teil die eigentliche Rk. stattfindet. Der untere Teil ist heizbar. Nach Beginn der Umsetzung genügt jedoch die erzeugte Wärme zur Aufrechterhaltung der Rk. Das Quarzrohr ist mit gut wärmeleitenden Stoffen, wie Graphit o. dgl., gefüllt. (F. P. 717 950 vom 29/5. 1931, ausg. 16/1. 1932.) DREWS.

Concordia Bergbau Akt.-Ges. und Jegor Bronn, Deutschland, Chlorammonium. Konz. Lsgg. von $CaCl_2$ werden mit $(NH_4)_2CO_3$ oder NH_3 u. CO_2 behandelt, die gegebenenfalls zwecks Umwandlung von überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ mit $CaCl_2$ nachbehandelten Erzeugnisse durch Filtrieren getrennt u. das Filtrat mit einer gesätt. Lsg. von $CaCl_2$ vermischt, wodurch NH_4Cl zur Kristallisation veranlaßt wird. Durch Zusatz der gesätt. Lsg. von $CaCl_2$ zu der unfiltrierten Mischung kann ein Gemenge von $CaCO_3$ u. festem NH_4Cl gewonnen werden. (F. P. 715 819 vom 22/4. 1931, ausg. 10/12. 1931. D. Prior. 26/7. 1930.) KÜHLING.

Nikodem Caro und **Abert R. Frank**, Berlin, *Ammoniumnitrat*. In Ggw. von festem NH_4NO_3 läßt man gasförmiges NH_3 auf HNO_3 von einer Konz. von (wenigstens) 91—92% einwirken. Zweckmäßig wird fertiges NH_4NO_3 mit der konz. HNO_3 vermischt u. die Mischung unter Durchrühren u. Kühlung mit gasförmigem NH_3 neutralisiert. An Stelle von gasförmigem NH_3 kann auch DIVERS-Fl. verwendet werden. (F. P. 716 595 vom 6/5. 1931, ausg. 23/12. 1931. D. Prior. 8/5. 1930.) KÜHLING.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth (Erfinder: **Heinrich Kahle**, Höllriegelskreuth), *Gewinnung von Krypton und Xenon aus Sauerstoff*, der durch Verflüssigung u. Rektifikation von Luft gewonnen u. nochmals rektifiziert wurde, durch Adsorption, dad. gek., daß man den die genannten Edelgase enthaltenden, verflüssigten oder gasförmigen O_2 unter Druck setzt u. zwar im Falle der Verwendung verflüssigten O_2 durch Verdampfung dieses, worauf man unter Tiefkühlung des Adsorbers den O_2 über ein Adsorptionsmittel leitet, derart, daß die Temp.-Erniedrigung durch Verdampfung eines Teiles des fl. O_2 bewirkt wird bzw. bei Verwendung gasförmigen O_2 durch Entspannung eines Teiles des Drucksauerstoffes u. Übertragung der erzeugten Entspannungskälte auf Adsorber u. zuströmendes Gas im Gegenstromwärmeaustausch der zu- u. abströmenden Gase. (D. R. P. 544 085 Kl. 12 i vom 11/9. 1930, ausg. 13/2. 1932.) DREWS.

Vereinigte Glühlampen und Electricitäts A.-G., Ujpest, *Anreicherung von Gasen an Krypton und Xenon*, 1. dad. gek., daß diese einer therm. Diffusion unterzogen werden, gegebenenfalls in kontinuierlicher Arbeitsweise, u. die angereicherte Fraktion gesondert weggeleitet wird. — 2. dad. gek., daß das anzureichernde Gas unter einem Gasdruck von über einer Atmosphäre durch den Thermodiffusor geleitet wird. — 3. dad. gek., daß durch kaskadenartige Schaltung von mehreren Thermodiffusoren hintereinander eine fraktionierte Diffusion bewirkt wird. (D. R. P. 544 386 Kl. 12 i vom 30/10. 1930, ausg. 17/2. 1932. Oe. Prior. 22/10. 1930.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Meiser**, Ludwigshafen a. Rh. und **Oskar Kramer**, Oppau), *Herstellung von Kohlenstoff* aus CO oder CO-haltigen Gasen durch therm. Zers. unter Druck in Ggw. von Carbynylen gemäß D. R. P. 481 736, dad. gek., daß man in Ggw. geringer Mengen W.-Dampfes, gegebenenfalls bei gewöhnlichem Druck, arbeitet. (D. R. P. 542 804 Kl. 22f vom 6/7. 1928, aug. 3/2. 1932. Zus. zu D. R. P. 481 736; C. 1930. I. 570.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung von Kohlenstoff aus Acetylen*. C_2H_2 oder dieses enthaltende Gase werden durch Zumischung von Metallcarbonyldämpfen in labilen Zustand gebracht u. sodann durch Einw. eines elektr. Funkens oder glühenden Fadens spontan zers., wobei sich neben dem C noch H_2 bildet. Die Menge der zugesetzten Carbonyldämpfe beträgt 0,1 bis 1%. (E. P. 364 757 vom 17/11. 1930, aug. 4/2. 1932.) DREWS.

Oskar Löw Beer, Frankfurt a. M., *Herstellung aktiver Kohlen* durch Erhitzen C-haltiger Substanzen mit Kalilauge u. Weiterverarbeitung, dad. gek., daß dem Gemisch wasserunl. Metallhydroxyde oder solche Metallsalze zugesetzt werden, welche mit der Kalilauge unl. Hydroxyde bilden. (D. R. P. 543 674 Kl. 12 i vom 8/1. 1931, aug. 8/2. 1932.) DREWS.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hans Weidmann** und **Gerhard Roesner**, Frankfurt a. M.), *Herstellung von Alkaliphosphaten* durch Überführung P-haltiger Mineralien in Metallphosphorlegierungen, insbesondere in Eisenphosphor, u. Umsetzung der erhaltenen Metallphosphorlegierungen in phosphorsaure Alkalisalze durch Behandlung mit Alkaliverbb. 1. dad. gek., daß die hierbei anfallenden Metalloxydverbb., z. B. Fe-Oxyd, kontinuierlich in den Prozeß zurückgeführt werden. — 2. dad. gek., daß die bei der Alkaliphosphatgewinnung verbleibenden Schwermetallverbb. mit dem zu verarbeitenden Mineralphosphat u. Kohle innig gemischt u. in den Aufschlußprozeß eingeführt werden. (D. R. P. 544 520 Kl. 12 i vom 27/10. 1928, aug. 19/2. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ludwig Teichmann**, Leverkusen, und **Friedrich Wilhelm Stauf**, Köln-Deutz), *Herstellung von Alkalichromaten* unter Verwendung von Gemischen von Alkalicarbonat u. Alkalisulfat bei der bekannten Oxydations-schmelze Cr-haltiger Erze in Ggw. von Erdalkalicarbonaten oder Erdalkalioxyden. Beispiel: Eine Mischung von 35 Gewichtsteilen Chromeisenstein (43% Cr_2O_3), 16 Gewichtsteilen Na_2CO_3 , 16 Gewichtsteilen Na_2SO_4 u. 60 Gewichtsteilen Dolomit wird bei 1050° durch einen Drehofen gegeben. Hierbei

werden 93% des Cr₂O₃ des Erzes in Na-Chromat umgewandelt. (D. R. P. 544 618 Kl. 12 m vom 5/7. 1930, ausg. 19/2. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkalinitraten aus Alkalichloriden*. Zu F. P. 637 193; C. 1928. II. 179 ist nachzutragen, daß bei der Verwendung von l. Sulfate enthaltenden Alkalichloriden die Sulfationen bzw. andere Metallionen durch Zusatz von Oxyden, Nitraten oder Carbonaten solcher Metalle entfernt werden, welche in W. schwer l. Sulfate ergeben. (N. P. 46 994 vom 5/9. 1927, ausg. 7/10. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Robert Griessbach, Wolfen, und Julius Eisele, Ludwigshafen a. Rh.), *Gewinnung von Alkalinitrat und Aluminiumnitrat enthaltenden Lösungen* durch Aufschluß von Feldspatvertretern, wie Leucit o. dgl., oder solche enthaltenden Gesteinen mit HNO₃ von 40—50 Gewichtsprozent, 1. dad. gek., daß man den Aufschluß bei Temp. nicht über 60° vornimmt u. die erhaltenen Lsgg. von dem SiO₂-reichen Rückstand abtrennt. 2. dad. gek., daß man den Aufschluß in NH₄NO₃ enthaltender Lsg. vornimmt. (D. R. P. 542 764 Kl. 12l vom 4/11. 1925, ausg. 3/2. 1932.) DREWS.

Fritz Gewecke, Wunstorf b. Hannover, *Aufschließen von tonerhaltigen Materialien* aller Art mit HNO₃ in der Wärme, dad. gek., daß das Rohmaterial vor der Erhitzung mit HNO₃ angefeuchtet längere Zeit gelagert wird, zweckmäßig unter Rühren des Aufschlußgutes. (D. R. P. 543 351 Kl. 12m vom 16/9. 1927, ausg. 4/2. 1932.) DREWS.

C. Lorenz A.-G., Berlin-Tempelhof, *Herstellung von reinem Zirkonoxyd aus Zirkonsilicat*, 1. dad. gek., daß Zr-Silicat durch Erhitzen über 1000° erst in kohlen- u. dann in oxydierender Atmosphäre u. nachfolgendes Schlamm in Zr-Oxyd u. SiO₂ gespalten wird. — 2. dad. gek., daß nach der Erhitzung schnell abgekühlt wird. (D. R. P. 543 675 Kl. 12 m vom 10/1. 1929, ausg. 8/2. 1932.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

F. P. Knight, *Feldspat und seine Verwendung*. (Vgl. C. 1932. I. 987.) Ausführungen über Prüfung von Feldspat. (Ceramic Ind. 18. 33. Jan. 1932. West-Paris, Me.) SALMANG.

Jacques Wolf, *Die Ursachen und die Verhütung von Explosionen beim Versilbern von Glas*. (Vgl. C. 1931. II. 1741.) (Glass Ind. 13. 5—6. Jan. 1932. Belgien.) SALM.

S. L. Madorsky, *Verflüchtigung von Kali aus Kalialuminiumsilicaten*. (Vgl. C. 1931. I. 2247.) Vf. beschreibt weitere Verss. mit Wyomingit, „Grünsand“ (47,35% SiO₂, 30,02% Fe₂O₃, 8,36% Al₂O₃, 7,23% K₂O), Schiefer u. Feldspat. In allen Fällen werden bei Zuschlag von CaCO₃ u. CaCl₂ 87—99% des K₂O als KCl verflüchtigt. Bei Anwendung der 2—3-fachen Gewichtsmenge CaCO₃ u. eines Äquivalents CaCl₂ auf K₂O hinterbleibt eine Zementmischung, die sich im Drehrohfen auf Portlandzement verarbeiten läßt; der aus Grünsand gewonnene Zement ist infolge seines hohen Fe₂O₃-Geh. (12,6%) — ähnlich dem „Erzement“ — besonders zur Verwendung unter Seewasser geeignet. (Ind. engin. Chem. 24. 233—37. Febr. 1932. Washington, Bur. of Chem. and Soils.) R. K. MÜLLER.

A. W. Filossofow, *Einfluß der Mahlfineinheit auf die Aktivität des Tripeltons in bezug auf Kalk*. Die Unters. der Aktivität des Tripeltons verschiedener Mahlfineinheit gegenüber einer gesätt. Kalklsg. zeigte, daß die Menge des durch den Tripelton aufgenommenen CaO mit der Mahlfineinheit wächst. Diese Erscheinung kann zur Verbesserung der Portlandzemente ausgewertet werden. (Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. [Russl.: Chimicheskii Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 4. 617—39. 1931. Jschkino [Tomsker Eisenbahnlinie].) KLEVER.

W. Dawihl, *Beurteilungsarten für Kiessand. Der Abramssche Feinheitsmodul und die Praxis*. (Tonind.-Ztg. 56. 137—38. 171. 1/2. 1932. Berlin, Chem. Labor f. Tonind.) SALMANG.

H. Serger und W. Meyer, *Die Prüfung von Konservengläsern auf Bruchgefahr*. Wrkg. u. Anwendung des opt. Spannungsprüfers von ARTHUR PFEIFFER in Wetzlar, dessen Wert für die Aussonderung von mangelhaft ausgekühlten Gläsern. (Konserven-Ind. 19. 18—20. 7/1. 1932. Braunschweig, Konserven-Versuchsstation.) GROSZFELD.

A. Steopoe, *Beiträge zum kritischen Studium der Traßuntersuchungsmethoden*. I. Mitt. *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Traß*. (Vgl. C. 1931. I. 3386.) Infolge von Quellungserscheinungen geben die Bestst. der D. für ein u. dieselbe Traßprobe verschiedene Resultate, je nachdem man mit Leuchtöl, Benzol oder Leuchtöl

mit verschiedenen Benzolgehalten arbeitet. Der höchste Wert der D. wurde mit reinem Bzl. u. rohem Traß, der niedrigste mit reinem Bzl. u. bei 130—135° getrocknetem Traß erhalten (2,123 gegen 1,879). Die Dichten sind bei rohem Traß um so höher, je höher der Geh. an Bzl. im Leuchtöl ist; umgekehrt liegen die Verhältnisse bei getrocknetem Traß. (Bulet. Chim. pura applicata, Bukarest 32. 29—35. Bukarest, Inst. f. industr. Chem.)

ENSZLIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Entfärben keramischer Gegenstände. Die zu entfärbenden, gegebenenfalls geformten Gegenstände werden bei Temp. von mehr als 600° mit überschüssigem Cl₂ behandelt. Die Behandlung erfolgt zweckmäßig während des Brennens in Tunnelöfen. Das überschüssige Cl₂ wird nach dem Verlassen des Ofens von mitgeführten Chloriden der färbenden Metalle befreit u. in den Ofen zurückgeführt, die abgetrennten Metallchloride werden auf freies Cl₂ verarbeitet u. dieses ebenfalls zum Ofen zurückgeführt. Die Rohstoffe verlieren bei der Behandlung mit Cl₂ ihre Plastizität, erhalten sie aber durch Beimischung geringer Mengen von unbehandeltem Rohstoff wieder. (F. P. 716 732 vom 7/5. 1931, ausg. 26/12. 1931. D. Prior. 9/7. 1/11. 8/12. 1930.)

KÜHLING.

Stefan Goldschmidt und Erich Littmann, Karlsruhe, Verhinderung der Abscheidung von Silber an präparierten Flächen bei der Herstellung von Silberspiegeln aller Arten, 1. dad. gek., daß die Flächen, welche nicht versilbert werden sollen, mit in W. wl. Metallhydroxyden bzw. bas. Salzen von Metallen derart vorbehandelt werden, daß diese nur einen hauchdünnen Überzug auf der nicht zu belegenden Fläche bilden. — 2. dad. gek., daß Metallhydroxyde bzw. bas. Salze in disperser Suspension oder in kolloider bzw. komplexer Lsg. zur Anwendung kommen. — Zweckmäßig werden die bas. Metallverb. auf der zu schützenden Fläche selbst erzeugt. (D. R. P. 544 415 Kl. 32 b vom 3/8. 1929, ausg. 18/2. 1932.)

KÜHLING.

Gustav Keppeler, Hannover, Weitere Ausbildung des Verfahrens zum Schmelzen von Glas nach Patent 484 594, dad. gek., daß zum Läutern geschmolzenen Glases übliche Stoffe, die während des Sintervorganges prakt. unverändert bleiben, bereits dem Gemenge zugesetzt werden. — Geeignete Stoffe sind z. B. Sulfate der Alkalien u. Erdalkalien. (D. R. P. 542 970 Kl. 32 a vom 23/4. 1930, ausg. 30/1. 1932. Zus. zu D. R. P. 484 594; B. 1930. I. 119.)

KÜHLING.

Corning Glass Works, V. St. A., Borosilicat'g'äser. Die Herst. u. Reinigung von Borosilicatgläsern erfolgt in Gefäßen, welche aus Rohstoffmischungen von hohem Geh. an Mullit oder Al₂O₃ u. sehr geringem Geh. an Alkalioxyd u. Fe₂O₃ hergestellt sind, z. B. aus Mischungen von 70% Mullit, 10% geschmolzenem Al₂O₃, 20% Kaolin u. gegebenenfalls H₃PO₄ oder von 85% geschmolzenem Al₂O₃, 8% Ton, 7% Kaolin u. gegebenenfalls H₃PO₄. (F. P. 715 466 vom 15/4. 1931, ausg. 3/12. 1931. A. Prior. 19/5. 1930.)

KÜHLING.

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Frankreich, Verbundglas. Die Glasplatten u. die Zwischenschicht aus Cellulosederiv. werden in ein Bad aus Benzylalkohol getaucht, geneigt, um alle Luftblasen zu entfernen u. dann verpreßt. Man kann auch die einzelnen Platten zunächst in einem Behälter evakuieren u. das von Luft befreite Quellmittel zuführen, worauf die Vereinigung der Platten unter Luftzutritt erfolgt. Schließlich kann auch eine oder beide Glasplatten mit einem Cellulosederivatfilm versehen u. nach dem Trocknen u. Wiedererweichen im Quellbad verpreßt werden. — Nach einer anderen Arbeitsweise werden die einzelnen vorgequollenen Platten im Autoklaven bei 85° u. 5 Atm. 3 Stdn. verpreßt. (F. P. 658 563 vom 3/8. 1928, ausg. 6/6. 1929. F. P. 690 803 vom 28/2. 1930, ausg. 26/9. 1930.)

ENGEROFF.

Bjarne Thulin, Drobak, Verwendung von Quarz. Die hohen Drucken u. Temp. ausgesetzten Flächen in Verbrennungskraftmaschinen werden ganz oder teilweise mit halb- oder undurchsichtigem geschm. Quarz isoliert, dessen Oberfläche hierbei gleichzeitig als die Verbrennung fördernder Kontakt dient. (N. P. 46 746 vom 9/3. 1926, ausg. 29/12. 1930.)

DREWS.

Corning Glass Works, V. St. A., Hitzebeständige Gegenstände. Der Zusammenhalt hitzebeständiger Rohstoffe, wie Mullit, Diaspor u. Al₂O₃, wird stark erhöht, wenn man diese Stoffe, zweckmäßig bei etwas erhöhter Temp. mit etwa 2% H₃PO₄ tränkt. Es bildet sich dabei eine die Körnchen des hitzebeständigen Stoffes umhüllende Schicht eines unl. kolloiden Phosphats. Das Zusammenhaften der Körnchen wird durch maßiges Erhitzen während des Trocknens beschleunigt. (F. P. 716 730 vom 7/5. 1931, ausg. 26/12. 1931. A. Prior. 19/5. 1930.)

KÜHLING.

Basic Dolomite, Inc., Maple Grove, übert. von: **William J. McCaughey**, Columbus, V. St. A., *Hitzebeständige Massen*. Gemahlene Gemische von Mg enthaltendem Kalkstein, Dolomit o. dgl., Glaukonit u. gegebenenfalls Ton oder Ton u. Fe₂O₃ werden, zweckmäßig im Drehofen, bei mehr als 1100° gebrannt. Der Zusatz von Glaukonit erniedrigt die Schmelztemp. der Mg enthaltenden Rohstoffe. Die Erzeugnisse dienen zur Herst. von Ofenfutter. (A. P. 1 839 982 vom 11/1. 1927, ausg. 5/1. 1932.) KÜHLING.

International Precipitation Co., Los Angeles, übert. von: **Evald Anderson**, Alhambra, V. St. A., *Vermischen fester, fein verteilter Stoffe*. Die in trockenem Zustand zu mischenden Stoffe, besonders *Zementrohmischnngen*, werden in verhältnismäßig hohe, oben durch Siebe o. dgl. verschlossene Behälter gefüllt u. durch in verschiedener Höhe eingeführte Preßluftströme verrührt. Zweckmäßig beginnt man mit Luftzufuhr an den oberen Teilen der Behälter. (A. P. 1 839 456 vom 23/5. 1927, ausg. 5/1. 1932.) KÜ.

Riverside Cement Co., Los Angeles, übert. von: **Harold H. Steinour**, Riverside, *Zementieren*. Zum Zementieren bei höheren Temp., vorzugsweise Temp. von 65—100° u. mehr werden Zementmischungen verwendet, in welchen bei Ggw. von so viel Gips, daß der Geh. der M. an SO₂ 1—2½% beträgt, bei im übrigen derjenigen des Portlandzementes entsprechenden Zus. das Verhältnis des Geh. an Fe₂O₃ zu dem an Al₂O₃ zwischen den Grenzen 1:1,8, besonders 1:1,4 u. 1:0,9 schwankt. Im Gegensatz zu den üblichen ist die Abbindungszeit dieser Mischungen bei höheren Temp. nicht größer als die von Portlandzement bei gewöhnlicher Temp. (A. P. 1 839 612 vom 29/1. 1930, ausg. 5/1. 1932.) KÜHLING.

Léa Jeanne Berthe, Frankreich, *Verzieren von Wänden*. Auf die zu verzierenden Wände werden Mischungen von Granitkörnern u. einem hydraul. Bindemittel, vorzugsweise Zement, aufgetragen u. nach dem Abbinden des letzteren wiederholt mit verd. Säure u. schließlich mit reinem W. gewaschen, wobei das Bindemittel teilweise entfernt wird. (F. P. 715 829 vom 22/4. 1931, ausg. 10/12. 1931.) KÜHLING.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines formbaren Baustoffs*, 1. dad. gek., daß man SeS₂ bzw. S u. Se in entsprechendem Mengenverhältnis mit einem Füllmittel erhitzt, die M. abkühlt u. nochmals erhitzt. — 2. dad. gek., daß man SeS₂ mit einem Füllmittel zunächst bei etwa 125° zusammenschmilzt, hierauf die M. abkühlt, preßt u. schließlich bei 80—90° nachbehandelt. — Als Füllmittel verwendet man Asbest, Talkum, Ton, Holzmehl, Glimmer usw. Man kann auch eine Suspension von SeS₂ in A. auf Gewebe oder Papier aufbringen, den A. verdampfen u. die Schichten zu festen Schichtkörpern h. verpressen, oder die Suspension auf Gegenstände aufspritzen, um säurefeste Überzüge herzustellen. (D. R. P. 542 717 Kl. 39b vom 15/5. 1930, ausg. 27/1. 1932. A. Prior. 14/5. 1929.) SARRE.

Solidon Products Inc., übert. von **Hiram S. Lukens** und **Nicol H. Smith**, Philadelphia, V. St. A., *Formbare Massen*. Die Massen bestehen aus MgO, MgCl₂·6 H₂O, MgSO₄·7 H₂O u. Füllmitteln. Das Mengenverhältnis von MgO zu MgCl₂·6 H₂O + MgSO₄·7 H₂O soll 1:0,84—1,3 betragen u. die zugesetzte Menge W. so bemessen sein, daß eine Lsg. von MgCl₂ + MgSO₄ von 16° Bé. entsteht. Die geformten u. abgebundenen Erzeugnisse sind sehr gleichmäßig, haltbar u. bei einem Geh. von bis zu 35% (vom Gewicht des MgCl₂) an MgSO₄ sehr raumbeständig. (A. P. 1 838 147 vom 18/6. 1931, ausg. 29/12. 1931.) KÜHLING.

Alexandre Kagan-Chabchay, Frankreich, *Formbare Massen*. Zu Gipsbrei, Sorelzementmischung u. dgl. werden Holzfasern, Lavapulver, zerkleinerte Binsen oder zerkleinertes Schilf oder beide gegeben u. die Mischungen entweder als Wandbelag aufgetragen oder in beliebiger Weise geformt. Die Erzeugnisse sind durch Haftfestigkeit u. Leichtigkeit ausgezeichnet. (F. P. 715 405 vom 19/8. 1930, ausg. 3/12. 1931.) KÜHLING.

Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H., Deutschland, *Leichte Bauelemente*. 1 Teil Ton u. 1—2 Teile Bimsstein, Schlacke, Lava, poriger Beton, Kieselgur o. dgl. werden gemischt, die Mischungen geformt, getrocknet u. bei Temp. gebrannt, welche den F. des Bimssteins u. dgl. nicht überschreiten. Die Korngröße des Bimssteins usw. soll höchstens 5 mm betragen, es sollen aber nicht mehr als 40% geringere Korngröße als 1 mm besitzen. Zweckmäßig wird der Mischung ein Stoff, wie Braunkohle zugefügt, der beim Brennen unter Porenbildg. verschwindet. (F. P. 715 594 vom 17/4. 1931, ausg. 5/12. 1931.) KÜHLING.

- [russ.] Iwan Fedorowitsch Ponomarew, Übersicht der Literatur über Siliciumerzeugnisse der Jahre 1914—1917. Tomsk: WISM 1931. (80 S.) Rbl. 1.75.
- Luigi Santarella, Resistenza ed elasticità di calcestruzzi di cemento in funzione del rapporto acqua: cemento e della resistenza della malta normale. Milano: U. Hoepli 1931. (47 S.) 8°. L. 10.—.
- [russ.] Feuerfeste Tone aus Bobrik-Don. Moskau: Moschimenergostroj 1931. (115 S.) Rbl. 3.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Maurice Javillier, *Die biologische Chemie und ihre Beziehungen zur Agrikulturchemie*. Programm für einen 3-jährigen Arbeitsplan. (Rev. scient. 70. 68—71. 13/2. 1932.) GRIMME.

F. W. Parker, *Die Wichtigkeit von Kalk und Magnesia für die Stickstoff- und Düngerindustrie*. Der Wert von CaO u. MgO als Regulatoren für die Bodensäure wird eingehend besprochen. Deshalb sind Ca-Phosphate wertvoller als NH₃-Phosphate. Bei Verwendung von NH₄-Salzen empfiehlt sich die Beigabe von dolomit. CaO. (Amer. Fertilizer 76. Nr. 2. 13—15. 28—32. 16/1. 1932.) GRIMME.

A. I. Achromeiko, *Die Veränderungen des Kalkstickstoffs beim Lagern*. Beim Lagern des Kalkstickstoffs, trocken oder feucht, rein oder im Gemisch mit Boden u. Sand, findet eine Gewichtszunahme bis zu 60% statt; am schnellsten ist sie bei feuchtem Lagern. Dementsprechend erreichen die N-, „Verluste“ beim Lagern 30—40%. Umgerechnet auf das ursprüngliche CaCN₂ sind dagegen merkliehe N-Verluste nicht zu beobachten. Die Gewichtszunahme ist auf Absorption von CO₂ zu CaCO₃ u. von W. zurückzuführen. Lagern des CaCN₂ in feuchtem Zustande verwandelt es fast gänzlich in Diacydiamid u. nur zum geringen Teil in Harnstoff. Beim trockenen Lagern geht ein größerer Teil in Diacydiamid über, ein Teil bleibt unverändert. Nach dem Geh. des veränderten CaCN₂ an Ca u. CO₂ läßt sich sein ursprüngliches Gewicht u. der ursprüngliche N-Geh. berechnen. (Düngung u. Ernte [russ.: Udobrenie i uroshai] 1931. 728—38.) SCHÖNFELD.

John Bushnell und F. A. Welton, *Über den Einfluß von Strohmist auf die Kartoffelentwicklung*. Strohmistdünger ergab bei Kartoffeln infolge günstiger Regulierung des W.-Haushaltes u. Verhinderung frühzeitiger übermäßiger Nitrifikation erhöhte Ernten. (Journ. agricult. Res. 43. 837—45. 1/11. 1931.) GRIMME.

W. C. Stafford, T. A. Sellwood und K. M. Montgomery, *Stickstoffdüngung von Weizen. Versuche mit verschiedenen Düngerformen zu verschiedener Zeit (1930—1931)*. Bericht über N-Düngungsverss. mit den verschiedenen bekannten N-Düngern. Näheres im Original. (New Zealand Journ. Agricult. 13. 46—54. 1931.) GRIMME.

Ch. Brioux und Edg. Jouis, *Düngewirkung des Magnesiums*. Topfverss. mit MgO, MgSO₄, Mg(NO₃)₂ u. weißem Senf als Versuchspflanze lieferten auf einem Boden, der bereits 1,0% Gesamt-MgO u. 0,1% assimilierbares MgO enthält, bei gleicher Grunddüngung bis zu 18,5% Mehrertrag an Trockensubstanz, deren MgO-Geh. von 0,843% auf 1,44% anstieg. Mit der erhöhten MgO-Aufnahme geht eine vermehrte P₂O₅-Absorption einher. Feldverss. mit Zuckerrüben ergaben etwas geringere Ertragssteigerungen. (Compt. rend. Acad. Agriculture France 17. 201—07. 1931.) SCHULTZE.

Josef Pázler, *Versuche über die Konstanztheit des Wirkungswertes von P₂O₅ und K₂O bei verschiedenen Kulturpflanzen*. Vegetationsverss. ergaben bei Hafer, Gerste u. Kartoffel für P₂O₅ die von MITSCHERLICH angegebenen Wirkungswerte. Die Wirkungswerte nach MITSCHERLICH für Kali in Ggw. von Natrium wurden als zu hoch befunden u. stimmen eher mit den von MITSCHERLICH angegebenen Werten für Kali in Abwesenheit von Natrium überein. Verss. mit Pferdebohnen lieferten nur halb so große P₂O₅-Wirkungswerte als die übrigen Pflanzen. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 105—16. 6/11. 1931.) SCHULTZE.

R. Lieske, *Neue Untersuchungen zur Frage der Düngewirkung der Kohlen*. Größere Mengen Rohkohle wirken wachstumshemmend durch den sauren Charakter der Kohle, ihr Red.-Vermögen u. ihre Nährstoffbindung durch Absorption u. chem. Rk. Die wachstumshemmenden Eigg. lassen sich durch Behandlung mit NH₃ beseitigen. Feld- u. Vegetationsverss. mit einer an NH₃ gesätt. Rohbraunkohle (4% N) u. einem aus der gleichen Kohle durch Oxydation mit HNO₃ u. nachfolgende NH₃-Absättigung hergestellten „nitrohuminsaurem Ammon“ (10% N) lieferten bei Hafer, Buchweizen u. Sonnenblumen höhere Erträge als gleiche N-Gaben in Form von NH₄NO₂. Topfkulturen mit Tabak ergaben, daß schon durch geringen Zusatz von nitrohuminsaurem

Ammon zu einer Salpeterdüngung (0,07 g zu 2,0 g NH_4NO_3) Ertragssteigerungen bis zu mehr als 100% herbeigeführt werden können. Dies wird auf die Beeinflussung der Plasmamembran in ihrer Durchlässigkeit für Nährstoffe zurückgeführt. (Brennstoff-Chem. 12. 426—34. 15/11. 1931. Mühlheim-Ruhr.) SCHULTZE.

P. E. Turner, *Austauschbares Eisen und Aluminium im Ackerboden*. Austauschbares Al (Best. mit NaCl-Lsg.) kommt immer in Böden mit einem pH unter 5,1 vor. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen pH -Wert u. der austauschbaren Al-Menge besteht nicht. Der Austauschvorgang des Al geht vermutlich bei höheren pH -Werten indirekt, bei niedrigeren pH -Werten (pH unter 5,1) größtenteils direkt vor sich. Bei allen untersuchten Böden wurden nur sehr geringe austauschbare Fe-Mengen gefunden. Die Thiocyanatfärbung nach COMBER beginnt erst bei $\text{pH} = 6,0$ u. einem Basenmangel von 10—12 Milliäquivalenten pro 100 g Boden (Soil Science 32. 447—58. Dez. 1931. Trinidad.) SCHULTZE.

A. Evan Harris, *Die Wirkung von austauschfähigem Natrium auf die Bodendurchlässigkeit*. Die Durchlässigkeit von Na-reichen Böden nimmt mit wachsendem Na-Geh. ab. Veränderung der Durchlässigkeit bei längerer Berieselung. Die aus Topfvers. gewonnenen Daten werden zur Aufstellung von Differentialgleichungen benutzt, mit denen die Zeit vorausberechnet wird, die bei ständiger Berieselung zur Erniedrigung des Na-Geh. auf einen bestimmten Prozentsatz der Gesamtbasenmenge erforderlich ist. (Soil Science 32. 435—46. Dez. 1931. Utah.) SCHULTZE.

E. Pannewitz, *Kalkbrühen im Pflanzenschutz*. Vorschriften über Kupfer- u. Schwefelkalkbrühen, As-Kalkbrühen usw. (Seifensieder-Ztg. 58. 865. 24/12. 1931.) SCHÖNFELD.

F. Neuwirth, *Hederichkainit im Kampf gegen Rübenschädlinge*. Die Schäden, welche der Moosknopfkäfer verursacht, werden durch Volldüngung gemildert, da die Rübenpflanze so schneller aus dem Jugendstadium herauswächst, in welchem der Schädling nur gefährlich werden kann. Verwendung von Hederich-Kainit zur Bekämpfung von Drahtwurm, Erdschnake, Saateule u. Gartenhaarmücke. Abb. der Schädlinge u. ihrer Larven. (Ernährung d. Pflanze 28. 14—18. 1/1. 1932. Prag.) SCHU.

H. R. Offord und **R. P. D'Urbal**, *Giftwirkung von wässrigen Natriumchloratlösungen auf Nitella*. Die Giftwrkg. von NaClO_3 -Lsgg. wird durch Beigabe von NH_4Cl verstärkt, während CaCl_2 abschwächend wirkt. Die Giftwrkg. des Chlorats ist an das Anion gebunden. (Journ. agricult. Res. 43. 791—810. 1/11. 1931.) GRIMME.

David Miller, *Bronzekäfer*. Zur Bekämpfung eignen sich Spritzungen mit Pariser Grün u. Ca-Arseniat vor allem in Verb. mit Schwefel. (New Zealand Journ. Science 13. 34—36. 1931. Nelson.) GRIMME.

René Marcard, *Über die Verwendung gewisser Farbstoffe bei der Bekämpfung des Rebenmeltaus*. Bericht über Verss. mit Acridinfarbstoffen in 0,5%ig. Lsg. Die Wrkg. bezieht sich nur auf die Conidien, so daß bei Nachwachsen erneut gespritzt werden muß. Auf die Dauer erfolgt vollständige Abtötung infolge Photosensibilisierung. (Chim. et Ind. 27. 15—17. Jan. 1932.) GRIMME.

G. P. Percival, *Bestimmung des Kalkbedürfnisses durch direkten Zusatz von Calciumcarbonat*. 60 g Boden werden mit 0,06—0,48 g CaCO_3 unter Zusatz von 60 ccm W. gemischt, was einer CaCO_3 -Gabe von 1—8 t CaCO_3 /acre entspricht. Wenn nach 20—24 Stdn. die Umsetzung beendet ist, wird der pH -Wert bestimmt. Die aus mehreren Best. resultierende Kurve ermöglicht die Vorausberechnung des pH -Wertes, den eine bestimmte Kalkgabe im Acker hervorrufen wird. (Soil Science 32. 459—67. Dez. 1931. Univ. of New Hampshire.) SCHULTZE.

E. Schmidt und **E. Tornow**, *Nachweis der Beizung von Getreide mit Quecksilber und anderen Metallgiften*. Beschreibung eines App., in den 10—50 gebeizte Getreidekörner getan werden, deren anhaftende Beize der Elektrolyse unterworfen wird, wobei vorhandenes Hg an eine Kathode aus Al-Folie wandert u. hier zur Bldg. der bekannten voluminösen Oxydschicht führt. (Fortschr. d. Landwirtsch. 7. 40—42. 15/1. 1932. München, Bayer. Landesanst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.) SCHULTZE.

Henri Vanderputten, Belgien, *Düngemittel*. Dolomit wird mit der äquivalenten Menge etwa 36% Bé. starker HNO_3 zers., die M. zum Sieden erhitzt, KCl u. zweckmäßig mehr als die zur Umwandlung des entstandenen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in CaSO_4 erforderliche Menge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugegeben. Beim Erkalten unter Umrühren entsteht ein nicht hygroskop. streubares Erzeugnis. (F. P. 715707 vom 20/4. 1931, ausg. 8/12. 1931. D. Prior. 29/4. 1930.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Hüttner**, Oppau), *Phosphor und Stickstoff enthaltendes Düngemittel*, bestehend aus Phosphamiden für sich oder in Mischung mit anderen bekannten Düngemitteln. Die Phosphamide entstehen bei der Einw. von gasförmigem NH_3 auf Phosphorchloride oder POCl_3 . (D. R. P. 543 291 Kl. 16 vom 11/10. 1930, ausg. 4/2. 1932.) KÜHLING.

Frans Georg Liljenroth, Stockholm, *Herstellung von Ammoniumphosphat oder Ammoniumphosphat enthaltenden Mischdüngern durch Auslaugung von Röhphosphat* unter Abscheidung des Kalkes als CaSO_4 , welches letzteres nach der Abscheidung der Lsg. in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. CaCO_3 mit NH_3 u. CO_2 umgesetzt wird, während die H_3PO_4 -Lsg. mit NH_3 neutralisiert wird, 1. dad. gek., daß das abgeschiedene CaSO_4 mit der hergestellten $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. zwecks Wiedergewinnung von anhaftender H_3PO_4 -Lsg. gewaschen wird. — 2. dad. gek., daß die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. nach ihrer Verwendung zur Waschung des CaSO_4 bei der Auslaugung zwecks Extraktion der H_3PO_4 u. gegebenenfalls der Niederschlagung des in Lsg. gehenden Kalkes bei der Auslaugung verwendet wird. — 3. dad. gek., daß die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. nach ihrer Verwendung zur Waschung des CaSO_4 zusammen mit der von der Auslaugung resultierenden Lsg. eingedampft wird. — 3 weitere Ansprüche. (Hierzu vgl. E. P. 290518; C. 1928. II. 1142.) (D. R. P. 543 530 Kl. 16 vom 2/10. 1927, ausg. 6/2. 1932. Schwed. Prior. 12/7. 1927.) DREWS.

Gewerkschaft ver. Constantin der Große, Bochum, *Gewinnung stickstoffhaltiger Mischdünger unter Verwendung von Hochofenschlacke*, dad. gek., daß die Hochofenschlacke mit HNO_3 in einer Konz. unter 60% so aufgeschlossen wird, daß die in ihr enthaltene SiO_2 ganz oder zum Teil in freier kolloidaler Form vorliegt, worauf der entstandenen Aufschlußmasse andere organ. Düngesalze zugefügt werden. (D. R. P. 543 120 Kl. 16 vom 27/4. 1929, ausg. 1/2. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Steindorff**, **Kaspar Pfaff**, **Nikolaus Malmus**, Frankfurt a. M.-Hochst), *Saatgut trockenbeize*, bei der das Stauben durch Ölzusatz vermindert wird, dad. gek., daß die Zugabe geringer Mengen Öl oder ölhaltiger Mittel während oder nach dem Beizvorgang erfolgt. (D. R. P. 544 273 Kl. 45b vom 10/10. 1925, ausg. 16/2. 1932. Zus. zu D. R. P. 481 119; C. 1930. I. 1202.) GRÄGER.

Hanseatische Apparatebau-Ges. vorm. L. von Bremen & Co. m. b. H., *Verfahren und Vorrichtung zum Schutze der Pflanzen gegen Frostschäden und zur Schädlingsbekämpfung mittels künstlicher Nebel*. Man läßt aus einem Faß, welches gleichzeitig zum Transport dient, die sog. Nebelsäure auf Kalk oder andere Stoffe mit großer Oberfläche in einen unter dem Faß befindlichen Behälter tropfen, so daß die Säure in kurzer Zeit verdunstet. Zur Verwendung kann z. B. ein Gemisch von Schwefelsäureanhydrid u. Fluorsulfonsäure kommen, der auch noch fungicide Mittel zugesetzt werden können. (F. P. 710 173 vom 30/1. 1931, ausg. 19/8. 1931. D. Prior. 2/8. 1930.) GRÄGER.

Hans Lehrecke, Frankfurt a. M., *Entwicklung von Blausäure und von Chlorcyan*. In fl. HCN , welche 2—6% W. enthält, leitet man unter Kühlen Cl ein. Zur Entfernung der freien HCN gibt man ein nicht alkal. Neutralisationsmittel zu, rührt das Gemisch u. trennt die fl. Mischung von HCN u. CNCl ab. Zweckmäßig führt man solche Mengen von Cl ein, daß das Endprod. ca. 5% CNCl enthält. Für Räucherzwecke leitet man in konz. fl. HCN gasförmiges Cl ein. (Hierzu vgl. D. R. P. 498 845; C. 1930. II. 1906.) (Can. P. 286 624 vom 20/6. 1927, ausg. 22/1. 1929.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Curt Schumann**, **Reinhold Fick** und **Erwin Oberreit**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Calcium- und Magnesiumcyanid*. Zu Belg. P. 350 723; C. 1929. I. 2685 ist nachzutragen, daß die Einw. der HCN u. des NH_3 auf die Erdalkaliverbb. in aliph. Alkoholen niedrigen Molekulargew. erfolgt. (Can. P. 287 709 vom 15/5. 1928, ausg. 5/3. 1929.) DREWS.

Stephen Snow Sears und **John „O“ Jones**, Calgary, Alberta, Canada, *Unkrautvergiftungsmittel*, bestehend aus 29 Teilen NaClO_3 , 18 Teilen CaCl_2 , 52 Teilen W. u. 1 Teil $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (Can. P. 287 947 vom 12/9. 1928, ausg. 19/3. 1929.) M. F. MÜLLER.

National Cold Steam Co., Charlotteville, übert. von: **Robert M. Bird**, University, Virginia, V. St. A., *Insekticides Spritzmittel für Pflanzen*, bestehend aus einer neutralen As-Verb., die in einer wss. Emulsion von KW-stoffen, wie Paraffin, verteilt ist. — Z. B. vermischt man eine kolloidale wss. Lsg. von As_2O_3 u. Al(OH)_3 mit einer wss. Seifenemulsion, in der Paraffinöl, Petroleum u. Paraffin emulgiert ist. Man kann auch kolloidale Lsgg. von Ca-, Pb-Arsenat oder Thioarseniten oder -arsenaten mit der

Emulsion vermischen. Die Paraffinemulsion soll eine Schädigung der Pflanzen durch die As-Verb. verhindern. (A. P. 1 817 227 vom 8/1. 1925, ausg. 4/8. 1931.) SARRE.

[russ.] Tatjana Leonidowna Ssimakowa, Methodik der bakteriologischen und biochem. Bodenuntersuchung. Moskau-Leningrad: Landw. und Kolchos-Kooperativen-Verlag 1931. (104 S.) Rbl. 1.—.

Literatursammlung aus dem Gesamtgebiet der Agrikulturchemie. Hrsg. von Hans Niklas u. Albert Hock. Bd. 2. Weihenstephan [bei München]: Verl. d. Agrikulturchem. Instituts 1931. gr. 8°.

2. Bodenuntersuchung. Von H. Niklas, F. Czibulka u. A. Hock. (XXVIII, 199 S.) Lw. nn. M. 12.—.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Otto Petersen, *Entwicklungslinien des deutschen Eisenhüttenwesens in den letzten 50 Jahren.* (Stahl u. Eisen 52. 1—13. 7/1. 1932. Düsseldorf.) EDENS.

A. Wagner und A. Holschuh, *Hochfenzahlen und ihre Beziehungen zueinander.* Auf Grund der Betriebsergebnisse vieler Hochofen werden Unters. angestellt über die Menge des nicht vor den Formen verbrannten Kohlenstoffs, ferner über die Kohlenstoffersparnis durch Erhöhung der Windtemp., außerdem über die Strahlungs- u. Kühlungsverluste eines Hochofens u. über den Einfl. der Jahreszeit hierauf, endlich über die Beziehungen zwischen Eisenfaktor, d. h. dem Kohlenstoffbedarf zur Erzeugung von 1 kg Roheisen ohne Deckung der Verluste durch Strahlung u. Schlacke, u. der Durchsatzzeit. Vff. bezweifeln, daß es möglich ist, durch statist. Aufstellungen allein Hochofenvorgänge wissenschaftlich zu erklären u. die Brücken zwischen Theorie u. Praxis zu schlagen. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 279—90. Dez. 1931. Völklingen.) EDENS.

Herbert A. Bahr und Vitus Jessen, *Auftreten von Öl in Hochofengasleitungen.* Es wird über das Auftreten von Öl in den Reingasleitungen auf den RÖCHLINGEN Eisen- u. Stahlwerken in Völklingen berichtet. Es zeigt sich, daß dieses Öl aus dem durch den Walzensinter in den Hochofen eingebrachten Öl stammt. Die Ölnebel gehen in das Gichtgas u. werden dort besonders vom feinen Filterstaub mehr oder weniger aufgesaugt. Das Verhältnis von eingebrachtem Walzsinter zu anfallendem Filterstaub ist entscheidend für die Möglichkeit, daß Öl über die Trockengasreinigung hinaus in die Reingasleitung gelangt, indem bei geringen Staubmengen nur ein Teil der Ölnebel festgehalten wird. — Zum Schluß wird noch die Frage erörtert, ob Öl im Hochofen selbst gebildet werden kann. Aus der Feststellung, daß der CH₄-Geh. des Gichtgases nicht nur aus dem Koks stammt, sondern größtenteils aus den Hochofenrkk. herrührt, kommen Vff. zu der Schlußfolgerung, daß die Entstehung von Öl im oberen Teil des Hochofens möglich ist. (Stahl u. Eisen 52. 13—14. 7/1. 1932. Völklingen, Saar.) EDENS.

M. Paschke und K. Lange, *Versuche über Herstellung von Temperroßguß im Brackelsbergofen unter Verwendung von HK-Sonderroheisen.* Es wird über Verss. berichtet, bei der Herst. von Temperroßguß das gewöhnliche Roheisen durch das als HK-Sonderroheisen des Hochofenwerkes Lübeck bezeichnete Bauxiteisen zu ersetzen, das sich durch eine außerordentlich feine Graphitverteilung trotz des hohen C-Geh. (>5%) u. durch einen niedrigen Si-Geh. u. einen geringen Geh. an metall. Al auszeichnet. Das Temperroheisen wurde stufenweise durch HK-Sonderroheisen ersetzt, bis der Anteil 50% betrug. Der Einfluß dieses Zusatzes auf den Temperguß wird an Hand von Auslaufproben, Lunkerproben, ferner von Biegeproben u. von Bestst. der Festigkeitseigg. untersucht. Es zeigt sich, daß die Verwendung von HK-Sonderroheisen, besonders bei gleichzeitiger Verwendung des Brackelsbergofens, bei der Herst. von Temperguß vorteilhaft ist, indem der Ausschuß durch Lunker oder durch ungenügendes Auslaufen der Form verringert u. die mechan. Eigg. verbessert werden. Zum Schluß werden noch einige Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit des Zusatzes von HK-Sonderroheisen angestellt, aus denen sich ergibt, daß dieses Material ausländischen Sonderroheisen überlegen sein soll. (Gießerei 19. 23—27. 22/1. 1932. Clausthal, Mitt. Inst. Eisenhütten- u. Gießereiwesen, Bergakademie.) EDENS.

Roland Wasmuth, *Über Härtungserscheinungen der Eisen-Borlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Ausscheidungshärtung.* (Vgl. C. 1932. I. 440.) An unlegierten Stählen mit 0,02—0,04% C u. B-Zusätzen von 0,06—2,63% wird festgestellt, daß die Brinellhärte mit dem B-Geh. zunimmt, daß aber weder durch Abschrecken von 1000°

oder 750° in W., noch durch Anlassen bei Temp. von 100—800° nach dem Abschrecken eine Härtesteigerung zu erzielen ist. Durch Hinzulegiere von rund 2% Mn aber wird das γ -Gebiet im System Fe-B so stark erweitert, daß eine Abschreckhärtung auftritt, die durch nachträgliches Glühen kaum gesteigert werden kann u. die bei längerem Anlassen wieder zurückgeht. Beim Hinzulegiere von Si (ebenfalls rund 2%) ist kein Einfluß festzustellen; die Stähle nehmen keine Härtesteigerung an. Verss. mit nichtrostenden Stählen mit rund 18% Cr u. 8% Ni neben 0,24—1,14% B zeigen, daß durch das Abschrecken keine Härtung zu erzielen ist, da das γ -Gebiet auch noch bei Raumtemp. stabil ist. Durch ein nachträgliches Anlassen ist aber eine ausgesprochene Ausscheidungshärtung festzustellen, die mit dem B-Geh. zunimmt. Als günstigste Anlaßtemp. ist bei 0,2—0,5% B 700° anzusehen, bei 0,5—1% B 800° nach einem Abschrecken in W. von 1200—1230°. An Hand von Gefügebildern läßt sich auch der Vorgang der Ausscheidung disperser Teilchen deutlich verfolgen. — Durch Abschrecken in den verschiedensten Mitteln läßt sich der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Härtungserscheinungen verfolgen. Es zeigt sich, daß sich in ein u. derselben Legierung sowohl Ausscheidungshärtung als auch Abschreckhärtung je nach der gewählten Abkühlungsgeschwindigkeit hervorrufen läßt. — Schließlich werden auch noch die Festigkeitseigg. einiger aushärtungsfähiger Cr-Ni-Stähle (18% Cr, 8% Ni) mit 0,44 u. 0,55% B bestimmt, wobei sowohl der Einfluß der Wärmebehandlung untersucht, als auch die Warmfestigkeit bei Temp. bis 700° ermittelt wird. Es zeigt sich, daß außerordentlich günstige Werte für die Streckgrenze durch die geeignete Wärmebehandlung sich erzielen lassen, während beim Warmzerreivers. die Zerreißfestigkeit mit steigender Temp. nur langsam abnimmt. Kerbzähigkeitsbest. bei höheren Temp. u. Schwingungsfestigkeitsbest. ergänzen die Unters.: die Kerbzähigkeit erfährt durch den Aushärtungsvorgang eine Erniedrigung, die auch bei erhöhten Temp. deutlich in Erscheinung tritt, während die Schwingungsfestigkeit durch die Aushärtungsbehandlung verbessert wird. (Krupp. Monatsh. 12. 273—81. Arch. Eisenhüttenwesen 5. 261—66. Nov. 1931.)

EDENS.

Rudolf Vogel und Hermann Baur, Über das ternäre System Eisen-Nickel-Phosphor.

Das System Fe-Ni-P wird an Hand von therm. Analysen u. Gefügebildern im Gebiete Fe—Ni—Ni₃P—Fe₃P, d. h. für Fe-Ni-Legierungen mit P-Geh. bis zu 15%, ausgearbeitet; ferner werden in P-reicheren Legierungen die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den 4 Phosphiden Fe₃P, Ni₃P, Ni₅P₂ u. Fe₂P in den Grundzügen festgelegt. Ternäre Phosphide treten in dem untersuchten Gebiet nicht auf; die Verb. Fe₃P u. Ni₃P bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, die dem meteor. Schreibersit entsprechen. An Hand von 8 Schnitzaubildern werden die primären Erstarrungsflächen u. die Umwandlungen im festen Zustand ermittelt; es tritt bei 970° ein Übergangs-Vierphasengleichgewicht auf: Schmelze + α -Mischkristall \rightleftharpoons γ -Mischkristall + Schreibersit-Mischkristall. Die Gefügeformen des Schreibersitgebietes, ferner die Gefügeformen aus dem Gebiete der ternären Mischkristalle des Eisens werden eingehend besprochen, wobei insbesondere auf die Rhabdidentmischung u. die Schichtkristallbildung, ferner auf die α - γ -Entmischung u. auf die $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung mit gleichzeitiger Rhabdidentmischung näher eingegangen wird. Die Umwandlungen der ternären Fe-P-Ni-Mischkristalle sind deswegen sehr verwickelter Art, weil durch die Rückläufigkeit der $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung im System Fe-P in Verb. mit der Erweiterung des γ -Feldes im System Fe-Ni eigenartige Löslichkeitsänderungen bedingt sind, ferner weil die ternäre Mischungslücke bei tieferen Temp. in bezug auf die α - γ -Löslichkeit verengt, in bezug auf die Schreibersit- (Rhabdit-) Löslichkeit dagegen erweitert wird, so daß Ausscheidungs- u. Auflösungs Vorgänge verschiedenster Art gleichzeitig nebeneinander verlaufen. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 269—78. Nov. 1931. Göttingen, Mitt. Metallograph. Labor. Phys.-Chem. Inst. Univ.)

EDENS.

Erich Greulich, Die Vergütung eines hochlegierten austenitischen Chrom-Nickelstahls durch Ausscheidungshärtung. An Stählen mit 0,22—0,51% C neben 9,60 bis 11,48% Cr u. 33,42—36,05% Ni werden Verss. angestellt über den Einfluß einer Vergütung durch Abschrecken in W. u. nachträgliches Anlassen auf die Eigg. u. das Verh. des Stahles. Hinsichtlich des Einflusses auf die Härte zeigt sich, daß beim Anlassen bei 650°—700° ein Maximum auftritt, das allerdings erst nach längerem Anlassen völlig erreicht wird. Durch etwas höhere Temp. wird die erforderliche Anlaßdauer zwar geringer, aber auch die maximale Härte. — Insbesondere bei den Festigkeitseigg. zeigt sich der Einfluß der Vergütung. Mit steigender Glühtemp. vor dem Abschrecken nimmt der Vergütungseffekt stetig zu, mit steigender Anlaßtemp. nach dem Abschrecken zeigen die Eigg.

eine sprunghafte Änderung bei etwa 650° (Zunahme der Zugfestigkeit, Streckgrenze u. Härte, Abnahme der Dehnung u. Kontraktion), ein Maximum bei etwa 700° u. darüber hinaus ein allmähliches Abklingen. Hinsichtlich der *Glühdauer* wird festgestellt, daß beim Glühen vor dem Abschrecken die zur Vergütung notwendige Carbidmenge sehr schnell in Lsg. geht. Eine Verlängerung der Glühdauer hat allerdings auch eine Verlängerung der Anlaßzeit nach dem Abschrecken zur Folge. Der Einfluß der *Abkühlungsgeschwindigkeit* ist der, daß nur beim Abschrecken in W. eine einwandfreie Vergütung erzielt werden kann; beim Abkühlen an der Luft ist kaum noch eine Vergütung festzustellen, beim Abkühlen im Ofen gar nicht mehr. Mit steigendem *C-Geh.* nimmt der Vergütungseffekt bei 0,2% C zu auf ein Maximum bei 0,3% C u. sinkt bei mehr als 0,4% C wieder ab. — Der Einfluß der Glüh- u. Anlaßbehandlung einerseits u. der Abkühlungsgeschwindigkeit andererseits auf die Kerbzähigkeit wird ebenfalls untersucht, ferner werden die Warmzerßeig. bei Temp. bis 800° ermittelt. Hierbei zeigt sich, daß die Festigkeitseig. des vergüteten Materials vor allen Dingen bei Temp. oberhalb 450—500° beträchtlich besser sind, was auf eine Verschiebung der Kriechgrenze zu höheren Temp. u. eine Verringerung der Kriechgeschwindigkeit schließen läßt. — Die Löslichkeit in konz. HCl wird durch die Vergütung um 400% erhöht, jedoch macht sich diese Verschlechterung erst bei sehr langer Anlaßdauer bemerkbar. — Gefügebilder ergänzen die an Hand der Änderung der mechan. Eig. gezogenen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Menge u. Anordnung der dispers ausgeschiedenen Carbideiten. (Arch. Eisenhüttenwes. 5. 323—30. Dez. 1931. Mannheim, Mitt. Vers.-Anst. Isolations A.-G.)

EDENS.

Peter Bardenheuer und Georg Schitzkowski, *Mechanische Eigenschaften von geschmiedetem und gegossenem Stahl mit hohem Mangangehalt*. Nach einer Besprechung früherer Ergebnisse über den Einfluß von Mn auf die Festigkeitseig. von Stahl wird über Verss. an geschmiedeten u. gegossenen Proben mit 0,2, 0,3 u. 0,4% C u. in jeder Gruppe mit 1—2,5% Mn berichtet, wobei die einzelnen Proben 3 verschiedenen Wärmebehandlungen unterworfen werden. An Hand von Festigkeitsbest. (Elastizitätsgrenze, Streckgrenze, Zugfestigkeit, Dehnung u. Einschnürung) u. von Kerbzähigkeitsbest., die teils bei 20°, teils bei Temp. zwischen —20 u. +100° ausgeführt werden, wird festgestellt, daß bei C-Gehh. zwischen 0,15 u. 0,4% eine Steigerung des Mn-Geh. auf 2% die Eig. günstig beeinflusst. Bei mehr als 2% Mn nimmt die Zähigkeit sehr stark ab, außerdem wird die Bearbeitbarkeit, insbesondere der gegossenen Proben, außerordentlich verschlechtert. Der Einfluß der Prüftemp. ist nur gering; sämtliche Eig. nehmen mit steigender Temp. wenig ab. Die einfache Wärmebehandlung, 5-std. Glühen bei 900° mit nachfolgender Luftabkühlung, danach Wiedererhitzen auf 680—910° 8 Stdn. lang mit langsamer Abkühlung im Ofen, erweist sich als ausreichend, um ein Optimum der mechan. Eig. zu erzielen. Baustähle mit 0,15—0,3% C u. 1,7—1,9% Mn, sowie Stahlgußstücke derselben Zus. weisen hinsichtlich ihrer günstigen Eig. Ähnlichkeit auf mit den sonst vielfach verwendeten teureren Cr-Ni-Stählen. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 13. 237—45. 1931.)

EDENS.

Werner Hessenbruch und Werner Bottenberg, *Die Verwendung wassergekühlter Kokillen zum Gießen von Stahl*. Nach einem allgemeinen Vergleich zwischen dem Erstarrungsvorgang in einer gewöhnlichen Graugußkokille u. in einer wassergekühlten Kupferkokille wird über Verss. mit einem Einsatzstahl, einem Cr-Ni-Stahl mit 0,71% Cr u. 3,72% Ni, zwei rostfreien Cr-Stählen mit rund 13% Cr u. 0,08 bzw. 0,48% C, zwei Werkzeugstählen mit 1,05 bzw. 0,79% C, endlich zwei Schneldrehstählen, berichtet, die den Einfluß der verschiedenen Gießart auf das Bruchgefüge, die Transkristallisation u. die Seigerung, ferner auf das Sekundärgefüge untersuchen. Es zeigt sich, daß der Unterschied zwischen Blöcken aus der gekühlten Kupferkokille u. aus der gewöhnlichen Graugußkokille hinsichtlich ihres Aufbaues nur gering ist. Einen viel größeren Einfluß übt die Gießtemp. auf das Blockgefüge aus, indem die Stärke der transkristallisierten Zone mit steigender Gießtemp. stark zunimmt. Der Vorteil der Verwendung wassergekühlter Kokillen ist wirtschaftlicher Natur, da die Oberflächen solcher Blöcke bedeutend glatter sind u. infolgedessen nicht abgedreht zu werden brauchen. Außerdem ist die Haltbarkeit der wassergekühlten Kokille im Vergleich zu den Graugußkokillen unbegrenzt. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 13. 205—13. 1931.)

EDENS.

—, *Erfahrungen im Thomasbetrieb*. Die umfangreichen Ergebnisse einer Rundfrage des vom Stahlwerksausschuß des V. d. E. eingesetzten Unterausschusses für den Thomasbetrieb bei den deutschen Thomasstahlwerken über den derzeitigen Stand der Ab-

messungen u. Betriebsverhältnisse der Thomaskonverter sind eingehend besprochen worden; über die Ergebnisse dieser Aussprache wird zusammenfassend berichtet, wobei folgende Fragenkomplexe behandelt werden. I. Über Mischer u. Mischerbetrieb. II. Über Konverter u. Konverterböden, wobei insbesondere auf die Form des Konvertergefäßes, auf die Bemessung des Bodens, auf die Beschaffenheit des Dolomits u. auf die Anforderungen an den Teer eingegangen wird; ferner auf die Frage, ob die Auskleidung des Konverters gestampft oder gemauert werden soll, auf das Anwärmen u. Warmblasen des Konverters; endlich auf die Frage der Bezugsgröße für Konverterfassung u. -leistung u. auf die wirtschaftliche Grenze des Fassungsvermögens. III. Über den Konverterbetrieb. Hierbei werden eingehend besprochen: der Einsatz (Zus. u. Temp. des Roheisens, Kalkanalyse u. Kalkmenge, Schrottzusatz), die Betriebsführung im Zusammenhang mit Konverter- u. Bodenabmessungen (Einsatzgewicht, Windführung, Einfluß von Änderungen in Konverterform u. Bodenabmessungen), die metallurg. Probleme (Verlauf des Frischens, N₂-Aufnahme beim Thomasverf., Zus. u. Menge der Schlacke hinsichtlich Fe- u. Mn-Geh. u. Citronenlöslichkeit der Phosphorsäure, Fragen der Desoxydation), endlich das Vergießen u. das Ausbringen. Hinsichtlich der einzelnen Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 51. 1561—69. 17/12. 1931. Ber. Nr. 219 Stahlwerksausschuß V. d. E.) EDENS.

Friedrich Körber und **Anton Pomp**, *Mechanische Eigenschaften von niedrig-legiertem Stahlguß bei erhöhten Temperaturen*. Nach einer Besprechung älterer Vers.-Ergebnisse über den Einfluß von Legierungselementen auf die Eigg. von Stahlguß, insbesondere bei höheren Temp., wird über Verss. berichtet, die an 15 verschiedenen legierten Stahlgußproben durchgeführt werden. Es werden untersucht: Stähle mit 1,15—1,80% Mn, mit 0,87—0,93% W, mit 0,27—0,28% V, mit 0,50—0,51% Mo, mit 0,48—0,57% Mo neben 0,87—1,03% Mn, mit 1,06—1,50% Ni neben 0,52—0,56% Cr, mit 0,51% Mo neben 1,06% Cr, mit 0,40% Mo neben 2,52% Ni u. schließlich mit 0,66% Cr, 1,86% Ni u. 0,36% Mo. Geprüft werden die Zerreißeigenschaftseigg. (0,2-Grenze, Zugfestigkeit, Dehnung, Einschnürung u. Elastizitätsmodul), sowie die Kerbzähigkeit (unter Verwendung einer großen u. einer kleinen Probe); die Verss. werden durchgeführt bei Temp. zwischen 20 u. 500°. Es zeigt sich, daß bei Bewertung der Güsse auf Grund des Verhältnisses der Warmstreckgrenze bei 500° zur Zugfestigkeit bei Raumtemp. die Mo-haltigen Güsse besonders bei Zusatz von Mn, Cr u. Ni ein recht günstiges Verh. aufweisen. Dasselbe gilt für einen Stahlguß mit 1,8% Mn, der aber in der Herst. sich billiger stellt. Die untersuchten Stahlgüsse mit Cr-Ni, W u. V sowie der Stahlguß mit nur 1% Mn erweisen sich den erstgenannten Güssen gegenüber als unterlegen. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf 13. 223 bis 236. 1931.) EDENS.

Oskar Meyer und **Raymond Hobrock**, *Über die Nitrierung von Eisen und Eisenlegierungen*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 1816.) Die Reaktionsverhältnisse beim Nitrieren von Eisen u. von Eisen-Aluminiumlegierungen mittels NH₃ werden untersucht. Die Diffusion des N₂ in Eisen beruht nach Ansicht der Vff. auf einem Platzwechselvorgang. Die Härtung u. der Gefügeaufbau von nitriertem Elektrolyteisen werden untersucht, wobei aus den Härtetiefekurven ein besonderer Härteeffekt, „Spitzenhärte“ genannt, festgestellt wird. Röntgenunters. ergänzen die Verss., wobei gefunden wird, daß die Löslichkeit des N₂ im Eisen bei Raumtemp. geringer anzusetzen ist, als bisher an Hand röntgenograph. u. metallograph. Befunde geschah. — Die Eigg. u. Löslichkeitsverhältnisse des für die Nitrierhärtung wichtigen AlN werden theoret. u. versuchs-mäßig behandelt u. in Beziehung gebracht zur Oberflächenhärte u. zur Härtungstiefe nitrierter Fe-Al-Legierungen. Es stellt sich heraus, daß die Diffusion von AlN nicht an eine Löslichkeit des Nitrides in Eisen gebunden ist. Das in Eisen unl. AlN trägt an erster Stelle durch Gleitebenenblockierung u. Gitterstörung zur Härte nitrierter Legierungen bei, während ein geringer Härteanteil auf den Fe-N-Mischkristall tiefer liegender Schichten u. bei hochprozentigen Legierungen auf die period. ausgefallenen Nitridschichten entfällt. Gitterstörungenstellen fallen nicht mit den Höchstärten zusammen, sondern werden in Gebieten geringer Härte beobachtet. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 251—60. Nov. 1931. Aachen, Mitt. Inst. Eisenhüttenkunde T. H.) EDENS.

F. Duftschmid und **Ed. Houdremont**, *Ursache des anormalen Verhaltens von Stählen bei der Einsatzhärtung*. Durch Zementationsverss. an sehr reinem Elektrolyteisen, ferner an Carbylisen, außerdem aber an hochgekohlten Carbylstählen, die aus Carbylisenpulver u. reinstem KW-gas-Ruß durch 3-std. Sintern bei 1050° hergestellt wurden u. deren O₂-Geh. höchstens 0,001% betrug, wird festgestellt, daß alle

diese sehr reinen Materialien „anormales“ Gefüge aufweisen. Die Erklärung für die kennzeichnenden Zementitzusammenballungen ist darin zu suchen daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Fe₃C durch den Ferrit bei diesem reinen Material unterhalb des A₁-Punktes sehr groß ist; ferner, daß eine hohe Krystallisationsgeschwindigkeit hinzutritt, falls die A₁-Umwandlung wenig verzögert wird, d. h. wenn die Hysteresis zwischen Ac₁ u. Ar₁ sehr gering ist. Hieraus ergibt sich, daß auch in diesen reinen Stählen durch Zusätze, wie Mn u. Cr, die die A₁-Umwandlung zu tieferen Temp. verschieben, das anormale Verh. beseitigt werden kann. (Stahl u. Eisen 51. 1613—18. 31/12. 1931. Oppau u. Essen.)

EDENS.

Heinz Kornfeld und Gert Brieger, *Die Entstehung von Korngrenzenzementit und sein Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften weichen Flußstahles*. Nach einer Besprechung der bisherigen Arbeiten über das Entstehen von „Korngrenzenzementit“ oder „Schnürenzementit“, wird über Verss. an einem mit Si beruhigten Stahl mit 0,11% C berichtet, um den Einfluß einer Kaltreckung bis 20% u. einer nachträglichen Glühung bei Temp. zwischen 740—820° bei einer Glühdauer zwischen 1/2 u. 3 Stdn. auf die Bldg. von Korngrenzenzementit, sowie auf die Korngröße u. auf die Festigkeitseigg. u. Kerbzähigkeit festzustellen. Es zeigt sich, daß einerseits eine Glühung zwischen Ac₁ u. Ac₃ nach einer Kaltreckung um 15%, andererseits die krit. Rekrystallisationsbedingungen die günstigsten Bedingungen zur Entstehung von Korngrenzenzementit darstellen. Ferner wird festgestellt, daß eine eindeutige Beziehung zwischen der Kerbzähigkeit u. der Korngröße nicht besteht, daß vielmehr ein Stahl mit ausgesprochenem Korngrenzenzementit bei kleinerem Korn eine geringere Kerbzähigkeit besitzen kann als derselbe Werkstoff mit größerem Korn u. gewöhnlichem körnigem Zementit. Der Schnürenzementit setzt also im allgemeinen die Zähigkeit herab, wobei der Werkstoff noch nicht spröde zu werden braucht. Allerdings ist auch eine gesteigerte Alterungsempfindlichkeit festzustellen. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 315—22. Dez. 1931. Dortmund-Hörde, Mitt. Vers.-Anst. Ver. Stahlwerke, A.-G. Abt. Hörder Verein.)

EDENS.

Werner Zieler, *Die nichtmetallischen Einschlüsse im Stahl, ihre Verteilung im Gußblock und ihre Beeinflussung durch Desoxydationsmittel, insbesondere durch Zirkon, Natrium und Calcium*. An über 100 Elektrooffenschmelzen wird die Verteilung der nichtmetall. Einschlüsse im Stahlblock untersucht, wobei sich ergibt, daß die Silicat- u. Oxydeinschlüsse am zahlreichsten im Blockfuß auftreten, während die Sulfideinschlüsse den Seigerungen im Block folgen u. daher im Blockkopf am zahlreichsten auftreten. Für die Bldg. u. Beseitigung der nichtmetall. Einschlüsse aus dem fl. Stahlbad sind das Verhältnis von Mn zu Si während der Einschmelz- u. Arbeitsperiode, ferner der Zustand der Schmelzung zur Zeit der Aufgabe der ersten Legierungselemente von ausschlaggebender Bedeutung. Ein hoher Mn-Geh. am Ende der Einschmelzperiode erniedrigt die Zahl der Einschlüsse, während ein hoher Si-Geh. den Geh. an Silicateinschlüssen erhöht. Die Desoxydation mit Si u. Mn ist stets einer Desoxydation mit Si allein vorzuziehen, da im ersteren Fall ein niedrig schmelzendes u. leicht zu entfernendes Fe-Mn-Silicat entsteht. Dabei ist es empfehlenswert, die Mn-Zugabe vor der Si-Zugabe zu machen, damit bei der Ferrosiliciumzugabe genügend Mn im Bad vorhanden ist. — Schließlich wird der Einfluß der wichtigsten Desoxydationsmittel auf die Einschlüsse besprochen. Ti erniedrigt den Schmelzpunkt der Silicatschlacke u. bindet den N₂ zu TiN. Zr vermindert die Zahl der Einschlüsse, bindet S zu ZrS₂, N₂ zu ZrN; die Zugabe erfolgt am besten in der Pfanne. Ce erhöht die Zahl der nichtmetall. Einschlüsse, während Na infolge seiner heftigen Rk. als Desoxydationsmittel ungeeignet ist. Ca dagegen scheint sich als Desoxydationsmittel zu bewähren, indem es den O₂-Geh. des Stahls erniedrigt u. die Zahl der nichtmetall. Einschlüsse vermindert. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 299—314. Dez. 1931. Düsseldorf.)

EDENS.

W. J. Jenni und R. F. Spooner, *Zinkverhütung in Mexiko*. (Journ. Amer. Zinc Inst. 14. Sond.-Nr. 37—44. 1931. — C. 1931. II. 621.)

COHN.

R. S. Dean, *Die Reduktion von Zinkerzen durch Methan*. (Journ. Amer. Zinc Inst. 14. Sond.-Nr. 77—80. 1931. — C. 1931. II. 621.)

COHN.

Foster S. Naething, *Die Evans-Wallower Elektrolytzinkanlage*. (Journ. Amer. Zinc Inst. 14. Sond.-Nr. 45—49. 1931. — C. 1931. II. 621.)

COHN.

R. B. Caples, *Gewinnung von Zink aus Bleischachtelofenschlacke*. (Journ. Amer. Zinc Inst. 14. Sond.-Nr. 81—85. 1931. — C. 1931. II. 621.)

COHN.

F. Ravier, *Die Magnesiumindustrie in Frankreich*. Vf. beschreibt die Entw. der französ. Mg-Industrie, die Zus. der Bäder für die elektrolyt. Mg-Gewinnung u. ver-

schiedene Betriebsbedingungen, Ofenkonstruktionen u. Ausführungsformen dieses Verf. (Chim. et Ind. 26. 1263—70. 27. 31—40. Jan. 1932.) R. K. MÜLLER.

K. Trettin, *Die Vergütung von Legierungen als dispersoidchemisches Problem*. An Hand der deutschen Patentschriften bespricht Vf. den gegenwärtigen Stand des Problems der Vergütung von Legierungen. Es wird gezeigt, daß das Wesen der Vergütbarkeit weder durch rein metallurg., noch durch rein chem.-kristallograph. Vorgänge gedeutet werden kann, sondern vor allem auf einem Zusammenhang zwischen Korngröße u. techn.-physikal. Eig. beruht. Der techn. Veredelungsvorgang u. die Entw. seiner Deutung wird ausgehend von dem *Duralumin*-Patent D.R.P. 244 554 von WILM diskutiert. Insbesondere werden die Wandlungen, welche im Laufe der techn. Entw. die das Alterungsproblem erklärende „Ausscheidungshypothese“ erfahren hat, behandelt. (Kolloid-Ztschr. 57. 247—50. 370—73. Nov. 1931.) COHN.

Erich Gerold, *Zur Messung der magnetischen Sättigung*. An Hand einer großen Anzahl von Messungen wird gezeigt, daß bei Verwendung der Joch-Isthmus-Apparatur nach GÜMLICH eine Beziehung sich aufstellen läßt, mit deren Hilfe aus dem durch eine einzige Messung erhaltenen Induktionswert \mathcal{B} bei einer bestimmten Feldstärke die magnet. Sättigung $4\pi J_{\infty}$ ohne weiteres mit einer für prakt. Zwecke genügenden Genauigkeit berechnet werden kann. Hierdurch werden die sonst zeitraubenden Messungen ganz wesentlich vereinfacht, die Beanspruchung der Apparatur ist geringer, u. es können durch Anwendung einer verhältnismäßig niedrigen Stromstärke viele Messungen nacheinander ausgeführt werden, ohne eine für die Ergebnisse schädliche Temp.-Erhöhung befürchten zu müssen. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 267—68. Nov. 1931. Dortmund, Mitt. Forsch.-Inst. Ver. Stahlw. A.-G.) EDENS.

B. Gale, *Öl-Sandmischungen für Gußformen*. (Foundry Trade Journ. 46. 118—20. 18/2. 1932.) NAPHTALI.

S. Wernick, *Faktoren, welche die Wirksamkeit von Cadmiumüberzügen als Rostschutzmittel beeinflussen*. (Vgl. C. 1931. II. 3036; 1932. I. 1429.) Nach einer Besprechung der elektrochem. Grundlagen für die Schutzwrg. von Metallüberzügen aus Zn u. Cd auf Eisen u. Stahl, wird über Verss. mit Cd-Überzügen einerseits, Zn-Überzügen andererseits auf Stahlstücken berichtet, die ergeben, daß die Schutzwrg. aufhört, sobald das Eisen freiliegt, u. daß infolgedessen gewisse Dicken der Schutzschichten (minimal 0,0075—0,01 mm) nicht unterschritten werden dürfen. Ferner wird dann auf die Faktoren eingegangen, welche das Maß der Schutzwrg. von Cd-Überzügen auf Eisenmetallen beeinflussen. Hierbei kommen in Frage: die Oberflächenbeschaffenheit u. Zus., insbesondere hinsichtlich Verunreinigungen, des Grundmetalls; die Zus. der Lsg. (Cd-Geh., Cyanidgeh. u. Alkaligeh.), aus der der Cd-Überzug niedergeschlagen wird, ferner Stromdichte u. Badtemp. beim Veredeln; endlich das Gewicht an Cd-Überzug bezogen auf die Oberflächeneinheit. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 7. 358—61. Ztschr. Elektrochem. 37. 815—20. Nov. 1931.) EDENS.

Carl Hütter, *Über den Wert verchromter Schrauben in der chemischen Industrie*. Besonders gute Erfolge wurden in Salpetersäurefabriken durch Verwendung verchromter Eisenschrauben erzielt. Eine große Stärke der Chromschicht ist dabei nicht erforderlich, vielmehr ist die Porenfreiheit des Chromüberzuges Voraussetzung für ein befriedigendes Verh. im Betrieb. Zu empfehlen ist eine Eignungsprüfung der hergestellten Überzüge. Eine einfache u. sichere Prüfung ist die Kochprobe, die auf der Wägung kleiner eiserner Probestücke vor u. nach dem Kochen in der Betriebssäure (HNO₃) beruht. Die aus Rundeisen hergestellten Probekörper müssen die Kochprobe 2—3 Wochen aushalten, ohne an Gewicht dabei einzubüßen. (Chem. Fabrik 5. 59—60. 24/2. 1932.) KALPERS.

Seidel, *Einiges über spezielle Korrosionsschutzprobleme der Metalltechnik*. Als Bindemittel für Speziallacke, die gewissen Sonderbeanspruchungen unterliegen, dürfte sich die Benzylcellulose eignen, welche sich als unverseifbarer Celluloseäther durch ungewöhnliche chem. Indifferenz auszeichnet. Benzylcelluloselacke können Anwendung finden beim Anstrich von Tanks u. Eisenteilen, welche gegen Chemikalien geschützt werden sollen, sowie beim Anstrich von stationären Eisenkonstruktionen im Seewasser. (Farbe u. Lack 1931. 562. Dez. 1931.) SCHEIFFELE.

H. Masselle, *Rostbildung und Rostverhütung bei metallischen Schiffskielen*. Prüfung von Rostschutzfarben. Fortsetzung zu C. 1932. I. 1147. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1644—46. 9. 11—13. Jan. 1932.) SCHEIFFELE.

Thomas H. Chilton und William R. Huey, *Das Umgehen mit korrosiven Gasen*. Bei gewöhnlicher Temp. wirken nur feuchte Gase korrodierend. Der Schutz gegen sie

erfolgt in derselben Weise wie gegen Lsgg. Vff. beschreiben die gegen schweflige, nitrose, halogenwasserstoffhaltige u. a. Gase beständigen Materialien. Bei hohen Temp. kann der Angriff durch Bldg. von Verbb. auf der Oberfläche oder durch Zers. erfolgen. Die Zus. der für diese Fälle verwendeten Materialien wird tabellar. dargestellt. (Ind. engin. Chem. 24. 125—31. Febr. 1932. Wilmington, Del.) R. K. MÜLLER.

C. Schlumberger, M. Schlumberger und E. G. Leonardon, *Bestimmung der Lage und Untersuchung der Leitungsrohrenkorrosion durch elektrische Oberflächenmeßgeräte*. Nach verschiedenen früheren Unters. sind die Korrosionszonen mit dem Vorhandensein elektr., durch die Röhren fließender Ströme verbunden. Von dieser Erkenntnis ausgehend haben die Vff. sowohl unmittelbare Messungen an den Röhren selbst, als auch mittelbare Messungen in der Nähe der Röhren vorgenommen u. dabei ein Prüfgerät u. ein Verf. entwickelt, mit dem es möglich ist, Korrosionsmessungen an Röhrenleitungen vorzunehmen, ohne daß es notwendig ist, den Boden über den Leitungen aufzureißen. Das Gerät ist handlich u. kann von einem oder 2 Beobachtern leicht bedient werden. (Techn. Publ. Amer. Inst. Mining metallurg. Engineers 1932. Nr. 476. 24 Seiten.) KALPERS.

A. Johnson & Co., Schweden, *Reduktion schwefelhaltiger Erze u. dgl. nicht flüchtiger Metalle*. Die fein verteilten Rohstoffe werden mit mehr als der dem Schwefel äquivalenten Menge einer Verb. eines leicht schwefelbindenden Metalles, wie dem Oxyd, Carbonat, Hydrat o. dgl. eines Erdalkalimetalls, vorzugsweise CaO, gemischt u. in Ggw. eines festen, fl. oder gasförmigen Red.-Mittels, z. B. nach weiterem Zusatz von Kohle, in einem Drehofen bei Temp. von 750 bis 900° erhitzt. Das Red.-Mittel dient zur Bindung des in den Oxyden, Carbonaten usw. des schwefelbindenden Metalles vorhandenen O₂, bei Verwendung von Carbiden dieser Metalle, wie CaC₂, ist es entbehrlich. Die in den Sulfiden vorhandenen Metalle scheiden sich in fester Form ab. Fe, Ni u. Co werden magnet. geschieden. Aus Molybdänierz gewonnenes Metall wird mittels Säure, in der es unl. ist, von überschüssigem Zusatz u. entstandendem Sulfid getrennt. (F. P. 716 673 vom 6/5. 1931, ausg. 24/12. 1931. Schwed. Prior. 8/5. 1930.) KÜHLING.

Metallges. Akt.-Ges. (Erfinder: **Kurt R. Göhre**), Frankfurt a. M., *Reduzieren von reduktionsfähigem Gut zu Metall, besonders zum Reduzieren von Zink, Zinn, Blei usw. enthaltenden Ausgangsstoffen*, dad. gek., daß man das Gut einem Verkokungsprozeß unterwirft, den Erzkoks zerkleinert u. im freien Fall zwecks Red. durch einen oder mehrere elektr. Flammenbogen hindurch oder an einem elektr. Flammenbogen entlang fallen läßt. — Das Verf. ist besonders zur Red. von feinkörnigen Erzen geeignet. (D. R. P. 544 642 Kl. 40 a vom 23/10. 1930, ausg. 20/2. 1932.) KÜHLING.

Hubert Kamps, Tervueren und Hermann Zepernick, Brüssel, *Raffinieren von Metallen mit einer Schlacke oder Salzschnmelze*, dad. gek., daß das Metallbad in einem, in der Mitte durch eine Scheidewand in 2 Abteilungen geteilten, um eine zu dieser Wand parallelen Achse kippbaren Schaukelofen dauernd auf u. nieder bewegt wird, derart, daß das Metall von der obenstehenden Abteilung durch unterhalb des Metallbadspiegels befindliche Öffnungen in der Seitenwand in das in der unteren Abteilung befindliche Metallbad durch dessen Schlacken- oder Salzbaddecke einfließt u. so durch die dauernde Berührung mit der Schlacke oder Salzschnmelze eine Reinigung erfährt. — Das Metall kann, während es sich oberhalb der Schlackenschicht oder Salzdecke befindet, mit Luft, Gas oder Dampf behandelt werden. (D. R. P. 544 271 Kl. 40 a vom 23/4. 1929, ausg. 16/2. 1932.) KÜHLING.

Heraeus-Vacuumschnmelze Akt.-Ges. und Wilhelm Rohn, Hanau, *Herstellung der feuerfesten Zustellung für metallurgische Öfen, besonders Induktionsöfen zum Schmelzen von Fe u. anderen Metallen, deren Herd während des ersten Hochheizens des Ofens aus trocken eingeführten feuerfesten Stoffen gesintert wird, die vorher mittels einer Schablone, die mit der ersten Charge mit niedergeschmolzen wird, begrenzt werden, dad. gek., daß außer um die Schablone herum 2 Schichten aus rieselfähigem Stoff eingefüllt werden, deren innere beim ersten Hochheizen des Ofens vollständig oder in den dem Ofeninneren zunächst gelegenen Teilen sintert u. deren äußere Lage bei den im Betrieb auftretenden Temp. nicht sintert, sondern rieselfähig bleibt. — Außerhalb der Schablone wird z. B. ein Blechzylinder eingesetzt, der nach Einfüllen des sinternden u. nicht sinternden Stoffes wieder entfernt wird. (D. R. P. 543 809 Kl. 18 b vom 4/8. 1927, ausg. 10/2. 1932.) KÜHLING.*

A. Johnson & Co., Schweden, *Reduktion von Erzen*, besonders Eisenerzen, unter Vermeidung des Schmelzens. Um das Zusammenballen der möglichst gangartfreien, fein gepulverten Erze u. ihre Verunreinigung durch C u. Schwefel zu vermeiden, wird der Rohstoff mit einem nicht sehr fein gemahlenden kohlenstoffhaltigen Stoff, der, wie Koks, verhältnismäßig schwierig reduzierend wirkt, gemischt u. die Mischung unter elektr. oder sonstiger Erhitzung mit einem leicht reduzierend wirkenden, vorzugsweise gasförmigen Stoff, wie Wassergas, behandelt. Der schwerer reduzierende Stoff bleibt im wesentlichen unverändert, wird nach erfolgter Red. abgetrennt u. bei weiteren gleichen Verf. verwendet. (F. P. 716 511 vom 4/5. 1931, ausg. 22/12. 1931. Schwed. Prior. 13/10. 1930.) KÜHLING.

Ernst Weiß, Wethmar, *Verfahren und umlaufender Trommelofen zum Schmelzen von Eisen und anderen Metallen*, 1. dad. gek., daß dem Bad während der absatzweisen Entnahme von Schmelzgut neues Material in solchen der ununterbrochen zugeführten Wärmemenge entsprechenden Teilmengen zugeführt wird, daß sich die Gießtemp. u. die Beschaffenheit des Bades nicht ändert. — 2. Trommelofen zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1., dad. gek., daß die Beschickungsvorr. u. der Brenner in einem konzentriert zur Drehachse liegenden u. den Ofenansatz mit einer kreisförmigen Fläche abschließenden Körper eingebaut sind. — In beliebigen Weiträumen können dem Ofen bestimmte Mengen Schmelzgut entnommen werden. (D. R. P. 544 367 Kl. 31 a vom 27/9. 1929, ausg. 17/2. 1932.) KÜHLING.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Stahl, Eisen- und Stahllegierungen*. Fe oder Eisen- oder Stahllegierungen, z. B. Gußeisen u. wenigstens 1 Metall- oder Metalloxyd, dessen metall. oder metalloide Bestandteile sich mit dem Fe usw. legieren sollen, werden in Ggw. von freiem oder gebundenem C in einem elektr. Ofen unter schließlich stark verringertem Druck zum Schmelzen erhitzt, gegebenenfalls mit Zusatz eines oder mehrerer der Elemente Ni, Si, P, Al u. Ti. Der O₂ des bzw. der Metall- oder Metalloxyde verbindet sich mit im Fe usw. vorhandenem u. gegebenenfalls zugesetztem C zu CO. Z. B. erhitzt man Mischungen von Gußeisen, Cr₂O₃, metall Ni u. gegebenenfalls Kohle u. erhält Chromnickelstahl von vorher bestimmter Zus. u. Geh. an C. (E. P. 362 823 vom 27/4. 1931, ausg. 31/12. 1931.) KÜHLING.

Friedr. Krupp Akt.-Ges., Deutschland, *Eisen- und Stahllegierungen*. Fl., kohlenstoffhaltiges Fe oder kohlenstoffhaltige Legierungen des Fe, z. B. Gußeisen, werden mit Oxyden von Metallen oder Metalloiden, welche Bestandteile der herzustellenden Legierungen bilden sollen, z. B. Cr₂O₃, SiO₂, o. dgl., gegebenenfalls zusätzlicher Kohle u. solchen Zusätzen, welche wie Ni, Si, P, Al u. Ti die Aufnahme zu großer Mengen von C verhindern, gemischt u. im Vakuum erhitzt. Die unter Entw. von CO entstehenden Legierungen können in im voraus bestimmter Zus. erhalten werden. (F. P. 716 535 vom 5/5. 1931, ausg. 22/12. 1931.) KÜHLING.

Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 1,3—1,8% C, 0,7—1,3% Cr u. 0,5—1% W; sie zeichnen sich durch große Härte aus u. dienen zur Herst. scharfer Feilen u. Raspeln. (F. P. 715 469 vom 15/4. 1931, ausg. 3/12. 1931.) KÜHLING.

Bernhard Raschke, Hannover, *Hitzebeständige Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten außer Fe u. möglichst wenig P u. Schwefel etwa 0,33% C, 0,16% Si, 0,2% Mn, 0,46% Cr, 1,69% Mo u. 4,18% Ni. Sie sind zur Herst. von Maschinenteilen geeignet, welche, wie Walzdrumme, besonders hohen Hitzeeinw. ausgesetzt sind. (Oe. P. 126 405 vom 26/6. 1926, ausg. 25/1. 1932.) KÜHLING.

William Herbert Hatfield, Sheffield, und **Harry Green**, Rotherham, England, *Austenitische Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe 10—20% Cr, 6—14% Ni, 0,07—0,25% C, 0,3—0,9% Ti u. gegebenenfalls 0,3—1,5% W. Sie sind gegen zerstörende Einw., besonders Milchsäure, NH₄·H₂SO₄, Alaun u. Al₂(SO₄)₃ sehr beständig u. zur Herst. chem. Vorr. geeignet. (E. P. 362 902 vom 4/9. 1930, ausg. 7/1. 1932.) KÜHLING.

International Nickel Co., Inc., V. St. A., *Hitzebehandlung austenitischer Chromnickelstähle*. Austenit. Chromnickelstähle, welche mehr als 55% Fe, je 4—30% Ni u. Cr, sowie 0,01—0,5% C enthalten, werden auf Temp. von 900—1300° erhitzt u. dann mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 2° je Minute an der Luft oder mittels W. oder anderer Fl. abgekühlt. Der relative Geh. der Legierungen an Ni u. Cr ergibt sich aus einem in der Patentschrift abgedruckten Diagramm. Die Gesamtmenge von Ni u. Cr soll wenigstens 19% betragen, 44% aber nicht übersteigen. Die Beständigkeit der Legierungen gegen Säuren u. andere zerstörende Einw. u. ihre Kaltbearbeitbarkeit

wird durch die Hitzebehandlung verbessert. (F. P. 716 221 vom 28/4. 1931, ausg. 17/12. 1931.) KÜHLING.

Friedr. Krupp Akt.-Ges., Deutschland, *Hitzebehandlung von Eisen- und Stahllegierungen*. Gegebenenfalls Si, Mn, Ni, Cr, W, Mo, V, Co oder mehrere dieser Elemente enthaltenden Eisen- oder Stahllegierungen werden bis 10% Ti, 0,01—4% B oder 0,01—8% Zn, Ta, Nb, Ce oder U beiligiert, die Erzeugnisse von Temp. von 700 bis 1300° rasch oder langsam abgekühlt u. gegebenenfalls auf 250—700° nacherhitzt. Die Härte, Bruch- u. Zugfestigkeit der Legierungen werden verbessert. (F. P. 716 821 vom 9/5. 1931, ausg. 28/12. 1931. D. Priorr. 26/6. 1930. 22/1. 1931.) KÜHLING.

Fritz Pfelemer, Dresden, *Herstellung von Stahlpulver* feinsten Körnung zu technolog. Zwecken, bei welchem die Härte durch Zementieren u. Abschrecken u. die Körnung durch Pulvern erzielt wird, dad. gek., daß der Ausgangswerkstoff zuerst gepulvert u. dann in an sich bekannter Weise zementiert u. abgeschreckt wird. — Es wird zunächst weiches Fe gepulvert, dann mittels Zuckerkohle gekohlt u. noch rotglühend abgeschreckt. (D. R. P. 544 302 Kl. 18 c vom 31/1. 1928, ausg. 17/2. 1932.) KÜHLING.

Herman Johan van Royen, Hörde, *Herstellung von Radringsen und von anderen, starkem Verschleiß ausgesetzten Teilen*. Diese Teile werden aus an sich bekannten eutektoiden Stahlarthen hergestellt. Z. B. ist ein Stahl geeignet, welcher 0,65—0,85% C, sowie 0,65—0,85% Mn enthält. (N. P. 47 067 vom 28/6. 1927, ausg. 21/10. 1929. D. Prior. 17/9. 1926.) DREWS.

Hochofenwerk Lübeck Akt.-Ges., Herrenwyk und Metallges. Akt.-Ges. (Erfinder: **Hans Neumark**), Frankfurt a. M., *Gewinnung von Zink* durch Fällung mit H₂S aus Laugen chlorierend gerösteter Kiesabbrände nach Auszementieren des Cu mittels Fe, dad. gek., daß die entkupferten Laugen nötigenfalls durch Ausfrieren oder Fällung mit CaCl₂ oder durch beide Maßnahmen von Eisennatriumsulfatgeh. befreit werden u. jedenfalls die Fällung des Zn unter Zusatz von Neutralisationsmitteln mittels H₂S in starker Verdünnung enthaltender Gase, z. B. Koksogengase erfolgt. — Das gefällte ZnS ist auch bei eisenhaltigen Lsgg. eisenfrei. (D. R. P. 544 272 Kl. 40 a von 21/11. 1926, ausg. 16/2. 1932.) KÜHLING.

Pierre Joseph André Husnot, Frankreich, *Lötmittel für Nickel, Nickellegierungen und rostfreie Stähle*, bestehend aus 20% Mn, 25% Cu, 5% Ni, 49% Ag u. 1% Au. Es findet besonders in der Zahntechnik u. Bijouterie Verwendung. (F. P. 716 058 vom 27/4. 1931, ausg. 14/12. 1931.) KÜHLING.

Robert Victor Neher Akt.-Ges., Emmishofen, Schweiz, *Zusammenheften von Metallfolien in Bahnform*, besonders von Folien aus Weichaluminium, 1. dad. gek., daß die mit einander zu verbindenden, mit ihren Metallflächen aufeinander gelegten Folienteile an Flächen kleinsten Ausmaßes durch Zusammenpressen so verformt werden, daß an diesen Stellen infolge der hohen spezif. Flachendrucke ein Ineinanderfließen der Metalle u. damit ein festes Aneinanderheften der Folienteile ohne jede Nietwrkg. erzielt wird. — Weitere Ansprüche betr. Vorr. — Die bisher übliche Mitverwendung von Klebstoffen wird vermieden. (D. R. P. 544 607 Kl. 49 I vom 26/11. 1927, ausg. 20/2. 1932. Schwz. Priorr. 11/10., 21/11. 1927.) KÜHLING.

Oesterreichisch-Amerikanische Magnesit Akt.-Ges., Radenthein, Österreich, *Magnesium*. Das bei der Red. von Mg enthaltenden Stoffen, wie Magnesit, mit Kohle in inerte oder reduzierender Atmosphäre bei hohen Temp. u. rasches Abkühlen entstehende Gemisch von pulverförmigem Mg u. Beimengungen wird in reduzierender oder inerte Atmosphäre erhitzt oder dest. Es wird metall. Mg in kompakter Form gewonnen. (E. P. 362 835 vom 6/7. 1931, ausg. 31/12. 1931. Oe. Prior. 4/8. 1930.) KÜHL.

Victor Moritz Goldschmidt, Deutschland, *Germanium*. Beliebige, Ge enthaltende Rohstoffe werden in reduzierender oder neutraler, gegebenenfalls schwefelhaltiger Atmosphäre bei 400—1200° erhitzt, wobei Ge als Metall, Monoxyd oder Monosulfid übergeht. Dem Rohstoff können flüchtige Metalle, wie Zn oder Cd, oder Verbb. solcher Metalle zugesetzt u. das Dest. auf Metallen, wie Cu, niedergeschlagen werden, mit denen es sich gegebenenfalls legiert. (F. P. 715 581 vom 17/4. 1931, ausg. 5/12. 1931. D. Prior. 27/3. 1931.) KÜHLING.

Henry Thomas Durant, Crawley, **Henry Livingstone Sulman** und **Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard**, London, England, *Verarbeitung der bei der Cyanidlaugerei erhältlichen Lösungen*. Die beim Auslaugen Edelmetalle enthaltender Erze mit Cyanalkali- oder -erdalkalilaugen erhaltenen Lsgg. werden, zweckmäßig nach annähernder Neutralisation, mit der zur Fällung der vorhandenen Cyanide (u. gegebenenfalls Erd-

alkalihydroxyde, Carbonate o. dgl.) erforderlichen Menge $ZnSO_4$ versetzt, vom entstandenen Nd. abfiltriert, das Filtrat angesäuert u. die Edelmetalle mittels Zinkstaub gefällt. Der zunächst entstandene, aus $Zn(CN)_2$, $Zn(OH)_2$ u. dgl. bestehende Nd. wird mit verd. H_2SO_4 zers., die frei werdende CNH im Vakuum dest. u. in Kalkmilch o. dgl. aufgefangen. (E. P. 362 861 vom 8/9. 1930, ausg. 7/1. 1932.) KÜHLING.

Oneida Community Ltd., Oneida, übert. von: **William S. Murray**, Utica, V. St. A., *Verarbeiten Edelmetalle und Indium enthaltender Zinkerze*. Die zerkleinerten Erze werden in bekannter Weise angereichert, bei Temp. von 550—650° mittels überschüssiger Luft geröstet, mit überschüssiger verd. H_2SO_4 ausgelaugt u. die filtrierte Lsg. mit metall. Zn behandelt, welches die vorhandenen Edelmetalle, In u. gegebenenfalls Cu fällt. Aus der vom Nd. getrennten Lsg. wird Zn elektrolyt. gewonnen. Der Nd. wird in h. Säure gel., aus der sauren Lsg. mittels H_2S Au, Ag, Cu u. dgl. gefällt u., wie üblich, getrennt, die filtrierte Lsg. vom H_2S befreit u. zwecks Gewinnung von In elektrolysiert. (A. P. 1 839 800 vom 11/1. 1929, ausg. 5/1. 1932.) KÜHLING.

American Platinum Works, übert. von: **Kurt K. Ledig**, Newark, V. St. A., *Legierung für Goldfederspitzen*, bestehend aus 50—80% Ru, 10—40% Os u. 2—10% anderen Metallen der Platingruppe. Die Legierungen sind wegen des an sich geringeren Preises u. der geringeren D. des Ru wesentlich billiger als die zu gleichem Zweck gebrauchten Legierungen von Os u. Ir. (A. P. 1 839 686 vom 22/5. 1931, ausg. 5/1. 1932.) KÜHLING.

Henry C. M. Ingeberg und **Arne Vesterlid**, Trondhjem, *Schreibfeder*. Die äußerste Spitze der aus einem geeigneten elast. Material, z. B. aus Au bestehenden Schreibfeder wird auf elektrolyt. Wege mit einer Schicht von Cr überzogen. Auf diese Weise wird die Verwendung von Iridium vermieden. (N. P. 46 973 vom 30/3. 1928, ausg. 30/9. 1929.) DREWS.

Kinzokuzairyo Kenkymo (Erfinder: **Tsutomu Kase**), Japan, *Legierungen*. Die Legierungen bestehen aus W, Cr, Mo u. gegebenenfalls Ta u. V u., wenn erwünscht, geringen Mengen C, Ni, Fe u. Mn; sie zeichnen sich durch sehr große Härte aus, u. dienen vorzugsweise zur Herst. von Glasschneidwerkzeugen. (F. P. 716 635 vom 9/3. 1931, ausg. 24/12. 1931.) KÜHLING.

Furakawa Denki Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan, *Nachbehandlung von Kupferlegierungen*. Legierungen, welche neben Cu Silicide, Phosphide, Verb. des Al, As, Sb u. gegebenenfalls Fe, Ni, Co, Cr oder Mn enthalten, werden nach dem bekannten Heißwalzen u. Abschrecken mehrere Male kalt gezogen u. nacherhitzt. Die Zugfestigkeit u. elektr. Leitfähigkeit der Legierungen werden verbessert. (F. P. 716 578 vom 5/5. 1931, ausg. 23/12. 1931. Japan. Prior. 10/5. 1930.) KÜHLING.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Montreal, übert. von: **John James Finland**, **Alexander Douglas Turnbull** und **Peter Findlay Mc Intyre**, Trail, Canada, *Reinigen von Blei-Wismut-Legierungen*. Die Legierungen werden über ihren F. erhitzt, mit metall. Zn vermischt, langsam abgekühlt u. die jeweils abgeschiedenen Krusten, welche die Fremdmetalle, wie Au, Ag, As u. Sb, neben Zn enthalten, abgeschöpft u. für sich verarbeitet. Zweckmäßig arbeitet man in einer Anzahl auf konstanter Temp. gehaltenen Kessel u. führt die jeweils abgeschiedenen Krusten dem benachbarten, etwas höher erhitzten Kessel zu. (A. P. 1 840 028 vom 9/5. 1929, ausg. 5/1. 1932.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Homogenisieren von Legierungen des Bleis mit den Alkalien und Erdalkalien*. Die Legierungen, z. B. neben Pb 20% Na bzw. 20% Na u. 0,4% Ba enthaltende Legierungen werden mit einem Anfangsdruck von 600 kg/qcm bei einer unterhalb ihres F. liegenden Temp. durch eine Strangpresse verpreßt u. die erhaltenen Formlinge in zweckmäßig luftdicht verschlossenen, geheizten Gefäßen langsam abgekühlt. (Oe. P. 126 421 vom 31/12. 1928, ausg. 25/1. 1932.) KÜHLING.

Eisen- und Stahlwerk Walter Peyinghaus, Egge, *Herstellung von Gußstücken, wie Lagerschalen, aus verschiedenen Metallen oder Legierungen, wie Gußstahl oder Rotguß*. Das Metall oder die Legierung, welche den höchsten F. aufweist, z. B. Stahl, wird um das zuvor aus dem den niedrigeren F. aufweisenden Metall bzw. Legierung hergestellte Gußstück herumgegossen, so daß eine innige Vereinigung beider stattfindet. Durch zweckmäßig angebrachte Kühlung wird das Schmelzen des Metalles oder der Legierung mit dem niedrigeren F. vermieden. (N. P. 46 900 vom 6/11. 1926, ausg. 9/9. 1929. D. Prior. 10/11. 1925.) DREWS.

Bayerische Metallwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Harte Legierungen*. Carbide des Si, Zr, Ti, Ce, Th oder mehrere von ihnen werden mit einem oder mehreren Metallen der Chromgruppe, Cr, Mo, W durch Zusammensintern oder -schmelzen legiert. An Stelle der Metalle der Chromgruppe können Metalle der Eisengruppe, Fe, Ni, Co, Mn, treten, die Legierungen können auch Metalle beider Gruppen enthalten. Sie dienen vorzugsweise zur Herst. von Schneidwerkzeugen. (F. P. 716 659 vom 6/5. 1931, ausg. 24/12. 1931. D. Prior. 7/5. 1930.) KÜHLING.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Deutschland, *Harte Werkzeuge*. Pulverförmige Mischungen von B₂C, einem oder mehreren oberhalb 2000° schm. Carbiden, wie Silicium-, Vanadium-, Wolfram-, Molybdän-, Titan-, Hafnium- oder Zirkoncarbide, welche die Porigkeit der Erzeugnisse vermindern, u. einem oder mehreren der Metalle Ni, Co, Fe oder Cr, welche die Sintertemp. herabsetzen u. die Zähigkeit der Erzeugnisse erhöhen, werden unter Druck geförmt u. im Vakuum gesintert. An Stelle der fertigen, oberhalb 2000° schm. Carbide können auch ihre Bildungskomponenten verwendet werden. (F. P. 716 597 vom 6/5. 1931, ausg. 23/12. 1931. D. Prior. 31/7. 1930.) KÜHLING.

Thaddeus Sendzimir, China, *Schutzbeläge auf Metallen*. Bei dem bekannten Überziehen von Metallfäden, -bändern, -blechen u. dgl. mit anderen Metallen, besonders dem Verzinken von Fe durch Leiten der zu schützenden Gegenstände durch Schmelzbäder des schützenden Metalles wird der zu schützende Gegenstand vor dem Eintritt in das Bad des Schutzmetalles durch das Bad eines anderen Metalles, z. B. Pb, gezogen, welches auf eine den F. des Schutzmetalls übersteigende Temp. erhitzt u. durch eine Decke von Kohle o. dgl. vor der Einw. des Luftsauerstoffs geschützt ist. Zweckmäßig bedeckt die Kohleschicht auch das Bad des Schutzmetalles u. die Stelle, an welcher der zu schützende Gegenstand aus dem ersten in das zweite Metallbad übertritt. (F. P. 716 144 vom 31/3. 1931, ausg. 15/12. 1931. A. Prior. 31/3. 1930.) KÜHLING.

[russ.] **Georgij Leonidowitsch Ssacharow**, Grundlagen der Metallurgie. 2. Aufl. Leningrad: Militär.-Techn. Akademie 1931. (352, XIII). Rbl. 4.25.

[russ.] **Nikolaj Iljitsch Truschkow**, Aufarbeitung von Golderzlagernstätten. Moskau-Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1932. (267 S.). Rbl. 3.25.

IX. Organische Präparate.

Frigidaire Corp., Dayton, Ohio, übert. von: **Francis Russell Bichowsky**, Washington, *Herstellung von Dimethyläther* aus Methylalkohol in Ggw. eines Katalysators unter Druck. Nach dem Abkühlen wird der Ä. unter Druck in W. gel. u. durch Ablassen des Druckes der Ä. abdest. (Can. P. 288 669 vom 29/3. 1928, ausg. 9/4. 1929.) M. F. MÜLLER.

Oscar Hinsberg, Freiburg i. Br., *Verfahren zur Kernalkylierung von Phenolen und Phenoläthern, sowie deren Kernsubstitutionsprodukten* mit Hilfe von Alkoholen mit mehr als 1 C-Atom, dad. gek., daß man die Alkylierung in Ggw. von konz. HClO₄ bei Temp. von 0—160° ausführt. Dabei entsteht vermutlich aus dem Alkohol zunächst ein Olefin, das sich unter Zwischenbildg. eines HClO₄-Esters an das Phenol anlagert. — Z. B. werden 20 g Phenol, 13 ccm A. u. 15 ccm HClO₄ etwa 1 Stde. auf dem W.-Bade erwärmt. Man trennt das Öl von der HClO₄, wäscht es mit W. u. trocknet mit Na₂SO₄. Das Rohöl (26 g) liefert bei der Dest. ein bei 205—220° übergehendes Gemisch von o- u. p-Äthylphenol, während der Nachlauf aus Diäthylphenolen besteht. Aus Phenol u. Isopropylalkohol erhält man ein bei 210—230° sd. Gemisch von o- u. p-Isopropylphenol (letzteres bildet eine Benzoylverb. vom F. 70°) u. bei Anwendung von überschüssigem Isopropylalkohol das bei 255—265° sd. alkaliunl. 2,4,6-Triisopropylphenol u. das bei 240—250° sd. in Alkali l. 2,4-Diisopropylphenol. Aus Isopropylalkohol u. Pseudocumol entsteht das in NaOH l. 2,4,5-Trimethyl-3-isopropylphenol (farbloses Öl) das alkaliunl. 2,4,5-Trimethyl-6-isopropylphenol bzw. 2,4,5-Trimethyl-3,6-diisopropylphenol, von denen das eine bei 70°, das andere bei 137° schm. Isopropylalkohol liefert mit p-Chlorphenol das in NaOH l. bei 235—250° sd. 2-Isopropyl-4-chlorphenol u. das alkaliunl. 2,6-Diisopropyl-4-chlorphenol vom F. 260—265°; mit Guajacol ein bei 230 bis 250° sd. Gemisch von o- u. p-Isopropylguajacol; mit m-Kresol ein bei 230—250° sd. Gemisch von Thymol u. o-Isopropyl-m-kresol u. mit Hydrochinon ein Gemisch von Tri- u. Tetraisopropyl-p-benzochinon. Aus Pyrogallol u. Cyclohexanol erhält man Trioxyhexahydrodiphenyl als Pulver vom F. 116°, l. in Methanol u. Bzl. Isobutylalkohol ergibt mit Anisol ein bei 210—230° sd. alkaliunl. Gemisch von o- u. p-Isobutylanisol

u. mit *Pyrogalloltrimethyläther* ein alkaliuml., öliges, langsam krystallisierendes Prod., welches wahrscheinlich aus *Isobutylpyrogalloltrimethyläther* besteht. — Die Prodd. dienen zur Herst. von *Arznei-, Riech- u. Farbstoffen*. (D. R. P. 538 376 Kl. 12q vom 11/12. 1930, ausg. 14/11. 1931.)
NOUVEL.

Fabrik van Chemische Producten, Schiedam, Holland (Erfinder: **Emil Kraus**, Haag), *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Derivaten sulfidierter Phenole*, dad. gek., daß man die aus Alkalisalzen von Phenolen der Benzol- oder Naphthalinreihe, welche bei Abwesenheit von W. in Phenolen oder einem anderen nichtwss. Medium gel. oder suspendiert sind, durch Erhitzen mit S erhaltlichen Prodd. mit Sulfiten u. aliph. Aldehyden behandelt. Hierzu vgl. F. P. 615786 (C. 1929. I. 2584). (D. R. P. 535 048 Kl. 12q vom 2/3. 1926, ausg. 7/10. 1931. Holl. Prior. 2/11. 1925.)
NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Henry J. Weiland** und **Ivan Gubelmann**, South Milwaukee, V. St. A., *Trennung von α - und β -Naphthalinderivaten*. Gemische von α - u. β -Nitronaphthalin, bei denen das α -Isomere in größerer Menge vorhanden ist, als dem eutekt. Gemisch entspricht, werden geschmolzen u. dann innerhalb von 24 Stdn. auf 20° abgekühlt. Man läßt die fl. Anteile ab, erwärmt vorsichtig auf 50° unter stetiger Entfernung des verflüssigten eutekt. Gemisches, schm. das zurückbleibende α -Nitronaphthalin u. dest. es im Vakuum (F. 55°). — In gleicher Weise erhält man aus einem Gemisch von α - u. β -Naphthylamin durch Abkühlen auf 27°, Filtration, Erwärmen auf 46° unter Entfernung der fl. Anteile, Aufschmelzen u. Dest. das α -Naphthylamin vom F. 48°. (A. P. 1 836 211 vom 6/2. 1928, ausg. 15/12. 1931.)
NOUVEL.

S. W. Bogdanow, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung von o-Nitroso- α -naphtholsulfonsäuren*. Die Bisulfitnitroverbb. des β -Naphthols oder ihre Deriv. werden in Ggw. von W. u. gegebenenfalls von Säuren bei n. oder erhöhter Temp. mit den Salzen des Hydroxylamins oder solchen Verbb., die Hydroxylamin abspalten, behandelt. Z. B. die Lsg. von 2,7 g Bisulfitnitroso- β -naphthol, 7,6 g Hydroxylaminchlorhydrat u. 10 g 20%ig. HCl werden in 370 g W. bis zum Kochen erhitzt, wobei sich die Fl. allmählich gelbrot färbt. Nach dem Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle des Salzes der Nitroso- α -naphtholsulfonsäure aus. Ausbeute etwa 25,5 g. (Russ. P. 21 136 vom 15/2. 1930, ausg. 31/7. 1931.)
RICHTER.

Scottish Dyes, Ltd., **Philip Fletscher Baugham**, **Leonard Joseph Hooley** und **John Thomas**, Grangemouth, Schottland, *Herstellung von Oxyanthrachinonderivaten* durch Kondensation von halogenierten Phthalsäuren, ihren Salzen oder Anhydriden mit halogenierten Phenolen mittels Schwefelsäure u. Borsäure. — Z. B.: Man erhitzt 4,95 Teile *p*-Chlorphenol mit 20 Teilen 23%ig. Oleum 3 Stdn. auf 125°, trägt 8,34 Teile *4*-Chlorphthalsäureanhydrid, 10 Teile 23%ig. Oleum u. 3,3 Teile Borsäure ein u. erhitzt 20 Stdn. anfänglich auf 175, dann auf 195°. Das in üblicher Weise abgeschiedene Prod. ist anscheinend *6*-Chlorchinizarin. In ähnlicher Weise erhält man aus dem K-Salz oder dem Anhydrid der *3,4*-Dichlorphthalsäure, bzw. der *4,5*-Dichlorphthalsäure u. *p*-Chlorphenol *5,6*- bzw. *6,7*-Dichlorchinizarin, aus *2,4*-Dichlorphenol u. *4,5*-Dichlorphthalsäureanhydrid als Hauptprod. *2,6,7*-Trichlorchinizarin u. aus *o*-Chlorphenol u. *4,5*-Dichlorphthalsäure hauptsächlich ein *Dichloroxyanthrachinon*. (E. P. 339 589 vom 4/6. 1929, ausg. 8/1. 1931.)
HOPPE.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Chas. E. Mullin und **Roy L. Mc Gee**, *Aminocellulose und die Theorie der Färbung*. Das färber. Verh. der *KARRERSchen Aminocellulose* u. der *Pyridinviscose* erhärten die Theorie, daß die Färbung von Wolle u. Seide mit sauren Farbstoffen eine chem. Rk. zwischen dem sauren Farbstoff u. den bas. Gruppen der genannten Fasern darstellt. Vff. geben eine erschöpfende Übersicht über die Zeitschriften- u. Patentliteratur auf dem Gebiete der Aminocellulosen. (Textile Colorist 53. 834—37. Dez. 1931.)
FRIEDMANN.

Alfons Jasicek, *Das System der Kunstseidenfaser und Farbstoff*. Theorie der Kunstseidenfärbung unter Berücksichtigung des Feinbaues der Kunstseide u. der Konst. der Farbstoffe. Einfluß des Dispersitätsgrades der Farbstoffe u. des Zusatzes von Elektrolyten. Färben von Acetatseide mit organ. Basen u. mit bas. Farbstoffen. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 53—54. 64—66. 3/2. 1932.)
FRIEDMANN.

J. F. Springer, *Neuzeitliche Materialien für die Ausrüstung der Färberei*. XIV. (XIII. vgl. C. 1932. I. 873.) Korrosion von Al u. von Zn. Die Seidenerschwerung u. ihre Apparatur. (Textile Colorist 53. 842—44. Dez. 1931.)
FRIEDMANN.

—, *Seewasserechte Färbungen*. Seewasserechte Färbungen auf Wolle, vor allem mit *Supranol*- oder *Palatinechtfarben*; für dunkle Töne mit Alizarin- oder anderen Beizenfarben. (Dtsch. Färber-Ztg. 68. 37. 24/1. 1932.) FRIEDEMANN.

George Wallace, *Neuzeitliche Verfahren der Wollfärberei*. III. (II. vgl. C. 1931. I. 3175.) Vf. verbreitet sich eingehend über Vorbereitung u. Färbung der Wolle, wobei er hauptsächlich den Einfluß von Alkali- u. Säureresten auf die Färberegebnisse betont; er spricht ferner von Sulfit in der Wolle (aus der Schwefelung!), von der Carbonisierung mit H_2SO_4 u. $AlCl_3$ u. der Prüfung der Rk. der Wolle mit den üblichen Farb-indicatoren, wie Lackmus, Thymolblau, Methylrot usw. Dann wird ausführlich die Bleiche mit H_2O_2 , Na_2O_2 u. MgO_2 besprochen, sowie das Schwefeln der Wolle u. das neue Verf. zum Bleichen mit Stearinsäure; chem. Natur, Herst. u. Wrkg. von H_2O_2 werden geschildert. Weiterhin geht Vf. auf den Färbeprozess selbst über u. die Fehler, die durch mangelhafte Vorbereitung, nämlich Fehler beim Carbonisieren, Beuchen u. Krabben, verursacht werden. (Textile Colorist 53. 326. 27 Seiten, Dezember 1931.) FRIEDEMANN.

George Rice, *Das Färben von Wollflocken für imitiert Schwedisch-Leder*. (Textile Colorist 54. 31. 58. Jan. 1932.) FRIEDEMANN.

D. Kilgour, *Das Färben von Asbestwolle*. Asbest wird mit bas. Farbstoffen gefärbt, u. zwar entweder in wss. Lsg. oder, für wasserechte Töne, mit Lsgg. von Farbstoffbasen in Petroleum; für die letztere Färbeweise sind brauchbar die Basen von: Auramin, Malachitgrün, Viktoriablau, Rhodamin B, Magenta u. Methylviolett. (Textile Colorist 53. 826. 850. Dez. 1931.) FRIEDEMANN.

L. H. Winnell, *Das Färben von Federn*. Rezepte für das Bleichen u. Färben von Federn. insbesondere mit sauren Farbstoffen der NATIONAL ANILINE & CHEMICAL CO. (Textile Colorist 53. 818—20. Dez. 1931.) FRIEDEMANN.

Hans Julius Braun, *Fabrikation von Titanweiß*. Unter Hinweis auf den gleichen Artikel von RENÉ SPEITEL (C. 1931. II. 1931) wird die Herst. von TiO_2 aus dem Rohmaterial Ilmenit in seinen einzelnen Phasen beschrieben. Schlußbemerkungen über die Eig. des Titanweißes. (Metallbörse 21. 507—08. 1931.) KÖNIG.

Noel Heaton, *Moderne Entwicklungen anorganischer Pigmente*. (Journ. Oil Colour Chemists' Assoc. 14. 373—95. Dez. 1931. — C. 1932. I. 1003.) KÖNIG.

W. Armstrong Storey, *Erdfarben und ihre verschiedenen Eigenschaften*. Französ. u. amerikan. Ocker. Eisenoxydrot. Ind. u. afrikan. Ocker. Cypr. Umbra. Mangan-dioxyd vom Kaukasus, von Indien u. Südafrika. Eig. (Chem. Age 26. 70; Oil Colour Trades Journ. 81. 243—46. 23/1. 1932.) KÖNIG.

R. Schwarz, *Grün- und Weißerdefarben*. I. Grün- u. Weißerden dienen zur Herst. der sogen. „Kalkfarben“. Sie müssen sorgfältig ausgewählt u. gegebenenfalls auch vermischt angewendet werden. — Nach den chem. Eig. unterscheidet man zwischen sauren u. alkal. Grün- u. Weißerden. Die sauren Erden lassen sich gewöhnlich durch Zugabe von Alkalien zu den mit W. angeteigten Erden neutralisieren u. dann ohne Gefahr einer nachträglich ungünstigen Einw. mit Farbstofflsgg. weiter behandeln. Bei den alkal. Erden läßt sich die alkal. Rk. durch Zusatz von Tonerdesulfat vorübergehend zum Verschwinden bringen, so daß sich bei raschem Arbeiten vollwertige Teigfarben erzielen lassen. Getrocknete, pulverförmige Farben lassen sich mit alkal. Erden jedoch nicht herstellen. (Farbe u. Lack 1931. 282. 290. 1931.) SCHEIFELE.

A. Foulon, *Das Färbvermögen von Buntfarben*. (Farbe u. Lack 1932. 9—10. 2/1.) SCHEIFELE.

R. C. Ernst und Andrew J. Snyder, *Bleichromate*. (Vgl. C. 1931. II. 1387.) Bei der Fällung von $PbCrO_4$ aus Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ oder Pb -Acetat mit $Na_2Cr_2O_7$ oder $K_2Cr_2O_7$ werden die pH -Werte durch Zusätze von HNO_3 , Essigsäure, $NaOH$ u. KOH variiert u. potentiometr. gemessen. Bis $pH = 9$ werden gelbe Farbtöne erhalten. oberhalb dieses pH erfolgt ein scharfer Umschlag nach orange. Bei Fällung mit $K_2Cr_2O_7$ sind die Farben etwas kräftiger u. dunkler als mit $Na_2Cr_2O_7$. (Ind. engin. Chem. 24. 227—28. Febr. 1932. Louisville [Kentucky].) R. K. MÜLLER.

Gerh. Bogener, *Herstellungsfehler bei Kreidestiften*. Herst. der Schreibstifte durch Pressen ist nicht ratsam, da hierdurch das Material verdichtet u. schwerer wird. Am geeignetsten ist Herst. auf nassem Wege auf Strangpresse oder durch Formen. Zusatz eines künstlichen Bindemittels ist überflüssig. (Farbe u. Lack 1931. 564. Dez. 1931.) SCHEIFELE.

H. Randall, *Schutzmaterialien*. Frühere Anwendung von Harzen u. Ölen. Wachs-technik (Enkaustik). Bitumen. Pigmente. Flüchtige Verdünner. Einrichtung von

Firnissfabriken. Harzseifen u. Harzester. Holzöl. Cellulosenitrate. Spirituöse Firnisse. Leinöl. Celluloselacke. Synthet. Harze. (Oil Colour Trades Journ. 81. 464—66. 12/2. 1932.) KÖNIG.

Otto Goy, *Aluminiumschutzanstriche*. Anwendungsform des Al in feinen Flocken u. Schuppen. Schwimmen der Bronze auf dem Lack als Schutzschicht. Verwendungsmöglichkeiten (für Holzkonstruktionen, Unterwasserteile von Holzbooten usw.). Herst. der Al-Farbe. (Umschau 36. 111—12. 6/2. 1932.) KÖNIG.

—, *Die Bedeutung des Aluminiumpulvers für Aluminiumfarben*. (Farbe u. Lack 1931. 573. 23/12. 1931.) SCHEIFELE.

H. A. Derr, *Studie über den gegenwärtigen Holzanstrich*. Ein spezif. Holzanstrich während des Dienenlegens wird beschrieben: er bestand aus einer wasserbeständigen Schicht auf der Unterseite, einem Füller, 2 Lackanstrichen u. einer Wachsschicht auf der Oberfläche des Belags u. wurde in 2 Stdn. beendet. (Tabelle, Skizze u. Photogramme.) (Trans. A. S. M. E. Wood Industries 53. Nr. 21. 69—74. Dez. 1931. Marietta, Ohio.) KÖNIG.

—, *Studien über das Verdünnen des Grundanstrichs beim Anstrich von neuem Holz*. (Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 27. 8—12. 31/12. 1931.) SCHEIFELE.

—, *Messverfahren für das Aussehen weißer Farbpasten*. Es ist möglich, Standard-Weißskalen nicht nur für trockene Weißpigmente, sondern auch für Farbpasten u. Aufstriche herzustellen. (Farben-Chemiker 2. 559—60. Dez. 1931.) SCHEIFELE.

F. Munk und **A. Weigl**, *Die optische Prüfung der Weißpigmente; ein Vorschlag zu deren Standardisierung*. Die opt. Prüfung der Weißpigmente umfaßt Best. von Helligkeit, Farbigkeit, Farbton, Deckvermögen u. Farbevermögen. Die Messung der Helligkeit, Farbigkeit u. des Farbtons erfolgt in einem Gange durch trichromat. Photometrie der Probe im Vergleich zu Standardweiß in einem ZEISS'schen Stufenphotometer mit 3 Lifafiltern. Die Ausmessung im Stufenphotometer geschieht am flachgedrückten Pigmentpulver unter Zuhilfenahme eines sog. „Hohlkegelmultiplikators“. Die Best. der Deckfähigkeit erfolgt nach einer Methode, welche im Prinzip darin besteht, die Schichtdicke einer Pigmentölanreicherung bekannter Zus. zu bestimmen, die zur Erzeugung eines bestimmten Kontrastes über schwarz-weißem Untergrund notwendig ist. Als Untergrund dienen photograph. Papiere, auf denen Streifensysteme von guter Sichtbarkeit bis zur völligen Unsichtbarkeit aufkopiert sind. Die Best. des Farbevermögens wird dadurch beschleunigt, daß man statt einer Standardbuntfarbenermischung deren mehrere herstellt u. die Probemischung in diese Standardkontrastreihe einordnet. Als Buntfarbe dient zweckmäßig Ultramarin; Ruße u. Schwarzen sind weniger geeignet. (Ztschr. angew. Chem. 44. 941—46. 1931. Aussig, Zentrallabor. d. Vereins f. chem. u. metallurg. Produktion.) SCHEIFELE.

Paul Kubelka und **Franz Munk**, *Ein Beitrag zur Optik der Farbenstriche*. Für die Helligkeit H eines matten, unbunten Farbenstrichs wird als Funktion der Helligkeit H' der Untergrunds u . der Anstrichdicke X folgende Gleichung abgeleitet:

$$H = [1/H_{\infty}(H' - H_{\infty}) - H_{\infty}(H' - 1/H_{\infty})e^{rX(1/H_{\infty} - H_{\infty})}] / [(H' - H_{\infty}) - (H' - 1/H_{\infty})e^{rX(1/H_{\infty} - H_{\infty})}],$$

worin H_{∞} = Helligkeit der unendlich dicken Anstrichschicht („Eigenhelligkeit“) u. r = Remissionskonstante (Maß für die Fähigkeit des Anstrichs, Licht durch Reflexion, Brechung u. Beugung zurückzuwerfen) bedeuten. Vff. erörtern weiterhin die Grenzfälle eines ideal weißen u . eines lasierenden Anstrichs u . leiten Gleichungen für die „Kryptometer“- u. die „Kontrastuntergrund“-Deckkraft ab. (Ztschr. techn. Physik 12. 593—601. 1931.) SCHEIFELE.

Henry Bescoby, *Bewitterungsversuche, ihre Ausführung und Bewertung*. II. u. III. (I. vgl. C. 1932. I. 876.) (Paint Manufacture 1. 212—14. 2. 12—14. Jan. 1932.) SCHEIF.

—, *Studien über die beschleunigte Bewitterungsprüfung*. Bei der Kurzprüfung von Anstrichen wurden günstige u . mit der natürlichen Bewitterung vergleichbare Resultate dadurch erzielt, daß man die Anstriche in einer Feuchtigkeitskammer behandelte, welche von außen gekühlt u . innen von Dampf durchströmt wurde. Die Innentemp. betrug ca. 40°, die relative Feuchtigkeit fast 100%. Dadurch wurde ständig W. auf den Anstrichen niedergeschlagen. (Amer. Paint Journ. 15. Nr. 51E. 10. 4/12. 1931.) SCHEIFELE.

—, *Kodex zur Bezeichnung und Bewertung von Bewitterungsproben bei Anstrichstoffen*. Bewitterte Anstriche sind zu prüfen auf Allgemeinaussehen, Verfärbung, Glanz, Ribbildg., Abkreiden, Abschuppen, Abblättern, Blasenbildg. u . Abschälen. Jeder Eig.

wird ein bestimmter Gütegrad zugeteilt. (Amer. Paint Journ. 15. Nr. 51 E. 19—22. 28; Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 26. 8—15. 22. Dez. 1931.) SCHEIFELE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Derivate von Äthern*. Gesätt. organ. Verb., die aliph. Ketten von wenigstens 10 C-Atomen enthalten, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogenatome u. gegebenenfalls durch OH-, CO- u. bzw. oder COOH-Gruppen substituiert sind, oder Mischungen aus solchen Verb. werden, gegebenenfalls in Ggw. von organ. Lösungsm. oder Verdünnungsmitteln u. unter Anwendung von erhöhten Drucken, vorzugsweise in Ggw. von geeigneten Katalysatoren, wie Cu-Pulver, Cu-Salze, AlCl₃, ZnCl₂, oder säurebindenden Mitteln, wie Na₂CO₃, NaOH, Na-Acetat, Pyridin, mit mehrwertigen aliph. oder ein- oder mehrwertigen cycloaliph. Alkoholen oder Phenolen oder Naphtholen oder Äthern bzw. Estern der obigen mehrwertigen aliph. Alkohole mit noch mindestens einer freien OH-Gruppe oder Alkalimetallverb. dieser Stoffe umgesetzt u. die entstandenen Äther durch Einw. von Phosphorsäure, Phosphorperoxyd oder Phosphorhalogeniden oder sulfonierenden Mitteln in wasserl. Verb. übergeführt. Als Ausgangsstoffe kommen also z. B. halogenierte Petroleumkohlenwasserstoffe oder halogenierte Oxydationsprodd. derselben oder Halogenierungsprodd. von KW-stoffen der Kohleverflüssigung, der Braunkohlenteeröle, von Montanwachs, von Fettsäuren aus pflanzlichen oder tier. Fetten oder Ölen, von höheren Alkoholen oder von Ketonen, wie Diamylketon in Frage. Sofern die Äther freie OH-Gruppen enthalten, werden Phosphorsäure- oder Schwefelsäureester gebildet. Die Einw. der sulfonierenden Mittel kann jedoch so energ. gestaltet werden, daß auch echte Sulfonsäuren entstehen. Die Endprodd. stellen wertvolle Hilfsmittel für die Textilbehandlung dar u. eignen sich als *Netz-, Reinigungs-, Emulgierungs-, Dispergier- u. Weichmachungsmittel*; sie weisen eine gute Säure- u. Kalkbeständigkeit auf. Z. B. werden 300 Teile von chloriertem Petroleum 5 Stdn. mit 110 Teilen Resorcin u. 50 Teilen Na₂CO₃ auf 180° erhitzt. Das dabei erhaltene Öl wird mit W. gewaschen u. bei 40° mit rauchender H₂SO₄ mit 10% SO₃ bis zur Wasserlöslichkeit verührt. (E. P. 360 493 vom 7/7. 1930, ausg. 3/12. 1931.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Arthur Voss**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Wilhelm Schuhmacher**, Bad Soden, Taunus, **Carl Erich Müller**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Verfahren zum Färben von natürlichen oder künstlichen Fasern aus Cellulose*, dad. gek., daß man diese Fasern vor dem Färben mit stickstoffhaltigen harzartigen, in W. l. Körpern, wie sie z. B. durch Umsetzen von Halogenderiv. der *Polyvinylester* mit tertiären Stickstoffbasen in Gestalt hochmolekularer *quaternärer Ammoniumbasen* erhalten werden, kalt oder warm, mit oder ohne Zusatz von Elektrolyten imprägniert u. dann zweckmäßig aus neutralem oder schwach saurem Bade mit sauren Wollfarbstoffen färbt. Auf *Viscose* von ungleichmäßiger Beschaffenheit erhält man gleichmäßige Färbungen. Substantive Baumwollfarbstoffe besitzen zu der vorbehandelten Ware größere Affinität als zu unbehandeltem Material. (D. R. P. 542 778 Kl. 8m vom 26/5. 1929, ausg. 28/1. 1932.) SCHEIDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Nawiasky**, **Arthur Krause**, Ludwigshafen a. Rh., und **Berthold Stein**, Mannheim), *Verfahren zum Färben von Celluloseestern und -äthern*, dad. gek., daß man als Farbstoffe Äther von *1,4-Diamino-2,3-dioxyanthrachinonen* verwendet, z. B. *2,3-Dimethoxy- oder -Diäthoxy- oder -Di-n-butoxy-1,4-diaminoanthrachinon*. Man erhält rosa Färbungen. (D. R. P. 542 779 Kl. 8m vom 31/5. 1930, ausg. 28/1. 1932. Zus. zu D. R. P. 479 225; C. 1929. II. 2506.) SCHEIDES.

Leonard Jacob Francis, Albany Reach, England, *Verfahren zum Aufdrucken von Zeichnungen auf Holz, Glas u. dgl.*, dad. gek., daß man die Oberflächen mit Gelatine oder Albumin überzieht, dieses mit Chromalaun, HCOH oder K₂Cr₂O₇ härtet u. mit geeigneten Farbstoffen färbt. Man druckt mittels eines Klischees, das durch Photographieren von Maserungen wertvoller Hölzer u. Übertragen des Bildes auf die Druckwalze gewonnen wird. (Aust. P. 21 953/1929 vom 21/8. 1929, ausg. 8/4. 1930.) ENG.

Krausewerk A.-G., Leipzig, *Behandeln unbedruckter Bogen oder Papierbahnen vor dem Druck*, 1. dad. gek., daß die Bogen oder die Papierbahn zuerst der Einw. von Dampf u. unmittelbar darauf der Einw. trockener Hitze ausgesetzt wird. — Danach kann der Bogen noch einer Kühlung oder einer Satinage unterzogen werden. Die Vorr. hierzu besteht aus einer Dampf- u. einer Heizkammer, die hintereinander geschaltet sind. (D. R. P. 542 935 Kl. 15 d vom 5/7. 1930, ausg. 30/1. 1932.) GROTE.

Hermann Hurwitz & Co., Berlin, *Übertragungsmittel, die durch Amine alkalisch gemacht sind, zur Herstellung der Originale für den Umdruck auf nackter, sauer oder neutral zugestellter starrer Platte*, 1. dad. gek., daß die Übertragungsmittel einen Zusatz von ungiftigen, gerucharmen, an der Luft nicht oder sehr schwer oxydablen Aminen erhalten, deren Basizität, Ätzwrkg. u. Flüchtigkeit durch die Ggw. von Acyl- oder Arylgruppen oder hochmolekularen aliphat. Gruppen abgedämpft ist. — 2. dad. gek., daß die zugesetzten Amine bei gewöhnlicher Temp. fest oder ölig u. bei Temp. von 50 bis 150° unzersetzlich u. nicht flüchtig sind. — Beispiel einer Mischung: 40 Teile Tolylendiamin, 8 Teile Farblack u. 52 Teile Öl-Wachsmischung. (D. R. P. 543 682 Kl. 151 vom 21/7. 1929, ausg. 9/2. 1932.) GROTE.

Arthur Ronald Trist, London, *Druckschwärze für Druckplatten, welche mit Quecksilber belegt, nicht druckende Stellen aufweisen*. Zu E. P. 307535; C. 1929. II. 248, ist nachzutragen, daß die Druckfarbe z. B. folgende Zus. hat: 35 Gew.-Teile Ruß; 9 Gew.-Teile preuß. Blau; 52,25 Gew.-Teile teilweise polymerisiertes Leinöl mit ca. 7,5% Fett-säuregeh.; 3,75 Gew.-Teile Hg. Als Dispersionsmittel für das Leinöl gibt man gegebenenfalls noch eine wss. Lsg. zu, welche 2,5—5% Borax u. 5—10% Schellack enthält. (N. P. 46 788 vom 3/12. 1928, ausg. 29/7. 1929. E. Prior. 9/12. 1927 u. 9/10. 1928.) DREWS.

Anglo Pencil Co., Ltd., Pollopas, Ltd. und Morton Smith, England, *Druckplattenmaterial, insbesondere für Stereotypie*, bestehend aus einem Harz-Kondensationsprod. mit Graphit. (E. P. 365 126 vom 18/10. 1930, ausg. 11/2. 1932.) GROTE.

National Lead Co., New York, *Herstellung von Bleiweiß*, wobei Pb der Einw. von ätzenden Gasen in Kammern ausgesetzt wird, 1. dad. gek., daß die Pb-Stücke in größerer Form u. in mehr oder weniger unregelmäßiger Gestalt sich auf einer rohrförmigen Kammer mit schrägem Boden unter ihrem eigenen Gewicht abwärts bewegen, wobei sie der Einw. der entgegenströmenden ätzenden Gase ausgesetzt werden. — 2. dad. gek., daß die zu behandelnden Pb-Stücke dem oberen Ende der Kammer zugeführt u. die behandelten Pb-Stücke dem unteren Ende der Kammer entnommen werden. — 3. dad. gek., daß die zu behandelnden Pb-Stücke rund u. hohl sind. — 3 weitere, auf die Vorr. bezügliche Ansprüche. (D. R. F. 543 298 Kl. 22f vom 13/10. 1929, ausg. 3/2. 1932.) DREWS.

Peter Spence & Sons Ltd., Manchester, **William Basil Llewellyn und Howard Spence**, Manchester, *Herstellung von basischem Titansulfat*, welches ca. 0,5 bis 0,25 Mol SO₃ je Mol TiO₂ enthält. Ti-Sulfat enthaltende Lsgg. werden, gegebenenfalls nach geeigneter Verdünnung, in der Kälte oder bei unter 50° liegenden Temp. ganz oder unvollständig neutralisiert, z. B. durch Na₂CO₃, CaCO₃ o. dgl. Man arbeitet beispielsweise so, daß die Ti-Sulfatlgg. zunächst mit CaCO₃ behandelt wird, ohne daß hierbei eine dauernde Fällung von TiO₂ hervorgerufen würde. Der entstandene Gips wird abfiltriert u. gegebenenfalls gewaschen. Die Ti-Lsg. wird mit dem Waschwasser verd., bis sie ca. 2% TiO₂ enthält. Unter Rühren läßt man alsdann eine 4%ig. Na₂CO₃-Lsg. zulaufen, bis ein leichter dauernder Nd. erscheint. Dies tritt ein bei einem Verhältnis von 0,5 Mol SO₃:1 Mol TiO₂. Für die weitere Neutralisation verwendet man schwächere Lsgg. von Na₂CO₃. Das erhaltene bas. Sulfat dient zur Herst. von Pigmenten, von reinen Ti-Salzen usw. (E. P. 364 613 vom 5/7. 1930, ausg. 4/2. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chromfarben*. Die Farbstoffe bestehen aus Mischkrystallen des Chromates mit dem Sulfat u. dem Molybdat des Pb. Ein Teil des Pb kann durch Ba u./oder Sr ersetzt werden, während man an Stelle eines Teiles des Pb-Molybdates das Pb-Wolframat verwenden kann. Die Farbstoffe werden z. B. erhalten durch inniges Zusammenmischen der feuchten Verbb. in folgenden Verhältnissen: 75% PbCrO₄, 20% PbSO₄ u. 5% PbMoO₄. Der Farbton schwankt zwischen gelb u. scharlachrot. (F. P. 717 569 vom 23/5. 1931, ausg. 11/1. 1932. D. Prior. 14/8. 1930.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von organischen Farbpigmenten, gefärbten Lacken o. dgl.* Die Pigmente usw. werden in Ggw. von Polymerisationsprod. von Alkylenoxyden, die durch die Vereinigung von wenigstens 5 Molekülen gebildet sind, hergestellt sind. Als Typ der verwendeten Alkylenoxyde kommt das Äthylenoxyd in Frage. (F. P. 717 414 vom 21/5. 1931, ausg. 8/1. 1932. D. Prior. 16/7. 1930.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellen von Azofarbstoffen*. Man vereinigt ein diazotiertes arom. p-Nitramin mit α-Amino-ar-tetrahydronaphthalin u. reduziert oder man vereinigt diazotiertes arom. Monoacetyl-p-diamin mit

einen α -Amino-ar-tetrahydronaphthalin u. verseift; die so erhaltliche Diaminoazoverb. liefert nach dem Tetratzotieren u. Kuppeln mit 2 Moll. 2,3-Oxynaphthoesäure in Substanz, in Ggw. eines Substrates oder auf der Faser blaue bis schwarze Farbstoffe. Man färbt Celluloseacetatseide mit dem Diaminoazofarbstoff, erhältlich aus diazotiertem *p*-Nitranilin u. α -Amino-ar-tetrahydronaphthalin u. darauffolgende Red., diazotiert auf der Faser u. entwickelt mit einer alkal. Lsg. von 2,3-Oxynaphthoesäure, man erhält blaue Färbungen, die sich gut ätzen lassen. Verwendet man an Stelle des *p*-Nitranilins das *p*-Nitro-*m*-chloranilin, *p*-Nitro-*o*-methoxyanilin, *p*-Nitro-*o*-methylanilin, so erhält man Farbstoffe mit ähnlichen Eig. (E. P. 361 489 vom 23/9. 1930, ausg. 17/12. 1931. F. P. 703 118 vom 2/10. 1930, ausg. 25/4. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser, dad. gek., daß man die Diazoverb. eines unsulfonylierten arom. oder heterocycl. Amins mit einem 7-Oxy- α -naphthocarbazol-6-carbonsäurearylid kuppelt. Diazotiertes 5-Nitro-2-anisidin oder 5-Chlor-2-toluidin gekuppelt mit α -Naphthocarbazol-7-oxy-6-carbonsäure-*p*-anisidid oder -*o*-methyl-*p*-anisidid geben blau- bzw. grünschwarze Färbungen. Als weitere Kombinationen sind angegeben: 5-Nitro-*o*-toluidin \rightarrow α -Naphthocarbazol-7-oxy-6-carbonsäure-*p*-anisidid oder -*o*-anisidid; 5-Nitro-2-anisidin \rightarrow 2,5-Dimethoxyanilid, 5-Chlor-*o*-anisidid, 3,4-Dimethoxyanilid oder *m*-Nitranilid der α -Naphthocarbazol-7-oxy-6-carbonsäure. (E. P. 347 113 vom 20/1. 1930, ausg. 21/5. 1931.) SCHMEDES.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

Glenn H. Pickard, Verbesserte Anwendung von Trockenstoffen. Von einem brauchbaren Trockenstoff ist zu fordern, daß er 1. stets den gleichen Geh. an wirksamem Metall aufweist, 2. in den einzelnen Löse- u. Bindemitteln gleichmäßig l. ist, 3. im Wirkungsgrad zeitlich konstant bleibt, 4. im Anstrich keine Verfärbung oder Vergilbung hervorruft u. 5. bei längerer Lagerung des Anstrichstoffes weder Verdickung, noch Hautbildg. bewirkt. Günstig verhalten sich in dieser Hinsicht besonders die Naphthenattrockner („Soligene“). (Amer. Paint Journ. 16. Nr. 9. 7—9. 54—56. Dez. 1931.)

SCHEIFELE.

—, Weiteres über Trockenstoffnormung. (Amer. Paint Journ. 15. Nr. 51E. 18. 28. 4/12. 1931.)

SCHEIFELE.

—, Der Kopal. (Peintures-Pigments-Vernis 8. 1648—50. Dez. 1931.) SCHEIFELE.

R. H. Kienle, Die Gelatation synthetischer Harze und anderer organischer Polymerer. Zusammenfassung der neueren Anschauungen über die Vorgänge bei der Polymerisation u. Depolymerisation. (Ind. engin. Chem. 23. 1260—61. Nov. 1931. Schenectady, U.S.A., General Electric Comp.) W. WOLFF.

E. C. Holton, Synthetische Harze. Die für die Herst. von Kunstharzen in Frage kommenden Ausgangsmaterialien, sowie die in der Verwendung von Kunstharzen gegenüber Naturharzen liegenden Vorteile werden erwähnt u. die die Lackindustrie interessierenden Typen an Hand verschiedener Handelsmarken besprochen. — Esterharze der JOHN D. LEWIS, Inc.: Imperialharzester Nr. 3, F. 98°, SZ. 6—8; Imperialharzester X hell, F. 93°, SZ. 6—8; beide für Konsumlacke verwendet. Imperialharz BK, F. 125°, SZ. 6—8; speziell für Schwarzlacke geeignet. Lewisol Nr. 1, F. 122—125°, SZ. 6—8. Lewisol Nr. 2, F. 132—135°, SZ. 6—8, lösl. in Bzl., Estern, Terpentinöl, unl. in Bzn. u. A.; für helle Lacke. Lewisol Nr. 3, F. 88°, SZ. 6—8; lösl. wie Nr. 2, aber unl. in Terpentinöl. — Paracumaron-Paraindenharze werden hergestellt von der Barret Comp. u. der Neville Chemical Comp.; SZ. 0,2; für alkalibeständige u. Isolierlacke. — Ölösliche Phenolformaldehydharze, die frei von Kolophonium, Ölen u. dergleichen sind, werden von mehreren Firmen geliefert. Super-Beckacite Nr. 1001 (von BECK-KOLLER u. Co.) gibt trotz verhältnismäßig dunkler Färbung helle Lacke u. kann in Verb. mit den üblichen trocknenden Ölen allein oder mit Zusatz von anderen Harzen verwendet werden. Bei den kolophoniumhaltigen Phenolformaldehydharzen wird eine Übersicht über die verschiedenen Typen der Amberole u. Paraplexharze gegeben. — Aus verschiedenen Fraktionen von geracktem Erdöl werden von der Dayton Synthetic Chemical Comp. verschiedene Kunstharze hergestellt. Harz Nr. 200, SZ. 1—2, VZ. 5 bis 15, JZ. 140—150, F. 103—108°; große Beständigkeit gegen W., Säuren u. Alkalien, gute Verträglichkeit mit Lein- u. Holzöl, kein Nachgilben. Die Harze Nr. 53C u. 76D finden Verwendung in Bronceintinkturen, zum Wasserfestmachen von Tuch, Sperrholz u. Papier, sowie wegen ihrer Säure- u. Alkalifestigkeit in Farben für Maschinen, wie Kühlanlagen. — Die Aroclore der Swann Chemical Comp. bestehen aus chloriertem

Diphenyl u. sind in Öl- u. Celluloselacken verwendbar. — Von den *Glyptalen* werden die Recyl- u. Teglactypen der American Cyanamid Comp. genannt. — Die Kunstharze auf *Acetylenbasis* befinden sich noch in der Entw. *Vinyllitharz* der Carbide and Carbon Chemicals Corporation wird für Innen- u. Außenlacke empfohlen, während *Monilit* u. *Resoglaz* für klare Metallacke, die Harze *A.W. I*, *A.W. II* u. *AH* für Öl- u. Nitrocelluloselacke geeignet sind. (Paint, Oil chem. Rev. 92. Nr. 24. 18—20. 62. Chem. Markets 30. 40—44. Jan. 1932. Cleveland, U.S.A.) W. WOLFF.

C. Elbel, *Herstellung und Eigenschaften von Kunstharzen*. Die Harnstoffomaldehyd- u. Phenolformaldehydharze werden beschrieben. (Plast. Massen 2. 25—28.) W. WOLFF.

J. Geller, *Die Verarbeitung von Kunstharzpreßstoffen*. Es wird die techn. Verarbeitung der Phenolformaldehyd- u. Harnstoffomaldehydharze beschrieben. Übergang in verschiedene Zustände u. deren Eigg. Prinzip des Pressens. Verschiedene Arten von Preßformen. (Plast. Massen 2. 23—25. Febr. 1932. Dessau.) W. WOLFF.

U. Retzow, *Lack und Untergrund*. Einfache Zaponlacküberzüge geben zwar direkt auf Stahl keinen genügenden Rostschutz, leisten jedoch dann gute Dienste, wenn der Stahl vor der Zaponierung mit einem metall. Überzug versehen wird. (Farbe u. Lack 1932. 5—6. 2/1.) SCHEIFELE.

—, *Über das Verkochen von Kalkharzlack*. (Amer. Paint Journ. 15. Nr. 51E. 17—18. 4/12. 1931.) SCHEIFELE.

H. E. Hofmann, *Bewertung von Nitrocelluloselösungsmitteln*. I—III. (Amer. Paint Journ. 16. Nr. 11. 20—21. Nr. 12. 18—19. Nr. 13. 15—16. 11/1. 1932.) SCHEIFELE.

Canadian Electro Products Co. Ltd., übert. von: **Howard W. Matheson**, Montreal, Canada, *Formkunstmasse*, bestehend aus einem Kondensationsprod. eines Vinylesters, z. B. *Vinylacetat*, mit einem Aldehyd, sowie aus Schellack u. einem Füllmittel. (Can. P. 238 641 vom 15/11. 1926, ausg. 9/4. 1929.) M. F. MÜLLER.

Celluloid Corp., Newark, New Jersey, V. St. A., *Plastische Massen aus Celluloseestern* zur Herst. von Lacken u. Filmen, bestehend aus 100 Teilen Celluloseacetat, 125 Teilen Dibutyl(Dibenzyl-)tartrat, 12 Teilen Trikesylphosphat, 500 Teilen Aceton, 500 Teilen Methylacetat. Ferner können noch Farb- u. Füllstoffe (Gips, Talk, Ba(OH)₂, Tonerde, TiO₂, Fe₂O₃, Kork, Leder, Kautschuk, Sägespäne, Harz, Baumwolle) zugesetzt werden. (E. P. 358 428 vom 6/6. 1930, ausg. 5/11. 1931. A. Prior. 8/6. 1929.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Rostschutz-Celluloselacke*, bestehend aus Lsgg. von Celluloseestern höherer, mehr als 7 C-Atome enthaltender Fettsäuren mit darin l. Salzen von Schwermetallen mit hochmolekularen Säuren (Fett-, Naphthen-, Harzsäuren). Man l. z. B. 20 Teile Cellulose-trilaureat in 50 Teilen Bzl. u. 50 Teilen Xylol u. gibt 5 Teile Cu-Naphthenat oder Cu-Oleat, Pb-Naphthenat, Fe-Laureat, -stearat, -resinat zu. (Holl. P. 24 895 vom 30/1. 1929, ausg. 15/9. 1931. D. Prior. 2/2. 1928.) ENGEROFF.

Atlas Powder Co., Wilmington, übert. von: **Arnold M. Taylor** und **Arthur R. Chapman**, Stamford, V. St. A., *Pigmenthaltige Nitrocelluloselacke für Kunstleder* u. dgl. Man feuchtet das Pigment, z. B. ZnO, mit einem hygroskop. organ. Lösungsm., wie A., Äthylaloxalat, -acetat, Aceton, Methylacetat, Methylalkohol, Aceton-A. usw. an u. gibt es zu der Nitrocelluloselg. Die daraus hergestellten Filme zeichnen sich durch hervorragenden Glanz aus. (A. P. 1824177 vom 28/7. 1924, ausg. 22/9. 1931.) ENG.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Weichmachungsmittel für Celluloseester und -äther* zur Herst. von Lacken, Filmen, Formstücken usw., bestehend aus durch Kondensation von Carbonylverb. mit mehrwertigen Alkoholen (Überschuß von Cyclohexanol mit Glycerin in Ggw. von gasförmiger HCl) gewonnenen Verb., z. B. 2,2-Pentamethylen-4-oxymethyldihydrodiozol, den durch OH-Gruppen substituierten sogenannten *Dihydrodiozolen*, deren besondere Bedeutung noch darin liegt, daß man mit ihrer Hilfe Celluloseesterlacke herstellen kann, die *Kautschuk* aufzunehmen vermögen. (F. P. 714 837 vom 7/4. 1931, ausg. 20/11. 1931. D. Prior. 17/6. 1930.) ENGER.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

W. F. Busse, *Das Mastizieren des Kautschuks. Ein Oxydationsprozeß*. Die Veränderungen des Kautschuks beim Walzprozeß werden auf die Bldg. von flüchtigen Peroxyden zurückgeführt, die auch beim Belichten von Rohgummi in Luft mit einer Bogenlampe entstehen. Die Anwesenheit derartiger Peroxyde wird durch die Einw.

auf die photograph. Platte im Dunkeln nachgewiesen (vgl. VAN ROSSEM u. DEKKER, C. 1927. I. 1233). Dieser Effekt ist stärker beim Arbeiten auf k. Walzen als auf h. Gebleichter Crêpe zeigt eine schwächere Wrkg. als smoked sheets oder Balata, während Sprühkautschuk, Para u. Guayule keinen Effekt aufweisen. Dies wird auf die Anwesenheit von Substanzen zurückgeführt, die die gebildeten Peroxyde sofort wieder zerstören. Kupfer- u. Kobaltseifen zerstören die Peroxyde, jedoch aktiviert Kobalt-Linoleat nach längerer Zeit ihre Bldg. Der chem. Nachweis der Peroxyde gelingt nicht. Die Bldg. der Peroxyde beim Walzen des Kautschuks wird durch das Auftreten eines elektr. Potentials erklärt, das groß genug ist, um den Luftsauerstoff zu ionisieren u. sogar zu ozonisieren, so daß eine Oxydation des auf der Walze gestreckten Kautschuks unvermeidlich ist. Diese Ansicht wird erhärtet durch die Feststellung einer Lumineszenzerscheinung während des Walzens u. durch Plastizitätsmessungen an Kautschukproben, die in Ggw. u. in Abwesenheit von Sauerstoff gewalzt waren, wobei es sich erweist, daß nur geringfügige Plastizitätsveränderungen auftreten, wenn das Walzen in Abwesenheit von Sauerstoff geschieht. (Ind. engin. Chem. 24. 140—45. Febr. 1932.)

BLANKENFELD.

Erich Wurm, *Herstellung von Patentgummivarven*. I.—III. (Gummi-Ztg. 46. 599—600. 634—35. 665—66. 12/2. 1932.)

ALBU.

B. Fabrizijew und **R. Sastenker**, *Hygroskopizität der Materialien der Kautschukindustrie*. I. Best. der Hygroskopizität von Ruß, Ocker, Sb₂S₆, Lithopone, MgO, MgCO₃, Schwefelblumen, Bleiglätte, Graphit, Kaolin, Baryt, Talk, Kreide, Regenerat. Nicht hygroskop. sind Schwefelblumen, Graphit, Bleiglätte, Zinkweiß, Kaolin, Baryt, Talk, Kreide. MgCO₃ mit 4,29% H₂O nahm bei Stehen über W. noch 11,4⁰/₁₀₀ H₂O auf u. gab beim Trocknen nur 13,87% davon ab. (Journ. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi promyshlennosti] 5. Nr. 2/3. 28—36. 1931.)

SCHÖNFELD.

B. Fabrizijew und **R. Sastenker**, *Hygroskopizität der Materialien der Kautschukindustrie*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Unters. über den Einfluß des Walzprozesses auf das Trocknen der verschiedenen für die Kautschukmischung verwendeten Materialien. Das Walzen fördert das Austrocknen in sehr ausgesprochenem Maße. Selbst bei Anwendung stark hygroskop. Stoffe erreicht das Gemisch nach kurzem Walzprozeß einen 0,36% nicht übersteigenden W.-Geh. (Journ. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi promyshlennosti] 6. Nr. 7. 13—17. 1931.)

SCHÖNFELD.

H. J. Müller, *Die Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes von Rußen unter Anwendung verschiedener Versuchsbedingungen*. Die Best. der spezif. Gewichtes von Adsorptionskohlen u. Rußen im Pyknometer nach der Verdrängungsmethode hängt von der Eindringtiefe der verdrängten Fl. ab u. steigt mit der Eindringtiefe. Ferner steigt das gemessene spezif. Gewicht mit der angewandten Rußmenge (Verdichtung an der Oberfläche). Es erscheint unumgänglich notwendig, mit konst. Ruß- oder Kohlenmengen zu arbeiten u. die gefüllten Pyknometer im Vakuum von Luft zu befreien u. mit ausgekochter Verdrängungsfl. zu versetzen. (Kautschuk 8. 27—28. Februar 1932.)

ALBU.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: **George Oenslager**, Ohio, *Kautschukhydrohalogenid*. Man taucht Kautschuk in ein Halogenwasserstoff enthaltendes Medium, das von Kautschuk absorbiert wird, ohne ihn zu lösen, wie Ester oder Salze organ. Hydroxyde mit organ. oder anorgan. Säuren, z. B. Äthylformiat, -acetat, Amylacetat, Äthylnitrat, Diäthylcarbonat. Dickere Kautschukgegenstände werden nur teilweise durchdrungen. Auch vulkanisierter Kautschuk kann verwendet werden. H₂F₂ ist nicht geeignet. (A. P. 1 841 295 vom 9/2. 1929, ausg. 12/1. 1932.)

PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus Salzen primärer aromatischer Diamine mit organ. Säuren, wobei als aliphatische Säuren zwei- oder mehrbas. verwendet werden, wie die Benzoate, Phthalate, Naphthoate, Naphthalate, Oxalate, Malonate, Tartrate, Citrate des Phenyl-, Toluyl-, Naphthylendiamins, der Benzidine, Tolidine, Dianisidine. (E. P. 365 493 vom 23/7. 1931, ausg. 11/2. 1932. A. Prior. 24/7. 1930.)

PANKOW.

Irving W. Levine, Montreal, *Isoliermischung für Isolierband*. Man trinkt Gewebe mit Mineralkautschuksg., die etwas Cumarharz enthält, bringt auf der Seite, die später dem Leiter anliegt, zunächst eine Hartkautschuk- u. darüber eine Weichkautschukmischung auf, auf der entgegengesetzten Seite des Gewebes wird eine S-freie Kautschukmischung aufgebracht. Beim Aufwickeln des Bandes auf den Leiter findet eine teilweise Überdeckung der S-freien mit der Weichkautschukmischung statt, wodurch

beim Vulkanisieren unter S-Wanderung feste Verbind. zwischen den Schichten entsteht. Die Hartkautschukmischung hat folgende Zus. in lbs: Kautschuk 16,4, Regenerat 22, Kienteer 4, Captax 0,2, Stearinsäure 0,2, Baryt 20, Kreide 20, ZnO 6, S 2. — Die Weichkautschukmischung: Kautschuk 17,14, Regenerat 8,8, Kienteer 0,14, Wollfett 0,8, Captax 0,2, Agerite 0,2, S 0,8, Stearinsäure 0,2, ZnO 2,0, Baryt 7,0, Kreide 5,0. Die S-freie Mischung: Kautschuk 25,4, Mineralkautschuk 0,1, Regenerat 6,0, Wollfett 0,12, Kienteer 3,2, Agerite 0,4, ZnO 3,0, Baryt 12,0, Lithopone 6,0. (A. P. 1 842 616 vom 17/6. 1929, ausg. 26/1. 1932.) PANKOW.

Adolf Schoeler, Wuppertal-Barmen, *Verfahren zur Herstellung eines wasserabstoßenden, tuchartigen Stoffes*, 1. dad. gek., daß eine oder mehrere Lagen aus lockerem Gewebe oder Vliese mit einer oder mehreren Lagen aus ungel. Gummi, Rohkautschuk, Guttapercha, Balata o. dgl. durch Erhitzen (auf etwa 120°) u. gleichzeitiges Pressen vereinigt u. dadurch imprägniert u. verfestigt werden. — 2. dad. gek., daß die Lagen aus Gummi oder gummiartiger M. vor dem Zusammenpressen mit den Stofflagen mit gelierenden Fl. benetzt werden. (D. R. P. 544 324 K. 39a vom 26/8. 1928, ausg. 17/2. 1932.) ENGEROFF.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **William Clark Calvert**, Akron, *Gasdichtes Gewebe*. Man überstreicht das Gewebe mit einem sehr dünnen Kautschuküberzug, bringt darauf einen Überzug aus einem selbstvulkanisierenden Kautschukzement, darüber Überzüge aus Kautschukmilch mit ca. 67,5% Kautschuk, die Casein, Hämoglobin, Gelatine, oder Agar Agar zusammen mit Polyglycerin enthalten können. Diese Überzüge erhalten steigende Zusätze an Gelatine usw., bis man nahezu reine Überzüge aus Gelatine u. Polyglycerin u. darauf wieder solche aus Kautschukmilch u. Gelatine aufbringt. Zuletzt überzieht man mehrmals mit reiner Kautschukmilch u. dann mit einem Firnis, Lack oder Kautschuküberzug, worauf die W.-Beständigkeit der Überzüge durch Paraffin erhöht werden kann. Die Gewebe sind undurchlässig für H₂ u. He. (E. P. 365 350 vom 6/2. 1931, ausg. 11/2. 1932. A. Prior. 8/4. 1930.) PANK.

Percy Herbert Head, Attenborough, *Imprägnieren von Gewebe mit Kautschukmilch*. Zur Entfernung der Luft wird das Gewebe zunächst im Vakuum behandelt, darauf mit einer vulkanisierten Kautschukmilch imprägniert u. die Imprägnierung durch Überdruck vollendet. Durch Zusatz von Farbstoffen wird die Haltbarkeit des Kautschuküberzugs verbessert. Man kann auch mit unvulkanisierter Kautschukmilch imprägnieren u. nachträglich ein Vulkanisierungsmittel zur Einw. bringen. Die Kautschukmilch wird durch Besprühen oder Tauchen in ein Koagulationsmittel koaguliert, das Koagulationsmittel neutralisiert, ausgewaschen u. das Gewebe gespannt. (E. P. 361 398 vom 23/7. 1930, ausg. 17/12. 1931.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co., Ltd., London, **Douglas Frank Twiss** und **Samuel Graham Ball**, Birmingham, *Kernschalen für Golfbälle*, bestehend aus Mischungen von Kautschuk 33, PbO 65, S 1,5, Paraffinwachs 0,5 oder Kautschuk 27, Pb-Staub 70, S 1,5, Paraffinwachs 0,5, Alterungsschutz 1,0. Die Schalen werden mit konz. Kautschukmilch verklebt. Als Kernfl. verwendet man Glycerin oder SiO₂-Gel. (E. P. 361 628 vom 28/11. 1930, ausg. 17/12. 1931.) PANKOW.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Francis Chilson, *Das Filtrieren von Lotions*. (Vgl. C. 1932. I. 101.) Praxis u. Apparate. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 26. 540—41. 550. Dez. 1931.) ELLMER.

—, *Citronen-, Limette- und Cedratöl*. Gewinnung, Zus., Vorschriften für Verwendung. (Perfumery essent. Oil Record 22. 408—10. 22/12. 1931.) ELLMER.

—, *Eucalyptusöle*. Unters. einer Reihe südafrikan. u. austral. Eucalyptusöle, insbesondere hinsichtlich ihres Geh. an Cineol. (Bull. Imp. Inst. London 29. 126—37. 1931.) SCHÖNFELD.

Ernest S. Guenther, *Algerisches Geraniumöl*. Kultur, Ernte, Gewinnung, Ausbeute, Produktion, Bestandteile, Verfälschungsmittel. D.¹⁵ 0,901; $\alpha_D = -9^\circ 44'$; l. in 2—2,5 Voll. 70°/ig. A.; $n_D^{20} = 1,4705$; SZ. 5,6; *Geranyltiglinat*: 30,7%; *Gesamtgeraniol*: 71,2%; Produktion, Gewinnung u. Eig. von franzö. Öl. D.¹⁵ 0,896—0,905; $\alpha_D = -7^\circ 30'$ bis $-10^\circ 15'$; *Geranyltiglinat*: 19,4% bis 28%; *Gesamtalkoholgeh.*: 71,3 bis 75,6%. Span. Geraniumöl eigener Dest.: D.¹⁵ 0,907; $\alpha_D = -12^\circ 40'$; $n_D^{20} = 1,4685$; l. in 1 Vol. 80°/ig. A.; SZ. 8,4; *Geranyltiglinat*: 28,9%; *Gesamtgeraniol*: 61,3%; ägypt. Geraniumöl: D.¹⁵ 0,906; $\alpha_D = -8^\circ 16'$; $n_D^{20} = 1,4690$; l. mit Opalescenz in 2 Voll.

70⁰/₁₀ig. A.; SZ. 8,4; *Geranylgligolat*: 22,7⁰/₁₀; Gesamtgeraniol 70,8⁰/₁₀. (Amer. Perfumcr essential Oil Rev. 26. 545—50. Dez. 1931.) ELLMER.

Arno Müller, *Über Paragenosen und 100⁰/₁₀ige Riechstoffe*. Es wird eine größere Anzahl von Riechstoffen aufgeführt, die geruchlich günstig (+), oder ungünstig (—) wirkende Beimengungen (Paragenosen, vgl. C. 1931. I. 2402) mitführen. (Seifensieder-Ztg. 58. 845. 17/12. 1931.) ELLMER.

Fred Grove-Palmer, *Moschus*. Quellen des tier., künstlichen u. pflanzlichen Moschusduftes. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. 845. 16/10. 1931.) ELLMER.

—, *Der Citrylidenacetaldehyd*. Bldg. durch Aldolkondensation zwischen Citral u. Acetaldehyd u. Isolierung des Aldehyds mittels Aldehydazengenien aus dem erhaltenen Rk.-Gemisch. An Verbena-Extraktöl erinnernder, haftender Riechstoff. Kp.₁₃ 125 bis 127°, D.¹⁵ 0,9224, n_D = 1,5216, α_D = ± 0. (Dtsch. Parfümerieztg. 18. 23. 25/1. 1932.) ELLMER.

J. Horel, *Ricinusöl als Rohstoff in der Fabrikation der aromatischen Stoffe*. Techn. Übersicht. (Chemický obzor 6. 236—37. 1931.) MAUTNER.

Hans Schmalfuß, **Hans Werner** und **Rudolf Kraul**, *Zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in ätherischen Ölen*. Im Anschluß an die Feststellung, daß die Arbeitsvorschrift des neuesten (10.) amerikan. Arzneibuches für die Best. des Zimtaldehyds in Cassiaöl u. des Carvons im Kümmelöl unbrauchbar ist, änderten Vff. die Vorschrift ab. Genau 10 ccm des Öles werden im 200 ccm-Cassiakölbchen mit 50 ccm gesätt., vorher durch Zusatz von 30 g NaHSO₃ in 70 ccm H₂O (Phenolphthalein!) neutralisierter Na₂SO₃-Lsg. versetzt. Das entstehende NaOH wird mit NaHSO₃-Lsg. neutralisiert, bis bei weiterem Erwärmen unter starkem Schütteln nach 15 Min. keine Rötung mehr auftritt. Nachfüllen u. Ablesen wie beim Sulfitverf. nach BURGESS. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit denen des Sulfit- u. des Bisulfitverf. überein. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 161—64. 1932. Hamburg, Untersuchungsamt d. Chem. Staatsinst.) ECKST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinz Thiemann**, **Leverkusen**, **Julius Drucker**, **Wiesdorf**, und **Richard Hartnauer**, **Leverkusen**), *Verfahren zur Gewinnung von Riechstoffen aus Blüten und anderen Pflanzenteilen* nach D. R. P. 532 379, dad. gek., daß bei Verwendung von Gasen als Riechstoffüberträger die Gase vorgetrocknet werden. (D. R. P. 541 047 Kl. 23a vom 6/5. 1926, ausg. 8/1. 1932. Zus. zu D. R. P. 532 379; C. 1931. II. 2671.) ENGEROFF.

Calisto Craveri, *Essenze e profumi artificiali*. Preparazione, caratteri, analisi di 400 sostanze odorose artificiali. 2. ed. rif. Milano: U. Hoepli 1932. (XII, 516 S.) 24°. L. 28.—. [russ.] **B. N. Rutowski**, *Ätherische Öle*. Bd. I. Moskau-Leningrad: Staatl. Verlag für Landwirtschaft u. Kolchos-Kooperativen 1931. (594 S.) Rbl. 6.—.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

James H. Mc Glumphy und **Jack W. Eichinger jr.**, *Zucker aus Artischocken*. Beschreibung der Gewinnung von Lävulose (vgl. C. 1931. II. 2796). (Food Industries 4. 66—67. Febr. 1932. Ames, Iowa State Coll.) GROSZFIELD.

A. E. Williams, *Kartoffelglucose*. Beschreibung der Fabrikationsmethoden von Glucose aus Kartoffeln u. Kartoffelstärke. (Chem. Trade Journ. 90. 151—52. 181. Jan./Febr. 1932.) OHLE.

A. E. Williams, *Kartoffeldextrin*. Seine heutigen Herstellungsverfahren. Beschreibung der Herst. aus Kartoffelstärke durch Erhitzen mit wenig HCl. Bereitung des fl. Leimes daraus. (Chem. Trade Journ. 90. 99—100. 29/1. 1932.) GROSZFIELD.

Adam Meiro, *Belgien*, *Gewinnung von Zucker und der festen Begleitstoffe aus Rüben- oder Zuckerrohrstaft* durch Erhitzen mit Erdöl, wobei das W. langsam wegdampft u. die festen Begleitstoffe, wie Eiweißstoffe, Salze, zunächst ausfallen. Nach dem Filtrieren wird weiterverdampft, bis alles W. weg ist. Dann wird das Erdöl von dem festen Prod., das vorwiegend den Zucker enthält, getrennt u. der Rückstand mit Ä., A. u. anderen Lösungsm. gewaschen. (F. P. 715 447 vom 26/8. 1930, ausg. 3/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Yoshio Inada, *Japan*, *Gewinnung von weißem Zucker aus Zuckerrohrstaft* durch Zusatz von Monocalciumsaccharat u. darauffolgendes Ausfällen des Ca als CaCO₃ durch Einleiten von CO₂, wobei die Fl. geklärt wird. Evtl. wird mit Entfärbungskohle

entfärbt. Vgl. E. P. 358 331; C. 1932. I. 150. (E. P. 363 476 vom 12/11. 1930, ausg. 14/1. 1932.) M. F. MÜLLER.

Sugar Beet and Crop Driers Ltd. und **Thomas James Mitchell**, London, *Reinigen von Zuckersaft* mit solcher Menge Kalk, daß der wesentliche Anteil an Verunreinigungen gefällt wird, zunächst bei gewöhnlicher Temp. u. dann durch rasches Erhitzen, worauf nach dem Filtrieren ein Elektrolyt, z. B. $Al_2(SO_4)_3$, in solcher Menge bei 75° zugesetzt wird, daß die Farbstoffe u. kolloidalen Verunreinigungen ausgefällt u. fixiert werden. Schließlich wird SO_2 -Lsg. zugesetzt, bis die Lsg. einen p_H -Wert von 7,5 bis 8,0 hat, u. filtriert. (E. P. 364 635 vom 8/10. 1930, ausg. 4/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

Hans Burmeister, Berlin, *Verfahren zur Saturation von Zuckersäften*, dad. gek., daß man die Zuckersäfte zusammen mit CO_2 oder SO_2 im Gleichstrom gemeinsam unter Druck durch eine Vorr. drückt, die mit unregelmäßigen Körpern, wie Glasperlen, kurzen Rohrschnitten o. dgl., angefüllt ist. (D. R. P. 543 327 Kl. 89e vom 10/7. 1930, ausg. 4/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

Gebrüder Sulzer Akt.-Ges., Winterthur, Schweiz, *Verfahren zum Trocknen von Zucker*, dad. gek., daß der Zucker, nachdem er zur Entfernung der Fl. in einer stetig wirkenden Schleuder behandelt worden ist, anschließend an den Schleuderprozeß zerstäubt u. getrocknet wird. Eine Abb. erläutert die Einrichtung, die weiteren Ansprüchen zugrunde gelegt ist. (Schwz. P. 148 739 vom 11/7. 1930, ausg. 16/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

Louis Hyve, Frankreich, *Reinigen von Rohrzucker*. Um insbesondere den anhaftenden Sirup von den Zuckerkrystallen zu entfernen, wird der Zucker in einer zylindr. geneigten Förderschnecke mit einer verd. Zuckerslg. im Gegenstrom gewaschen. Dazu eine Abb. (F. P. 715 423 vom 21/8. 1930, ausg. 3/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Bergedorfer Eisenwerk Akt.-Ges. Astra-Werke, Deutschland, *Reinigen von Melasse* durch chem. u. therm. Behandlung, wobei die Verunreinigungen ausgeflockt u. koagulierte werden, um darauf abgeschleudert zu werden. (F. P. 715 152 vom 13/4. 1931, ausg. 26/11. 1931. D. Prior. 27/9. 1930.) M. F. MÜLLER.

Joseph William Thompson und **John William Hinchley**, England, *Entfärben von Melasse* zwecks Gewinnung von Hefe daraus, darin bestehend, daß die Melasse mit angesäuertem W. verdünnt u. dann einem elektr. Strom unterworfen wird, bis die Melasse entfärbt ist. (F. P. 715 785 vom 21/4. 1931, ausg. 9/12. 1931. E. Prior. 2/6. 1930.) M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., Wilmington, übert. von: **William B. Newkirk**, Riverside, Ill., *Herstellung von kristallisierter Dextrose* aus einer verd. Lsg., die bei der Umwandlung von Stärke gewonnen wird, durch fortdauerndes Entziehen von W. aus der Lsg., wobei eine fortdauernde Übersättigung aufrecht erhalten wird. (Can. P. 289 073 vom 30/7. 1927, ausg. 23/4. 1929.) M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., Wilmington, Delaware, übert. von: **Charles Ebert**, **William B. Newkirk** und **Meyer Moskowitz**, V. St. A., *Reinigen von aus Stärke gewonnener Dextroselösung* unter Durchleiten eines elektr. Stromes u. unter Zwischenschaltung zwischen Anode u. Kathode einer Zwischenschicht, die die sauren Ionen der Lsg. durchläßt. (Can. P. 289 483 vom 25/7. 1927, ausg. 7/5. 1929.) M. F. MÜLLER.

Aktiebolaget Separator, Schweden, *Reinigen von Stärke*. Eine Stärkesuspension wird zentrifugiert, wobei einesteiils ein stärkerfreier Ablauf u. anderenteils eine konz. Stärkesuspension durchläuft. Letztere wird mit W. verd. u. in der gleichen Weise geschleudert. Dieses Verf. kann evtl. noch öfter wiederholt werden. Dazu mehrere Abbildungen. (F. P. 715 822 vom 22/4. 1931, ausg. 10/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Paul Brouquet, *Kühlung der Gär- und Lagerkeller*. Die direkte Kühlung des gärenden Bieres im Gärbottich u. im Lagerfaß mit Hilfe von Kühlschlangen u. die indirekte Kühlung durch k. Luft wird erörtert. (Brasserie et Malterie 21. 294—98. 312—15. 5/1. 1932.) KOLBACH.

Eduard Jacobsen, *Die verschiedenen Trübungen und Klärungen in der Getränkeindustrie*. Art der Trübungen u. ihre Beseitigung in der Praxis für Branntweine, Obstweine, Schaumweine, Fruchtsäfte u. alkoholfreie Getränke. (Österreich. Spirituosen-Ztg. 31. Nr. 3. 3. Nr. 4. 3. 28/1. 1932. Berlin.) GROSZFELD.

M. Glaubitz und G. Staiger, *Über den Reifezustand abgepresster Hefen*. Ein Geh. bis zu 23% an nicht ausgereiften Zellen benachteiligt bei den Verss. Triebkraft u. Haltbarkeit kaum, dürfte aber bei Stellhefen von Einfluß sein. (Brennerei-Ztg. 49. 22—23. 10/2. 1932. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) GROSZFELD.

Otto Pampe, *Zum Wärmeverbrauch bei der Herstellung von absolutem Alkohol*. Entgegen FALKENTHAL (C. 1932. I. 1453) wird für die neuen azeotrop. Verf. der Destilleries des Deux Sèvres u. des Vf. zahlenmäßig ein wärmewirtschaftlich erheblicher Vorteil gezeigt. (Ztschr. Spiritusind. 55. 14—15. 21/1. 1932. Halle a. S.) G.D.

E. Parisi und L. Della Barba, *Uronsäure, Glucose und Galaktose als Bestandteile einiger optisch aktiver Substanzen in vollständig vergorenen Weinen*. Exakte Unters. ergaben, daß das von PASTEUR in vollständig vergorenem Weine gefundene Gummi u. die von BÉCHAMP beschriebene, in A. I. Substanz keine einfachen Galaktosekondensationsprodd., sondern komplexe Verbb. sind, welche bei der Hydrolyse eine Uronsäure (aus der Gruppe der Glucuronsäuren), Glucose u. Galaktose liefern. (Giorn. Biol. appl. Ind. chim. 1. 95—102. 1931. Bologna.) GRIMME.

Fred. W. Freise, *Herstellung von Speiseessig aus Bromeliaceen (Ananasessig)*. Der Ananasessig (Abacaxiessig) gilt in Brasilien als der wertvollste Fruchtessig. Die Herst. zeigt wenig Störungen, in einem Falle bei starkem Luftzutritt Neubegärung in 5 Tagen zu 4,62% Citronensäure. (Dtsch. Essigind. 36. 51—52. 12/2. 1932. Rio de Janeiro.) GROSZFELD.

W. Seifert, *Einiges über den Getreidekwas, über sein Werden und seine Zusammensetzung*. Beim Werden des Getreidekwas sind zu unterscheiden: Die Quellung, die diastat. Umwandlung der Stärke in Dextrine, die alkoh. Gärung sowie die Mannitgärung. Letztere setzt ein, bevor der Zucker durch Hefe vergoren ist. Erreger sind auch hier, ähnlich wie beim Wein, Stäbchenbakterien. (Österr. Chemiker-Ztg. 35. 2—4. 1/1. 1932. Klosterneuburg, Bundesversuchsstation für Wein-, Obst- u. Gartenbau.) GROSZFELD.

J. Dujardin, *Die Bestimmung des Alkohols im Wein*. Beschreibung u. Anwendung der Destilliervorr. u. des Ebulliometers von DUJARDIN-SALLERON. (Rev. Viticulture 76. 53—57. 28/1. 1932.) GROSZFELD.

Rudolf Horch, Radeberg i. Sa., *Gärverfahren zur Durchführung der Gärung in Metallgefäßen*, insbesondere in Al-Bottichen, dad. gek., daß die gärende Fl. in den Gärgefäßen nur mit einem Metall in Berührung kommt, in denen die bei der Gärung entstehende Wärme durch die metallenen Bottichwände an ein die Bottichwände kühlendes, zweckmäßig elektr. isolierendes Medium, vorteilhaft Luft o. dgl. abgeführt wird, um das Auftreten elektr. Potentialdifferenzen in der gärenden Fl. zu vermeiden. Durch elektr. isolierte Aufstellung der Gärgefäße wird ein Erdschluß zur gärenden Fl. vermieden. (D. R. P. 543 775 Kl. 6 b vom 5/10. 1930, ausg. 10/2. 1932.) M. F. MÜ.

Aktiebolaget Separator, Schweden, *Gewinnung von Hefe*. Die Hefezellen werden aus der Gärfl. abgeschleudert, während W. aus Zweigkanälen zugeleitet wird. Dazu eine Abb. der Zentrifugeneinrichtung. (F. P. 715 700 vom 20/4. 1931, ausg. 7/12. 1931. Schwed. Prior. 1/5. 1930.) M. F. MÜLLER.

„Salvis“ **Akt.-Ges. für Nahrungsmittel und Chemische Industrie**, Österreich, *Verfahren zur Herstellung von Trockenhefe*. Der abgetrennten festen Hefe werden ll. Ca-Salze, z. B. milchsäures (u.) oder phosphorsaures Ca, zugesetzt, worauf die M. bei 30 bis 35° getrocknet wird. (F. P. 716 259 vom 29/4. 1931, ausg. 17/12. 1931.) M. F. M.

Norddeutsche Hefeindustrie A.-G., Berlin, *Herstellung von Melassehefe*. Die verd., mit H₂SO₄ angesäuerte u. zum Sieden erhitzte Melasse wird mit gelöschtem Kalk versetzt. Nachdem sich der entstandene Gips zusammen mit den Verunreinigungen abgesetzt hat, wird die klare Melasselsg. nach Zusatz von 0,5—10% Nährsalzen, z. B. NH₄-Phosphat, in üblicher Weise zur Erzeugung von Hefe benutzt. Eine Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß die vorbehandelte Melasse mit gebranntem Gips versetzt wird. (Hierzu vgl. E. P. 308 471 u. D. R. P. 483 329; C. 1929. II. 1864 u. 3255.) (N. P. 46 780 vom 6/8. 1928, ausg. 12/8. 1929. D. Prior. 6/7. 1928.) DREWS.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

L. H. Lampitt, *Der Chemiker und die Nahrungsmittel*. Hinweis auf einige durch die Chemie zu lösende Probleme wie Geschmack u. Zus. von Fleisch beim Aufbewahren

u. Gefricren, Reifung u. Aufbewahrung von Früchten u. Gemüsen, Fragen der Müllerei, Bäckerei u. a. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 83—84. 29/1. 1932.) GROSZFELD.

Alessandro Besozzi, *Über die Bedeutung des Phosphors bei der Brotbereitung*. Vf. weist auf die große Wichtigkeit des P für die menschliche Ernährung, sowie auf dessen Bedeutung als Hefenahrung hin. Deshalb werden in neuerer Zeit der zur Brotbereitung benutzten Hefe P-Präparate zugesetzt. Es werden Analysen solcher mit P-Zusatz gebackener Brote ausgeführt u. deren Eigg. im Vergleich mit anderem, ohne P-Zusatz bereiteten Brot beschrieben. (Giorn. Farmac. Chim. 80. 415—35. 463—66. Oktober/November 1931.) FIEDLER.

W. H. Parker, „Qualität“ bei Kartoffeln. Anregung zur Ausarbeitung eines chem. oder mechan. Unters.-Verf. zwecks Prüfung von Kartoffelsorten u. der Eignung von Böden zur Erzielung hochwertiger Sorten. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 94—95. 29/1. 1932.) GROSZFELD.

M. Davey, *Konservierung von Äpfeln durch Ölemulsionsspritzungen*. Apfel von gespritzten Bäumen zeichneten sich durch höhere Haltbarkeit aus. (New Zealand Journ. Agricult. 42. 34. 1931. Mapua [Nelson].) GRIMME.

R. Nuccorini, *Neuere Untersuchungen über Frühreife und Spätreife und die Frucht-säuren*. (Vgl. C. 1931. I. 1191.) Die mit Kirschen, Pfirsichen u. Pflaumen ausgeführten Verss. ergaben im allgemeinen eine Reifeverzögerung durch Weinsäure, Citronensäure u. Äpfelsäure in abfallender Folge. Je höher der Säuregeh. der Früchte, desto später die Reifung. (Annali Chim. appl. 22. 10—16. Jan. 1932. Pisa.) GRIMME.

Loomis Burrell, *Metalle und Milch*. (Vgl. C. 1932. I. 888.) Erfahrungen betreffend Eignung der verschiedenen Metalle, Al als Metall für Milchbehälter, Metalle u. Nebengeschmack, Verschiedenheit des Angriffes von k. u. h. Milch bzw. Kühlfl. u. a. (Milk Plant Monthly 21. 37—42. Jan. 1932.) GROSZFELD.

H. T. Gebhardt und **H. H. Sommer**, *Die Löslichkeit von Metallen in Milch*. II. *Unterwasser-Korrosionsversuche verschiedener Metalle in Milch*. (I. vgl. C. 1931. II. 2945.) Die Löslichkeit von Alleghestahl, rostfreiem Stahl, Al u. verzintem Cu war bei saurer Milch bei Zimmertemp., bei Frischmilch mit verschiedenen Temp. u. O₂-Gehh. sehr gering. — Einzelheiten über verschiedene Metalle, Tabellen, Kurven usw. im Original. (Journ. Dairy Science 15. 42—61. Jan. 1932. Wisconsin, Agricult. Experim.-Station.) GROSZFELD.

Colin G. Fink und **Frederick A. Rohrmann**, *Die Korrosion von Metallen durch Milch*. Der natürliche Cu-Geh. von Milch schwankt zwischen 0,3—0,7 pro Million. Bei der Pasteurisierung können diese Grenzen, besonders bei erhöhten Temp., nach unten oder oben verändert werden. Bei Kontakt mit Ni-App. geht Ni für niedergeschlagenes Cu in Lsg. Ni korrodiert in Milch mehr in Abwesenheit von O₂, Cu mehr in Ggw. von O₂. Starke CrNi-Stähle (18-8-Legierung), verchromtes Cu u. Ni sind für Milch sehr korrosionsbeständig. (Journ. Dairy Science 15. 73—86. Jan. 1932. New York, Columbia-Univ.) GROSZFELD.

L. W. Hostettler, *Korrosionseinflüsse bei Molkereieinrichtungen*. Verhaltensratschläge zur Korrosionsverhütung, auch bei 18-8-Legierung (Alleghenymetall); Reinhaltung, Neutralisierung der Kühlalgen, Fernhaltung von Luft daraus, Erdung der Elektromotoren, Anwendung chem. Sterilisierungsmittel kurz vor Gebrauch der App., Trocknung u. Einfettung mit Hammeltalg nach Behandlung mit Leitungswasser. (Milk Plant Monthly 21. 35—36. Jan. 1932. Allegheny Steel Comp.) GROSZFELD.

C. Hüttig, *Über die Entstehung von Milchsäurestreptokokken aus Bakterien der Coligruppe*. Auf verschiedenen Pflanzen, meist Gräsern von Wiesen u. Weiden, konnten keine Milchsäurestreptokokken gefunden werden, fast regelmäßig aber nach Anreicherung in Milch oder Malzmaische nach RUSCHMANN u. KOCH. In Sauerfutter wurden die Streptokokken erst nach 6—8 Tagen, entstanden aus Bact. coli, var. albidoliquefaciens, gefunden. (Milchwirtschaftl. Forsch. 12. 455—71. 27/1. 1932. Wangen, Allgäu, Staatl. Milchw. Lehr- u. Forschungsanst.) GROSZFELD.

L. Musso und **Germain**, *Schwankungen des Fettgehaltes der Kuhmilch im Gebiete von Alger*. Durchprüfung des Geh. an Fett, sowie der Quotienten Fett/Lactose u. Fett/Casein an Einzelmilch von 305 Kühen, Feststellung so bedeutender Schwankungen, daß sie den Entrahmungsnachweis in der Regel verhindern. Einzelheiten im Original. (Lait 11. 924—42. 1022—37. 12. 21—37. Jan. 1932. Alger, Faculté de med. et de Pharm.) GROSZFELD.

B. H. Webb, *Die Wirkung der einfachen und doppelten Homogenisierung von Rahm auf die Hitze- und Labgerinnung sowie auf die Fettauusscheidung*. Die Homo-

genisierung des Rahms vermindert seine Stabilität gegen Hitze u. Labgerinnung. Unterschiede in Homogenisationstemp. u. -druck beeinflussen die Gerinnungszeit. Doppelte Homogenisierung bei 80° mit zweitem Druck von etwa 500 Pfund/Quadratzoll wirkt günstig auf Hitzestabilität von Rahm mit mehr als 15% Fett, 2000 Pfund sind ungünstiger als einfache Homogenisierung. Einfach bei 4000 Pfund homogenisierter Rahm zeigt nach einigen Monaten Fettabscheidung, bei höheren Drucken etwa proportional zu denselben weniger. Auch Rehomogenisierung bedingt geringere Fettabscheidung als einfache. (Journ. Dairy Science 14. 508—26. Nov. 1931. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) GROSZFELD.

H. Raistrick, *Die Milchpasteurisierung*. Grundlagen der Pasteurisierung, Beschreibung u. Abbildung von Pasteurisierungsapp. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 88—92. 29/1. 1932. London, School of Hygiene and Tropical Medicine.) GROSZFELD.

Earle G. Brown, *Keine Überlegenheit der Rohmilch gegenüber pasteurisierter als Nahrungsmittel*. Bericht eines Ausschusses, Referate aus einschlägigen Abhandlungen. (Milk Plant Monthly 21. 28—32. Jan. 1932. Kansas State Board of Health.) Gd.

Chas. Murray, S. H. McNutt und Paul Purwin, *Die Wirkung der Pasteurisierung auf Brucella melitensis var. suis*. Nach den Verss. genügten 62—63° u. 3 Min., um die bovinen u. porcinen Arten von Brucella zu töten. (Journ. Dairy Science 15. 6—13. Jan. 1932. Ames, Iowa State Coll.) GROSZFELD.

A. Miyawaki, K. Kanazawa und S. Kanda, *Die Verdaulichkeit des Proteins von nach verschiedenen Verfahren hergestellter Trockenmilch*. Bei einigen Trockenmilchsorten ist die Verdaulichkeit ebenso groß wie bei Frischmilch, sie wird durch Erhöhung des Säuregeh. der rekonstruierten Milch, am meisten durch Zusatz von HCl bei der künstlichen Pepsinverdauung erhöht. Milchpulver ist gleich nach dem Öffnen der Büchse besser verdaulich als nach Lufteinw. Der Vers. mit weißen Ratten ergab weit geringere Unterschiede in der Verdaulichkeit. Die schlechte Proteinverdaulichkeit einer Sorte war anscheinend durch Neutralisierung u. Zuckerzusatz vor der Trocknung verursacht. (Journ. Dairy Science 15. 62—70. Jan. 1932. Sapporo, Japan, Univ.) GROSZFELD.

G. Testoni und W. Ciusa, *Der Ursprung des Diacetyls in Butter*. (Vgl. C. 1931. II. 511.) Vff. folgern aus ihren Unters., daß die Ggw. von Diacetyl in Butter ganz nebensächlich u. daß es nicht als Träger des Butteraromas anzusprechen ist. Es bildet sich im Gegensatz zu dem Methylacetylcarbinol durch Einw. von Lab auf die Milch. (Annali Chim. appl. 22. 44—48. Jan. 1932. Bari.) GRIMME.

Hugh L. Templeton und H. H. Sommer, *Faktoren, die Konsistenz und Struktur von Schmelzkäse beeinflussen*. Na-Citrat gab die besten Erzeugnisse, dann Rochellsalz, das aber leicht mehlig, körnige Struktur u. schlechtes Schmelzen bewirkte. Noch schlechter war Na₂HPO₄, das ein weiches seifiges Prod. lieferte. Körnigkeit ist oft mit Luftmangel in den Zellen u. Fettabscheidung verbunden. An NaCl genügt 1%o. Bei pH 5,7—6,3 waren die Unterschiede in Konsistenz u. Struktur gering, auf beiden Seiten dieser pH-Grenzen wurden Mängel beobachtet. Weitere Angaben über Einfluß des W.-Geh., des Quotienten Casein/Fett u. Alter des Käses. (Journ. Dairy Science 15. 29 u. 41. Jan. 1932. Wisconsin, Agricult. Experim. Station.) GROSZFELD.

Josef Csiszár, *Die anaeroben Sporenbildner als Ursache der Schmelzkäseblähung*. In aufgeblähten Schmelzkäsen wurden wiederholt immer nur anaerobe Sporenbildner wie B. sporogenes, B. putrificus u. B. saccharobutyricus in großer Zahl gefunden. Andere Blähungserreger bei Rohkäse überleben kaum die Schmelztemp. (Milchwirtschaftl. Forsch. 12. 485—93. 27/1. 1932. Magyaróvár, Ungarn, Kgl. ungar. Milchw. Forschungsanst.) GROSZFELD.

L. Bellucci, *Cellulosebestimmung in Getreidemehlen und ihren Nebenprodukten*. 5 g Mehl oder 2 g Grieß werden mit einer Mischung aus 45 g 80%ig. Essigsäure u. 4,5 cm HNO₃ (D. 1,4), 3 g Gebäck oder 0,3 g Nachmehl oder Kleie mit einer Mischung aus 30 g Essigsäure u. 3 cm HNO₃ im Kolben mit eingeschlifffenen, 70 cm langem Kühlrohr zunächst über kleiner Flamme, später stärker u. im ganzen 25 Min. lang unter öfterem Umschwenken erhitzt. Die Fl. wird durch glühbaren Filtertiegel an der Saugpumpe h. filtriert, der Celluloserückstand zunächst mit 5 cm der w. Säuremischung, dann mit 20 cm sd. W. ausgewaschen, mit wenig A. durchfeuchtet, mit 20 cm A. entfettet, schließlich mit sd. W. bis zum Verschwinden des Essiggeruchs ausgewaschen. Trocknen bei 105°, wägen, glühen u. wieder wägen. Glühverlust = aschefreie Rohfaser. Die Rohfaser ist schneeweiß. Die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit denen der alten, aber bedeutend umständlicheren Methoden überein. (Annali Chim. appl. 22. 25—31. Jan. 1932. Perugia.) GRIMME.

Schern und Gorli, *Technik einer neuen Reaktion zur Erkennung der Pasteurisation der Milch über 58°*. Zu 1 ccm Milch gibt man 1 Tropfen 1,5%ig. Meerschweinchen-Blutkörperchen-Aufschwemmung (nach näherer Angabe gewonnen), schüttelt u. beläßt 2 Stdn. bei 38° im W.-Bade. Bei Rohmilch entsteht roter Ring in der Rahmschicht, kein Sediment, bei auf über 68° erhitzter Milch rotes Sediment, ähnlich wie bei der Hamagglutination, bisweilen rosa Ring, aber stets sehr zart. Unterscheidung von über 70° erhitzter Milch mit der Guajacolprobe. — Die Rk. gelingt auch bei W.-Zusatz bis 20%, nicht bei saurer u. entrahmter Milch. — Mit Tierkohle statt Blutkörperchen ähnliche, aber weniger gute Rk. (Lait 12. 17—19. Jan. 1932. Montevideo.)

GROSZFELD.

F. G. Kohn und Ewald Klemm, *Über die Erkennung der dauerpasteurisierten Milch mit der Ringbildung nach Schern-Gorli*. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über günstige Praxis-Erfahrungen mit der Rk. (Lait 12. 19—21. Jan. 1932. Carlsbad.)

GROSZFELD.

Jos. Klang, *Nachweis des Bacterium coli in Milch durch Gasbildung in Gentianaviolett-Gallepepton-Milchzuckerlösung*. Der Nährboden von KESSLER u. SWENARTON (1927), der andere gasbildende Keime nicht aufkommen läßt, ermöglichte sichere Erkennung des Bact. coli, wie Nachprüfung an Hunderten von Verss. erwies. (Milch-wirtschaftl. Forsch. 12. 494—99. 27/1. 1932. Wien.)

GROSZFELD.

Étienne Louis Bruyer, Algerien, *Herstellung eines Malz-Milchpräparates*. Man vermischt Malzextrakt, Getreidemehl miteinander u. setzt Casein oder Milchpulver zu, worauf die M. durch ein Haarsieb getrieben wird. Das Prod. soll in der Bäckerei, Pastetenherst. u. dgl. verwendet werden. (F. P. 718 243 vom 21/5. 1931, ausg. 21/1. 1932.)

SCHÜTZ.

Helene Lenk und Carl Sychrowski, Wien, *Kaffeepräparat*. Man dampft Kaffeeextrakt im Vakuum bis zur Sirupdicke ein, setzt dann Trockenmilch u. Zucker zu u. dampft die M. im Vakuum zu Ende ein. Nach dem Trocknen können der M. fein vermahlene Kaffeebohnen in geringer Menge zugesetzt werden, um das Aroma frischen Kaffees zu erzielen. (Oe. P. 126 349 vom 4/7. 1930, ausg. 11/1. 1932.)

SCHÜTZ.

Atlantic Coast Fisheries Co., New York, *Herstellung von Gefrierfleisch oder Gefrierfisch*, 1. dad. gek., daß das zu gefrierende Gut vor dem Gefrieren durch Behandlung mit wss. Lsgg. von Alkalien oder Neutralsalzen schwacher Säuren, z. B. Hydroxyden oder Citraten des Na, K oder NH₃ auf einen p_H-Wert gebracht wird, der so nahe bei dem p_H-Wert von lebenden Tieren bzw. Fischen liegt, wie es, ohne den p_H-Wert des lebenden Tieres zu überschreiten, prakt. durchführbar ist u. der annähernd zwischen 6,9 u. 7 liegt. — 2. dad. gek., daß die Behandlungslsg. NaCl zur Erhöhung des osmot. Druckes enthält. (D. R. P. 543 929 Kl. 53c vom 29/3. 1929, ausg. 11/2. 1932. A. Prior. 9/5. 1928.)

SCHÜTZ.

Aktieselskabet Fisketørring, Oslo, *Konservieren von Klippfisch durch Trocknen*. Das Verf. besteht in der Kombination der üblichen Lufttrocknung u. dem Austreiben des W. durch Preßwrkg. von ca. 1—2 at, wobei die Feuchtigkeit durch geeignete Zwischenlagen von z. B. Filz aufgesaugt wird. Der Trockenvorgang ist auf diese Weise bereits in 3—8 Tagen beendet. (N. P. 46 923 vom 22/1. 1925, ausg. 9/9. 1929.)

DREWS.

[russ.] **Alexandra Konstantinowna Danilowa**, Chem. Zusammensetzung, physikalische Eigg. Calorienwert und Pigmentierung von Hühnereiern verschiedener Arten und in verschiedenen Perioden des Legens. Moskau-Leningrad: Staatl. Verlag für Landwirtschaft und Kolchos-Kooperativen 1931. (100 S.) Rbl. 1.10.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Oscar H. Wurster, *Fettschmelze im Kreislauf*. Beschreibung einer Anlage, bei der das zu entfettende Material durch eine Reihe von Heizröhren im Kreislauf geleitet wird. (Soap 7. 79—82. Dez. 1931.)

SCHÖNFELD.

W. Schindler und E. Römer, *Über die Veränderungen von Dispersionen sulfonierter Öle beim Erhitzen*. (Vgl. C. 1930. II. 1645.) Vff. haben die Emulsionen einer Reihe techn. sulfonierter Öle (sulfonierte Trane, sulfonierte Ricinus- u. Klauenöle) untersucht, die vorwiegend in der Kälte feinteilige Emulsionen oder fast klare Sole liefern, also hochsulfoniert waren. Die Hitzeempfindlichkeit aller ohne Zusatz untersuchter sulfonierter Öle war weitgehend von der Konz. abhängig. In einigen Fällen

erwiesen sich die verd. Emulsionen als kochbeständig, während die konzentrierteren hitzempfindlich waren. Bei Überschreitung einer gewissen Konz.-Grenze trat bei 1-std. Erhitzen auf dem W.-Bad kräftige Ölabscheidung aus den Emulsionen ein. — Durch Zusätze von Mineralöl zu sulfoniertem Tran kann in gewissen Mischungsverhältnissen weitgehende Kochbeständigkeit erzielt werden. Größere Zusätze an Mineralöl machen die Dispersion wieder hitzempfindlich. Mit sulfoniertem Ricinusöl konnte Mineralöl nicht unmittelbar dispergiert werden. Die nach Zusatz von Ölsäure erzielten Dispersionen zeigten je nach Konz. verschiedene Abstufungen der Hitzeempfindlichkeit. — Zusätze von NH₃ wirken verschieden. Bei der Dispergierung von sulfonierten Ölen ohne Mineralölzusatz erweist sich NH₃-Zusatz zum Dispergierungswasser meist günstiger als die Behandlung des sulfonierten Öls mit NH₃ u. nachheriges Dispergieren mit reinem W. Bei mineralöhlhaltigen Gemischen dagegen ist letztere Art des NH₃-Zusatzes vorteilhafter. Sichtliche Verbesserungen der Lager- u. Hitzebeständigkeit u. der Feinteiligkeit traten erst ein, wenn der NH₃-Zusatz den pH-Wert über etwa 7,5 erhöht. (Collegium 1931. 349—58. Rannersdorf b. Wien.) **GIERTH.**

Adolfo Romeo, *Über das Samenöl der Citrone*. Preßausbeute 10%. Das filtrierte Rohöl ist goldgelb, hat angenehmen Geruch u. schwach bitteren Geschmack. $D_{15} 0,9230$, $n_D^{25} = 1,4701$, VZ. 193,2, JZ. 108,0, $\alpha_D = -0^\circ 24'$, freie Säure 3,38%, Trocknungskraft 5,10% O₂, E. der Fettsäuren 36,5%. Das Öl ist sehr reich an Vitamin A. (Industria chimica 6. 1383—84. Dez. 1931. Messina.) **GRIMME.**

C. L. Bird, *Wasserhaltige Trockenseifen*. (Vgl. C. 1932. I. 308.) Unters. über die Wrkg. des Zusatzes von W. zu einem Gemenge von K-Oleat, „White Spirit“ (hochsiedendes Bzn.), techn. Sprit u. freier Ölsäure. Die Bedingungen für Lsg., Bldg. stabiler Emulsionen u. für Entmischung werden festgelegt. Für haltbare, konz. Lsgg. darf der Geh. an techn. Sprit nicht über 5%, der Geh. an verseifter Ölsäure nicht über 60% sein. (Journ. Soc. Dyers Colourists 48. 30—33. Febr. 1932.) **FRIEDMANN.**

C. H. Keutgen, *Glycerinverluste durch Gärung, während der Verdampfung und durch andere Ursachen*. Es wird auf einige Ursachen von Glycerinverlusten hingewiesen, die sich teilweise bei der Glyceringewinnung vermeiden lassen. (Seifensieder-Ztg. 58. 823—25. 10/12. 1931.) **SCHÖNFELD.**

Fr. Kirchdorfer, *Ledertreibriemen, ihre Pflege und Behandlungsmittel*. Vorschriften für Riemenfette, Adhäsionswaxse u. dgl., neben eingehender Schilderung der Treibriemenbehandlung. (Seifensieder-Ztg. 58. 833—34. 847—49. 17/12. 1931.) **SCHÖNF.**

Soc. Fabre & Cie., Frankreich, *Herstellung von Seifen*. Man verbessert Seifen aller Art, indem man ihnen Sekrete tier. Drüsen einverleibt. (F. P. 698 716 vom 10/11. 1929, ausg. 3/2. 1931.) **ENGEROFF.**

August Jacobi Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Schmierseife*. Das Verf. ist dad. gek., daß man der schwarzen Seife zweckmäßig geringe Mengen von Stärke oder Mehl beliebiger Herkunft, insbesondere aber *Kartoffelmehl*, einverleibt. (F. P. 717 298 vom 20/5. 1931, ausg. 6/1. 1932. D. Prior. 23/3. 1931.) **ENGEROFF.**

Maurice Sado, Frankreich, *Schmierseife*. Als Fettansatz verwendet man Sojaöl-fettsäure, die verseift wird mit KOH von 15° Bé, K₂CO₃ von 15° Bé, Na₂CO₃ von 32° Bé, K₂CO₃ von 47° Bé. Zugegeben wird ferner natürliches, gesiebtes CaCO₃; gefärbt wird insbesondere mit Anilinrot. (F. P. 702 365 vom 18/9. 1930, ausg. 7/4. 1931.) **ENG.**

Benvenuto Hauptmann, Deutschland, *Überfettete Rasierseife*, dad. gek., daß sie nicht weniger als 30% — auf die fertige Seife berechnet — u. nicht mehr als 45%, zweckmäßig nur bis zu 40% Vaseline enthält. (E. P. 365 047 vom 10/10. 1930, ausg. 11/2. 1932. D. Prior. 16/10. 1929.) **ENGEROFF.**

Cyprien Gillet, Frankreich, *Herstellung von Harzseifen*. Als Verseifungsmittel verwendet man ein Gemisch von Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat u. NH₄OH. Der Verseifungsprozeß erfolgt zweistufig. In der ersten Verf.-Stufe wird nur ein Teil des Harzansatzes mittels Alkalicarbonat u. -bicarbonat verseift. Im zweiten Gang wird die Verseifung mittels NH₄OH zu Ende geführt. Eine besonders ausgebildete Verseifungsvorr. wird an Hand einer Zeichnung erläutert. (E. P. 361 335 vom 16/6. 1930, ausg. 17/12. 1931. F. P. 711 635 vom 22/5. 1930, ausg. 14/9. 1931.) **ENGEROFF.**

Pierre-Paul-Alphonse Chapelle, Frankreich, *Bimssteinseife*, bestehend aus 50% Talgseife, 43% feinstem, weißem Bimsstein, 5% Glycerin, 2% Harz. (F. P. 693 580 vom 9/4. 1930, ausg. 21/11. 1930.) **ENGEROFF.**

Louis Rouget, Frankreich, *Herstellung von Waschlauge*. Man vermischt Na₂CO₃ oder andere Alkalisalze mit gesätt. Säuren niederen Molekulargewichtes oder mit

Seifen, die aus gesätt. Fettsäuren hergestellt worden sind. (F. P. 709 497 vom 22/4. 1930, ausg. 7/8. 1931.)
 ENGEROFF.

[russ.] G. S. Margolin, Margarinefabrikation. Leningrad-Moskau: Snabkoopgis 1931. (79 S.)
 Rbl. 1.50.

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

William G. Chace, *Einführende Studie über Textilmikrobiologie*. IV. (III. vgl. C. 1932. I. 1313.) Technik der Mikrobiologie. Sterilisieren der Kulturen durch trockene Hitze, stromenden Dampf u. (modernste Methode) Dämpfen unter Druck; Pasteurisieren, Filtrieren, Vorbereitung, Beschickung u. Entleerung von Petrischalen, Anlage von Nährgelatinen u. anderen Nährböden. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 29—32. 4/1. 1932.)
 FRIEDEMANN.

A. F. Kertess, *Neue Verbesserungen an Verfahren für die Textilschlichterei*. (Journ. Soc. Dyers Colourists 48. 7—9. Jan. 1932. — C. 1932. I. 468.) FRIEDE.

J. J. Gibson, *Neue Ideen über das Schlichten von Baumwollgarnen*. (Textile Colorist 53. 823. 850. Dez. 1931.)
 FRIEDEMANN.

H. H. Willis, *Die Beziehung zwischen der Entkörnung und der Spinnfähigkeit der Baumwolle*. (Cotton 96. 29—33. Jan. 1932.)
 FRIEDEMANN.

Dorothy Nickerson, *Bemerkung über die Farbe von Baumwollfaser*. Beobachtungen u. Farbmessungen an der nicht bleichbaren, sog. „blauen Baumwolle“ (Blue Cotton). (Textile Colorist 53. 805—07. Dez. 1931.)
 FRIEDEMANN.

J. I. Hardy, *Methode zum Studium der Schuppenstruktur von markgefüllten oder pigmentierten tierischen Fasern*. Herst. von Präparaten für Mikrophotographie durch Einbetten in Celluloid u. Schneiden mit dem Mikrotom. (Journ. Textile Inst. 23. Transact. 1—5. Jan. 1932.)
 FRIEDEMANN.

J. Manby, *Verbesserte Methode zur Sichtbarmachung der Schuppenstruktur von Wolle und Haar*. (Vgl. vorst. Ref.) (Journ. Textile Inst. 23. Transact. 5—13. Jan. 1932.)
 FRIEDEMANN.

N. H. Chamberlain, *Der Schwefelgehalt und die Feuchtigkeitsaufnahme von entschupptem Menschenhaar*. VI. beschreibt zunächst eine Methode, um Menschenhaar in größeren Mengen durch Reiben mit feinem Schmirgel von der äußeren, schuppigen Hülle zu befreien; er zeigt, daß S-Geh. u. W.-Aufnahme von so behandeltem u. n. Haar gleich sind. (Journ. Textile Inst. 23. Transact. 13—16. Jan. 1932.) FRIEDE.

E. Elöd und E. Silva, *Zur Kenntnis der Erschwerung von Naturseide*. (Studien über Beiz- und Färbevorgänge. XI. Mitt.) (IX. vgl. C. 1930. II. 3216.) Vff. konnten die Art der Einlagerung der Beschwerungsmittel in der Seide durch Mikrophotogramme nachweisen, wenn sie die Seide bzw. die Faserquerschnitte mit Hämatein färbten. Sie konnten so zeigen, daß bei reiner Zinnerschwerung das Zinnhydroxyd vornehmlich in der Kittsubstanz der Faser abgeschieden wird; dies ließ sich besonders nach Quellung der Seide mit Kupferoxydammoniak zeigen. Bei starker Zinnerschwerung war das Hydroxyd fadenförmig durch die ganze Faser, anscheinend entsprechend der Fibrillarstruktur der Seide, verteilt. Weiter untersuchten Vff. n. mit Zinn-Phosphat-Wasserglas erschwerte Seide, indem sie Seide u. Zinn durch HCl auflösten u. das hinterbleibende SiO₂-Skelett photographierten. Die Kieselsäure tritt nur dort auf, wo schon Zinnhydroxyd abgeschieden ist u. um so stärker, je mehr Zinn vorhanden war. (Melliands Textilber. 12. 757—59. Dez. 1931.)
 FRIEDEMANN.

Nellie Myres Roberts und Pauline Beery Mack, *Studie über den Einfluß von Licht und Luft auf die physikalischen Eigenschaften von erschwerten und unerschwerten Seiden*. Vff. untersuchten Seidengewebe, die teils unerschwert, teils zu 14—62% erschwert waren. Die Erschwerung war mit Zinnchlorid u. Dinatriumphosphat, teilweise mit nachfolgendem Wasserglasbad, teilweise mit einem handelsüblichen Mittel ausgeführt. Die hocherschwerten Seiden zeigten schon bei der Erschwerung einen starken Rückgang der Reißfestigkeit, der bei Lagerung im Dunklen u. bei Belichtung mit Tageslicht oder Quarzlampe noch stark zunahm. Zwei handelsüblich hocherschwerte Muster zeigten, 4 Monate im Zimmer beleuchtet, eine Festigkeit von nur 4,4 bzw. 4,77% der ursprünglichen Festigkeit. Im evakuierten Rohr war die Festigkeitsabnahme beim Lagern etwas geringer als in Luft. (Journ. Home Economics 24. 151—65. Febr. 1932.)
 FRIEDEMANN.

Anne Argue D'Olier und Pauline Beery Mack, *Einfluß der Lagerung im Dunklen auf die Bruchfestigkeit von erschwerten und unerschwerten Seiden*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Einfluß einer Lagerung im Dunklen über Zeiträume von 6—31 Monate auf erschwerte, wie auch unerschwerte Seiden war im Verhältnis zu den Festigkeitsverlusten bei Belichtung nur gering. (Journ. Home Economics 24. 165—70. Febr. 1932.)

FRIEDEMANN.

F. B. Webster, *Die Herstellung von Filzhüten*. (Textile Colorist 53. 838—39. 850. Dez. 1931.)

FRIEDEMANN.

Ben B. Fogler, *Nutzbarmachung von Holzabfall in den chemischen Industrien*. Verwendung der Abfälle zur Heizung, in der trockenen Dest., zur Herst. von Faserbri, Papier u. Pappen, in der Industrie des Linoleums, der plast. Massen, der Sprengstoffe usw. (Trans. A. S. M. E. Wood Industries 53. Nr. 21. 75—79. Dez. 1931. Cambridge, Mass.)

KÖNIG.

C. H. Kent, *Die Delthirna-Leimungsverfahren*. (Paper Mill Wood Pulp News 55. Nr. 4. 16—18. 23/1. 1932. — C. 1931. II. 2398.)

FRIEDEMANN.

E. Richter, *Über die Einwirkung von Salz auf Sulfitzellstoff*. Verschiedene Arten der Stoffauswertungen („relative Qualitätszahl“, „relative Reißfazzahl“ u. „relative Fazzahl“) werden erörtert u. zur Aufklärung bisher schwer verständlicher Schwankungen der Betriebsergebnisse herangezogen. Es zeigt sich dabei, daß mit steigendem Salzgeh. des Holzes der H₂SO₄-Geh. in der Ablauge steigt u. die Festigkeitseigg. schlechter werden. Der Salzeffekt setzt eine gewisse Dauer der Einw. des Salzes auf das Holz voraus; Verringerung der Ausbeute um ca. 10% u. eine besonders im gebleichten Stoff erkennbare, ziemlich große konstitutionelle Faserschwächung, wenn das Holz mehr als 2—3 Monate im Salzwasser gelegen hat. Die Einw. von Salzlg. bei Holz u. ungebleichtem Sulfitzellstoff ist gleichartig. Die Wrkg. verschiedener Salze wird verglichen, der zulässige Salzgeh. im Betriebswasser diskutiert u. bei verschiedenen Bleichverf. die Möglichkeit untersucht, die durch Salzlg. evtl. stattgefundenene Faserschädigung wieder auszugleichen. Anscheinend machen die Salzmoll- oder -ionen solche Valenzen im Cellulosemol. gebrauchsunfähig, die sich sonst nach oder bei vorsichtiger Bleiche gegenseitig abbinden oder verfestigen würden. Da unter den angewandten Zeitverhältnissen Salzlg. (CaCl₂-haltiges W.) während oder nach der Bleiche keinen Einfluß auf die Festigkeitseigg. mehr hat, macht das Salz seine Schädigung offenbar auf dem Umwege über eine Cellulose-Lignin-Cellulosesubstanz geltend. (Technol. u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikat. 29. 1—10. Beilage zu Wchbl. Papierfabr. 63. 27/2. 1932. Vancouver.)

KRÜGER.

L. Neuberger, *Stickstoffhaltige Kunstseide*. Betrachtungen über die Möglichkeit, N-haltige Kunstseiden aus Hornsubstanz, Gelatine, Leimstoffen, hochpolymeren Eiweißstoffen oder umgelöstem Fibroin zu erzeugen. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 59 bis 60. 3/2. 1932.)

FRIEDEMANN.

E. Hubert, *Über Herstellung und Eigenschaften künstlicher Schwämme aus Cellulose*. Vf. gibt aus der Patentliteratur einen kurzen Überblick über die Entw. des Verf. zur Darst. von *Viscoseschwämmen*. An Hand von Mikrophotographien werden die *Strukturen von Natur-, Gummi- u. Celluloseschwämmen* bestimmt. Dabei erweist sich der Naturschwamm als ein dreidimensionales Netzwerk, der Gummischwamm als ein fester Schaum, während der Viscoseschwamm als eine Kombination beider Systeme große, schaumartig konstituierte Poren besitzt, wogegen die Porenwandungen u. Porenzwischenräume von einem capillaren Netzwerk gebildet werden. Vf. entwickelt einen Mechanismus für die Bldg. der Poren u. der feinen Capillarstruktur. Die Summe der einzelnen Porenvöll. entspricht dem Vol. des ungel. bleibenden Salzes, welches als Porenbildner benutzt wird u. das gesamte Capillarvol. wird durch die Konz. der Viscose u. die Löslichkeit des Porensalzes bestimmt. — Es werden Methoden zur zahlenmäßigen Best. der *Wasseraufnahme, Wasserabgabe, Saugfähigkeit* u. der *Weichheit* angegeben. (Kolloid-Ztschr. 57. 253—58. Dez. 1931.)

COHN.

—, *Die Fabrikation der Acetatseide*. Fabrikation bei der ALLIANCE ARTIFICIAL SILK Ltd., Lowestoft (England). (Ind. Chemist chem. Manufacturer 7. 464—69. 14/11. 1931.)

FRIEDEMANN.

Carl Boller, *Neue Wege der Kunstlederindustrie*. Durch Zusatz von oxydierten oder sulfonierten Ölen zu Nitrocellulose lassen sich Filme von hoher Reißfestigkeit u. Dehnung erzielen. (Kunststoffe 21. 241—43. 1931.)

SCHEIFELE.

Ernst Theodor Rydberg, Liljeholmen (Schweden), *Undurchdringlichmachen von Stoffen mit Faserstruktur*. Um Leder, Pappe u. dgl. gegen Fl. undurchdringlich zu machen, taucht man die betreffenden Stoffe in eine Mischung von „vulkanisierbarem“ Öl, z. B. *Leinöl*, und einer zur vollständigen „Vulkanisation“ nicht ausreichenden Menge *Schwefelchlorür* und nimmt hierauf eine Nachbehandlung mit einer weiteren Menge *Schwefelchlorür* vor, um die Faktisbildg. zu vollenden. (E. P. 364 466 vom 14/4. 1931, ausg. 28/1. 1932.) BEIERSDORF.

Celanes Corp. of America, Delaware, übert. von: **Camille Dreyfus**, New York, und **Herbert Platt**, Cumberland, *Unentflammarmachen von Geweben u. dgl.* Um Faserstoffe, wie Gewebe aller Art, Papier, Holz u. dgl., insbesondere aber Garne u. Gewebe aus organ. Cellulosederiv. feuersicher zu machen, behandelt man sie in einem eine *Phosphorsäure*, insbesondere H_3PO_4 , enthaltenden Bad. Dem Bade können auch noch geeignete Salze, wie Aluminiumacetat, zugesetzt werden. An Stelle der Phosphorsäure kann man auch dann saure Salze oder auch Arsen- oder Antimonsäuren verwenden. (A. P. 1 837 150 vom 29/8. 1927, ausg. 15/12. 1931.) BEIERSDORF.

Celanes Corp. of America, Delaware, übert. von: **Camille Dreyfus**, New York, und **Herbert Platt**, Cumberland, *Verminderung des Glanzes von organische Cellulosederivate enthaltenden Textilstoffen*. Man behandelt die Textilstoffe mit einem Athanolamin u. setzt sie dann der Einw. von überhitztem Dampf aus. Geeignet ist besonders *Triäthanolamin*, doch kann man auch *Mono-* oder *Diäthanolamin*, vorzugsweise in Mischung mit *Triäthanolamin*, verwenden. Das Mattierungsmittel kann auch lokal mittels Schablonen auf den Stoff aufgebracht werden; auch kann man es in Form einer mit Hilfe von Stärke o. dgl. hergestellten Paste verwenden. (A. P. 1 836 527 vom 30/7. 1929, ausg. 15/12. 1931.) BEIERSDORF.

Vickers Ltd. und Owen David Lucas, London, *Rösten von Bastfasern*. Man legt die Pflanzenstengel 12—24 Stdn. in ein 25° w., aus W. u. bereits verbrauchter Röstfl. bestehendes Bad, läßt einen Teil der Fl. ablaufen, füllt mit frischem W. wieder auf u. erwärmt auf 37°. Die holzigen Bestandteile werden vor Beginn der Röste entfernt u. als Matte über den Röstbehälter gelegt, um das Wachstum der Bakterien zu fördern. Zum Schluß wird das W. schwach alkal. gemacht, um ein neutral reagierendes Stroh zu erhalten. (E. P. 339 808 vom 23/12. 1929, ausg. 8/1. 1931.) ENGEROFF.

Georges de Geyter, Belgien, *Verfahren und Vorrichtung zum Oxydieren, Trocknen und Wenden von Pflanzenfasern während der Röste*. Die Pflanzenstengel, insbesondere vom *Flachs*, werden nach dem Ablassen der Fl. bei genau regulierter Temp. u. Feuchtigkeit gründlich gelüftet, um die Fermentwrkg. einzuleiten, u. dann wieder mit Fl. getränkt. Diese beiden Vorgänge werden abwechselnd bis zur Erschöpfung der aeroben Fermentbakterien durchgeführt. Die Fermentation wird nun anaerob unter W. fortgesetzt, bis sich die Fasern herauslösen; die Fl. wird abgelassen u. die Fasern werden alsdann durch dauernde, gegebenenfalls w. Luftzufuhr getrocknet. — Die Behandlung des Gutes erfolgt in einer vertikal unterteilten Kammer, in deren unterer Hälfte, die mit Siebboden u. Überlauf versehen ist, sich das Rohmaterial befindet, während die obere Hälfte, durch einen Kanal mit der unteren verbunden, um das Gut durch Luftdruck herauf u. herunter, bzw. aus der Fl. zu bewegen, durch Querstäbe abgeteilt u. als Luftzuführungsraum ausgebildet ist. Über der Kammer befindet sich der heizbare W.-Behälter, von dem das W. durch Gefälle in die unterste Abteilung gelangt. (F. P. 702 994 vom 24/9. 1930, ausg. 22/4. 1931. Belg. Prior. 16/11. 1929.) ENGEROFF.

Soc. Industrielle et Agricole des Textiles de Madagascar, Frankreich, *Gewinnung von Textilfasern*, insbesondere aus Jute, Flachs, Paka. Die Pflanzenstengel werden mehrere Stdn. mit verd. 90° h. NaOH, der man zum Schluß eine 3% ig. Ca-Hypochloritlg. zugibt, behandelt. Die Fasern werden gewaschen, mit verd. HCl abgesäuert, ausgequetscht u. getrocknet. Das anfallende Werg wird in einem Na-Bisulfidbad bei 50—60° behandelt, ausgewaschen, getrocknet u. dann kardiert. (F. P. 700 012 vom 14/11. 1929, ausg. 23/2. 1931.) ENGEROFF.

Egon Elöd, D^eutschland, *Herstellung von Roßhaasersatz*, insbesondere als Füll- u. Polstermaterial. Cocosnuß- oder Agavefasern werden nach Entfernung der Einbettungssubstanz entweder 20—30 Min. mit 2—3% ig. NaOH in einem geschlossenen Behälter bei 120—135° oder 2—3 Stdn. bei Temp. unter 100° behandelt. Die von Inkrusten befreiten Fasern werden gewaschen, getrocknet u. der Einw. von Glycerin, $MgCl_2$, Fettsäureemulsionen oder deren Gemischen ausgesetzt. (F. P. 694 683 vom 29/4. 1930, ausg. 6/12. 1930. D. Prior. 1/5. 1929. E. P. 354 347 vom 30/4. 1930, ausg. 3/9. 1931.)

D. Prior. 1/5. 1929. Zus. zu E. P. 308 720; C. 1929. II. 1241. E. P. 356 754 vom 6/6. 1930, ausg. 8/10. 1931. D. Prior. 4/1. 1930.)
 ENGEROFF.

Färberei & Appretur Ges. (vorm. A. Blavel & Fritz Lindenmeyer), übert. von: **Stephan Jost**, Basel, *Behandlung von Seide*. Beschwerte Seide wird nach dem Färben $\frac{1}{2}$ Stde. in einem 40° w. Bade behandelt, das außer Seife u. *Sericin* etwa 5 g NH_3 , Na_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, oder eine organ. Base z. B. β -Naphthylamin enthält. Die Festigkeit der Seide wird dadurch verbessert. (A. P. 1 823 606 vom 16/1. 1925, ausg. 15/9. 1931. D. Prior. 8/11. 1924.)
 ENGEROFF.

Alessandro Gandini, Monza (Italien), *Herstellung von Seidenfilz*. Man behandelt die Seidenfasern oder Mischungen dieser mit anderen Fasern, um die Eiweißstoffe unl. zu machen, in einem mit HCl angesäuerten Bad von HgCl_2 bei etwa 45–50° oder setzt sie ultravioletten Strahlen aus, wäscht aus, trocknet u. unterwirft sie dem üblichen Filzprozeß. Statt HgCl_2 -Lsg. kann man auch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. oder die Lsg. eines anderen Schwermetallsalzes verwenden. (E. P. 364 815 vom 22/12. 1930, ausg. 4/2. 1932.)
 BEIERSDORF.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **Amos Lawrence Allen**, Dalton, Massach., *Verfahren zur Herstellung von dünnem Papier aus Kraftzellstoff*. Der aus der Papierstoffmühle kommende Kraftzellstoff wird von Chemikalien befreit u. dann mit einer bestimmten Menge W. zunächst unter milden u. dann unter immer stärkeren Bedingungen geholländert. (E. P. 363 191 vom 26/1. 1931, ausg. 7/1. 1932. A. Prior. 25/1. 1930.)
 M. F. MÜLLER.

Gustav Adolf Jahn, Bad Godesberg, *Verfahren zur Herstellung von mit wasser-dichtmachenden Stoffen getränkten ein- oder mehrlagigen Dach- und Isolierpappen, -papieren, -filzen* nach Patent 530529, dad. gek., daß die Wellung ganz oder teilweise ungeradlinig, z. B. bogen-, schlangen- oder zackenförmig, erfolgt. (D. R. P. 543 733 Kl. 55f vom 28/3. 1931, ausg. 10/2. 1932. Zus. zu D. R. P. 530 529; C. 1931. II. 2536.)
 M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von oxalkylierten hochpolymeren Kohlenhydraten*, dad. gek., daß man Cellulose in einem sauren Medium mit *Alkylenoxyden* oder ihren Substitutionsprodd. behandelt. Das Verf. eignet sich nicht nur für Cellulose, Hydrocellulose, regenerierte Cellulose, sondern auch für alle anderen hochpolymeren Kohlenhydrate, z. B. Stärke, Dextrin, Agar-Agar. Als Oxalkylierungsmittel können ferner benutzt werden Alkylenoxyde, deren H-Atome zum Teil substituiert sind, wie z. B. Glycide. Beispiele erläutern die Herst. primärer acetondlöslicher Celluloseacetate. (D. R. P. 542 867 Kl. 12o vom 9/4. 1930, ausg. 29/1. 1932.)
 ENGEROFF.

Kodak Pathé (Soc. Anon. Franç.), Frankreich und **Kodak Ltd.**, London, übert. von: **Carl Jackson Mahn**, Rochester, U. S. A., *Celluloseacetat*. Die fertige Celluloseacetylierungsmischung versetzt man mit einer Lsg. von 2 Thn. 35%ig. HCl in 5 Thn. Essigsäure bei 20°. Nach gründlichem Vermischen fällt man in Essigsäure aus, wäscht u. trocknet. Die Filme aus diesem Celluloseacetat zeichnen sich durch außerordentliche Klarheit u. Schlierenfreiheit aus. (F. P. 700 345 vom 30/7. 1930, ausg. 27/2. 1931. A. Prior. 10/8. 1929. E. P. 350 310 vom 25/7. 1930, ausg. 2/7. 1931. A. Prior. 10/8. 1929.)
 ENGEROFF.

Kodak Pathé (Soc. Anon. Franç.), Frankreich und **Kodak Ltd.**, London, *Herstellung von Celluloseacetat*. Die mit einem Katalysator, z. B. H_2SO_4 oder p-Toluol-sulfonsäure, getränkte Cellulose wird in einem Autoklaven der Einw. von dampfförmigem Essigsäureanhydrid bei etwa 60° ausgesetzt, wobei die sich bildende Essigsäure mit der Cellulose dauernd in Berührung bleibt. (F. P. 692 365 vom 20/3. 1930, ausg. 5/11. 1930. E. P. 345 800 vom 11/3. 1930, ausg. 23/4. 1931.)
 ENGEROFF.

Kodak Pathé (Soc. Anon. Franç.), Frankreich und **Kodak Ltd.**, London, *Gewinnung von Celluloseacetat aus der Acetylierungslösung*. Als Fällbad wird eine 20 bis 50%ig. Essigsäure verwendet, in die man die Cellulose-lsg. unter kräftigem Rühren einbringt. Dieses Bad läßt sich wieder gut aufarbeiten u. die Essigsäure für neue Acetylierungen verwenden. (F. P. 693 133 vom 1/4. 1930, ausg. 17/11. 1930. E. P. 342 596 vom 28/3. 1930, ausg. 26/2. 1931.)
 ENGEROFF.

Kodak Pathé (Soc. Anon. Franç.), Frankreich und **Kodak Ltd.**, London, übert. von: **Carl Jackson Mahn**, Rochester, U. S. A., *Celluloseester*. Um eine gleichmäßige, milde Acetylierung, ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit durchzuführen, trinkt man z. B. 100 kg Baumwolle mit 700 kg Essigsäure u. gibt nach 4 Stdn. 100 kg Äthylchlorid, Bzl. oder Äthylacetat o. dgl. zu. Das Gemisch wird einer azotrop.

Dest. unterworfen, dergestalt, daß mit dem übergelassenen Äthylchlorid W. mitgerissen wird. Danach wird in üblicher Weise acetyliert. (F. P. 689 200 vom 31/1. 1930, ausg. 3/9. 1930. A. Prior. 1/2. 1929. E. P. 349 959 vom 1/2. 1930, ausg. 2/7. 1931. A. Prior. 1/2. 1929.) ENGEROFF.

Kodak Pathé (Soc. Anon. Franç.), Frankreich und Kodak Ltd., London, Herstellung von Celluloseestern. Nicht vollständig acylierte Celluloseester, z. B. hydroliertes, acetonl. Acetat mit weniger als 3 Acetylgruppen, wird mit konz. aliph. oder arom. ein- oder zweibas. Säuren mit einer OH-Gruppe in α -Stellung, z. B. Milch-, Wein-, Glykol-, Glycerin-, Phenylglykol-, Apfelsäure, oder mit α - oder γ -Ketosäuren, z. B. α -Ketopropion-, α -Ketobutter-, α -Ketovalerian-, α -Ketocapron-, γ -Ketovaleriansäure, am Rückflußkühler bei etwa 100° behandelt. Man erhält im ersten Falle nach dem Ausfällen der Lsg. wasserl. Cellulosemischester, im zweiten in Aceton u. A.-W.-Gemischen l. Ester. (F. P. 690 115 vom 17/2. 1930, ausg. 16/9. 1930. A. Prior. 18/2. 1929. F. P. 690 458 vom 22/2. 1930, ausg. 20/9. 1930. A. Prior. 25/2. 1929. E. P. 338 201 vom 16/8. 1929, ausg. 11/12. 1930. A. Prior. 18/2. 1929. 338 202 vom 16/8. 1929 vom 16/8. 1929, ausg. 11/12. 1930. A. Prior. 25/2. 1929.) ENGEROFF.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Herstellung feinfädiger Kunstseide aus Acetylcellulose nach dem Naßspinnverfahren. Man verwendet als Lösungsm. ein Gemisch von Nichtlösern, von denen zumindest einer im Fallbad l. ist. Das Lösungsm. besteht z. B. aus Dichloräthylbenzol u. A. Als Fallbad verwendet man W. von 40 bis 50°. Die Spinnungsgeschwindigkeit beträgt mehr als 100 m pro Min. Man erhält Fäden von 0,2 bis 0,3 Deniers u. darunter. (F. P. 717 419 vom 21/5. 1931, ausg. 8/1. 1932. D. Prior. 23/9. 1930.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Dohse, Ludwigshafen a. Rh., Hermann Mark und Friedrich Moll, Mannheim), Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen mittels Kupferhydroxyds und wässriger Äthylendiamins, dad. gek., daß man das Verhältnis von Kupferhydroxyd zu Äthylendiamin so wählt, daß die Cellulose lsgg. weniger als 2 Mol Äthylendiamin auf 1 At.-Gew. Kupfer enthalten. Beispiel: In 1000 ccm einer Suspension bzw. Lsg. von 68,6 g Kupferhydroxyd = 0,7 Mol u. 48,0 g Äthylendiamin = 0,8 Mol in W. werden 80 g Cellulose als Linters eingetragen. Es werden klare, dickfl. Lsgg. erhalten. (D. R. P. 542 816 Kl. 29b vom 25/4. 1930, ausg. 9/2. 1932.) ENGEROFF.

Cellocilk Co., Philadelphia, übert. von: William H. Furness, National Park, V. St. A., Kunstseide. Eine Kupferoxydammoniakcellulose lsgg., die mit W. auf einen Cellulosegeh. von 3—5% verd. worden ist, wird in 20%/ig. NaOH versponnen, wobei Fäden von 1 1/2 den. bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 73—83 m oder von nur 9 m erhalten werden. Der koagulierte Faden läuft über zwei Abzugswalzen auf eine Zwirnspeule. Während dieser Behandlung erfolgt die Streckung u. Verfestigung des Fadens. Für die Nachbehandlung wird der Faden von den Spulen, die einen abnehmbaren Kopf besitzen, abgezogen, läuft unter Spannung durch ein schwach alkal. Weichmachungs- u. ein Säurebad auf die Aufnahmespeule, auf der er gewaschen u. getrocknet wird. Die Seide zeichnet sich dadurch aus, daß sie trocken u. naß dieselbe Längung besitzt, d. h. etwa 4—10%. (A. P. 1 770 750 vom 6/4. 1927, ausg. 15/7. 1930.) ENG.

Brysilka Ltd., Friedrich Wilhelm Schubert und William Arthur Entwistle, Apperley Bridge, Bradford, England, Herstellung von Kunstseide. Den Spinntrichtern beim Kupferstreckspinnverf. werden die verschiedensten Formen gegeben, indem man sie z. B. mit Rinnen oder Ausbuchtungen versieht, sie in Form von Fischschwänzen nach unten ellipt. verbreitert, mit einer Längswand versieht, um einzelne Bündel zu spinnen usw., wobei die Innenwand stets glatt bleibt, damit der Lauf des Fallbades u. der Fäden beobachtet oder nach Erfordern geleitet werden kann. Einige erfahrungsgemäß ausgebildete Trichterformen sind an Hand von Zeichnungen erläutert. (E. P. 344 560 vom 19/9. 1929, ausg. 9/4. 1931. Zus. zu E. P. 296 856; C. 1929. I. 327.) ENG.

N. V. Algemeene Kunstzijde Unie, Arnhem, Holland, Herstellung von Viscose-seide. Man verarbeitet eine Viscose, der man weniger als 2% (auf Viscose berechnet) sulfurierte Fettsäure oder sulfuriertes Fett mit einem hohen Geh. organ. gebundener H₂SO₄ in einem beliebigen Stadium des Herstellungsprozesses hinzugefügt hat. Insbesondere eignet sich ein unter dem Handelsnamen „Praestabit“ bekanntes Sulfuricinat mit einem Sulfurierungsgrad von 93% nach LANDOLT. Man kann der Viscose außerdem gleichzeitig noch geringe Mengen alkylierter arom. Sulfonsäuren einverleiben. (E. P. 363 908 vom 5/3. 1931, ausg. 21/1. 1932. Holl. Prior. 8/3. 1930.) ENG.

Leonhard Clayton, England, *Herstellung von Viscoseseide mit mattem Glanz*. Man verspinnt eine Viscoselsg., der man *Kautschuk* oder dessen *Deriv.* zweckmäßig in Form von *Latex*, gegebenenfalls in Ggw. von Schutzkolloiden, wie z. B. von *Gelatine*, *Casein*, *Saponin*, *Leim*, *Harz*, *Stärke*, zugefügt hat. (E. P. 364 904 vom 18/2. 1931, ausg. 4/2. 1932.) ENGEROFF.

Allgemeine Kunstzijde Unie N. V., Arnhem, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus Viscose nach dem Spinnlopfspinnverfahren* unter Einleiten einer gegebenenfalls koagulierenden oder zersetzenden Fl. in den Spinntrichter, dad. gek., daß während des ganzen Spinnverf. der Stiel u. der Kelch des Spinntrichters mit Fl. gefüllt bleibt. (D. R. P. 543 144 Kl. 29 a vom 17/10. 1929, ausg. 1/2. 1932.) ENG.

Michel Jean Dassonville, Neuilly sur Seine, *Herstellung von künstlicher Wolle*. Durch Veränderung des Druckes der Cellulosespinnlsg., z. B. durch ein auf den Pumpenkolben wirkendes veränderliches Druckluftgebläse, eine mechan. oder elektr. bewegte Blattfeder u. dgl., oder durch fortlaufende Änderung der Spinnlösungszufuhr erhält man Fäden mit regelmäßigen Verdickungen, die nach dem Koagulieren noch eine Kräuselung dadurch erhalten, daß sie durch zwei gegeneinander laufende Wellen gehen, von denen die eine glatt, die andere gezähnt ist. (E. P. 352 692 vom 18/6. 1930, ausg. 6/8. 1931. F. Prior. 26/6. 1929.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zum Waschen und Nachbehandeln von Zentrifugenseide-Spinnkuchen*, 1. dad. gek., daß Kunstseide-Spinnkuchen auf durchlochtem, röhrenförmigen Trägern aufgereiht, umgezogen u. einer abwechselnden oder gleichzeitigen Besprühung u. Tauchung mit W. oder Nachbehandlungsfl. unterworfen werden. — Vorr. zur Ausführung des Verf. nach 1., bestehend aus in Reihen angeordneten Tauchwannen mit Antrieben zum Drehen der auf durchlässigen Hohlkörpern aufgereihten Spinnkuchen u. aus Traufenvorr. (D. R. P. 543 145 Kl. 29 a vom 22/3. 1929, ausg. 2/2. 1932.) ENGEROFF.

Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H., Köln-Merheim, *Nachbehandlung von Kunstseide*. Die Spinnkuchen werden auf feste Unterlagen gesetzt, gegebenenfalls mehrere übereinander. Durch ein axial geführtes, durchlöcherteres Rohr wird Waschl. von innen nach außen zugeführt. Bei dieser Behandlung läuft ein Teil des W. über die Kuchen von oben hinweg u. lockert die Fadenlage. Einzelne Kuchen können auch, um die Einw. der Fl. intensiver zu gestalten, mit einer durchlöcherteren Haube versehen werden. (E. P. 344 279 vom 29/4. 1930, ausg. 26/3. 1931. D. Prior. 29/4. 1929.) ENGEROFF.

Courtaulds Ltd., London, **William Henry Stokes** und **Eric Andrew Morton**, Coventry, *Behandlung von Kunstseide*. Die Spinnkuchen werden in einer Apparatur auf perforierten Spulen übereinander angeordnet, wobei sich zwischen jedem ein mit Siebboden versehener Trog befindet. Über u. unter jeden Kuchen werden mehrere Stoffstreifen gelegt, die das aus den Trögen tropfende W. außen über die Seide führen; das sich dabei innerhalb der Spule sammelnde W. wird durch den unteren Stoffstreifen ebenfalls wieder auf die Außenseite des Spinnkuchens geleitet. (E. P. 343 730 vom 11/2. 1930, ausg. 19/3. 1931.) ENGEROFF.

Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H., Köln-Merheim, *Herstellung von Kunstseide*. Man zieht die Seide nach vorherigem Lockern von den gewaschenen u. getrockneten Spinnkuchen über Kopf ab u. spult auf Kreuzspulen. Dadurch kann die Abzugsgeschwindigkeit auf 800 m gebracht werden u. man kann Spulen von etwa 20 cm Durchmesser erhalten. (E. P. 354 964 vom 14/7. 1930, ausg. 10/9. 1931. D. Prior. 31/7. 1929.) ENGEROFF.

La Cellophane, Soc. An., Paris, *Cellulosehülle für Würste und andere wasserhaltige Waren*. Die Hülle besteht aus regenerierter Cellulose aus z. B. Kupferammoniak- oder Nitrocelluloselsgg. in Form von bandförmigen Streifen, deren übereinander gelegte Kanten unter Verwendung eines ihre Oberfläche lösenden Mittels vereinigt sind. Bei der Vereinigung der Oberflächen wendet man gegebenenfalls Druck an. Als Lösungsmm. dienen konz. Lsgg. von $ZnCl_2$, H_2PO_4 von 60° Bé, NH_3 -haltige Kupferoxydlsgg., $Ca(CNS)_2$ -Lsgg. oder H_2SO_4 von 66° Bé. (N. P. 46 770 vom 19/6. 1928, ausg. 5/8. 1929. F. Prior. 24/6. 1927 u. 7/4. 1928.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Letters**, Düneberg), *Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen aus Cellulose* u. Chlorzinklsg., 1. dad. gek., daß man die Cellulose bei niedrigen Tempp. mit einem Überschuß von Chlorzinklsg. eine bestimmte Zeit trinkt u. den Überschuß wieder entfernt, worauf die M. nur so weit erhitzt u. unter Druck geformt wird, daß wohl eine genügende Lsg.,

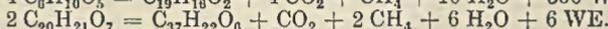
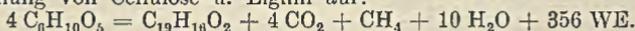
aber kein hydrolyt. Abbau eintritt. — 2. dad. gek., daß man zur Erzielung einer weicheren M. entweder reine Chlorzinklsgg. oder solche mit geringen Zusätzen von NaCl, MgCl₂, FCl₂ usw. verwendet oder für härtere Massen Erdalkalichloride zusetzt, wobei auch die Salze in geeigneter Weise gemischt werden können. (D. R. P. 544 328 Kl. 39b vom 28/9. 1929, ausg. 16/2. 1932.)
ENGEROFF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Plastische Massen aus Celluloseestern oder -äthern*, die als Lösungs- oder Weichmachungsmittel 2—60 Teile Pentaerythritäther, hergestellt durch Erhitzen von Pentaerythrit, Äthylchlorid, einem organ. Lösungsm. u. Alkali im Autoklaven, enthalten. (E. P. 358 393 vom 28/1. 1931, ausg. 29/10. 1931. A. Prior. 28/1. 1930.)
ENGEROFF.

Francesco Carlo Palazzo e Fortunato Palazzo, *Produzione della cellulosa da materie prime siciliane*. Palermo: Ires 1931. (73 S.) 8°.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

E. Berl und A. Schmidt, *Über die Entstehung der Kohlen. II. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium*. (I. vgl. C. 1928. I. 2935.) Die Vff. stellen aus Cellulose u. Lignin durch Inkohlung nach BERGIUS mit fl. W. oder Kochsalzlsgg. bei erhöhter Temp. kohleähnliche Prodd. her. Im Gegensatz zu FUCHS u. HORN (C. 1931. I. 3416) wird die Meinung vertreten, daß bakterielle Zers.-Vorgänge bei der Kohlebdg. eine nur untergeordnete Rolle gespielt haben. Der stark exotherme Verlauf der Inkohlung von Cellulose rechtfertigt die Annahme, daß die Kohlebdg. unter merklicher Temp.-Erhöhung vor sich gegangen ist. Zwischen 225—250° erfährt die kristalline Struktur der Cellulose eine charakterist. Veränderung. Unter Zerstörung des kristallinen Aufbaues erleidet sie einen starken Abbau zu teilweise unl., teilweise wasserl., teilweise gasförmigen Prodd. Die Cellulose liefert beträchtlich mehr alkalilösl. Phenole u. Phenolcarbonsäuren als das Lignin. Diese Phenole u. Phenolcarbonsäuren gehen bei steigender Temp. in unl. Humuskohle über. Die Ligninkohle enthält bei Temp. bis 350° noch 3,5% Methoxyl. Da Steinkohle wenig oder gar kein Methoxyl enthält, spricht diese Tatsache gegen die Theorie von FISCHER u. SCHRADER, daß das Lignin bevorzugt an der Steinkohlenbdg. teilgenommen hat. Die wasserlösl. Inkohlungsprodd. der Cellulose scheiden beim Eindampfen humussäureartige Stoffe ab, die starkes Reduktionsvermögen zeigen. Aus Lignin entstehen in geringeren Anteilen Formaldehyd, Methylalkohol, Aceton u. a. An gasförmigen Prodd. entstehen bei der Inkohlung CO₂ u. CH₄, dessen Vorhandensein demnach nicht nur auf Cellulosegärung zurückzuführen ist. Aus den Versuchsergebnissen stellen die Vff. folgende Bruttogleichungen für die Inkohlung von Cellulose u. Lignin auf:



Die mit Hilfe der spezif. Wärmen errechnete maximale Inkohlungstemp. beläuft sich für Cellulose auf 1480°, für das Lignin auf 22°. (LIEBIGS Ann. 493. 97—123. 4/2. 1932. Darmstadt, Chem. techn. Inst. Hochschule.)
WINNACKER.

E. Berl und A. Schmidt, *Über die Entstehung der Kohlen. III. Die Inkohlung von Harzen und Wachsen in neutralem Medium*. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Inkohlung von Harzen u. Wachsen mit fl. W. erhalten die Vff. montanwachsähnliche Stoffe, welche dem Braunkohlenbitumen ähnlich sind. Kiefernharz geht mit steigender Temp. in einen dickfl. Zustand über; unter Abspaltung von CO₂ u. etwas Wasserstoff entstehen aus Harzsäuren KW-stoffe. Dies kommt in der Abnahme der SZ. u. VZ. zum Ausdruck. Aus Wachsen entstehen unter gleichen Bedingungen Prodd. mit zunehmender SZ. u. geringerer VZ. Diese umgewandelten Prodd. vergleichen die Vff. mit dem Montanwachs der natürlichen Kohlen, das bei zunehmender Vertorfung vom Torf bis zur Braunkohle eine ähnliche Umwandlung erfährt. Wachse, wie Harze behalten bei Inkohlung unter extrem hohen Temp. (bis 350°) ihre charakterist. Eigg. bei, welche denen des Montanwachses der Braunkohle ähnlich sehen. Da das Steinkohlenbitumen keine montanwachsähnlichen Extraktstoffe enthält, folgern die Vff. mit POTONIÉ (Die Entstehung der Steinkohle, Berlin 1920), daß die Pflanzen der Steinkohlenflora harz- u. wachsaarm gewesen sind. Die typ. Eigg. des Braunkohlenbitumens bleiben bei Temp. bis 350° erhalten, so daß eine Umwandlung von Braunkohle in Steinkohle unter diesen Bedingungen unmöglich erscheint. (LIEBIGS Ann. 493. 124—35. 4/2. 1932. Darmstadt, Chem. techn. Inst. Hochschule.)
WINNACKER.

E. Berl und A. Schmidt, *Über die Entstehung der Kohlen. IV. Die Verschwelung der künstlichen Kohlen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. unterziehen die aus Cellulose, Lignin u. aus Harzen u. Wachsen entstandenen Kohlen einer eingehenden Unters. Vermöge ihres hohen Extraktgeh. läßt sich Cellulosekohle durch einen Druck von 2000 bis 3000 kg/qcm bei 200° zu einer festen, glänzenden M. pressen. Da Cellulose allein wesentliche Mengen an Extraktstoffen liefert, muß der Bitumengeh. der Kohlen nicht notwendigerweise aus Harzen, Wachsen u. Eiweißstoffen herrühren. Bei der Tieftemperaturverschwelung liefert die Cellulosekohle eine Urteerausbeute, die mit jener aus Gasflammkohle übereinstimmt. Die Ligninkohle liefert keine wesentlichen Mengen Extrakt u. Urteer. Bei der Inkohlung entstehen aus Cellulose wesentliche Anteile arom. Verb., wie Phenole u. Phenolcarbonsäuren. Die Cellulose kann deshalb, entgegen der Behauptung von FISCHER u. SCHRADER, durchaus die Muttersubstanz der teilweise arom. Steinkohle sein. Die Hochtemperaturverschwelung der gleichen Kohlen zeigt, daß die Cellulosekohle mehr Teer zu liefern vermag als die Ligninkohle. Hinsichtlich des Geh. an Teer u. Benzol-KW-stoffen zeigt der Hochtemperaturteer aus Cellulosekohle beträchtliche Ähnlichkeit mit dem aus Gasflammkohle. (LIEBIGS Ann. 493. 135—52. 4/2. 1932. Darmstadt, Chem. techn. Inst. Hochschule.) WINN.

R. Lieske, *Bemerkungen zu dem Aufsatz von P. Krassa: „Zur Frage der Entstehung der Kohlen“.* (Vgl. KRASSA, C. 1932. I. 1851.) Korrodiertes Holz nach Art des „Palo podrido“ tritt auch bei uns auf, ohne daß bisher der Beweis erbracht wurde, einen Pilz als Ursache des Holzabbaues betrachten zu müssen. Die Holzkorrosion kann nicht die Kohlenentstehung erklären, hingegen das Vork. von Celluloseresten in jüngeren Kohlelagern. (Angew. Chem. 45. 108. 30/1. 1932. Mülheim-Ruhr.) SCHUSF.

A. Eccles, H. Kay und A. McCulloch, *Einige Beobachtungen über die chemische Konstitution der Kohle. Die Einwirkung von Chlor auf Kohle.* Teil III: *Die Einwirkung von Lösungsmitteln.* (II. vgl. C. 1931. I. 2959.) Nach Besprechung der Arbeiten über die Einw. von Oxydationsmitteln auf Kohle bzw. die Humine werden Vers.-Ergebnisse betreffend die Chlorierung von Wigan- u. Arleykohle mitgeteilt. Während die chlorierten Kohlen keine Verkokungseigg. zeigen, werden durch Extraktion mit Bzl. größere Mengen von Prodd. erhalten, die teilweise schmelzbar u. verkokbar sind, teilweise auch nicht. Aus dem Bzl.-Unlöslichen extrahiert Aceton weitere Substanzen, die jedoch durch Acetonkondensationsprodd. verunreinigt sind. Sowohl der Bzl.- als auch der Acetonextrakt sind in Chlf. I., das den anderen Extraktionsmitteln zugefügt, die Gesamtmenge an Extrahierbarem erhöht. Pyridin extrahiert ebenfalls, aber nur geringe Mengen, wobei chem. Einw. nicht ausgeschlossen ist. Aus den Extraktionsergebnissen scheint hervorzugehen, daß auf diesem Wege die Herst. chem. wohldefinierter Substanzen aus Kohle möglich sein könnte; die Verss. werden in dieser Richtung fortgesetzt. (Journ. Soc. chem. Inst. 51. Transact. 49—59. 12/2. 1932. Manchester.) SCHUSTER.

P. Schläpfer und E. Müller, *Studien über den Bläh- und Backvorgang bei der thermischen Behandlung von Steinkohlen.* (Vgl. C. 1932. I. 1180.) Nach einer Übersicht über den Verkokungsmechanismus u. die darüber herrschenden Ansichten werden von 4 Kohlentypen — Boltigen, Neumühl, Heinitz, La Houve — Erweichungspunkt, Blähgrad, Backfähigkeit, Treibdruck u. Gasdurchlässigkeit bestimmt. Diese Eigg. hängen von der Art der Wärmezufuhr u. von der Warmevorbehandlung unterhalb der sichtbaren Zers. ab; sie gehen auch dann teilweise verloren, wenn die Vorerwärmung in Ggw. von N₂ oder im Hochvakuum erfolgt. Daher sind nicht allein Oxydationsvorgänge, sondern auch intramolekulare Umwandlungen der Kohlenstoffsubstanz die Ursache für den Rückgang der Verkokungseigg. Da das Maximum des Widerstandes gegen den Gasdurchgang mit dem Ende der Blähung zusammenfällt, gibt dieser charakterist. Punkt nicht die größte Plastizität an, sondern die Wiederverfestigung der Koksmasse. (Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 11. 201—11. 358—60. 365—82. 12. 9—23. Januar 1932.) SCHUSTER.

Edmond Connerade, *Die katalytische Hydrierung von Brennstoffen.* Vf. gibt einen Überblick über den augenblicklichen Stand der Druckhydrierung von Brennstoffen. Die Wrkg. verschiedener Katalysatoren, vor allen Dingen des Mo, wird besprochen. Bei 400° wird das Mo durch den anwesenden Wasserstoff reduziert. Ungesätt. u. arom. WK-stoffe einerseits u. Wasserstoff andererseits bilden mit dreiwertig Mo Additionsverb. mit gesteigerter Reaktionsfähigkeit. (Ind. chim. Belge [2] 3. 53—64. Febr. 1932. Mons, P'École des Mins.) WINNACKER.

Franz Fischer, Theo Bahr und A. J. Petrick, *Über die katalytische Reduktion von Teerphenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen.* Phenole konnten an hochakt. Mo-

Kontakten, hergestellt durch Lösen des Mo in HNO₃ u. Verglühen des Nitrates, ohne Anwendung erhöhter Drucke bei 350—400° zu aromat. KW-stoffen reduziert werden, ohne Abspaltung von Methylgruppen. Neben Mo können W, Cr, U, Zn, Al sowie Gemische aus diesen verwendet werden. Neben aromat. KW-stoffen werden geringe Mengen Äther gebildet. Reduziert wurden Phenole, Kresole, Xylenole, Dioxybenzole, Naphthole sowie techn. phenol- u. kresolhaltige Öle u. Teerfraktionen. Bei Anwendung geringer Überdrucke, bis 20 atü, wird die Hydrierung gefördert, daneben tritt auch eine Hydrierung zu hydroaromat. KW-stoffen ein. (Brennstoff-Chem. 13. 45—46. 1/2. 1932. Mühlem (Ruhr), Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

Charles O. Hawk, Paul L. Golden, H. H. Storch und A. C. Fieldner, *Umwandlung von Methan in Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Vff. haben einen Umlaufprozeß zur Umwandlung von CH₄ oder methanhaltigen Gasen nach einer der beiden gleichmäßig befriedigend arbeitenden Rkk.:



ausgearbeitet. Die Rk.-Wärme wird den Gasen durch das Katalysatorenbett (auf feuerfestes Material niedergeschlagene Ni-Katalysatoren), das durch Gasbeheizung auf Rk.-Temp. gebracht wird, übertragen. Die Katalysatoren sind sehr haltbar u. arbeiten einwandfrei an der Grenze des Rk.-Gleichgewichts. Die günstigsten Versuchsbedingungen bei höchster Umwandlung u. geringster Katalysatorvergiftung lagen in dem Temp.-Intervall von 900—1100°. Genaue Versuchsbeschreibung, Ausbeuten u. Durchsatz im Original. (Ind. engin. Chem. 24. 23—27. Jan. 1932.) K. O. MÜLLER.

G. Baum, *Das deutsche Erdöl*. Vortrag über die Entw. u. Aussichten über die Gewinnung von Erdöl in Deutschland. (Brennstoff-Chem. 13. 49—53. 1/2. 1932. Essen.) J. SCHMIDT.

Helmut Albrecht, *Das Erdölvorkommen von Volkenroda*. I. Die geolog. Verhältnisse des Gebiets zwischen Harz u. Thüringer Wald werden an Hand von Übersichtskarten besprochen. Aus den Beobachtungen geht einwandfrei hervor, daß der Hauptdolomit das Speichergestein des Öles ist. Die Transversalklüftung, wie sie auf Volkenroda vorliegt, beschränkt sich nicht auf ein enges Gebiet, sondern erfaßt unzweifelhaft einen weiteren Raum, u. das auf Volkenroda entdeckte Erdölwerk, hat aller Voraussicht nach eine große Ausdehnung. Vf. bespricht noch die Möglichkeit, unter dem Hauptdolomit im Zechsteinhorizont ölfündig zu werden. (Kali 26. 25—33. 1/2. 1932.) K. O. MÜLLER.

Helmut Albrecht, *Das Erdölvorkommen von Volkenroda*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. bespricht die Ausbeutung der im I. Teil (l. c.) beschriebenen Lagerstätten, das Bohren, die Förderung, die Verwertung u. die Gerechsamkeit. Das gewonnene Öl hat bräunlichgrüne Farbe, D.²⁰ 0,836, Viscosität 20° 1,4 E. Paraffingeh. 1,94%. Der Siedebeginn liegt bei 37°, bis 100° geben über 12%, bis 150° —25%, bis 200° —35%, bis 250° —45%, bis 300° —58%, über 300° —42%. Das Öl hat also den hohen Benzingeh. von 25%. Das gesamte Rohöl geht zur Hydrierung in die Leunawerke der I. G. FARBENINDUSTRIE Akt.-Ges. (Kali 26. 39—43. 15/2. 1932.) K. O. MÜLLER.

Lyman C. Huff, *Bedeutung der Crackanlage bei der modernen Erdölverarbeitung*. Die Bedeutung von Dubbs-Crackanlagen für die quantitative u. qualitative Gewinnung von Bzn. wird an Hand von Betriebsdaten u. Abbildungen geschildert. (Trans. A. S. M. E. Petroleum mechan. Engin. Sondernr. National Meeting Oct. 1930. 65 bis 72.) NAPHTALI.

C. R. Wagner, *Dampfphasen crackprozeß*. (Petroleum Engineer 1. Nr. 10. 70—75. — C. 1931. I. 395.) K. O. MÜLLER.

Arch L. Foster, *Veraltete Dubbsanlage wird durch Zufügung von neuen Einheiten modernisiert*. Zur Zufügung von „bubble towers“ u. Gray Tann wird in der so veränderten Dubbs-Anlage ein Kraftstoff von hoher Octanzahl erhalten. (National Petroleum News 24. Nr. 5. 28—38. 3/2. 1932.) K. O. MÜLLER.

W. W. Holland, *Neue Entwicklungen in der Ausführung des Gyroprozesses*. An Hand von Diagrammen, Tabellen u. Bildern werden die besonderen Vorteile des Gyro-Prozesses u. der damit erhaltenen Prodd. geschildert. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 38. 18. 67. 4/2. 1932.) K. O. MÜLLER.

F. R. Staley, *Moderne Richtung bei der Mineralölraffination*. (Petroleum Engineer 1. Nr. 1. 28—29.) K. O. MÜLLER.

F. R. Staley, *Neuerliche Entwicklung und Fortschritt in der Raffinationstechnologie*. (Petroleum Engineer 1. Nr. 10. 25—27.) K. O. MÜLLER.

Jacque C. Morrell und **Gustav Egloff**, *Kolloidchemie und Ölraffination*. Das Trocknen von Ölen, das Brechen von Emulsionen u. die Adsorptionserscheinungen bei Erden im Raffinationsprozeß werden unter dem Gesichtspunkt der Kolloidchemie betrachtet. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 37. 22. 166. 28/1. 1932.) K. O. MÜLLER.

P. E. Landolt, *Cottrellverfahren zur Wiedergewinnung der Schwefelsäure*. (Trans. A. S. M. E. Petroleum mechan. Engin. Sondernr. National Meeting Oct. 1930. 98—102. — C. 1931. I. 553.) NAPHTALI.

F. R. Lang und **Lowrey Love**, *Heizrohrkorrosion durch Verbrennung von Säureschlamm*. Vff. finden, daß Säureschlamm als „Zusatzheizung“ keine Korrosion des Heizrohrsystems bedingt. (Petroleum Engineer 1. Nr. 1. 100.) K. O. MÜLLER.

E. Reisemann, *Die neueren Fortschritte der Gasoliningewinnung mit dem Aktivkohleverfahren*. Vf. gibt an Hand von Bildern u. Diagrammen einen Überblick über die Entw. der Adsorption der leichtsiedenden Stoffe durch das Aktivkohle-Verf. Die Arbeitsweise zur Erzielung bester Ausbeute u. Qualität wird angegeben. (Petroleum 28. Nr. 6. 1—13. 10/2. 1932.) K. O. MÜLLER.

G. M. Jackson, *Gewinnung und Fraktionierung von Gasolin*. (Trans. A. S. M. E. mechan. Engin. Sondernr. National Meeting Oct. 1930. 79—82. — C. 1931. I. 717.) NAPHTALI.

Willi Haas, *Technik und Chemismus der Benzinsynthese*. Kurze Beschreibung der Benzinsynthese in den Leuna-Werken. (Chem.-Techn. Rdsch. 46. 550—51. 15/12. 1931.) J. SCHMIDT.

Franz Fischer und **Herbert Koch**, *Neues über die Eignung von Kobaltkatalysatoren für die Benzinsynthese*. (Vgl. C. 1931. II. 2245.) Aktivität u. Lebensdauer der Katalysatoren, die für die Benzinsynthese aus Wassergas geeignet sind, werden durch Verbesserung der Herst.-Bedingungen gesteigert. Auf Kieselgur als Trägersubstanz wird durch Ausfällen mit K_2CO_3 ein Co-Kontakt mit 18% Th hergestellt, der 153 ccm fl. Prodd. je cbm Mischg. liefert, entsprechend 71% der Theorie. Mit Na_2CO_3 gefällte Co-Th-Kontakte sind unwirksam. Steigerung des Th-Geh. über 18% hinaus hat eine Verschlechterung der Aktivität zur Folge. Wirksame Co-Mn-Kontakte lassen sich auch durch Fällung mit Na_2CO_3 herstellen; sie liefern bei einem Mn-Geh. von 15% 119 ccm fl. Prodd. je cbm Mischg. Zur Red. der Kontakte ist eine Temp. von 350—400° erforderlich bei einer Einw.-Dauer von 4—5 Stdn. Cu-haltige Kontakte erfordern keine vorherige Red. Dauerverss. bis zu 2 Monaten beweisen die Haltbarkeit des Co-Th-Kontaktes. Durch Extraktion des an der Oberfläche niedergeschlagenen Paraffins wird der Kontakt regeneriert. Mol.-Gew. u. Kp. der entstehenden Öle nehmen mit steigender Vers.-Temp. ab. (Brennstoff-Chem. 13. 61—68. 15/2. 1932. Mülheim, Ruhr.) WINNACKER.

O. Walger, *Schmiertechnische Untersuchungen*. Umfangreiche Verss. an einem 113 mm breiten Gleitlager, das mit Weißmetall ausgegossen war, auf der tragenden Fläche keine Schmiernuten hatte u. in dem eine 92 mm dicke Welle aus SIEMENS-MARTIN-Stahl lief, ergaben bei Änderung der Ölsorten, Viscositäten, Belastung, Drehzahl u. Lagerspiel nach Umrechnung mittels gewisser Ähnlichkeitssätze der hydrodynam. Lagertheorie einen einheitlichen Verlauf der „reduzierten Reibungszahl“ über der „relativen Drehzahl“. Bei halbflüssiger Reibung (Mischreibung, Teilschmierung) zeigt sich ein starker Einfluß der Adsorptionskräfte zwischen Öl u. Gleitflächen, was durch Messung von Benetzungswärmen zahlenmäßig erfaßt wurde. Die Grenze zwischen „Flüssigkeitsreibung“ (rein hydrodynam. Reibung) u. „Mischreibung“ wurde bei gleichmäßig u. wechsellagernd belasteten Lagen näher bestimmt. Der Einfluß der laufend zugeführten Schmiermittelmenge wurde als wichtig erkannt. Graphitzusatz (in kolloidaler Form) zum Schmieröl vermindert im Gebiete der halbflüssigen Reibung die Reibungszahl sehr stark. Synthet. Schmiermittel, die keine Öle oder Fette enthalten, ergaben günstige Reibungswerte. Bei der halbflüssigen Reibung sind neben der Zähigkeit noch andere Öleig. von wesentlichem Einfluß, deren Kennzeichnung für die Zukunft angestrebt werden soll. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 76. 205—08. 27/2. 1932. Karlsruhe, Maschinenlab. d. Techn. Hochsch.) K. O. MÜLLER.

C. S. Robinson und **W. W. Scheumann**, *Faktoren, die den Nutzeffekt von Motorölen beeinflussen*. An Hand von Fahrverss. besprechen Vff. den Einfluß der Änderung der Viscosität mit der Temp., der Flüchtigkeit, der Schnelligkeit der Kohlenbdg. u. der Viscositätsverminderung beim Gebrauch verschiedener Motorenöle. (Petroleum Engineer 1. Nr. 1. 94—96.) K. O. MÜLLER.

—, *Die Herstellung von Schmierölen durch Polymerisation und Kondensation*. Über-

blick über die Patentliteratur der Verff., die niedrig molekulare KW-stoffe in höher molekulare Verb. mit AlCl_3 u. anderen Polymerisationsmitteln umwandeln. (Erdöl u. Teer 8. 78—79. 15/2. 1932.) K. O. MÜLLER.

—, *Kontinuierliches Kühlsystem zur Herstellung paraffinfreier Schmieröle*. An Hand eines Diagramms wird eine kontinuierlich arbeitende Tiefkühlanlage erklärt. (Petroleum Engineer 1. Nr. 10. 28. 1930.) K. O. MÜLLER.

C. G. Williams, *Bleioleatschmieröle*. Bei Verss. mit bleioleathaltigen Schmiermitteln in einer Ölprüfmaschine bei sehr hoher Belastung treten im Lager explosionsartige Erscheinungen auf, die Vf. auf hochexplosibile Bleiverbb., wie Bleihyponitrit, Bleinitrohydroxylamin, Bleimid oder Bleiazid zurückführt. (Mechan. Engineering 54. 128—29. Febr. 1932.) K. O. MÜLLER.

S. J. Caplan, *Herstellung von Schmierfetten auf Natronseifegrundlage*. Angabe von Zus. u. Arbeitsverf. (Petroleum Engineer 1. Nr. 10. 54.) K. O. MÜLLER.

Holger A. Lundberg, *Berechnung der chemischen Zusammensetzung fester Brennstoffe aus Überschlagsanalyse und Heizwertbestimmung*. Für feste natürliche Brennstoffe (nicht für veredelte Brennstoffe u. Briketts mit Zusatz von Bindemitteln) lassen sich aus dem Geh. an flüchtigen Bestandteilen G_b u. oberem Heizwert K_b (beide bezogen auf brennbare Substanz Kohlenstoff u. Wasserstoffgeh.) berechnen nach:

$$C = 35,2 + (0,67 K_b/100) - 0,2 G_b \quad \text{u.} \quad H = (0,069 K_b/100) + 0,061 G_b - 2,5.$$

Die Summe von Schwefel, Stickstoff u. Sauerstoff wird als Differenz $100 - (C + H)$ erhalten. Die Aufteilung in Einzelwerte erfolgt durch Abzug von bekannten Mittelwerten für Schwefel u. Stickstoffgeh. der betreffenden Kohle. Für Steinkohlen mit G_b 19—45 kann C nach $C = b W/100$ bestimmt werden; W = unterer Heizwert, b = Konstante, die für ein jedes Kohlenvork. bestimmt wird. Die Genauigkeit beträgt für diese Rechnungen (402 Werte) für $C \pm 1-1,5\%$, für $H \pm 0,6-0,8\%$. Für Rauchgasverluste wird die Formel $F = 0,63 \cdot (T - t)/\text{CO}_2\%$ mitgeteilt. (Teknisk Tidskr. 62. No. 2. Kemi. 1—6. 9/1. 1932.) J. SCHMIDT.

E. Börnstein und A. J. Petrick, *Über die Stickstoffbestimmung in Kohlen nach der Methode von Kjeldahl*. Es wird der Einfluß einer Reihe von anorgan. Stoffen (Metalle, Oxyde, Sulfate) auf die Stickstoffbest. nach KJELDAHL in Kohlen untersucht. Ohne Zusatz wurden 50—56% Stickstoff als Ammoniak gebunden. Die beste Wrkg. erzielte ein Zusatz von Pt-Asbest, Zn u. MnO_2 (70,7 bzw. 73,5% des Stickstoffs). Die mit den Katalysatoren erhaltenen Stickstoffwerte sind reproduzierbar, aber bei einzelnen Kohlen nicht Prozent. gleich. Der Verlust ist durch Entweichen von Stickstoff in elementarer Form bedingt, dieser erfolgt in den ersten 5 Stunden der Best. Es wird eine Apparatur beschrieben, die eine gleichzeitige Ermittlung von elementar entweichendem u. in Ammoniak übergeführtem Stickstoff ermöglicht. Der so bestimmte Stickstoffgeh. erreicht den Wert der Vergleichsmethode von DUMAS-LAMBRIS (C. 1925. I. 1546). Die Aschenbestandteile (Fe., Ca., Mg-Verbb.) sind ohne Einfluß auf die Best. Die Abgabe von elementarem Stickstoff steigt mit Aufschlußtemp. (Brennstoffchem. 13. 41—45. 1/2. 1932. Berlin, Chem. Inst. Techn. Hochsch.) J. SCHMIDT.

H. A. J. Pieters und G. Smeets, *Die Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Stoffen in Steinkohlen*. (Vgl. C. 1931. II. 803.) Vergleichsbest. nach der amerikan. sowie der Bochumer Methode u. im elektr. Ofen bei 900 u. 1000°. Entgasung im Porzellantiegel bei elektr. Erhitzung auf 900° während 3, 5, 7. u. 10 Minuten. (Het Gas 52. 41—43. 1/2. 1932.) SCHUSTER.

H. A. J. Pieters und G. Smeets, *Die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile in Koks nach der amerikanischen Methode*. Vergleich der amerikan. Methode mit u. ohne Sandzusatz mit der Koksentsgasung im H_2 - bzw. N_2 -Strom. (Het Gas 52. 53—54. 1/2. 1932.) SCHUSTER.

S. Qvarfort, *Der Schmelzpunkt der Kohlen- und Koksasche*. (Vgl. C. 1931. II. 3065.) Verschlackung u. Aschen-F.; dessen Best., Beziehungen zur Zus. der Asche, Verss. zu seiner Erhöhung. (Gesamtbericht. Zweite Weltkraftkonferenz. 6. Feste Brennstoffe u. allgemeine Warmwirtschaft. 308—20. 1930.) SCHUSTER.

W. F. Faragher, J. C. Morrell und I. M. Levine, *Bestimmung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen*. 20 ccm eines zwischen 260 u. 320° sd. Öls werden mit 60 ccm 98% H_2SO_4 während 15 Min. geschüttelt. Nach 1 Stdn. wird der Säureschlamm abgezogen u. nach einer weiteren Stde. die Abnahme abgelesen. Die Summe der Olefine u. aromat. KW-stoffe ist 0,6% weniger als die beobachtete Abnahme. Die Olefine werden dann mittels Schwefelmonochlorid entfernt. Auf 100 ccm Öl kommen 15 ccm Schwefelmonochlorid. Nach 6 Stdn. wird mit H_2O u. Alkali ge-

waschen, getrocknet u. in solchem Vakuum dest., daß alles unverändertes Öl unter 160° dem Zersetzungspunkt der Olefin-Sulfomonochloridprodd. überdest. Für Öle mit Siedepunkt über 320° muß das Vakuum unter 0,1 mm liegen. Das Destillat wird nun nochmals 2 Tage mit Schwefelmonochlorid behandelt u. wieder auf dieselbe Weise aufgearbeitet. In dem nach der 2. Behandlung erhaltenen Dest. werden die Aromaten durch Sulfurierung bestimmt. Die Berechnung erfolgt auf dieselbe Weise wie bei der Benzinanalyse. (Petroleum Engineer 1. Nr. 1. 101.) K. O. MÜLLER.

J. C. Morrell und I. M. Levine, *Analyse von olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Vff. geben Vers.-Resultate der Titration der Olefine mit einer Standardbromlsg., sowie ein Verf. zur Best. von Olefinen, Diolefinen u. Terpenen. Der Rk.-Mechanismus der Olefine wird besprochen. (Petroleum Engineer 1. Nr. 1. 92—94.) K. O. M.

Ernst Galle und Maria Böhm, *Über eine rasche Jodzählbestimmungsmethode für handelsübliche Schmieröle*. I. u. II. Die Jodzählschnellmethode wird in handelsüblichen asphaltfreien Mineralschmierölen so ausgeführt, daß die Einwaage von 0,1 g Öl in 10 cm Ä.-Aceton (1:2) oder 2 cm Amylalkohol gel. u. mit 8 cm A. versetzt wird. Sodann werden zur Lsg. 25 cm einer 1/5-n. alkoh. Jodlsg. u. 200 cm dest. H₂O hinzugefügt; nach einer Rk.-Dauer von 5 Min. wird das unverbrauchte Jod mit 1/10-n. Thiosulfatlsg. zurücktitriert. Die Abhängigkeit der Jodzahl von Jodüberschuß wurde untersucht u. festgestellt, daß das Verhältnis der angewendeten Jodmenge zur Einwaage berücksichtigt werden muß. (Erdöl u. Teer 8. 76—77. 91—92. 25/2. 1932.) K. O. MÜLLER.

L. G. M. Roberts, *Beurteilung von modernen Kraftstoffen*. Die Antiklopfwrkg., die Flüchtigkeit u. die Stabilität von Flugzeugbenzinen u. nur Kraftstoffen für gewöhnliche Verbrennungsmotore werden besprochen u. als Grundlage der Beurteilung angesehen. (Petroleum Times 27. 141—42. 6/2. 1932.) K. O. MÜLLER.

T. A. Boyd, *Apparat und Methode des „Cooperative Fuel Research Committee“ für Klopfmessungen*. Der für einheitliche Klopfmessungen konstruierte CFR-Motor wird beschrieben. In einer Einzylindermaschine, die mit Wasserdampf gekühlt ist, werden die Klopfmessungen bei 600 Touren u. Anwendung des „bouncing pin“ durchgeführt. Zur Angabe der Klopfestigkeit wird auf die Änderung motor. Bedingungen verzichtet. Es wird nach dem Mischungsverf. mit Standardkraftstoffen gearbeitet, wofür sich Isooctan u. n-Heptan am besten geeignet erwiesen. Die so erhaltene Octanzahl wird in ihrem Verhältnis zu anderen Methoden erörtert u. die Unterschiede diskutiert. Genaue Versuchsvorschrift. Einzelheiten, Tabellen, Abbildungen u. Diagramme im Original. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 11. 85—88. u. 112—130. Nov. 1931.) CONRAD.

Combustion Utilities Corp., New York, übert. von: **Stephen P. Burke**, New York, *Herstellung eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches*. In eine von außen erhitzte Rk.-Zone leitet man ein Gemisch von KW-stoff u. O₂; die erhaltenen Rk.-Prodd. werden schnellstens aus der Rk.-Zone entfernt u. gekühlt. Der Geh. des KW-stoffes im Gemisch soll so groß sein, daß eine Verbrennung unter Flammenbildg. ausgeschlossen ist. Man erhitzt z. B. ein CH₄-Luftgemisch im Verhältnis 1:2,5 auf ca. 1000° u. kühlt anschließend beim Verlassen des Rk.-Raumes schnellstens auf ca. 500° ab. Man erhält ein Gasgemisch aus CO u. H₂ im Verhältnis 1:2. Der hierbei benutzte Kontaktstoff enthält Fe oder Ni bzw. deren Oxyde. (A. P. 1843063 vom 13/5. 1926, ausg. 26/1. 1932.) DREWS.

Koppers Co., Pittsburgh, *Entfernen von Naphthalin o. dgl. aus Brennstoffdestillationsgasen*. Das Gas wird zuerst mit dem in Zirkulation befindlichen Lösungsm. in Berührung gebracht u. danach mit einer Menge des prakt. noch nicht verunreinigten Lösungsm. behandelt. Man verwendet eine größere Menge des Lösungsm., als zur Entfernung der Gesamtmenge des Naphthalins erforderlich ist. Das in der zweiten Phase benutzte Lösungsm. wird zu dem in Zirkulation befindlichen Lösungsm. gebracht. Die Menge des in der zweiten Phase benutzten Lösungsm. beträgt ca. 1% der Menge des zirkulierenden Lösungsm. Auf diese Weise wird die Ablagerung der zu unangenehmen Störungen Anlaß gebenden harz- bzw. gummiartigen Ablagerungen aus den brennbaren Gasen vermieden. Die zur Durchführung des Verf. geeignete Anlage wird näher beschrieben. (F. P. 717 324 vom 20/5. 1931, ausg. 7/1. 1932. A. Prior. 22/7. 1930.) DREWS.

Ruhrchemie Akt.-Ges., Deutschland, *Umwandlung von Methan in wertvollere Produkte, wie C₂H₂*. Das Gas wird auf Temp. > 1100° u. bei Unterdruck von 1/10 at oder weniger durch Verbrennung von Gas oder elektr. aufgeheizt u. schnell abgekühlt. Das Prod. der Rk. wird aus dem Gas entfernt u. das Restgas erneut umgesetzt. Eine

besondere Apparat wird beschrieben. (F. P. 711 515 vom 13/2. 1931, ausg. 11/3. 1931. D. Priorr. 14/2., 17/2., 26/2., 1/3., 5/7., 27/11. u. 17/12. 1930.) DERSIN.

Flintkote Co., Boston, übert. von: **Albert Lewis Clapp**, Danvers, Massach., Herstellung einer bituminösen Dispersion aus einem festen bituminösen Material unter Verwendung eines l. anorgan. Dispersionsmittel, das mit W. unbegrenzt verd. werden kann. (Vgl. A. P. 1691767; C. 1929. I. 1173.) (Can. P. 289 642 vom 18/6. 1926, ausg. 14/5. 1929.) M. F. MÜLLER.

Standard Oil Co., Whiting, übert. von: **Norman E. Lemmon** und **Frank V. Grimm**, V. St. A., Abscheidung von Naphthensäuren aus Kohlenwasserstoffölen, die nur geringe Mengen der Säuren enthalten, z. B. von einem Säuregrad, der weniger als 0,2 mg KOH pro Gramm Öl entspricht. Man behandelt das Öl mit 0,1 Pfund 89%ig. H₂SO₄ je Gallone Öl u. das saure Öl anschließend mit Absorptionston. (A. P. 1 823 615 vom 14/5. 1928, ausg. 15/9. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Zurückgewinnung von Paraffin aus den Dest.- oder Hydrierungsprodd. von Braunkohle, Mineralölen u. dgl. mittels Lsgg., die zu 80% aus Formiaten niedriger Fettsäuren (Methylformiat) u. zu etwa 20% aus solchen Lösungsm. bestehen, die wie z. B. Bzn., Bzl., Toluol, Xylol, CS₂, CCl₄, Trichloräthylen, Pyridin oder deren Mischungen ein größeres Lösevermögen für Asphaltstoffe besitzen als die Formiate. (E. P. 356 205 vom 4/6. 1930, ausg. 1/10. 1931. Zus. zu E. P. 291 817; C. 1929. I. 336.) ENGEROFF.

Alexej Lomschakow, Prag-Smichow, Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Heizwertes fester und flüssiger Brennstoffe durch Messung des bei der Verbrennung verbrauchten O₂, dad. gek., daß zur Verbrennung gasförmiger O₂ benutzt wird u. daß dessen Volumenverminderung nach der Verbrennung u. Absorption der Verbrennungsprodd. gemessen wird. — Durch den Wegfall der calorimetr. Messungen wird die Meßzeit bedeutend verkürzt. (D. R. P. 544 136 Kl. 42i vom 9/5. 1926, ausg. 13/2. 1932.) GEISZL.

[russ.] **Leonid Filossofowitsch Fokin**, Cumaron, Inden und andere Resinogene im Steinkohlen-Rohbenzol. Leningrad: Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (250 S.) Rbl. 2.50.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

E. K. Moore, John H. Highberger und **Fred O'Flaherty**, Weitere Untersuchungen über den Gebrauch von Aminen beim Äschern von Ochsenhäuten. Im Anschluß an vorangegangene Unters. (C. 1928. II. 1053) wurden Rindshäute mit Kalkäschern behandelt, denen so viel Methylamin, Dimethylamin u. Trimethylamin zugesetzt wurde, daß 0,08, 0,16 u. 0,32-molare Lsgg. entstanden, u. die Zeit bis zum Eintritt der Haarlässigkeit beobachtet. Diese betrug beim reinen Kalkäscher 96 Stdn. u. wurde in Ggw. von 0,08 Mol. Mono- oder Dimethylamin auf 48—66 Stdn. u. bei den höheren Konz. auf 41 Stdn. verkürzt. Trimethylamin beeinflusste die Enthaarungskraft des Kalkäschers nicht. Der N-Verlust im Äscher wurde durch den Aminzusatz nicht verändert, der Schwellungsgrad nur unbedeutend erhöht u. die Blöße in keinem Fall geschädigt. Die Wirksamkeit von Gemischen der 3 Amine setzte sich aus der Wirksamkeit der einzelnen Komponenten zusammen, war also in Ggw. von Trimethylamin immer niedriger als bei Mischungen der 2 anderen Amine unter sich. Alle Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Eine besondere Unters. behandelt den Einfluß der Kalkaminäscher auf Rinderhaare. Die gel. S-Verbb. wurden zu SO₄ oxydiert u. jodometr. mit BaCrO₄ nach KOLTHOFF bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß in Ggw. von Dimethylamin in der zur Haarlockerung nötigen Zeit ca. 50% mehr S gel. wird als von Methylamin u. daß Trimethylamin trotz seiner Unwirksamkeit etwas mehr Gesamt-S in Lsg. bringt als eine reine Kalksuspension. Entsprechend zeigt sich äußerlich auch nur bei höheren Dimethylaminkonz. ein Angriff der Haare. In 3 Tagen betrogen die aus 1 g Haaren gel. S-Mengen bei reinem Kalkäscher 10,8 mg u. bei Zusätzen von 0,32 Mol. Mono-, Di- u. Trimethylamin 18,6 bzw. 25,7 u. 13,2 mg. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 27. 2—11. Jan. 1932. Cincinnati, Dep. Leath. Res.) SELIGS.

G. Grasser und **Masatake Ichise**, Abhängigkeit der Schrupfungstemperatur von der Nach- resp. Entgerbung, von der Erhöhung der Basizität und von der Komplexsalzbildung. Die Einw. einer großen Zahl von Stoffen (künstliche Gerbstoffe, Alkalien, Säuren, Alkohole, Jod u. Brom) auf die Schrupfungstemp. bei verschiedenen Gerbungen wird ausführlich behandelt. Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Nachgerbung des Chromleders mit vegetabil. Gerbstoffen oder bas. Al-Sulfat ergibt einen

erheblichen Anstieg der Schrumpfungstemp. Denselben Effekt erzielt man bei Behandlung des Chromleders mit Alkoholen, Essig- oder Ameisensäure, NaHCO₃ u. Borax. Milch-, Oxal-, Gallussäure ergeben eine Herabsetzung der Schrumpfungstemp. Nachgerbung mit bas. Al-Sulfat ergibt bei allen Gerbarten, mit Ausnahme der Fe-Gerbung, eine Erhöhung der Schrumpfungstemp. (Cuir techn. 24. 157—60. 1931. Univ. Hokkaido, Sapporo [Japan].) MECKE.

H. Machon, *Über die Entstehung von gasförmigen Stoffen in Gerbbrühen*. Durch die Verwendung von Na₂S im Äscher bestehen die in den Gerbbrühen gebildeten Gase zum größten Teil aus H₂S. Die gebildete Gasmenge ist dabei von der Menge des im Äscher benutzten Na₂S u. vom Grad der Entkalkung abhängig. Infolge Ggw. von CO₂, das in alten, gärenden Brühen gebildet wird, ist die Menge H₂S in alten Brühen bedeutend geringer. Außerdem wird noch eine Gasentw. durch Zers. des Gerbstoffs infolge Tätigkeit von Mikroorganismen hervorgerufen. Dies konnte Vf. besonders an Zers. von Bodenschlamm in Gerbbrühen bei pH = 6,8—7,5 nachweisen. (Collegium 1931. 392—96. Freiberg, Sa.) MECKE.

Elena Valla Ageno, *Basizität von Chromsalzlösungen und die entsprechenden Berechnungen*. Ausführliche Erläuterung der Berechnungen zum Basischmachen von Cr-Lsgg. (zahlreiche Tabellen). (Cuir techn. 23. 434—39. 1930. Genua.) MECKE.

—, *Gedrängte Angaben über die Gerbung von Reptilhäuten*. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1932. 14—15. 171.) SELIGSBERGER.

R. C. Bowker, *Untersuchungen über die Erhöhung der Haltbarkeit von Ledererzeugnissen*. Bericht über Arbeiten des Bureau of Standards. Ein 10 Jahre unter n. Bedingungen aufbewahrtes Leder verlor nur 15% seiner Reißfestigkeit. Da diese beim Narbenspalt viel geringer ist als beim ungespaltenen Leder, sollte für gewisse Zwecke statt Spaltleder besser dünneres, aber im ganzen verwendbares Leder genommen werden. Chromleder hat keine so hohe Reißfestigkeit wie pflanzlich gegerbtes Leder. Beide Leder reißen schwerer bei Musterentnahme in der Längsrichtung als bei solcher in der Querrichtung. Umgekehrt ist es bzgl. der Dehnung. Erstmals wurden auf Scalpelze aus Alaska physikal. Unters.-Verf. angewendet. Auch über Ledererstattstoffe wurde gearbeitet. Ihre Eigg. bei der Verarbeitung, hauptsächlich zu Schuhsohlen, u. beim Tragen derselben wurden untersucht. (Leather Manufacturer 42. 307. Dez. 1931.) SELIGSBERGER.

R. C. Bowker, *Der Einfluß von Fett auf die Zerstörung von kastanien- und quebrachogegerbtem Leder durch Schwefelsäure*. Wenn Leder mit H₂SO₄ gebleicht wird, geschieht es meist vor dem Fetten. In Anpassung an diese prakt. Verhältnisse erhielten kastanien- u. quebrachogegerbte Ledermuster einen Zusatz von 0, 1, 2, 3 u. 4% H₂SO₄ u. wurden sodann mit 0, 10 u. 20% ihres Gewichtes einer Fettmischung behandelt, die aus gleichen Mengen Lebertran u. Talg bestand. Sämtliche Leder wurden sofort u. nach 6, 12, 18 u. 24 Monaten auf ihre Reißfestigkeit untersucht u. hierbei alle Bestst. mehrfach ausgeführt, um gute Durchschnittswerte zu erhalten. Die Ergebnisse der Reißfestigkeitsbestst. dienten als Maßstab für die Wrkg. der H₂SO₄. Diese machte sich, unabhängig davon, ob das Leder gefettet war oder nicht, geltend, u. zwar in der Weise, daß größere Säurezusätze u. längere Aufbewahrungszeit die Reißfestigkeit herabsetzten. (Hide and Leather 88. Nr. 2. 17—18. Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 26. 667—74. 1931.) SELIGSBERGER.

—, *Zerstörung von Leder*. Kurzer Bericht über vorst. referierte Arbeit. (Journ. Franklin Inst. 213. 94—95. Jan. 1932.) SELIGSBERGER.

P. Huc, *Über den Vergleich von Farbstoffen des gleichen Typus*. Vf. gibt an, in welcher Weise man die Güte verschiedener Farbstoffe mit ihrer Preiswürdigkeit in Beziehung bringen kann. Ferner schlägt Vf. eine Färbmethode für Leder vor, die in Thermosflaschen ausgeführt wird. (Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) 1931. 229—31. 296—98. 326—27. 16/8. Mazamet.) MECKE.

V. J. Mlejnek, *Untersuchung verschiedener in der Gerberei angewandter Chemikalien. Kommissionsbericht*. Es werden für folgende Chemikalien Analysenvorschriften angegeben: Na₂S, CaO, MgSO₄, NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄ u. NaHSO₃. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 26. 249—57. 1931.) MECKE.

V. Kubelka, *Die Internationale Kommission für die Analyse der künstlichen Beizmittel*. Für die Beurteilung der Beize soll ein Verf. gefunden werden, das die Wirksamkeit der in der Beize vorhandenen Enzyme an ihrer Einw. auf ein womöglich der Haut chem. verwandtes Substrat zu messen gestattet. Nach Vf. ist zur Zeit kein Standardpräparat geeigneter als reines Casein. Die Arbeiten der letzten Jahre über die Wrkg.

der Beizenzyme auf Casein, besonders in Ggw. von NH₄-Salzen, werden erörtert. Andere Standardstoffe waren Gegenstand der Unterss. von BOIDIN (C. 1930. I. 787), der Milch, u. von BERGMANN u. DIETSCHKE (C. 1930. I. 1258), die Gelatine als Grundsubstanz zur Messung der enzymat. Wirksamkeit benutzten. Vf. nimmt zu diesen u. anderen in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten über das Beizproblem Stellung u. erwähnt auch Andeutungen, Methoden ausfindig zu machen, bei denen die Beizwrgk. an den in der Beize hervorgebrachten Veränderungen der Blößensubstanz festgestellt werden soll. (Collegium 1931. 16—21.) SELIGSBERGER.

F. Müller und R. O. Phillips, *Bericht der Kommission für Musterziehung*. Vorschriften über das Bemustern von Gerbstoffen. (Collegium 1931. 870—74.) SELIGSB.

Gene W. Stanbery, *Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Gerbextrakten*. Kommissionsbericht 1930—1931. Beim Vergleich zwischen dem direkten u. dem indirekten Verf. zur Best. des W.-Geh. von Gerbextrakten wurde gefunden, daß beide Methoden bei Verwendung von elektr. Trockenschrankern u. bei Beachtung der vorgeschriebenen Arbeitsweise nur wenig unterschiedliche Ergebnisse liefern. Im Durchschnitt wurde bei Quebracho Ordinary ein positiver Parkereffekt von 0,46%, bei klar l. ein solcher von 0,12% gefunden, bei Kastanienholzextrakt war ein negativer Parkereffekt von 0,61% bei einem W.-Geh. von 6,85% (nach dem direkten Verf.) festzustellen. (Journ. Amer. Leather Chemists Assoc. 26. 264—66. 1931.) SELIGSBERGER.

Fritz Stather, *Sind gefroren gewesene flüssige Gerbextrakte zur Musterziehung noch geeignet?* Kiloproben von fl. Sumach-, Myrobalanen-, Valonea-, Eichenholz-, Kastanienholz-, Fichtenrinden-, Mimosa- u. Quebrachoextrakt wurden auf Gerbstoffe, Nichtgerbstoffe, Unlösliches u. W. nach dem Filterverf. untersucht u. ferner in 5 u. 10⁰/₁₀g. Lsgg. Salzgehh. u. Tintometerwerte bestimmt. Die Proben wurden zum Gefrieren gebracht, nach 24 Stdn. bei Zimmertemp. wieder aufgetaut, durchgemischt u. erneut in der beschriebenen Weise untersucht. Die tabellar. zusammengefaßten Ergebnisse lassen keinen Einfluß des Gefrierens u. Wiederauftauens erkennen. In Fässern können Gerbextrakte jedoch sehr wohl durch Gefrieren u. Wiederauftauen entmischt u. besonders beim Auftauen in der Wärme oder durch Einleiten von Dampf kolloidchem. verändert werden. Demnach sollen gefroren gewesene Gerbextrakte trotz gerber. Vollwertigkeit laut Vorschrift zur Bemusterung nicht verwendet werden. (Collegium 1931. 874—76. Freiberg, Versuchsanst. f. Lederindustrie.) SELIGSBERGER.

W. S. Awtonomow, U. S. S. R., *Herstellung von Sämischleder aus Chromleder*. Chromleder wird in w. W. eingeweicht, mit einer Soda- u. Chromalaunlg. behandelt, mit Sandpapier bearbeitet u. in üblicher Weise zubereitet. (Russ. P. 20 758 vom 7/12. 1929, ausg. 31/5. 1931.) RICHTER.

Hans Christian Christensen, Horsens, *Imprägnieren von Leder o. dgl. gegen Feuchtigkeit*. Nach dem Behandeln des Leders mit einer Mischung aus finn. Teer mit Lebertran, amerik. Öl u. Baumöl folgt eine Imprägnierung mit Terpentinöl. (Dän. P. 40 185 vom 22/11. 1927, ausg. 21/5. 1929.) DREWS.

A. S. Kostenko und W. L. Woitzchowski, U. S. S. R., *Wasserdichtmachen von Leder*. Das Leder wird mit einer Mischung aus Leim, Seife u. Albumincaseinfarben appetriert u. darauf mit Schwermetallsalzlsg. behandelt. (Russ. P. 21 323 vom 24/5. 1930, ausg. 31/7. 1931.) RICHTER.

Jacques Guillemin, Frankreich, *Verfahren zum Undurchlässigmachen und Verbessern von Leder*, insbesondere von Schuhsohlen, durch Behandlung mit einer Auflösung von z. B. 35% Teer in 20% Petroleum u. 45% Bzn. (F. P. 716 116 vom 1/9. 1930, ausg. 15/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Röhm & Haas Co., Delaware, übert. von: Jan C. Somerville, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Salzen langkettiger Amine*, bei denen eine Seitenkette von 17—26 C-Atomen vorhanden ist. — Man erhitzt z. B. Octadecylbromid (I) mit Diäthylamin (II) 14 Stdn. am Rückfluß, filtriert nach Erkalten, wäscht die Krystalle [(C₂H₅)₂NH·HBr] mit Ae. u. wäscht den Ae.-Extrakt + Filtrat mit W. Hierauf extrahiert man die Ae.-Lsg. mit angesäuertem W., macht alkal. u. dest. Das N-Diäthyl-octadecylamin, Kp. 178—180°, gibt mit H₂SO₄ eine seifenähnliche M. — Aus I u. Diäthanolamin wird in gleicher Weise ein Prod. erhalten, das als Hydrochlorid aus der Acetonlsg. kristallisiert. — I liefert mit Dimethylamin ein Prod., das aus äther. Lsg. als Citrat, Oxalat oder Acetat sowie als mineralisaures Salz gewonnen wird. Die Rk. wird in sek.-Butylcarbinol CH₃·CH₂·CH(CH₃)·CH₂OH durchgeführt. — Aus Cerylbromid u. II entsteht bei 16std. Kochen ein Prod. vom Kp.₂₋₃ 265—268°. — Die Salze sind als

Emulgierungsmittel, besonders zum Behandeln von *Leder*, geeignet. (A. P. 1 836 047 vom 25/6. 1930, ausg. 15/12. 1931.) ALTPETER.

Röhm & Haas Co., Delaware, übers. von: **Jan C. Somerville**, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von tertiären N-dialkylierten Aminen*. Man erhitzt z. B. *Laurylbromid* (I) mit *Di-n-butylamin* 3 Stdn. am Rückfluß, wobei *N-Di-n-butyllaurylamin* erhalten wird. — Man setzt I mit *Diethanolamin* um. — *Dicaprylbromid* (Kp._s 165—180°; dargestellt aus *Dicaprylalkohol*) wird mit (C₈H₁₇)₂NH erhitzt, wobei *Dicapryl-N-diäthylamin* erhalten wird, Kp._s 146,5—150°. — Die Salze der Prodd. wie Sulfat, Hydrobromid, Oxalat sind in W. l. u. als Emulgiermittel, besonders in der *Lederindustrie*, brauchbar. (A. P. 1 836 048 vom 25/6. 1930, ausg. 15/12. 1931.) ALTPETER.

Chemische Fabrik Siegfried Kroch A.-G. und **I. H. Epstein A.-G.**, Deutschland, *Verfahren zum Fetten von Leder*. Man verwendet sulfoniertes, gegebenenfalls kalk- u. säurebeständiges, Eieröl. Die Sulfonierung des Eieröles wird in bekannter Weise mit 40% H₂SO₄ unter Kühlung ausgeführt. Dann wird das Sulfonat mit W. gewaschen u. mit Alkalien auf die gewünschte Acidität eingestellt. (F. P. 713 737 vom 10/3. 1931, ausg. 31/10. 1931. D. Prior. 10/3. 1930.) SEIZ.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Verfahren zum Auftragen von Schichten bei der Herstellung von Lackleder, Wachs- u. dgl.*, dad. gek., daß eine Pigmente u. festes ungel. *Polyvinylacetat* enthaltende Grundsicht nach dem Trocknen mit einem organ. Lösungsm. behandelt wird, wobei das organ. Lösungsm. *Polyvinylester*, *Lackbestandteile* oder beides enthalten kann. — In einem Gemisch von 35 Teilen *Leinölfirnis* u. 15 Teilen *Siccativ* wird ein Gemenge von 10 Teilen staubfein gepulvertem festem *Polyvinylacetat* u. 40 Teilen *Zinkweiß* emulgiert u. *Leder*, *Papier*, *Leinwand* hiermit zweimal gestrichen. Nach dem Trocknen lackiert man mit einer 30%ig. Lsg. von *Polyvinylacetat* in *Spiritus*. (D. R. P. 538 074 Kl. 81 vom 23/8. 1928, ausg. 11/11. 1931.) PANKOW.

XXIV. Photographie.

A. P. H. Trivelli, *Die Lichteinwirkung auf die photographische Platte*. Nach einer ausführlichen Zusammenstellung u. krit. Besprechung der bisher bekannten Arbeiten, die sich mit den bei der Belichtung von AgBr-Krystallen auftretenden Erscheinungen befassen, teilt Vf. gemeinsam mit **L. Silberstein** gewonnene Ergebnisse mit über die Einw. von Röntgenstrahlen auf AgBr. Die Unters. kann als ein statist. Beweis für die diskrete Struktur der Röntgenstrahlen angesehen werden. (*Physica* 11. 289—306. 1931. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Company Research Laboratories.) DÜSING.

Lüppo-Cramer, *Über den Russel-effekt*. I. Vf. untersucht den Einfluß von KBr auf die verschleiernde Wrkg. von H₂O₂ u. H₂SO₄. Während eine ausgewaschene Platte nach Behandlung mit H₂O₂ u. H₂SO₄ nach Entw. einen Schleier von 0,3 bzw. 0,5 aufwies, ergab eine mit 1%ig. KBr-Lsg. vorbehandelte Platte nach gleicher Nachbehandlung einen Schleier von 1,9. Vf. erklärt daraus auch die Tatsache, daß orthochromat. Platten, die im allgemeinen arm an KBr sind, auf H₂O₂ weniger reagieren als nicht gefärbte. (*Photogr. Industrie* 30. 185—87. 24/2. 1932.) FRIESER.

Lüppo-Cramer, *Fällungsgeschwindigkeit und Kornwachstum*. Vf. behandelt den Einfluß der Mischgeschwindigkeit bei der Herst. von Bromsilberemulsionen auf den Krystallisationsvorgang an Hand von Mikrophotographien. Es zeigt sich, daß mit verlängerter Einlaufzeit der Silbernitratlsg. die Korngröße beträchtlich zunimmt. Durch Reifen nach dem Mischen wurde nur bei der feinkörnigsten Emulsion eine Steigerung der Korngröße bewirkt. (*Photogr. Korrespondenz* 68. 21—23. Febr. 1932.) FRIESER.

Kurt Jacobsohn, *Wirkungsweise von Doppelschichtplatten*. Die Wirkungsweise der Doppelschichtplatten wurde an der n. Platte u. an Platten, die mit den Einzelschichten begossen waren, untersucht. Es zeigt sich, daß die obere Schicht weicher arbeitet u. erheblich empfindlicher ist als die untere. Der ausnutzbare Expositionsbereich beträgt ca. 1:10 000, was bei einem n. Objekt von 1:30 einem Belichtungsspielraum von 1:300 entspricht. (*Photogr. Industrie* 30. 27—28. 13/1. 1932.) FRIESER.

Grote, *Die Geschichte des Linsenrasterfilms*. I. u. II. Vf. gibt einen Überblick über die Entw. des Linsenrasterfilms an Hand der wichtigsten Patente. (*Photogr. Industrie* 29. 1287—89. 1341—42. 25/11. 1931.) FRIESER.

Felix Formstecher, *Farbenphotographie mittels eines Auskopierverfahrens*. Vf. gibt eine Arbeitsvorschrift für ein von ihm auf dem VIII. Internat. Kongreß für Photographie vorgetragenes Verf. (*Photogr. Industrie* 30. 185. 24/2. 1932. Wiss. Lab. der Mimosa A.-G. Dresden.) FRIESER.

W. Stephenson, *Die Photographie sehr kleiner Objekte*. Vf. beschreibt zunächst die Mikrophotographie mit schwacher Vergrößerung ohne Zuhilfenahme des Mikroskops u. geht hierauf auf die eigentliche Mikrophotographie mit Mikroskop ein. Es wird die Wahl der Objektive, der Beleuchtung, der Verwendung von Lichtfiltern, die Entw. usw. behandelt. (Brit. Journ. Photography 79. 59—62. 29/1. 1932.) FRIESER.

E. R. Davies, *Die elektrische Messung von Aufsichtsschwärzungen*. I. Vf. untersucht die Möglichkeit, das Auge bei der photometr. Messung der Aufsichtsschwärzung durch elektr. Hilfsmittel zu ersetzen. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß man zur Erreichung einer höheren Empfindlichkeit bedeutend mehr reflektiertes Licht auf dem Empfänger sammeln muß, als bei visueller Beobachtung gebraucht wird. Dies kann ohne nennenswerte Fehler durch Steigerung des Lichtwinkels auf 25° erreicht werden. Der Einfluß der spektralen Empfindlichkeitsverteilung wird behandelt u. eine Osram-Photozelle mit Kalium auf einer Silberkathode als verwendbar bezeichnet. (Photographic Journ. 72. 57—73. Febr. 1932.) FRIESER.

Raymond Davis und Gerald Kent Neeland, *Die Veränderung der photographischen Empfindlichkeit bei verschiedenen Lichtquellen*. Die Veränderung der Empfindlichkeit wurde untersucht bei Verwendung verschiedener Lichtquellen gleicher Helligkeit u. verschiedener Energieverteilung. Es zeigte sich, daß das Empfindlichkeitsverhältnis der panchromatischen Platten zu der gewöhnlichen für Glühlampenlicht größer war als für Tageslicht. In allen Fällen war die panchromatische Platte für Glühl. weniger empfindlich als für Tageslicht. (Bureau Standards Journ. Res. 7. 843—50. Nov. 1931.) FRIESER.

Georg Schwarz, *Zur Bestimmung der Farbenempfindlichkeit und der Filterfaktoren*. Vf. weist auf die Schwierigkeiten hin, die für die HÜBELSche Farbensitometrie u. die Best. von Gelbfilterfaktoren entstehen, wenn die Gradation der zu untersuchenden Emulsion von der Wellenlänge abhängig ist, was besonders bei hochempfindlichen Platten beobachtet wurde. Es empfiehlt sich, den Empfindlichkeitsvergleich für verschiedene Schwärzungen durchzuführen. (Photogr. Korrespondenz 68. 23—25. Febr. 1932.) FRIESER.

Kodak-Pathé, Soc. An. Franç., Frankreich, Seine, *Celluloseacetatfilm mit Lichtschuttschicht*. Die Rückseite des Schichtträgers wird zunächst mit einer dünnen Schicht eines Celluloseacetats niedrigen Nd-Wertes (75—25%) überzogen, auf welcher die Lichtschuttschicht angebracht wird. Ein so gefärbter Film bleicht nach der Entw. besonders klar aus. (F. P. 717 066 vom 15/5. 1931, ausg. 31/12. 1931. A. Prior. 17/5. 1930.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entwickeln von photographischen Schichten*. Die Schicht wird vor dem Entwickeln in einem Bade behandelt, das Türkischrotöl oder alkylierte oder aralkylierte Sulfosäuren oder deren Salze enthält. Diese Stoffe können auch dem Entw. zugesetzt werden. Hierdurch soll die Luftfleckenbildg. in den Schichten vermieden werden. (E. P. 365 317 vom 13/1. 1931, ausg. 11/2. 1932. D. Prior. 13/1. 1930.) GROTE.

Franz Piller, Deutschland, *Farbraster auf metallisiertem Papier*. Die Farbraster-elemente werden ohne Zwischenschicht u. ohne gegenseitige Berührung direkt auf die mit dem Papier fest verbundene Metallschicht aufgebracht. (F. P. 717 428 vom 21/5. 1931, ausg. 8/1. 1932. D. Prior. 28/5. 1930.) GROTE.

Meißner & Buch, Leipzig, *Kopierverfahren zur Reproduktion ein- oder mehrfarbiger Originalzeichnungen*, dad. gek., daß das Original auf einen gekörnten Celluloid- oder Cellonfilm gezeichnet wird u. hiervon auf photograph. Wege ein oder mehrere Negative hergestellt werden, von denen ohne Raster auf die Druckplatte kopiert wird. (D. R. P. 544 243 Kl. 57d vom 20/12. 1930, ausg. 15/2. 1932.) GROTE.

Paramount Publix Corp., New York, und **Roy Jobbins Pomeroy**, Los Angeles, Amerika, *Herstellung von Kombinationsbildern*. Auf die lichtempfindliche Schicht werden zwei sich nicht überdeckende Bildbestandteile mittels Farbfilter derart zur Einw. gebracht, daß der eine Bildbestandteil die Silhouette des anderen Bestandteils bildet. Die genaue Übereinstimmung der Bildteile wird dadurch erzielt, daß der eine Teil mit Licht nur einer Farbe, der andere Teil mit Licht der komplementären Farbe beleuchtet wird. (E. P. 365 134 vom 14/8. 1930, ausg. 11/2. 1932.) GROTE.

Hermann Schneider und **Alexander Motschan**, Zürich, *Herstellung lichtdurchlässiger Zeichen, Bilder o. dgl. auf lichtundurchlässigem Grund, besonders geeignet für Kopierunterlagen*, 1. dad. gek., daß auf eine chem. beeinflussbare, glasklare Schicht

Zeichen aufgetragen werden u. daß bei darauffolgender chem. Behandlung der Schicht an den durch die Zeichen nicht geschützten Stellen undurchsichtige Stoffe, die an sich keine Farbstoffe sind, erzeugt werden. — Nach den Unteransprüchen wird eine aus Leim, Celluloseester o. dgl. bestehende Schicht mit lichtunempfindlichen Stoffen, wie Schwermetallsalzen oder Chinon, versetzt u. durch chem. Behandlung, z. B. mit gasförmigem H₂S oder mit Red.-Mitteln undurchsichtig gemacht. (D. R. P. 544 244 Kl. 57d vom 5/6. 1929, ausg. 15/2. 1932.) GROTE.

Postergraph, Inc., Cleveland, Ohio, Amerika, *Photomechanische Herstellung von Druckformen*. Zu dem Ref. E. P. 316210; C. 1930. I. 1580 ist nachzutragen, daß die Projektion der Vorlage auf die Druckplatte auch mittels eines Rasters u. unter Bildvergrößerung oder -verkleinerung stattfinden kann. Der Lichtquelle wird bei der Projektion eine Drehbewegung erteilt. (Schwz. P. 141 578 vom 21/11. 1928, ausg. 16/10. 1930. A. Prior. 23/11. 1927.) GROTE.

Postergraph, Inc., Cleveland, Amerika, übert. von: **Rudolph A. Glaser**, Cleveland, *Photomechanische Herstellung von Druckformen*. (A. P. 1 843 872 vom 13/6. 1929, ausg. 2/2. 1932. — Vorst. Ref.) GROTE.

Dr. Bekk & Kaulen Chemische Fabrik G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Max Thimann**, Loevenich), *Photomechanische Herstellung von Aluminiumdruckformen*, 1. dad. gek., daß die Metallplatte od. dgl. vor dem Auftragen der lichtempfindlichen Kolloidschicht mit sauremfreiem Lsgg. von Salzen dreiwertiger Metalle, insbesondere ihren Sulfaten, behandelt wird, wodurch die nachträgliche Entfernung der gehärteten Kolloidschicht erleichtert wird. — Die Behandlung erfolgt vorzugsweise mit Alaunlsgg., während die gehärtete Kolloidschicht mit Phosphorsäure entfernt wird. (D. R. P. 544 156 Kl. 57d vom 18/3. 1930, ausg. 22/2. 1932.) GROTE.

Uhertype A.-G., Glarus, Schweiz (Erfinder: **Edmund Uher**, Budapest), *Herstellung von Druckformaten aus Zeilen o. ä. mittels Photographierens von Vorlagen*, 1. dad. gek., daß die druckfertigen Zeilen bzw. sonstigen Umbrücheinheiten zunächst beliebig, z. B. photograph., zu linearen, d. h. druckformatlosen Vorlagen abgedruckt u. sodann von solchen Vorlageabdrücken einzeln in dem jeweils gewünschten Format auf den Formatträger photographiert werden. — Nach den Unteransprüchen werden die Vorlageabdrücke auf einem Filmstreifen hintereinander in gleichen Zwischenräumen photograph. gesetzt, wobei der Film an den Zwischenräumen gelocht oder mit Anschlägen versehen ist. Der Film wird mit dem Säulenträger absatzweise fortgeschaltet. (D. R. P. 545 179 Kl. 57d vom 30/7. 1927, ausg. 26/2. 1932. E. P. 334 180 vom 23/4. 1929, ausg. 25/9. 1930. Oe. P. 121 309 vom 25/3. 1929, ausg. 10/2. 1931. Schwz. P. 139 212 vom 16/4. 1929, ausg. 16/6. 1930.) GROTE.

Edmund Uher, Budapest, *Herstellung von Druckformaten aus Zeilen o. ä. mittels Photographierens von Vorlagen*. (A. P. 1 808 123 vom 29/3. 1929, ausg. 2/6. 1931. D. Prior. 29/7. 1927. — Vorst. Ref.) GROTE.

William Grey Bruce Moore, England, *Photomechanische Wiedergabe von photographischen Mehrfarbenbildern im Offsetdruck*. Von einer Mehrfarbenphotographie, z. B. Autochrombild, werden durch Farbfilter zwei Teilfarbenpositive vergrößert erzeugt. Von den Positiven werden photomechan. Druckformen hergestellt u. hiervon Stereos abgeformt, von denen dann in einer Zweifarben-Offsetmaschine gedruckt wird. (E. P. 365 155 vom 13/10. 1930, ausg. 11/2. 1932.) GROTE.

Carl Wache, Dresden, *Herstellung von Druckformen für den Stein- und Offsetdruck durch unmittelbares Kopieren von positiven Vorlagen*, dad. gek., daß eine Chromatgummischicht unter Zusatz von Eosin oder gleichwirkendem Farbstoff auf die Druckplatten aus Zn, Al sowie Stein gebracht, nach deren Belichtung entwickelt wird, u. daß die zurückgebliebenen Kolloidteile durch weitere Belichtung bis zur W.-Unlöslichkeit so gehärtet werden, daß sie als Farbe abstoßende Schicht beim Drucken benutzt werden können u. die druckenden Stellen dadurch tiefer liegen, ohne tief geätzt zu sein. (D. R. P. 543 963 Kl. 57d vom 15/11. 1927, ausg. 12/2. 1932.) GROTE.

B. R. E. S. A., Frankreich, Rhone, *Pigmentpapier für Tiefdruck*. Das Papier ist mit einer oder mehreren AgBr- oder Bichromatgelatineschichten überzogen, denen inaktive Farbstoffe, wie Naphtholgelb oder Pikrinsäure, zugesetzt sind. Durch die Anfärbung wird die Reliefföhe u. die Gradation der Bilder ausgeglichen. (F. P. 717 953 vom 29/5. 1931, ausg. 16/1. 1932.) GROTE.