

Chemisches Zentralblatt.

1932 Band I.

Nr. 25.

22. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Die Ausbildung des Chemie-Ingenieurs im Auslande.* I. Richard Koch: Amerika; II. J. Arthur Reavell: England; III. S. Kamei: Japan. (Chem. Fabrik 5. 105—08. 116—17. 122—23. 20/4. 1932.) PANGRITZ.

—, *Die wissenschaftlichen Forschungsinstitute der Industrie in der Sowjetunion.* (Chem.-Ztg. 56. 65. 23/1. 1932.) SCHÖNFELD.

Robert Juza und Wilhelm Biltz, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre.* 57. Das Zustandsdiagramm Pyrit, Magnetkies, Troilit und Schwefeldampf, beurteilt nach Schwefeldampfdrücken, Röntgenbildern, Dichten und magnetischen Messungen. (Mit röntgenograph. Beitrag von K. Meisel.) (56. vgl. C. 1932. I. 1749.) In dem System FeS_2 -FeS hat man folgende Gebiete zu unterscheiden: 1. Ein Einphasengebiet (FeS_2 -Phase): FeS_2 mit S-Überschuß u. -Unterschluß, das Gebiet reicht bis zu der Konz. $\text{FeS}_{1,94}$. 2. Ein Zweiphasengebiet, das den Hauptteil des Zustandsdiagramms einnimmt, in dem der gesätt. Mischkristall von FeS in FeS_2 u. der gesätt. Mischkristall von FeS_2 in FeS (der Magnetkies) nebeneinander bestehen u. 3. ein Einphasengebiet, die FeS- oder Troilitphase, die als ungesätt. Lsg. von S in FeS aufzufassen ist. Die Grenze gegen das Zweiphasengebiet wird durch den Magnetkies gebildet, dessen Zus. etwa bei Zimmertemp. zu $\text{FeS}_{1,12}$ gefunden wird. Die tensimetr. Unters., es wurden 5 Isothermen zwischen 629 u. 669° aufgenommen, gibt keine Andeutung einer Verb. Fe_2S_3 oder Fe_3S_4 . Unter Berücksichtigung des Gleichgewichtsdruckes des Zweiphasensystems werden die zum Teil abweichenden Zers.-Druckmessungen anderer Autoren diskutiert. Von 8 Präparaten, die durch Abbau von FeS_2 gewonnen wurden, werden DEBYE-Diagramme aufgenommen u. D.D. u. Magnetismus gemessen. Die Röntgenbilder zeigen in dem Zweiphasengebiet das Nebeneinander von FeS_2 - u. FeS-Gitter u. eines von ihnen in den Einphasengebieten. Die Mol.-Voll. verlaufen in dem Zweiphasengebiet u. in dem FeS-Einphasengebiet je linear, aber mit verschiedener Steigung; der S geht bei der Lsg. in dem FeS annähernd mit dem Vol. des freien S ein, dagegen wird er in dem Zweiphasengebiet unter starker Vol.-Kontraktion gebunden. Die magnet. Messungen liefern in dem FeS_2 -Einphasengebiet den schwachen Paramagnetismus des FeS_2 , dann einen linearen Anstieg des Magnetismus in dem Zweiphasengebiet, proportional der Menge des vorhandenen Magnetkies u. dann einen steilen, nicht linearen Abfall zum FeS. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 273—86. 20/4. 1932. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem., Göttingen, Univ.) JUZA.

Henry E. Bent und Maurice Dorfman, *Die Elektronenaffinität freier Radikale.* 3. Mitt. Weitere Untersuchungen an Biphenyl- und Naphthylgruppen enthaltenden freien Radikalen. (2. vgl. C. 1931. II. 1984.) Die schon in den ersten Mitt. untersuchte Lage des Gleichgewichts $\text{R} + \text{Na} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{Na}^+$ erlaubt eine Aussage über die Fähigkeit des Radikals R, in das negative Ion überzugehen. Vff. zeigen, daß für β -Naphthyl-diphenylmethyl, Phenyldibiphenylmethyl, α -Naphthyl-dibiphenylmethyl u. Tribiphenylmethyl die früher gezogenen Schlüsse gleichfalls zutreffen: Die freien Energieänderungen der Rk. $\text{R} + \text{Na} = \text{R}^- + \text{Na}^+$, u. damit die der Rk. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdots + \ominus \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$ sind größenordnungsmäßig gleich — was Vff. für einen bündigen Beweis des LEWISSEHEN Satzes ansehen, daß ein Elektronenpaar bei der Bldg. von Atombindungen als Einheit fungiert. Auch hier wieder zeigt sich, daß die Moll. mit größeren Substituenten etwas größeren Elektronenaffinitäten besitzen — also umgekehrt als man nach dem Dissoziationsgrad erwarten sollte — so daß sich der Schluß bestätigt, daß die Schwächung der C-C-Bindung durch eine ster. Hinderung bedingt ist. Die Wrkgg. der einzelnen Substituenten verhalten sich additiv; z B läßt sich für Trinaphthylmethyl $-\Delta F$ zu $19,3 \pm 0,3$ Cal vorausberechnen — Die Apparatur (vgl das Original) wird verbessert — β -Naphthyl-diphenylchlormethan, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}$ Aus dem Carbinol (GOMBERG u. SULLIVAN, C. 1923. I. 73) in Ä. mit HCl-Gas. Aus Ä. (der Ä. muß peroxydfrei sein) mit PAe. F. 95°.

— *Phenyl*dibiphenylchlormethan, $C_{31}H_{23}Cl$ (im Original $C_{30}H_{25}Cl$; d. Ref.) (aus Bzl.-PAo. F. 132^o) u. *Tribiphenyl*chlormethan, $C_{37}H_{27}Cl$ (aus Bzl.-PAe. F. 198^o) wurden in Anlehnung an die Vorschriften von SCHLENK (LIEBIGS Ann. 368 [1909]. 300; 372 [1910]. 1) dargestellt, α -*Naphthyl*dibiphenylchlormethan, $C_{35}H_{25}Cl$, aus dem Carbinol (SCHLENK u. BORNHARDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 1482) in Bzl. mit HCl-Gas bei Ggw. von Chlorcalcium. Aus Bzl.-PAe. Nadeln, F. 216^o. — Es werden folgende Zahlen für die Gleichgewichtskonstanten K_2 (freie Energieänderungen, $-\Delta F$) angegeben, wobei erstere Mittelwerte darstellen, gebildet aus den unter der Annahme „Dissoziationskonstante der Na-Verb. = 10^{-44} “ bzw. die Na-Verb. ist völlig dissoziiert, errechneten Werten: Phenyl**i**dibiphenylmethyl $\log K_2 = 14,48$ ($-\Delta F = 19,8$), Tri**i**biphenylmethyl 15,04 (20,6), α -Naphthyl**i**dibiphenylmethyl 14,77 (20,2), β -Naphthyl**i**dibiphenylmethyl 13,78 (18,6). Die erhaltenen Zahlen führen zu der Folgerung, daß die Dissoziationskonstanten aller dieser Na-Verbb. prakt. ident. sind, der Wert 10^{-4} dürfte etwa zutreffen. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1393—1401. April 1932. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) BERGMANN.

Bawa Kartar Singh, *Die ersten Anfänge der Stereochemie und das Gesetz von Pasteur*. Histor. Abhandlung u. zusammenfassender Bericht über die Arbeiten des Vf. zur Bestätigung der PASTEURSchen Regel, daß opt. Antipoden gleiche physikal. u. chem. Eigg. besitzen. (Journ. Indian chem. Soc. 9. 1—19. Jan. 1932.) BERGMANN.

Charles M. Blair und Henry R. Henze, *Die Zahl stereoisomerer und nicht stereoisomerer Paraffinkohlenwasserstoffe*. Nachdem Vff. eine Beziehung zwischen der C-Zahl u. der Zahl der Strukturisomeren (bei Paraffinen u. ihren Monosubstitutionsprodd.) aufgestellt hatten (C. 1931. II. 1997) u. eine Reihe von (endlichen) Rekursionsformeln angegeben konnten, die es gestatten, die Zahl der stereomeren u. nichtstereomeren Monosubstitutionsprodd. zu berechnen (C. 1932. I. 2566), versuchen sie nunmehr letzteres für die Paraffine selbst. Es werden getrennt behandelt die Paraffine mit gerader u. ungerader C-Zahl u. von jeder Gruppe zwei Klassen angenommen: bei den geradzahligem gehören zur Klasse A alle die Verb., die durch Zerreißen einer einfachen Bindung in zwei Alkylreste mit $N/2$ C-Atomen zerlegt werden können, zur Klasse B alle übrigen; bei den ungeradzahligem gehören zur Klasse A alle die Verb., die durch Zerreißen einer Bindung in ein Alkyl mit $(N+1)/2$ u. eines mit $(N-1)/2$ C-Atomen zerlegt werden können, zur Klasse B alle übrigen. Klasse A mit gerader C-Zahl: Von nichtstereomeren Alkylen mit $N/2$ C-Atomen mit stereomeren derselben C-Zahl gibt es $A_{SN/2} \cdot A_{N/2}$ Kombinationen, von stereomeren mit ihresgleichen $A_{SN/2}(1+A_{SN/2})$. Nicht-Stereomere gibt es hier $A_{N/2}(1+A_{N/2})$. — Klasse A mit ungerader C-Zahl. Hier werden folgende Formeln abgeleitet: Die Zahl der Stereomeren ist:

$$\left[A_{n_{(N+1)/2}} - A_{n_{(N-1)/2}} \right] \cdot A_{s_{(N-1)/2}} + \frac{T_{[(N-1)/2]} \cdot A_{s_{(N+1)/2}} - A_{s_{(N-1)/2}} \cdot [A_{s_{(N-1)/2}} - 1]}{2}$$

die Zahl der Nicht-Stereomeren:

$$\left[A_{n_{(N+1)/2}} - A_{n_{(N-1)/2}} \right] \cdot A_{n_{(N-1)/2}} + \frac{A_{u_{(N-1)/2}} [1 + A_{n_{(N-1)/2}}]}{2}$$

Klasse B. Wenn die Formel eines Paraffins mit gerader C-Zahl nicht in zwei Hälften mit je $N/2$ C-Atomen zerlegt werden kann, muß sie ein u. nur ein Kohlenstoffatom enthalten, das Zweige von nicht mehr als $N/2 - 1$ C-Atomen trägt, u. zwar nicht weniger als drei u. natürlich höchstens vier. Analog muß bei den hierher gehörigen Paraffinen mit ungerader C-Zahl ein C-Atom existieren, das drei oder vier Ketten mit nicht mehr als $(N-3)/2$ C-Atomen trägt. Sind drei solche Ketten vorhanden, so gibt es, gleichgültig ob N gerade oder ungerade ist, drei Fälle: α) Alle drei haben verschiedene C-Zahl. Dann gibt es nur Stereomere, u. zwar $2 \sum T_i T_j T_k$, wo $i+j+k=N-1$ u. für gerades N $i \leq N/2 - 1$, für ungerades $\leq (N-3)/2$. β) Zwei haben gleiche C-Zahl. Dann gibt es an Stereomeren $\sum \{ [T_i^2 - A_{n_i}] T_j + A_{n_i} A_{s_j} \}$, an Nicht-Stereomeren $\sum A_{n_i} A_{n_j}$, wobei $2i+j=N$ u. i u. j bei gerader C-Zahl $\leq N/2 - 1$, bei ungerader $\leq (N-3)/2$. γ) Alle drei haben gleiche C-Zahl. Dann gibt es an Stereomeren $(2T_i + T_i^3)/3 - A_{n_i^2}$, an Nicht-Stereomeren $A_{n_i^2}$, wobei $3i=N-1$ ist. — Sind vier solche Ketten vorhanden, so gibt es — wieder sowohl für gerades wie ungerades N — fünf Fälle: α) Alle 4 Ketten haben verschiedene C-Zahl. Stereomere 0 , Nicht-Stereomere $2 \sum T_h T_i T_j T_k$, wobei $h+i+j+k=N-1$

u. für gerades N $h \leq N/2 - 1$, für ungerades $\leq (N-3)/2$; $h > i > j > k$. β) Zwei Ketten haben gleiche C-Zahl, jede der beiden anderen verschiedene. Stereomere: $\Sigma [(T_i^2 - A n_i) T_j T_k + A n_i A s_j T_k + A n_i A n_j A s_k]$, Nicht-Stereomere: $\Sigma A n_i A n_j A n_k$, wobei $2i + j + k = N - 1$. γ) Drei Ketten haben gleiche C-Zahl, die vierte eine andere. Stereomere: $\Sigma [(2 T_i + T_j^2/3 - A n_i^2) T_j + A n_i 2 A s_j]$, Nicht-Stereomere: $A n_i 2 A n_j$, wobei $3i + j = N - 1$. δ) Alle vier Ketten haben gleiche C-Zahl. Stereomere: $[T_i + 11 T_i^2 \cdot 6 A n_i (1 + A n_i^2)]/12$; Nicht-Stereomere: $A n_i (1 + A n_i^2)/2$, wobei $4i = N - 1$. ϵ) Zwei Ketten haben gleichen C-Geh., aber verschiedenen von den beiden anderen, die unter sich wieder gleiche C-Zahl besitzen. Stereomere: $1/2 \Sigma [T_i T_j^2 + T_i T_j - A n_i A n_j (A n_i + A n_j)]$, Nicht-Stereomere: $A n_i A n_j (A n_i + A n_j)/2$, wobei $2i + 2j = N - 1$. δ u. ϵ kommen prakt. nur für ungerades N in Frage, da in Fall δ $N - 1$ durch 4, in Fall ϵ durch 2 teilbar sein muß. — Es wird für $N = 14$ jeder einzelne Fall durchgerechnet u. die Isomerenzahl für die Paraffine mit 1—20 Kohlenstoffatomen tabellar. wiedergegeben. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1538—45. April 1932. Austin, Texas.) BERGMANN.

John William Cole Phillips und **Stanley Augustus Mumford**, *Die Dimorphie gewisser aliphatischer Verbindungen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1931. II. 1529.) In der 1. Mitt. war gezeigt worden, daß Palmitin- u. Stearinsäureäthylester monotrop dimorph sind (die transparente α -Form geht unter Wärmeabgabe in die opakere, höher schm. β -Form über), während Margarinsäureäthylester enantiotrop dimorph ist (die früher als γ -Form bezeichnete Modifikation ist besser als β -Form zu bezeichnen, da sie den anderen β -Formen kristallograph. ähnlich ist). Letzteres ist von MALKIN (C. 1932. I. 212) bestätigt worden, der als Übergangspunkt $9,5^\circ$ (Vff.: $11-12^\circ$) angibt u. enantiotrope Dimorphie auch bei Nonadecansäureäthylester festgestellt hat (E. 35,5 (transparent), Umwandlungspunkt $24,3-24,7$), während Eikosansäureäthylester wieder monotrop ist (er erstarrt bei $40,5$ zur α -Form, die bei weiterer Abkühlung in die bei 41° schm. β -Form übergeht). Während Vergleich der beim F. stabilen Formen ein Alternieren ergibt, liegen die E.E. der α -Ester auf einer (gekrümmten) Kurve. Bemerkenswert ist, daß die geradzahigen Ester monotrop, die ungeradzahigen enantiotrop sind, u. daß die transparenten Formen der ungeradzahigen Ester die stabilen, die der geradzahigen die metastabilen sind. Sowohl die Abkühlungs- wie die Erhitzungskurve der ungeradzahigen Äthylester zeigt zwei Haltepunkte (E. der α -Form u. Umwandlungspunkt), bei den geradzahigen Estern nur der die Abkühlungskurve. Nach den Angaben von MALKIN gehören alle β -Formen demselben kristallograph. Typ an; jedoch sind die geradzahigen bis zum F. stabil, die ungeradzahigen hingegen gehen $10-15^\circ$ unter dem F. in die entsprechenden α -Formen über, was nach MALKIN mit der verschiedenen D. der Packung in den Endebenen zusammenhängt. Vff. haben einige höhere u. niedrigere Glieder der Reihe untersucht. Wie auf Grund der Tatsache, daß labiler Palmitinsäureester sich so viel schneller umwandelt als Stearinsäureester, zu erwarten war, lassen sich die Ester der Myristin-, Laurin- u. Decansäure nur als stabile β -Formen fassen. Myristinsäureäthylester, Kp. $139,0 \pm 0,4^\circ$, läßt sich auf 6° unterkühlen u. kristallisiert dann unter Temp.-Erhöhung opak mit dem F. $12,3^\circ$; impft man bei $10,5^\circ$, so ist der F. $11,7^\circ$ (E. nach GARNER u. RUSHBROOKE, C. 1927. II. 1548, $11,0^\circ$). Laurinsäureäthylester, Kp. $121,8 \pm 0,2^\circ$, hatte F. -2° , Decansäureäthylester, Kp. $96,5 \pm 0,1^\circ$, F. $-20,5^\circ$ (nach DEFFET, C. 1932. I. 1203, $-19,9^\circ$). Diese F.F. liegen auf der Kurve, die die F.F. der β -Formen von Palmitin-, Stearin- u. Eikosansäure gegen die C-Zahl wiedergibt, ebenso die F.F. von n-Octan- u. n-Hexansäure ($-44,75$ u. $-43,1^\circ$, TIMMERMANS, C. 1923. III. 1136, u. DEFFET, l. c. bzw. $-67,5^\circ$; SIMON, C. 1929. I. 2519). Die entsprechende Kurve der Ester der ungeradzahigen Säuren, die — an sich unvollständig — komplettiert werden kann durch die E.E. von Margaritin- u. Nonadecansäureester u. die F.F. von Pentadecansäureester (14° , LE SUEUR, Journ. chem. Soc., London 85 [1904]. 827), Heneikosansäureester (45° , LEVENE u. TAYLOR, C. 1924. II. 309), Pelargonsäureester ($-44,45^\circ$, TIMMERMANS, l. c.) u. von Heptansäureester ($-66,1^\circ$, DEFFET, l. c.), enthält auch die F.F. der α -Formen der höheren geradzahigen Ester. Möglicherweise hatte TIMMERMANS (l. c.), der für Laurinester $-10,65^\circ$ angibt, was auf der erwähnten Kurve liegt, die α -Form in Händen. Der untere Teil der ungeradzahigen Esterkurve ist jedoch unsicher. Bei höheren Estern dürfte hingegen der Übergang $\alpha \rightarrow \beta$ noch langsamer sein. — Dieselben Effekte treten bei den Acetaten höherer Alkohole ein. Bei Cetyl- u. Octadecylacetat ist die α -Form so stabil, daß sie auf $12-15^\circ$ ohne Umwandlung abgekühlt werden kann; es kann also wie bei Stearinsäureäthylester von der α -Form eine Schmelz-

kurve erhalten werden. Ihre F.F. liegen mit denen von Tetradecyl- u. Eicosylacetat (12—13°, KRAFFT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16 [1883]. 1720; 39,5—40,5°, ADAM u. DYER, C. 1925. I. 1585) auf einer Kurve. Möglicherweise ist das Alternieren der Dimorphie ein allgemeines Charakteristikum der aliphat. Ester u. anderer aliphat. Verb., wofür Vff. eine Reihe von Beispielen anführen. (Journ. chem. Soc., London 1932. 898—906. März. Farley, Salisbury, Wilts.) BERGMANN.

W. Edwards Deming und Lola E. Shupe, *Einige physikalische Eigenschaften von komprimierten Gasen. II. Kohlenmonoxyd.* (I. vgl. C. 1931. I. 3543.) Die Kompressibilitätsdaten von BARTLETT wurden korrigiert u. extrapoliert, so daß jetzt p - T - v -Werte zwischen -70° u. 400° bei Drucken von 25—1200 at vorliegen. Nach einer früher angegebenen graph. Methode wurden abgeleitete physikal. Eigg. für 11 Temp.: u. 14 Drucke im oben genannten Bereich berechnet u. in Kurven u. Tabellen dargestellt. Es sind dies: Spezif. Vol., D , Ausdehnungskoeff., Fugazität, C_p , $C_p - C_v$, C_v u. JOULE-THOMSON-Koeff. μ . Wegen der Ähnlichkeit der Molekularstruktur u. der Spektren der Moll. CO u. N_2 müßte man einige Übereinstimmung in den physikal. Eigg. der beiden Gase erwarten können. In der Tat sind die Steigungen der Kurven für die physikal. Eigg. der beiden Gase qualitativ ähnlich. — Die Isothermen $C_p - C_v$ gegen p weisen alle ein Maximum auf. Dieses Maximum ist sehr flach bei den höchsten Temp. u. liegt bei etwa 700 at. Mit abnehmender Temp. wird das Maximum deutlicher u. verschiebt sich nach niedrigeren Drucken hin; auf den Kurven für -50° u. -70° liegt es bei etwa 200 at. Auf der -70° -Isotherme tritt ein zweites Maximum bei ca. 550 at auf. $C_p - C_v$ strebt natürlich auf allen Isothermen mit abnehmendem Druck dem Wert R zu. — C_p wächst auf den Isothermen für 50° u. tiefere Temp. mit dem Druck rasch an u. erreicht bei etwa 300 at ein Maximum. Druckänderungen oberhalb 500 at ergeben bei allen Temp. nur geringe Änderungen von C_p . Oberhalb 200 at u. unter 0° wächst C_p rasch, wenn die Temp. sinkt. — Die Isobaren C_v gegen t für 300—1200 at haben ein Minimum bei etwa 100° . Auf der Tieftemperaturseite dieses Minimums sind die Kurven sehr steil; für 1200 at fällt C_v von 4,4 R bei -70° auf 2,57 R bei 100° . Oberhalb 100° u. bei Drucken bis 400 at ist C_v nur wenige Hunderstel cal/Mol-Grad größer als C_v^* (Druck Null); weitere Druckzunahme steigert C_v nur um wenige Zehntel. Unterhalb 25° ist C_v für $p = 25$ ein wenig kleiner als C_v^* ; für $p = 100, 150, 200$ fällt C_v beträchtlich unter C_v^* , wenn t bis -70° sinkt. (Physical Rev. [2] 38. 2245—64. 1931. Washington [D. C.], Bureau of Chemistry and Soils.) SKALIKS.

Setsuro Tamaru und Kengo Siomi, *Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. II. Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Strontiumcarbonat mittels Hochtemperaturvakuumwaage.* (I. vgl. C. 1932. I. 1191.) Mit der schon beschriebenen, nur für die bei $SrCO_3$ gebrauchten höheren Temp. abgeänderten Vers.-Anordnung wird das eigens dafür hergestellte $SrCO_3$, das frei von Verunreinigungen durch Mg, Ca u. Ba war, untersucht. Das Dissoziationsgleichgewicht wird für jede Temp. von beiden Seiten des Gleichgewichts aus bestimmt. Außerdem wird das Verhältnis des Carbonat-Oxydgemisches weitestgehend verändert. Da die spezif. Wärmen im untersuchten Temp.-Bereich von 800 bis 1250° nicht bekannt sind, wird der Dissoziationsdruck für die gefundenen Werte durch die empir. Formel: $\log p = -49090/4,575 T + 9,933$ gut wiedergegeben. Für den Dissoziationsdruck gleich 1 at wird die Temp. zu $1250,5^{\circ}$ gefunden. Aus der Unabhängigkeit des Druckes von der Zus. der festen Phase zeigt sich, daß weder bas. Carbonat, noch eine feste Lsg. von SrO u. $SrCO_3$ im untersuchten Gebiet gebildet wurde. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 159. 227—30. März 1932. Tokyo-Ookayama, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Lab.) BRILL.

J. Arvid Hedvall und Ingemar Bergstrand, *Über die Einwirkung von schmelzbaren Reaktionsprodukten oder vorausgebildeten Eutektika auf die Umsetzungsbeträge bei Reaktionen in Pulvergemischen.* (Vgl. C. 1931. II. 2828.) Vff. untersuchen die Einw. eines mit verschiedenen Mengen $AgCl$ hergestellten Eutektikums auf den Verlauf der Rk. $CaO + PbCl_2 \rightarrow CaCl_2 + PbO$. CaO reagiert schon bei ziemlich niedrigen Temp. mit festem $PbCl_2$ (Umsatz in 2 Min. z. B. bei 180° 1,7%, 332° 2,7%, 433° 78,7%, molares Mischungsverhältnis 1:1). Das zur Erzeugung des Eutektikums (310° nach TREIS) gebrauchte $AgCl$ wurde entweder dem Gemenge $CaO/PbCl_2$ zugemischt oder schon vorher mit $PbCl_2$ zusammengeschmolzen. Das Einmischen oder Einschmelzen kleinerer Mengen einer schmelzbaren Substanz (z. B. auch Verunreinigungen) ist hier nur von geringer Bedeutung. Bei 340 — 343° : Umsatz ohne $AgCl$ 2,5%, mit eingemischtem $AgCl$ etwa 2,2% mit eingeschm. $AgCl$ etwa 4%. Doch bewirkt schon

das Einmischen von AgCl in größeren prozentualen Anteilen eine beträchtliche Erhöhung der Ausbeute an CaCl_2 u. PbO . Bei 331° mit 41 Mol.-% AgCl rund 60%, ohne AgCl bei 332° nur 2,7%. Das vorausgebildete Eutektikum durch Zusammenschmelzen von AgCl mit PbCl_2 ist noch wirksamer. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **205**. 251—56. 20/4. 1932. Göteborg, Chalmers Techn. Inst., Chem. Lab. III.) E. HOFFM.

M. Polanyi, *Fortschritte der Theorie chemischer Reaktionen*. Vortrag über die Grundlagen der HETTLER-LONDONSchen Theorie. (Naturwiss. **20**. 289—96. 22/4. 1932. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) LESZYNSKI.

E. W. R. Steacie, *Die spezifische Natur des Energieaustausches bei unimolekularen Reaktionen*. Das Sinken der Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Rkk. bei kleinen Drucken wird bisweilen durch inerte Gase verhindert, welche auch bei niedrigem Druck den Rk.-Teilnehmern die Möglichkeit einer Aktivierung durch Stoß bieten. Dieser Einfluß ist aber durchaus spezif., meist wirken nur H_2 u. die Rk.-Prodd. der Rk. in diesem Sinne, während andere inerte Gase meist unwirksam sind. Da bisher nur verhältnismäßig einfach gebaute Gase auf ihr Verh. in dieser Richtung untersucht worden sind, stellt Vf. Verss. an, wie kompliziert zusammengesetzte Gase die Rk. von Gasen, die sehr ähnlich gebaut sind, beeinflussen. Es wird die Zers. eines Gemisches von Dimethyl- u. Diäthyläther untersucht, also von Stoffen, deren Bau u. Rk.-Weise sehr ähnlich sind u. festgestellt, daß die beiden Gase erstaunlicherweise überhaupt keinen aktivierenden Einfluß aufeinander ausüben. (Journ. Amer. chem. Soc. **54**. 1695. April 1932. Montreal, Canada, Mc GILL Univ., Phys. Chem. Lab.) JUZA.

Kurt Fischbeck und Karl Schnaidt, *Über das Temperaturinkrement der Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogenen Reaktionen*. I. Es werden zunächst die Temp.-Inkmente der Rk.-Geschwindigkeit von Zweiphasenrkk.: Fl. \rightarrow Gas u. Krystall \rightarrow Gas besprochen u. zwar die Verdampfung des fl. u. festen Hg, des Kohlenstoffs u. einiger Metalle. Von extrem hohen u. tiefen Temp. abgehen ist die Verdampfungsgeschwindigkeit u. der Dampfdruck von festen u. fl. Stoffen in der gleichen Weise temperaturabhängig. Daraus ergibt sich, daß die „Aktivierungswärme der Verdampfungsgeschwindigkeit“, d. h. ihr Temp.-Inkrement, der Verdampfungswärme gleich ist. Die weiteren Überlegungen beziehen sich auf heterogene Dreiphasenrkk. von dem Typus: Krystall I = Krystall II + Gas. Es werden zunächst die von HORSTMANN, von THEIL u. von LANGMUIR geäußerten Anschauungen, wie die Unabhängigkeit des Gleichgewichtes von der Ausdehnung u. der Verteilung der Oberfläche zu erklären ist, besprochen. Vf. vertreten den Standpunkt, daß bei der Einstellung der genannten Gleichgewichte nicht nur die Phasengrenzflächen der festen Stoffe, sondern alle Grenzflächen beteiligt sind. Auch bei den Zers.-Rkk. erhält man eine Übereinstimmung der Dissoziationswärme u. des Temp.-Inkments der Dissoziationsgeschwindigkeit, wenn die Gasaufnahme eine reibungslose Rk. ist. Wenn sie das nicht ist, muß der Grund dafür in Deckschichtbildg., Übersättigung u. ähnlichem gesucht werden. Für eine Reihe von Dissoziationsrkk. werden Temp.-Inkmente u. Dissoziationswärmen zusammengestellt. Bei der Zers. des ZnSO_4 , CaCO_3 , Ag_2CO_3 , PbCO_3 u. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ haben beide etwa den gleichen Wert; bei der Dissoziation von CdCO_3 , ZnCO_3 , FeCO_3 u. Ag_2O stimmen die beiden Größen nicht überein, es hat also bei diesen Rkk. zumindest in der Entfernung von dem Gleichgewicht die Dissoziationsgeschwindigkeit ein größeres Inkrement als der Druck. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. **38**. 199—205. April 1932. Tübingen, Chem. Lab. d. Univ.) JUZA.

Vladimir Majer und Vladimir Marecek, *Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in heterogenen Systemen. Über die Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure*. Anthracen wird in wss. Suspension mittels Chromsäure oxydiert. Die Rk. wird kinet. untersucht, wobei die Änderung der Korngröße des Anthracens, also der reaktionsfähigen Oberfläche, der Rührintensität, des Vol. der Fl., des Verhältnisses Anthracen zu CrO_3 u. der Einfluß von CH_3COOH verfolgt werden. Die Rk. zeigt alle Merkmale einer Grenzflächenrk., aber auch die Diffusion hat teil daran. Es treten jedoch Erscheinungen komplizierterer Natur auf; denn die Gesamtrk. zeigt unter allen geprüften Bedingungen den Charakter einer Rk. erster Ordnung. Der Temp.-Koeff. der Rk. wird zu 11% pro Grad gefunden u. die Aktivierungswärme daraus zu 18000 cal berechnet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. **159**. 181—93. März 1932. Prag u. Aussig [C. S. R.]) BRILL.

Jytte Muus, *Die Hydrolysegeschwindigkeit von Pyrophosphorsäure*. Die Hydrolyse von Pyrophosphorsäure: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{PO}_4$ wird durch H-Ionen beschleunigt. Aus den Verss. von KIEHL u. HANSEN (C. **1927**. I. 682) kann aber nicht entnommen werden, ob es sich hier um eine H^+ -Katalyse handelt, da während der Verss. sich die

H⁺-Konz. stark änderte. Vf. vermeidet die H⁺-Konz.-Änderung, indem er die H₄P₂O₇-Konz. klein wählt (8,07·10⁻⁴) gegenüber der H⁺-Konz. (12,4 bis 3,18·10⁻²). Die Lsg. ist 1-n. in bezug auf KCl; die Verss. werden bei 40 bzw. 20° durchgeführt u. der Verlauf der Rk. durch colorimetr. Bestst. der gebildeten H₃PO₄ verfolgt. Die Verss. zeigen, daß die Hydrolyse nach dem monomolekularen Schema vor sich geht; es gilt für die Rk.-Geschwindigkeit: $h = k \cdot C_{H^+} \cdot C_{\text{Pyrophosphor}}$. Um eine Diskussion des Rk.-Mechanismus zu ermöglichen, wurden die beiden ersten Dissoziationskonstanten der H₄P₂O₇ in der 1-n. KCl-Lsg. elektrometr. bestimmt. Die Hydrolyse ist wahrscheinlich eine durch H⁺-Ionen katalysierte Zers. des primären Ions, so daß obige Gleichung für die Rk.-Geschwindigkeit folgendermaßen geschrieben werden muß: $h = k \cdot C_{H^+} \cdot C_{H_3P_2O_7^-}$. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 159. 268—76. April 1932. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.) JUZA.

Fusao Ishikawa und Hiroshi Hagiwara, Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Perchloraten. (Reaktionen von Chlor mit festen Carbonaten. III.) (II. vgl. C. 1932. I. 2278.) Reines NaClO₄ zers. sich bei 460—540° in ca. 300 Min. vollständig; durch Zusatz von 10 bis 50 Mol-% Na₂CO₃ wird die Zers.-Zeit auf 130 Min. u. die Temp. auf 450—490° reduziert. Die vollständige Zers. von KClO₄ findet bei ca. 550—580° statt, nach Zusatz von K₂CO₃ bei 500—520°. Diese Ergebnisse erklären die Perchloratbildung bei Einw. von Cl₂ auf die Carbonate. Das Eutektikum des Systems NaClO₄-NaCl wird bei 417° (85 Mol-% NaClO₄, 15 Mol-% NaCl) gefunden. Die isotherme Zers. des NaClO₄ zwischen 470 u. 510° folgt zuerst dem Gesetz $d x/d t = k x^{1/2}$ (x = Konz. des gebildeten NaCl), dann der Beziehung $d x/d t = k(a - x)^{1/2}$. Die Zers.-Geschwindigkeit wird durch festes NaCl nicht beeinflusst. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 18. Nr. 357—58. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 11. 57—58. April 1932.) R. K. MÜLLER.

S. Kühnel Hagen und V. Ahrend Larsen, Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß von Magnesium und Kupfer auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Natriumperboratlösungen, mit besonderer Rücksicht auf Waschmittel. (Vgl. C. 1929. I. 167.) Vff. versuchen, durch Zusatz von relativ großen Mengen Katalysator (Cu⁺⁺) u. Stabilisator (Mg⁺⁺) den Einfluß zufälliger Verunreinigungen auf die Zers. von NaBO₃-Lsg. zu beseitigen, um dadurch eine NaBO₃-Lsg. von wohldefinierter Zerfallsgeschwindigkeit darzustellen. Die Zers. scheint eher bimolekular als monomolekular zu verlaufen. Aus den graph. dargestellten Vers.-Ergebnissen (Temp. 100°) geht hervor, daß die Rk. bei den größten u. kleinsten Rk.-Geschwindigkeiten die Gleichung $1/a = k t + I$ befriedigt, wenn die Rk. mit genügend großem Mg⁺⁺-Zusatz stabilisiert ist; bei mittleren Geschwindigkeiten reicht diese Gleichung nicht aus, auch sind die Vers.-Resultate hier am wenigsten reproduzierbar. (Angew. Chem. 45. 290—92. 16/4. 1932. Kopenhagen, Techn. Hochsch.) R. K. MÜLLER.

W. Jost, Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kupfer in Gold. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird röntgenograph. aus der zeitlichen Änderung der Gitterkonst. des Goldes bestimmt. Da nur sehr kleine Änderungen gemessen werden sollen, wird die Interferenz höchster Ordnung ausgemessen. Es wurde die 511-Interferenz genommen, bei der das K_α-Dublett getrennt ist. Obgleich der Zeitpunkt, an dem das Dublett gerade nicht mehr getrennt ist, zur Auswertung gut geeignet ist, wird bei der vorliegenden Unters. die Abnahme des Ringdurchmessers bestimmt. Auf den Kupferdraht wird eine sehr dünne Goldschicht elektrolyt. aufgelagert u. die Diffusion für verschiedene Temp. u. verschieden lange Vers.-Zeiten beobachtet. Die gefundenen

— 27 400

Werte lassen sich recht gut durch die Gleichung $D = 91 e^{-R T}$ wiedergeben; dies entspricht einer Diffusionskonst. für Kupfer in Gold zwischen den Temp. von 301 bis 616° von 10⁻⁸ bis 10⁻⁵. Diese Werte liegen etwa um drei Zehnerpotenzen höher als die nach Leitfähigkeitsmessungen berechneten. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 16. 123—28. März 1932. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chemie.) BRILL.

Robert Müller, Über mehrfach rückläufige Löslichkeitskurven (mit H. Bauer, Werschitz und M. Wittmann). (Vgl. C. 1926. II. 3022.) Im System AlBr₃-Pyridin wechselt der Temp.-Koeff. der Löslichkeit mehrmals das Vorzeichen. Er ist bei dem bis 2° stabilen Bodenkörper AlBr₃·7,5Py positiv, bei AlBr₃·5,5Py (2—4°) negativ, bei AlBr₃·6Py (4—7,5°) positiv u. bei AlBr₃·3Py (7,5—40°) wieder negativ; von 40° an nimmt die Löslichkeit langsam zu, die Analyse des Bodenkörpers ergibt knapp nach dem Umwandlungspunkt AlBr₃·15Py, der Pyridingeh. nimmt jedoch mit steigender

Temp. ab, er beträgt bei 60° ca. 10—12, bei 90—100° ca. 6 Moll. Die Löslichkeitskurve zeigt einen analogen Verlauf wie die Potentialtemp.-Kurve. Dies ist auch der Fall im System $AlBr_3$ -Benzonitril mit folgenden Bodenkörpern (in Klammern Existenzgebiet u. Vorzeichen des Temp.-Koeff. der Löslichkeit, Benzonitril = Bnl): $AlBr_3 \cdot 6Bnl$ (bis -2°, +), $2AlBr_3 \cdot 9Bnl$ (-2 bis +15°, -), $AlBr_3 \cdot 4Bnl$ (15—30°, +), $AlBr_3 \cdot 2Bnl$ (30—60°, schwach +), $AlBr_3 \cdot 1Bnl$ (über 60°, +). Im System $CeBr_3$ -Pyridin wird nur die Löslichkeitskurve aufgenommen, es treten zwischen -8 u. +100° 4—5 Umwandlungspunkte auf; die Bodenkörper sind: $CeBr_3 \cdot 3Py$ (bis +3°, +), $2CeBr_3 \cdot 3Py$ (3—5°, -), $CeBr_3 \cdot 2Py$ (5—18°, stark +), $CeBr_3 \cdot 1Py$ (18—30°, stark -), $3CeBr_3 \cdot 2Py$ (über 30°, schwach -). Im allgemeinen ist der Temp.-Koeff. bei Bodenkörpern mit geringerer Geh. an Lösungsm. negativ u. umgekehrt. (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 227—32. April 1932. Leoben, Mont. Hochsch., Inst. f. angew. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

Rinnosuke Yoshimura, *Untersuchungen über die Katalysatoren für die Darstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Wassergasreaktion. III. Röntgenuntersuchung und die Koexistenz zweier Oxyde in Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -Katalysatoren.* (II. vgl. C. 1932. I. 1194.) Aus der Röntgenunters. der für die Wassergasrk. verwendeten Katalysatoren ergibt sich, daß Cr_2O_3 gleichmäßig in fester Lsg. in Fe_2O_3 verteilt vorliegt u. daß diese feste Lsg. die Vereinigung u. Vergrößerung der bei der Rk. entstehenden Fe_2O_3 -Kristalle blockiert. — IV. *Aktivität der nach der Verdampfungs- und Schmelzmethode hergestellten Katalysatoren.* Katalysatoren, die durch Schmelzen von Fe_2O_3 bzw. 93 Tln. Fe_2O_3 u. 7 Tln. Cr_2O_3 bei 1500—1600° hergestellt sind, zeigen sich in ihrer Aktivität bei der Wassergasrk. den entsprechenden Katalysatoren, die durch Eindampfen oder Fällung aus gemischter Lsg. der Nitrate dargestellt sind, unterlegen; die letzteren Katalysatoren sind etwa gleich wirksam. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 484—88 B. Dez. 1931. Port Arthur, Ryojun Coll.)

R. K. MÜLLER.

Rinnosuke Yoshimura, *Untersuchungen über die Katalysatoren für die Darstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Wassergasreaktion. V. Wärmeempfindlichkeit des Fe_2O_3 -Katalysators.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Aktivität eines durch Fällung hergestellten, bei Temp. von 317—962° gerösteten Fe_2O_3 -Katalysators für die CO-Oxydation nimmt von einer Rösttemp. von ca. 700° an rasch ab. In Ausdehnung der Verss. von HEDVALL (C. 1926. II. 2377) stellt Vf. fest, daß bei 650—700° auch die Vol.-Abnahme von Fe_2O_3 -Pillen beginnt. Beide Erscheinungen sowie der von HEDVALL (C. 1931. II. 188) im System Fe_2O_3 - SiO_2 beobachtete Wärmeeffekt treffen in der Temp. zusammen mit dem magnet. Umwandlungspunkt des Fe_2O_3 (685—700°), wenn auch ein direkter Zusammenhang hiermit nicht erkennbar ist; Vf. führt vielmehr die beobachtete Aktivitätsabnahme auf eine Änderung in der Lage der ungesätt. äußeren Atome zurück. — VI. *Thermische Beeinflussung der Aktivität von Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -Katalysatoren* (I.). Der magnet. Umwandlungspunkt von Fe_2O_3 wird durch Cr_2O_3 -Zusatz herabgesetzt, er wird für ein Gemisch mit 19 Mol-% Cr_2O_3 bei 450° gefunden; ein Gemisch mit 52,5 Mol-% Cr_2O_3 zeigt im Bereich von 350—1000° keine therm. Änderung. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von FORESTIER u. CHAUDRON (C. 1925. II. 1504) überein. — Die Vol.-Abnahme von Pillen aus Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -Gemisch beginnt ohne Rücksicht auf den Cr_2O_3 -Geh. bei 650—700°. Dies bestätigt, daß ein Zusammenhang zwischen dieser Temp. u. der magnet. Umwandlung nicht besteht. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 85 B—88 B. März 1932. Port Arthur, Ryojun Coll.)

R. K. MÜLLER.

Joel Henry Hildebrand, Principles of chemistry; 3rd ed. New York: Macmillan 1932. (337 S.) 12°. fab. § 2.25.

E. J. Holmyard, A revision course in chemistry. London: Dent 1932. (252 S.) 8°. 2 s. 6 d. net.

Leon Burr Richardson, General chemistry: rev. ed. New York: Holt 1932. (785 S.) 8°. fab. § 3.50.

[russ.] Wladimir Petrowitsch Schichokin, Chemic. 1. Aufl. Leningrad: Kubutsch-Verlag 1932. (124 S.) Rbl. 2.—

A₁. Atomstruktur Radiochemie. Photochemie.

L. F. Bates, *Physik.* (Vgl. C. 1932. I. 7.) Fortschrittsbericht. (Science Progress 26. 565—74. April 1932. London, Univ.-Coll.) LESZYNSKI.

Max Planck, *Der Kausalbegriff in der Physik.* Auszug aus einem Vortrag. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1932. 18—19. 14/1.) LESZYNSKI.

R. M. Langer und N. Rosen, Welche Bedingungen muß die Schrödingersche ψ -Funktion erfüllen? (Vgl. JAFFE, C. 1931. I. 1567.) (Physical Rev. [2] 37. 658. 1931. Massachusetts Inst. of Technology.)

BRILL.

Guido Beck, Bemerkung zur Theorie schnell schwingender Ladungen. Vi. diskutiert das Modell eines relativist., linearen Oscillators u. zeigt, daß nach den bisherigen Ansätzen seine Strahlungsdämpfung als sehr klein angesehen werden kann. Die experimentellen Resultate über die harte Be-Strahlung werden zum Vergleich herangezogen. (Ztschr. Physik 75. 211—22. 31/3. 1932. Leipzig.)

G. SCHMIDT.

Hugh C. Wolfe, Die Streuung von Elektronen hoher Geschwindigkeit in Wasserstoff als ein Nachweis der Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen. (Vgl. C. 1931. II. 190.) Für Elektronen hoher Geschwindigkeit wird der Wirkungsquerschnitt freier Elektronen unter Zugrundelegung der DIRACschen Übergangswahrscheinlichkeit abgeleitet. Angenommen wird dabei eine zufällige Verteilung des Elektronenspins. Durch die Berücksichtigung der relativist. Änderung der M. des Elektrons wird die Symmetrie, die in der klass. Formel für die Streuung vorhanden ist, beseitigt. In Wasserstoff muß die Streuung der Elektronen als Summe der Streuung von freien Protonen u. freien Elektronen angesehen werden. Da bei einem Winkel größer als $\pi/2$ nur Kernstreuung in Betracht kommt, läßt sich experimentell daher die Streuung an freien Elektronen für Winkel kleiner als $\pi/2$ bestimmen. (Physical Rev. [2] 37. 591—601. 1931. Pasadena, California, Inst. of Techn.)

BRILL.

C. J. Davison und L. H. Germer, Elektronenbeugung an Metalloberflächen. Elektronen von 13—55 kV werden streifend reflektiert an vielkristallinem Au, W, Mo, Co, Ni, Cr u. Pt, ferner an Ni- u. W-Einkristallen. Außer den bekannten DEBYE-SCHERRER-Ringen werden an Ni u. Cr noch Ringe von NiO u. CrCl₃ gefunden. An W treten nach dem Ätzen neue Ringe unbekanntes Ursprungs auf mit den Gitterabständen 2,97 u. 7,4 Å. (Physical Rev. [2] 40. 124. 1/4. 1932.)

RUPP.

Clarence Zener, Elastische Reflexion von Atomen an Krystallen. Aus der Quantentheorie wird ein Ausdruck für die elast. Reflexion von Atomen an Krystallen hergeleitet. (Physical Rev. [2] 40. 126. 1/4. 1932.)

RUPP.

B. K. Mukerji und N. R. Dhar, Der Anwendungsbereich des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes. Es wird die Quantenausbeute der folgenden photochem. Rkk. bei verschiedenen Wellenlängen des einfallenden Lichtes bestimmt: Kaliumoxalat + Jod, Ausbleichung von Dicyanin, Natriumformiat + HgCl₂, Chininsulfat + Chromsäure, Natriumformiat + Jod, KMnO₄ + Oxalsäure, FeSO₄ + Jod, NaNO₂ + Jod, Chromsäure + Oxalsäure, K-Na-Tartrat + Brom, Ammoniumoxalat + HgCl₂ in Ggw. von Eosin, Photoionisation von Jodoform in Amylalkohol u. in Bzl., Natriumoxalat + Jod, Natriumcitrat + Jod. In fast allen Fällen ergeben sich wesentliche Abweichungen vom EINSTEINSchen Äquivalentgesetz. Die Quantenausbeute nimmt mit steigender Frequenz der einfallenden Strahlung u. mit steigender Temp. im allgemeinen zu. Eine Überprüfung der vorliegenden therm. Daten ergibt, daß die stärksten Abweichungen vom EINSTEINSchen Gesetz bei stark exothermen Rkk. zu finden sind. Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse wird ein Kettenmechanismus angenommen, bei dem während der chem. Umsetzung emittierte Elektronen eine wesentliche Rolle spielen. (Journ. physical Chem. 35. 1790—94. 1931. Allahabad, Univ., Chem. Lab.)

LESZYNSKI.

J. W. T. Spinks, Photozersetzung von gasförmigem Chlordioxyd. Cl₂- u. O₂-haltiges ClO₂ wird bei 15° u. 1 at Druck in einem Supraxgefäß mit Licht von der Wellenlänge 3650 Å bestrahlt. Die Druckänderung des Gases wird mit einem H₂SO₄-Manometer verfolgt u. die Menge des adsorbierten Lichtes mit einem System von Thermosäule u. Galvanometer gemessen. Im Anfang der Bestrahlung fällt der Druck stark, vermutlich infolge der Bldg. von Cl₂O₆, das sich an den Wänden des Gefäßes niederschlägt. Nach längerem Bestrahlen wird ein Ansteigen des Druckes beobachtet, das wahrscheinlich mit der Zers. des Cl₂O₆ durch Cl-Atome zu erklären ist. Bei der Volumänderung im Anfang des Vers. ist die Ausbeute 5—23 Mol./EINSTEIN absorbierten Lichtes, bei dem Druckanstieg gegen Ende des Vers. 10 Mol./EINSTEIN, was auf eine Kettenrk. schließen läßt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1689—90. April 1932. Saskatoon, Saskatchewan, Univ., Departm. of Chem.)

JUZA.

G. Mackinney, Photosynthese in vitro. Vi. versucht eine Reihe von Angaben der Literatur über die Bldg. von Formaldehyd u. KW-stoffen durch Red. von CO₂ in Glasgefäßen zu reproduzieren u. stellt fest, daß dies nicht gelingt. Es handelt sich um Verss., unter anderem mit einem voraktivierten, alkalifreien SiO₂-Katalysator, die von

BALY angegeben werden (C. 1927. II. 2493) u. Verss. von RAO u. DHAR (C. 1931. I. 3654) die Formaldehyd mit Nickelcarbonat u. mit kolloidalem Eisenhydroxyd als Katalysator in 2%ig. NaHCO₃-Lsg. bekommen. Vf. führt Verss. mit zwei verschiedenen Nickelcarbonaten u. mit Fe(OH)₃ durch, unter Einw. von Sonnenlicht u. mit Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe. Die Rkk. auf Formaldehyd u. KW-stoffe sind aber stets negativ. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1688—89. April 1932. Berkeley, California, Univ., Division of Plant Nutrition.)

JUZA.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

James W. Broxon, *Die Dielektrizitätskonstante von käuflichem Stickstoff bei hohen Drucken*. In der früher (C. 1931. II. 820. 1106; vgl. auch C. 1932. I. 487) beschriebenen Apparatur wird die DE. (*K*) eines etwas mehr als 99%ig. Stickstoffs (0,72 ± 0,02% O₂, etwas Argon) bis zu einem Druck von 167 at bestimmt. Die zwischen 15,35 u. 17,5° ausgeführten Messungen wurden so korrigiert, daß der beobachtete Stickstoffdruck auf 16,5° reduziert wurde. Bei 1 at u. 16,5° ist *K* 1,000 556. Wie bei Luft (l. c.), ändert sich (*K* - 1) linear mit dem Druck (um 556 × 10⁻⁶ pro Atm. bei 16,5°), aber exakt nur bis 150 at. Bei höheren Drucken wächst *K* langsamer, wie man nach der Abweichung vom BOYLESchen Gesetz erwarten konnte. Die Angaben anderer Autoren werden kurz diskutiert. (Physical Rev. [2] 38. 2049—50. 1/12. 1931. Colorado, Univ.) BERGMANN.

Leslie Ernest Sutton, *Die Bedeutung der Differenzen zwischen den Dipolmomenten gesättigter und ungesättigter Substanzen*. Die Unterschiede im Dipolmoment gesätt. u. ungesätt. Substanzen mit gleichen polaren Gruppen sind wiederholt beobachtet, aber noch nie gedeutet worden. Vf. versucht das an Hand der vorliegenden u. der nachfolgenden von ihm in benzol. Lsg. bestimmten (zur Apparatur vgl. das Original) Dipolwerte: *o*-Nitrobenzonitril 6,19 · 10⁻¹⁸, *m*-Nitrobenzonitril 3,78 · 10⁻¹⁸, Benzylchlorid 1,82 · 10⁻¹⁸ (in Übereinstimmung mit anderen Autoren), Benzalchlorid 2,03 · 10⁻¹⁸, Benzotrithlorid 2,074 · 10⁻¹⁸, 1,1,1-Trichloräthan 1,57 · 10⁻¹⁸. Vf. diskutiert die Bedeutung des „elektromeren“ („tautomeren“) u. des „induktiven“ Effekts für das Dipolmoment (vgl. ROBINSON u. Mitarbeiter, C. 1926. I. 2908). Es wird angenommen, daß jede Kovalenz ein „primäres“ Dipolmoment besitzt, dem sich infolge sekundärer Wechselwrkgg. erzeugte Momente überlagern u. daß die „primären“ Momente der C-H- u. C-C-Bindungen die in aliph. KW-stoffen sind. Die Wrkg. der Substitution z. B. eines Chloratoms in einem aliph. KW-stoff ist bedingt durch die Induktionswrkg. des durch die Substitution erzeugten Moments (C-Cl—C-H-Moment) auf die anderen Bindungen. Es wird gezeigt, daß diese Induktionswrkg. mit der Zahl der C-Atome von der Substitutionsstelle schnell abnimmt, wenn es sich um einfache Bindungen handelt. Da doppelte Bindungen aber eine größere Suszeptibilität besitzen als einfache (wie die größere Refraktion ungesätt. Verb. zeigt) u. da der Winkel zwischen den Substituenten eines Äthylens-C-Atoms nach Ansicht des Vf. kleiner ist als an einem Äthan-C-Atom, ergibt sich für die Fortpflanzung der Wrkg. in einer (konjugierten) Kette ein Alternieren: Wenn das induzierende Moment negativ ist, werden die Atome 2,4,6 infolge der Abnahme ihrer negativen Ladung gegen kationoide (wie Kationen wirkende) Reagenzien inaktiver, die Atome 1,3,5 aktiver als die anderen, aber inaktiver als im unsubstituierten KW-stoff. Wenn das induzierende Moment positiv ist, werden die Atome 2,4,6 aktiver als die anderen, alle aktiver als die im unsubstituierten KW-stoff. Polarisation der beschriebenen Typen vergrößert das Dipolmoment des ganzen Mol. Außerdem kann ein Teil des Mol. auf einen anderen durch den Raum wirken u. eine Polarisation — die gewöhnlich nicht groß ist — u. einen ster. Effekt (Valenzwinkelverzerrung) veranlassen. Bei Abwesenheit elektromerer Effekte müssen Gruppen mit positivem Dipol *o,p*-, solche mit negativem meta-dirigierend wirken, was mit der Erfahrung im Einklang steht (vgl. INGOLD, C. 1929. II. 2773). Für den Fall des Vorhandenseins auch eines elektromeren Effekts wird folgende Überlegung angestellt: Während das Moment einer aliph. Verb. $m_{\text{prim.}} + m_{\text{ind.}}$ ist, ist das einer Verb. mit konjugierten Doppelbindungen $m'_{\text{prim.}} + m'_{\text{ind.}} + m_e$ (m_e = Moment des elektromeren Effekts). m_e kann man bestimmen, wenn man die ersten beiden Summanden kennt. $m_{\text{prim.}}$ ist gleich $m'_{\text{prim.}}$, wenn man die arom. Verb. (bzw. die ungesätt. Verb.) möglichst aliph. hält. Um $m'_{\text{ind.}}$ auch, möglichst $m_{\text{ind.}}$ gleich zu machen, wählt man prakt. zum Vergleich mit den ungesätt. die tertiären aliph. Verb. Aus der Differenz $M_{\text{arom.}}$ — $M_{\text{aliph.}}$ ergibt sich also m_e (wobei angenommen wird, daß die Richtung des Moments in aliph. u. arom. Verb. gleich ist). Es ergeben sich folgende Werte für m_e : CH₃ + 0,45, Äthersauerstoff + 0,23, NH₂ + 0,32,

Cl + 0,59, Br + 0,69, J + 0,88, CH₂Cl + 0,21, CHCl₂ + 0,0, CCl₃ — 0,5 (wobei — umster. Effekte auszuschließen — Benzalchlorid mit Propylidenchlorid, Benzotrithlorid mit 1,1,1-Trichloräthan verglichen wird), COCH₃ — 0,18, CO — 0,28, C≡N — 0,43, NO₂ — 0,88. m_e ist also positiv für o,p-, negativ für m-dirigierende Substituenten. Da die Arylhalogenide kleinere Momente haben als die Alkylverb., muß außer der Polarisation noch ein anderer Effekt vorliegen. Die beobachteten Differenzen (0,2—1,0·10⁻¹⁸) sind viel kleiner als das Moment, das pro Mol. durch einen kompletten elektromeren Prozeß erzeugt wurde, so daß man folgern muß: Entweder wird nur ein kleiner Teil der Moll. (10⁹%) ganz verändert, oder alle, aber dann nur jedes sehr wenig. Die letztere Alternative erscheint plausibler, weil z. B. im Chlorbenzol die o,p-Substitution viel langsamer vor sich geht als Substitution im Bzl.-Kern. Daß Brombenzol sich zwar noch wie Chlorbenzol verhält, Jodbenzol aber reaktionsfähiger ist, dürfte damit zusammenhängen, daß m_e in der Reihe Cl-Br-J steigt. Überraschend ist, daß CH₂Cl u. CHCl₂ o,p- dirigieren; da das Moment der C-Cl-Bindung größer ist als das der C-H-Bindung u. entgegengesetzt gerichtet, sollte C-Cl m-dirigierend wirken; im Dipolmoment findet sich diese Anomalie wieder, da Benzylchlorid trotz des stärker polarisierbaren KW-stoffrestes ein kleineres Moment hat als Äthylchlorid. Die Anomalie, daß die Thioäthergruppe meta dirigiert, während die Differenz der Momente von Diphenyl- u. Dibenzylsulfid (BERGMANN u. ENGEL, C. 1931. I. 228) — 0,09 beträgt, wird beseitigt, wenn man Dibenzyl- durch Diäthylsulfid (HUNTER u. PARTINGTON, C. 1931. II. 2701) ersetzt (Differenz + 0,1). Für die Gruppen OH, OCH₃, CHO, COCH₃, COOCH₃, COOC₂H₅ ergaben sich trotz ihrer starken dirigierenden Wrkgg. nur kleine m_e (+ 0,15, + 0, — 0,29, — 0,18, — 0,22, — 0,18), was sicherlich damit zusammenhängt, daß diese Gruppen keine permanente Symmetrieachse besitzen u. die Elektronenverschiebung zum Ring oder von ihm weg nur die Richtung des resultierenden Moments relativ zum Ring, nicht seine Größe zu ändern braucht. m_{ind.} u. m_e liegen nicht auf derselben Geraden wie m_{prim.} u. man muß zur Berechnung von m_e die Winkel φ₁ (zwischen dem Valenzstrich, der vom Ring zur Gruppe führt, u. der Vektorsumme m_o von m_{ind.} u. m_e) u. φ₂ (zwischen Valenzstrich u. Moment des Moleküls) außer den absol. Werten kennen. Es wird eine Methode zur Berechnung von φ₁ u. φ₂ angegeben. Vf. findet folgende Werte: Für OH φ₁ = 120, φ₂ = 87° (mit p-ständigem Methyl), 68,5 (Chlor), 52 (Brom), 57 (NO₂), m_e dementsprechend + 0,95, + 1,5, + 2,06, + 1,8; für OCH₃ φ₁ = 125,25, φ₂ = 80,5 (Methyl), 76 (NO₂), m_e dementsprechend + 0,94, + 1,04; für NH₂ φ₁ = 100°, φ₂ = 39,5 (Chlor), 0 (NO₂), 95 (Methyl), m_e dementsprechend + 1,44, + 2,7, + 0,34, für CHO φ₁ = 125,25, φ₂ = 142,5 (NO₂), m_e = — 1,05. m_e ist also positiv (negativ), wenn φ₂ kleiner (größer) ist als φ₁, was für ortho-para-(meta-) dirigierende Gruppen zutrifft. — Analoge Effekte ergeben sich beim Vergleich von ungesätt. u. gesätt. offenkettigen Verb. Es wird für M^{Al}thylene — Maliph. angegeben: Cl + 0,49, Br + 0,73, C₂H₅ + 0,37, CH₂Cl + 0,03, CH₂Br — 0,05, CH₂NH₂ — 0,11. Wegen der Schwierigkeit einer Annahme über die wahren primären Momente läßt sich über induktiven u. elektromeren Effekt nichts Sichereres aussagen — beide sind nach ROBINSON (l. c.) in offenkettigen konjugierten Systemen sicher größer als in cycl. —; der induktive Effekt ist in ersteren sicher größer (größere Polarisierbarkeit). Der elektromere Effekt hingegen dürfte kaum größer sein, doch sind bisher nur Verb. mit nicht mehr als einer Doppelbindung untersucht. Zimtaldehyd, Mono- u. Dibenzal-aceton, die z. T. offene konjugierte Systeme enthalten, haben erwartungsgemäß numer. größere, aber algebraisch kleinere Momente als Benzaldehyd. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 133. 668—95. 1/10. 1931.) BERGMANN.

H. Kallmann und W. Kreidl, Messung der Dielektrizitätskonstante thixotropen Systeme und orientierter Schichten. Im Anschluß an frühere Arbeiten (C. 1927. II. 548) werden die Dielektrizitätskonstanten (DE.) von thixotropen Systemen, vor allem während ihrer Verfestigung, untersucht, um Aufschlüsse über die Art der zwischen den kolloiden Teilchen wirkenden Kräfte zu bekommen. Diese Kräfte können entweder auf eine Richtung der W.-Moll. in der Umgebung der Kolloidteilchen zurückzuführen sein oder es ist die Möglichkeit vorhanden, daß sich zwischen den kolloiden Partikeln schwache Brücken von aneinandergereihten festen Teilchen ausbilden. Wenn die Verfestigung eines Soles auf eine Richtung der W.-Moll., also auf eine „Verfestigung des W.“ zurückzuführen ist, müßte man eine starke Abnahme der DE. bei der Verfestigung feststellen können. Die Messungen werden mit Wellenlängen von etwa 50 m an einem V₂O₅-Sol, das schon durch kleinen NaCl-Zusatz thixotrop gemacht wird, durchgeführt. Die verwendete Unters.-Methode schließt sich im wesentlichen

der von HARTEL (Diss. Wien 1928) angegebenen, einer Schwebungsinterferenzmethode, an. Das fl. Sol hat eine DE., die etwa 7% über der des reinen W. liegt. Bei dem Festwerden nimmt die DE. ab u. das feste Sol hat nur noch einen Wert, der etwa 1% über dem des reinen W. liegt. Aus den Verss. folgt, daß bei der thixotropen Erstarrung, die W.-Dipole nicht verfestigt werden. Der kleine Unterschied der DE. in fl. u. im festen Zustand dürfte darauf beruhen, daß in dem Sol die Stäbchen des V_2O_5 durch das elektr. Feld gerichtet werden können u. dadurch einen Beitrag zu der DE. liefern, während im festen Zustand dieser Richtungseffekt ausbleibt. Diese Ansicht wird durch Messungen mit höherer Frequenz (30 cm Wellenlänge) bestätigt. — Es werden ferner die DEE. von dünnen Laurin- u. Palmitinsäureschichten, die man durch Erstarrenlassen der Schmelze zwischen den Platten des Kondensators (Pb, Al, Au) erhielt, gemessen; sie nehmen um 20% zu, wenn man die Schichtdicke von 60 μ auf 10—20 μ erniedrigt. Diese Änderung beruht wahrscheinlich auf einer Orientierung der Fettsäuremoll. an der Grenzfläche, wie sie schon von TRILLAT röntgenograph. festgestellt worden ist. Dagegen wird bei Messungen an einem nicht polaren Stoff, Diphenylamin, bei dem auch röntgenograph. eine Richtung der Moll. nicht festgestellt werden konnte, eine Änderung der DE. mit wechselnder Schichtdicke nicht beobachtet. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 159. 322—35. April 1932. Berlin-Dahlem, K. W.-I. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

JUZA.

N. E. Bradbury, *Absolute Werte für die Beweglichkeiten von gasförmigen Ionen in reinen Gasen.* (Vgl. C. 1931. II. 822.) In sehr reinen Gasen werden die Ionenbeweglichkeiten nach der Methode von TYNDALL u. GRINDLEY mit einer außerhalb der Ionisierungskammer befindlichen starken Röntgenstrahlungsquelle bestimmt. In sorgfältig gereinigter Luft werden die Beweglichkeiten für positive u. negative Ionen zu 1,60 bzw. 2,21 gefunden. Bei O_2 ergeben sich übereinstimmende Werte für den gereinigten O_2 aus der Bombe u. aus $KMnO_4$ hergestellten; für positive Ionen 1,58 u. für negative 2,18. Für den aus $KClO_3$ gewonnenen O_2 wird ein anomal hoher Wert für das negative Ion von 2,65 gemessen, der auf Verunreinigungen durch Chloroxyde zurückgeführt wird. N_2 aus der Bombe gibt nur 30% freie Elektronen, negative Ionenbeweglichkeit 2,21 u. einen abnorm hohen positiven Wert von 1,82. Aus NaN_3 dargestellter N_2 gibt nur positive Ionen der Beweglichkeit 1,62. H_2 aus der Bombe gibt auch nur negative Ionen mit den Beweglichkeiten 8,25 u. Anzeichen für 13,1, wie von LOEB beobachtet. Vorläufige Verss. ergeben bei He eine Hauptbeweglichkeit von 7,1 u. eine hohe Beweglichkeit von 17,3 für die positiven Ionen, negative Ionen wurden nicht gefunden. Besonders mit Funkenentladungen mit Magnesium gereinigtes He zeigte nur die Beweglichkeit 17. (Physical Rev. [2] 39. 546—47. 1/2. 1932. Univ. of California.)

BRILL.

T. C. Chow, *Oscillationen und wandernde Schichtungen in einem Argon-Entladungsröhr.* Im Entladungsröhr werden mittels Drahtsonden die Bedingungen bei der Entladung untersucht. Die Schwankungen der Raumladung werden durch die Potentialänderungen an den Drahtsonden gemessen u. abhängig vom Druck u. von dem Ort in dem Röhr gefunden. Mit wachsender Stromstärke nimmt die Überschlagsfrequenz zu, kann aber durch den Widerstand des äußeren Stromkreises, der Kapazität u. der Induktivität geändert werden. Auch nimmt die Überschlagsfrequenz mit abnehmendem Druck zu. Bei sonst gleichen Bedingungen werden aber nicht stets dieselben Ergebnisse erhalten, da die Entladungserscheinungen mitunter sichtbar verschieden sind. (Physical Rev. [2] 37. 574—81. 1931. Princeton, Univ. Palmer Physical Lab.)

BRILL.

G. M. Kline, M. R. Mecham und S. F. Acree, *Über die Eliminierung der Kontaktpotentiale von Flüssigkeiten mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid.* Der Gebrauch der BJERRUMSchen Extrapolation zur Eliminierung der Kontaktpotentiale von Fl. gibt meist richtige Werte, wenn die Korrektur 2 mV. nicht überschreitet. Mitunter kann aber der Korrektionswert den dreifachen Betrag des wahren Kontaktpotentials annehmen. Die gemachten Unterss. mit KCl u. NH_4Cl ergeben nun, daß auch experimentell das Kontaktpotential ausgeschaltet wird, wenn man als Verb.-Fl. 4,1-n. (gesätt.) KCl oder 4,1- bis 5,66-n. (gesätt.) NH_4Cl benutzt. Für p_H -Werte zwischen 3 u. 10 empfiehlt sich ein isoelekt. Eliminator mit 3-n. KCl + 1-n. KNO_3 , in dem die Kationenbeweglichkeit gleich der Summe der Anionenbeweglichkeiten ist. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Anwendung dieser Verb.-Fl. $\pm 0,5$ bis 1 mV. Um allgemein vergleichbare Angaben zu haben, wird empfohlen, die 4,1-n. KCl -Lsg. bzw. die 3-n. KCl + 1-n. KNO_3 -Lsg. zur Vermeidung von Kontaktpotentialen bei den

Messungen anzuwenden. (Bureau Standards Journ. Res. 8. 101—10. Jan. 1932. Washington.) BRILL.

Carl Wagner und Günther Engelhardt, *Beiträge zur Kenntnis der thermodynamischen Aktivitäten in binären Legierungen*. Es werden die Aktivitäten der unedleren Komponente binärer Legierungen durch EK.-Messungen von Ketten folgender Zus. ermittelt: Legierung der Metalle 1 u. 2 | Salz des Metalles 1 | reines Metall 1. Die Legierungen u. die Metallsalze sind geschmolzen. Messungen an festen Legierungen mit wss. Elektrolyt bei Zimmertemp. geben im allgemeinen keine Gleichgewichtspotentiale. Die Verss. werden in einem H-förmigen Rohr, meist aus Supremaxglas, durchgeführt; das Rohr wird der besseren Temp.-Konstanz wegen in einem Metallblock erhitzt. Als Elektroden werden Kohle u. Eisenstäbe verwendet. Es werden folgende Ketten untersucht: Pb-Bi | PbCl₂, KCl | Pb bei 475 u. 665°; Sn-Bi | SnCl₂ | Sn, 330°; Sn-Bi | ZnCl₂, KCl, SnCl₂ | Sn, 330°; Tl-Bi | KCl, MgCl₂, TlCl | Tl, 480°; Tl-Bi | Na, K · (CH₃CO₂), TlCl | Tl, 270°; Mg(x'Mg)-Pb | MgCl₂, KCl | Mg(x'Mg)-Pb, 680°. (Diese letzteren Messungen werden wegen der Oxydierbarkeit des Mg u. wegen seiner Rk.-Fähigkeit gegenüber dem Gefäßmaterial sehr erschwert) u. Ag-Cu | AgCl, KCl | Ag, 1085°. In den Tabellen werden EK. u. Restarbeit, Aktivität u. Aktivitätskoeff. der unedleren Komponente in Abhängigkeit von der Zus. der Legierung angegeben. Aus den Aktivitätsmessungen werden die Verteilungskoeff. eines dritten Metalls in den binären Systemen in einigen Fällen berechnet (Cd in Zn u. Pb, u. in Zn u. Bi; Sn in Zn u. Bi) u. mit experimentell bestimmten Verteilungskoeff. verglichen. Ferner werden die Mischungswärmen einiger Systeme berechnet u. mit Messungen von KAWAKAMI (C. 1928. I. 478) in guter Übereinstimmung gefunden. Zwei weitere Bemerkungen beziehen sich auf die Anwendbarkeit der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung für binäre Gemische u. auf die Arbeiten von R. LORENZ über das Gleichgewicht Legierung + Salzphase. Die aus diesen Verss. berechneten Konstanten der Metallphase in der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung werden mit den Mischungswärmen der Legierungen verglichen. Aus der vielfach mangelhaften Übereinstimmung wird geschlossen, daß der von LORENZ angegebene Weg zur Ermittlung der Konstanten der Zustandsgleichung nur mit entsprechender Vorsicht gangbar ist. — Es folgen Messungen an Ketten von festen Legierungen (Ag-Au u. Cu-Au) u. geschmolzenen Elektrolyten. Bei der angewendeten, hohen Meßtemp. ist die Platzwechselgeschwindigkeit der Atome in dem Kristallgitter wesentlich größer als bei Zimmertemp. u. die gefundenen Potentiale können annähernd als Gleichgewichtswerte aufgefaßt werden. Es werden folgende Ketten untersucht: AgAu | KCl, AgCl | Ag zwischen T = 666 u. 1019°; CuAu | KCl, CuCl | Cu zwischen T = 662 u. 878°. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 159. 241—67. April 1932. Jena, Univ., Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Inst.) JUZA.

U. R. Evans, *Die Passivität des Eisens*. Die Passivität der Metalle ist nicht in allen Fällen auf das Vorhandensein oxyd. Filme zurückzuführen, so reagiert z. B. Gold sehr wenig, auch wenn es absol. frei von schützenden Filmen ist. Beim Eisen dagegen ist die Passivität auf die Ggw. eines Ferrioxydfilms zurückzuführen, wobei der Grad der Passivität von der Beschaffenheit des Filmes u. von der Ggw. von Verzögerer in der Lsg. in starkem Maße abhängig ist. So wird z. B. ein Ferrioxydfilm nur einer reduzierenden Säure, z. B. verd. H₂SO₄, widerstehen können, falls gleichzeitig ein Überschuß von O₂ oder ein oxydierendes Mittel, wie CrO₃, in der Lsg. zugegen ist, wodurch die Red. des Oxyds zu dem viel leichter l. Ferrioxyd verhindert wird. Ist der Hauptbestandteil der Lsg. eine oxydierende Säure, wie z. B. HNO₃, so kann die Red. des Ferrioxydfilmes überhaupt gar nicht eintreten. (Nature 128. 1062—65. 1931.) EDENS.

A. Goetz, A. Faessler und A. B. Focke, *Die magnetische Anisotropie von kolloidalen Graphitkristallen*. Um zu Einzelkristallen hoher Vollkommenheit zu gelangen, war eine sorgfältige Reinigung des angewandten Ceylonminerals notwendig. Das so hergestellte kolloidale Graphit wird in fl. Agarlg. suspendiert. In einem starken magnet. Feld läßt man den Graphit sich absetzen u. durch Erstarren der Agarlg. wird die Lage der Graphitpartikelchen fixiert. Diese besonders reinen Einzelkristalle ergaben für $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ Werte von 1:18, im natürlichen Kristall sind die Werte etwa 1:4 bis 1:7. Weiterhin wurde die krit. Größe der Teilchen, bei der ein Einfluß der Kristallgröße auf den Diamagnetismus des Kristalls beginnt, zu $< 10^{-4}$ cm gefunden. Diese Methode ist vielleicht geeignet, die mittlere freie Weglänge der „freien“ Elektronen im Kristall durch direkte Messung zu ermitteln. (Physical Rev. [2] 39. 553. 1/2. 1932. California Inst. of Techn.) BRILL.

Rud. Ruer, *Die magnetischen Umwandlungen der ferromagnetischen Metalle*. Die

vom Vf. an 2 Elektrolyseisensorten u. an Fe, gewonnen aus reinstem FeO, aufgenommenen Kurven zeigen, daß die magnet. Umwandlung bei der Abkühlung anders verläuft als bei der Erhitzung. Der schon früher bestimmte Haltepunkt (vgl. C. 1925. II. 1560. 1927. II. 2046) ist beim Erhitzen ausgeprägter u. liegt etwa 2° höher als beim Abkühlen. Der erfolgte Nachweis einer Hysteresiserscheinung spricht für eine allotrope Umwandlung. Der Annahme einer Phasenumwandlung bei ferromagnet. Metallen steht nichts im Wege. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 230—34. 20/4. 1932. Aachen, Inst. f. theoret. Hüttenkunde u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.)

E. HOFFMANN.

Yosio Masiyama, Über die Magnetostriktion von Eisen-Nickellegierungen. An Fe-Ni-Legierungen mit 0—100% Ni werden 3 Magnetostriktionseffekte studiert: 1. der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Veränderung des Vol., 2. der Einfluß des Magnetfeldes auf die Längsausdehnung, 3. auf die Querausdehnung des Prüfkörpers. In allen Fällen zeigt sich ein anomales Verh. bei Legierungen zwischen 20 u. 35% Ni, was dem heterogenen $\alpha + \gamma$ -Gebiet entspricht. Ferner wird an Hand des Beispiels einer Feldstärke für das gesamte Konz.-Intervall festgestellt, daß die Volumenänderung $\delta v/v$ aus der Längenänderung $\delta a/a$ u. der Queränderung $\delta b/b$ nach folgender Formel $\delta v/v = \delta a/a + 2 \delta b/b$ berechnet werden kann. (Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 20. 574—93. 1931.)

EDENS.

Richard H. Frazier, Eine Präzisionsmethode zur Bestimmung des thermischen Ausbreitungsvermögens in festen Körpern. Das therm. Ausbreitungsvermögen ist das Verhältnis der therm. Leitfähigkeit zum Prod. der spezif. Wärme mal der D. Da die D. mit hoher Genauigkeit gemessen werden kann, müssen auch die anderen Werte entsprechend genau zu messen sein. Aus der Theorie geht nun hervor, daß man unter geeigneten Bedingungen die Leitfähigkeit sehr gut bestimmen kann. Wird an dem einen Ende eines Stabes von gleichförmigem Querschnitt, der sich im therm. Gleichgewicht befindet, plötzlich die Temp. geändert u. beibehalten, so gilt für die Temp.-Änderung zwischen zwei Punkten a u. b die Gleichung $\Delta T_a - \Delta T_b / \Delta T = A e^{-\rho t} + B e^{-2\rho t} + \dots$, wenn $\sin^2 \pi b / 2L = \sin^2 \pi a / 2L$ ist. (ΔT_a u. ΔT_b = Temp.-Änderungen in a u. b , ΔT = Temp.-Änderung am Ende des Stabes, t = Zeit seit Beginn der Temp.-Änderung, $p = k \pi^2 / 4 c \rho L^2$, k = therm. Leitfähigkeit, c = spezif. Wärme, $\rho = D$, L = Länge des Stabes, A u. B = Konstanten, die von a , b u. L abhängen.) Für längere Zeiten geht dann die Gleichung mit genügender Genauigkeit über in: $\Delta T_a - \Delta T_b / \Delta T = A e^{-\rho t}$. Die Zeit wird mit einem geeichten Pendel gemessen, die Temp.-Differenz mittels eines Thermoelementes, dessen einer Ast durch den Probekörper selbst gebildet ist, u. eines Galvanometers. Die Unters. an einem Probekörper aus Nickel mit einem Geh. von 99,23% Ni u. genau angegebenen Beimengungen von Co, Cu, C, Fe, Mn, Si u. S ergab für eine mittlere Temp. von ca. 25° u. einer Temp.-Änderung von ca. 5° einen Wert für $p = 0,0040962 \pm 0,0000031 \text{ sec}^{-1}$ u. daraus für $k/c = 1,3269 \pm 0,0012 \text{ gr cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. (Physical Rev. [2] 39. 515—24. 1/2. 1932. Massachusetts, Inst. of Technology.)

BRILL.

M. Daniloff, Wärmeleitvermögen von normalen, primären, gesättigten Alkoholen. Vf. arbeitet in einem nur wenig veränderten Calorimeter von BRIDGMAN (C. 1924. I. 539) mit *n*-Propyl-, *n*-Amyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Heptyl-, *n*-Octyl- u. *n*-Nonylalkohol bei 30, 75 u. 100° u. Atmosphärendruck; die Fll. werden sorgfältig entgast. Methanol fällt nicht aus der Kurve heraus, Additivität ist nicht zu bemerken, ebensowenig Oscillation. Die Kurven Wärmeleitfähigkeits-Anzahl der C-Atome zeigen bei 6 C-Atomen ein Minimum, die Temp.-Koeff. sind linear. Jenes Minimum bei 6 C-Atomen wird zu erklären versucht. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1328—32. April 1932. Cambridge, Mass., Harvard-Univ., Dunbar-Lab.)

W. A. ROTH.

Harry Essex und Joseph D. Clark, Die freie Energie der Bildung von Äthylacetat. Das Gleichgewicht im Gaszustande. Die bisherigen Massenwirkungskonstanten schwanken sehr stark. Die Vff. leiten die Dämpfe durch ein 9,5 m langes Glasrohr mit 1,1 kg Silicagel bei 150, 165 u. 200°, wo noch keine Nebenrkk. eintreten. Sie variieren die Ausgangsmischungen u. die Strömungsgeschwindigkeit sehr u. finden die Konstanten, auf die Aktivitäten bezogen, 33,62, 26,38 u. 16,07. Für A., Ester u. W. werden die Molenbrüche eingesetzt, für Eg. muß für die Assoziation korrigiert werden, was ausführlich dargelegt wird. Die „n.“ Änderung der freien Energie (standard free energy change) ΔF^0 ist $-8385 - 5,06 \cdot T \cdot \ln T + 46,70 \cdot T$. Für 25° ist $\Delta F^0 = -3975 \text{ cal}$. $K_a = 817,3$, die Reaktionswärme im Gaszustand bei 25° $-6716,4 \text{ cal}$. Aus den Verdampfungswärmen, die für alle vier Stoffe berechnet werden, folgt für ΔF^0 bei 25°

wenn alle vier Komponenten fl. sind, —1590,4 cal u. $K_p = 14,63$. Die „n.“ freie Bildungsenergie von Äthylacetat ist bei 25° —81,610 kcal. Die Reaktionswärme im fl. Zustand wird zu 4795 cal berechnet, während die „besten“ Daten für die Verbrennungswärmen zu 1630 cal führen. Die Differenz wird damit erklärt, daß die Daten für die Verbrennungswärmen mit einer Unsicherheit von 1,0—1,5% belastet wären (KHARASH, C. 1929. I. 2394). Die Entropie von Äthylacetat ist nur angenähert abzuleiten (bei 25° 81,27). (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1290—1306. April 1932. Syracuse, New York, Univ.)

W. A. ROTH.

O. A. Nelson, *Ein Apparat zur Messung von Partialdrucken in einem binären System von Flüssigkeiten*. Die dynam. Methode, die Partialdrucke eines fl.-Gemisches zu messen, wird in ihren verschiedenen Abwandlungen besprochen. Vf. gibt einen automat. arbeitenden App. an, bei dem genau so viel fl. aus der Vorlage in das Siedegefäß fließt, als letzteres verläßt. Abb. im Original. Aus dem Siedegefäß geht der Dampf in das Gefäß mit dem Thermometer u. in eine Gleichgewichtskammer, von dort in die Vorlage, durch ein Niveauröhr als fl. zurück; automat. wird der Kp. allmählich konstant, worauf die Zus. bestimmt wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1390—93. April 1932. Washington [D. C.], Bur. of Chem. u. Soils, Insecticide Div.) W. A. ROTH.

Werner Fischer und Otto Rahlfs, *Dampfdrucke und Dampfdichten von Aluminiumhalogeniden*. (Zugleich 2. Mitt. über Molekulargewichtsbestimmungen vermittelt der Horstmannschen Kombination von Dampfdruckmessungen.) Unter Mitarbeit von **Berthold Benze**. (I. vgl. FISCHER, C. 1930. I. 343.) Vgl. C. 1931. II. 3087, wo gezeigt war, daß mit dem Konstitutionswechsel des $AlCl_3$ beim Schmelzen eine besonders große Energieaufnahme verbunden ist, u. sich $AlCl_3$ in bezug auf seinen Wärmeinhalt von den anderen Haloidsalzen unterscheidet. Es wird nun geprüft, ob die Unterschiede auch bei den Dampfdruck- u. Verdampfungswärmen auftreten, wozu neue Meßmethoden auszuarbeiten waren. Die älteren Methoden u. deren Ergebnisse sind unzureichend. — Als Manometerfl. dient fl. Zinn, da ein Quarzspiralmannometer von den Dämpfen angegriffen wird. Das Manometer wird außerhalb des Heizbades angeordnet; Kompensation der Drucke durch Wasserstoff, Material durchweg Quarzglas. Gearbeitet wird mit $AlBr_3$ zwischen 605 u. 854, mit AlJ_3 zwischen 614 u. 843° absol. Aus Vol., Druck, Temp. u. Auswaage wird nach Anbringung einiger kleiner Korrekturen der Partialdruck des monomeren u. dimeren Salzes u. die Massenwirkungskonstante berechnet. K_p ändert sich im Meßbereich um etwa 3 Zehnerpotenzen, $\log K_p$ gegen $1/T$ aufgetragen, gibt gute Geraden. Die *Dampfdichte* best. sind auf etwa 1% sicher. Angriff des Quarzes u. Adsorption stört kaum. Anders beim Chlorid, wo zwischen 516 u. 944° absol. gemessen wird, u. wo „Fremdextensionen“ auftreten, für die korrigiert werden muß. Doch gibt auch hier $\log K_p$ gegen $1/T$ eine Gerade. Das Chlorid dissoziiert am schwersten, das Jodid am leichtesten, die Dissoziationswärme ist beim Jodid am kleinsten, beim Chlorid am größten. Das Schema $Al_2X_6 = 2 AlX_3$ ist richtig.

Die *Dampfdrucke* werden nach 4 verschiedenen Methoden sehr sorgfältig bestimmt (Isosteniskop, Siedemethode, RUFFSche Gewichtsmethode, Überführungsmethode). Die Methode von RUFF wird wesentlich verbessert: Der an einer Federwaage gemessene Gewichtsverlust wird nicht als Funktion der Temp., sondern des Druckes bestimmt, wobei viel schärfere Knickpunkte auftreten. So kann auf etwa 2% gemessen werden. Bei dem leicht sublimierenden $AlCl_3$ versagt die Methode. Bei der Überführungsmethode muß der großen Hygroskopizität wegen das Auffanggerät vom Bodenkörper durch eine lange Capillare getrennt werden. Gemessen wird zwischen etwa 10 u. etwa 700 mm. Bei der Überführungsmethode wird für das Chlorid u. das Bromid die verdoppelte Formel eingesetzt, während das Jodid ein mittleres Mol.-Gew. besitzt. $\log p$ gegen $1/T$ gibt nur beim Bromid eine schwache Krümmung, bei den beiden anderen Salzen Gerade. Höhere Polymere als Al_2X_6 treten nicht auf. Die wahrscheinlichste Konst. ist $\frac{Cl}{Cl} > Al < \frac{Cl}{Cl} > Al < \frac{Cl}{Cl}$. Die Wärmetönungen für Dissoziation, Verdampfen u. Sublimation u. Q/T für den Druck von 1 at werden berechnet. Dissoziationswärme für (Al_2Cl_6) 29,0, für (Al_2Br_6) 26,5, für (Al_2J_6) 22,5 kcal. Sublimationswärme von (Al_2Cl_6) konst. 27,0 kcal. Die Molwärmen der Dämpfe entsprechen ziemlich genau dem theoret. Wert für achtatomige Gase. Verdampfungswärme beim Kp.: Al_2Br_6 12,0, Al_2J_6 16,0, AlJ_3 19,0. Die Reihenfolge der Dissoziationsgrade beim Siede- oder Sublimationspunkt ist 0,02, 0,7 u. 24%. Alle Angaben, die sich auf den fl. u. gasförmigen Zustand beziehen, zeigen ein n. Verh. u. stufen sich regelmäßig vom Chlorid zum Jodid ab, nur das kristallisierte Chlorid nimmt eine Sonderstellung ein. Während die

TROUTON'schen Zahlen fast gleich groß sind (22—27), ist der LE CHATELIER-DE FORCRANDSche Quotient beim Chlorid 60, für die anderen Salze 37—42. Es ist auffällig, daß TROUTON's Zahl für niedrig siedende, Molekülaggregate bildende u. für hochsiedende, aus Ionen aufgebaute Halogenide fast gleich groß ist. Bei dem Quotienten Sublimationswärme/absol. Sublimationstemp. fallen die Übergangsglieder zwischen Molekül- u. Ionenaggregaten (wie Al_2Cl_6) anscheinend heraus. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 1—41. 8/4. 1932. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.) W. A. R.

E. R. Smith, *Die Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von fester Benzoesäure mit Hilfe eines gasgefüllten Dilatometers*. Vf. mißt zwischen 15 u. 30: Temp.-Konstanz 0,01°. Mit Hilfe eines mit Butylphthalat gefüllten Manometers wird auf konstantes Vol. des mit geschmolzener Benzoesäure gefüllten Kolbens eingestellt. D. von Benzoesäure bei 15° 1,266. Füllgas ist trockene Luft. Der kub. Ausdehnungskoeff. ist 0,00052 pro Grad, zwischen 15 u. 30° konstant. (Bureau Standards Journ. Res. 7. 903—05. 1931. Washington.) W. A. ROTH.

N. v. Kolossowsky und W. Udowenko, *Über die spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe am Siedepunkt und über die Theorie der Nebelbildung und des Regenfalles*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1932. I. 360.) Die spezif. Wärme von gesätt. Dämpfen kann negativ sein, doch kennt man keinen Zusammenhang mit anderen Eig. der Substanzen. Vf. berechnen die Daten für 20 Stoffe u. stellen zwei Formeln für die Molarwärme eines gesätt. Dampfes auf, die bis auf wenige % übereinstimmende Werte geben. Die direkt bestimmten Werte sind oft zweifelhaft. Ist n die Anzahl der Atome im Molekül, so ist angenähert die Molarwärme des Dampfes im gesätt. Zustand beim Kp_{760} $C'_g = 2(n - 10)$, d. h. für $n < 10$ ist C'_g negativ, für $n > 10$ positiv. Das trifft in der Tat fast genau zu. Die Inversionstemp., wo $C'_g = 0$ ist, wird für verschiedene Dämpfe berechnet; man erhält z. B. 2 Temp., z. T. eine Temp., die oberhalb der krit. liegt. Ist C'_g negativ, so tritt bei adiab. Ausdehnung Nebel- oder Regenbildg. auf, ist C'_g positiv, so tritt das bei adiab. Kompression ein. Man kann das Vorzeichen also aus einfachen Vers. herleiten. Die Ergebnisse der Unters. stehen mit obiger Regel ($n \geq 10$) in guter Übereinstimmung. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 159. 161—71. März 1932. Taschkent, Staatsuniv., Lab. f. phys. Ch.) W. A. ROTH.

Frank T. Gucker jr. und Karl H. Schminke, *Eine Untersuchung über die Wärmekapazität und damit zusammenhängende thermodynamische Eigenschaften von wässrigen Lösungen von Lithiumchlorid, Salzsäure und Kaliumhydroxyd bei 25°*. (Vgl. C. 1928. I. 2632.) Zwei etwa 250 ccm fassende Zwillingscalorimeter werden mit W. oder Lsg. beschickt u. mit zwei gleichen, hintereinander geschalteten Heizwiderständen (genaue Beschreibung s. Original) um etwa 1° erwärmt. Die Füllung wird variiert, bis die Temp.-Erhöhungen gleich sind. Messung der Temp.-Differenz auf 0,0001°; die Zwillingscalorimeter stehen in einem ebenso aufgeheizten Bade. Die Wasserwerte können auf 0,005—0,01% abgeglichen werden. 0,01—0,04 bis ca. 2,5-molare (m) Lsgg. werden untersucht. Die scheinbar molare Wärmekapazität des Gelösten wird berechnet: $\Phi = (1000/m + \text{Mol.} \cdot \text{Gew.}) \cdot \text{spezif. Wärme} - 1000/m \cdot \text{Einheiten}$ sind cal_{25} . Φ als Funktion von $1/m$ aufgetragen ergibt für LiCl streng eine Gerade, für KOH u. HCl steigen die Φ -Werte mit kleinem m an, so daß eine Extrapolation auf $m = 0$ unmöglich ist, wie schon andere Autoren konstatiert haben. Aus Φ werden die partialen molaren Wärmeinhalte des Gelösten u. die relativen partialen Wärmeinhalte des Lösungsm. berechnet, wo sich für LiCl wieder (gegen $1/m$ aufgetragen) eine Gerade, für KOH u. HCl wieder ein Anstieg bei kleinen m -Werten ergibt. Das ist ein Novum, aber experimentell sichergestellt. Die Best. von Verdünnungswärmen bei verschiedenen Temp. ist als Kontrolle erwünscht. Dieser Anstieg bei kleinsten Verdünnungen wird eingehend diskutiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1358—73. April 1932. Evanstone, Ill., Northw. Univ., Chem. Lab.) W. A. ROTH.

S. B. Bilbrough, *Bemerkung zum Bombencalorimeter*. Die Berechnung des Heizwerts wird vereinfacht, wenn Wasserwert u. Einwaage in einem einfachen Verhältnis stehen. Vf. wendet statt Pt-Schälchen solche aus „staybrite“-Stahl an, setzt das Schälchen, mit einer dünnen Schicht Sand gefüllt, auf den Boden der Bombe. (Journ. South African chem. Inst. 15. 20. Jan. 1932.) W. A. ROTH.

Hidemaro Endoh, *Untersuchungen über Calorimetrie*. II. *Über den Einfluß von amorpher Kieselsäure auf die Verbrennungswärmen von fetten Ölen*. (I. vgl. C. 1928. II. 2608.) Vf. läßt das zu verbrennende Öl durch getrocknetes Silicagel absorbieren. Die Verbrennungswärmen sinken oder steigen dadurch, die Substanz kann also ebenso-

wenig benutzt werden wie Asbest. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 3 B bis 4 B. Jan. 1932.) W. A. ROTH.

Hidemaro Endoh, *Untersuchungen über Calorimetrie. III. Über die Bestimmung der Verbrennungswärme von Kautschuk.* (II. vgl. vorst. Ref.) Frühere Bestst. werden krit. zusammengestellt. Vf. untersucht Paragummi, smoked sheet u. blassen Crepe, deren Reinigung beschrieben wird (Waschen mit W., Trocknen, Extrahieren mit Aceton Lösen in Bzl., Füllen mit A., Ausschluß von O₂ u. Licht). Eichung mit Benzoesäure (6345 cal/g!), Zünden mit Fe-Draht. Verbrennungswärmen: Paragummi 10761 cal/g; smoked sheet 10680, blasser Crepe 10682. Letztere beiden Sorten haben infolge der mechan. Bearbeitung kleinere Verbrennungswärmen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 4 B—7 B. Jan. 1932. Kobe, Dunlop Rubber Co.) W. A. ROTH.

W. A. Roth und G. Becker, *Über die Bildungswärmen von Rheniumoxyden.* (Vgl. C. 1932. I. 2152.) Das beim Oxydieren von Re in der Bombe in kleinen Mengen entstandene rote Oxyd ist nicht Pentoxyd, sondern, wie W. BILTZ, LEHRER u. MEISEL (C. 1932. I. 1069) nachwiesen, Trioxyd mit fein verteiltem Metall. Dementsprechend ändern sich die Bildungswärmen etwas: Heptoxyd $297,5 \pm 2$ kcal, Trioxyd $82,5 \pm 10^{\circ}/_{0}$, Kaliumperhenat 263,1 kcal; alles bei ca. 20° u. konstantem Druck. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 159. 415—16. April 1932. Braunschweig, Techn. Hochsch., Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

G. Canneri und A. Rossi, *Die Bildungswärme der Verbindungen zwischen Lanthan und Magnesium und zwischen Lanthan und Aluminium.* (Vgl. C. 1931. II. 3035. 1932. I. 2230.) Aus der Lösungswärme von Mg (112,8 kcal), Al (125,4 kcal), La (172,4 kcal), LaMg (279,5 kcal), LaMg₃ (497,9 kcal), LaAl₃ (387,1 kcal) u. LaAl₄ (631,8 kcal) in HCl (1: 8,808 Moll.) bei 18° ergibt sich die Bildungswärme von LaMg (D. 4,36) zu + 5,7 kcal, LaMg₃ (D. 3,27) zu + 12,9 kcal, LaAl₃ (D. 4,55) zu + 36,1 kcal u. LaAl₄ (D. 3,86) zu + 42,2 kcal. (Gazz. chim. Ital. 62. 202—11. März 1932. Florenz, Univ., Inst. f. anorgan. u. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Warren W. Ewing, Alfred N. Rogers, John Z. Miller und Edward Mc Govern, *Calciumnitrat. III. Hydratationswärmen und Lösungswärmen des binären Systems Calciumnitrat-Wasser.* (II. vgl. C. 1927. II. 2049.) Im Anschluß an Dampfdruckmessungen des Systems Ca(NO₃)₂·H₂O messen die Vff. die Lösungswärmen von Ca(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂·2H₂O, Ca(NO₃)₂·3H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O, Sr(NO₃)₂ u. Sr(NO₃)₂·4H₂O in einem adiab. Calorimeter. Unter Verwendung der von LANGE u. STREECK (C. 1932. I. 498) gemessenen Verdünnungswärmen von Ca(NO₃)₂ u. Sr(NO₃)₂-Lsgg. werden die integralen Lösungswärmen angegeben. Die Hydratationswärmen u. die Änderung der freien Energie bei der Hydratation werden aus den Lösungswärmen u. den Dampfdruckmessungen berechnet. Die experimentell bestimmten u. die berechneten Hydratationswärmen stimmen zum Teil gut miteinander überein. Für die folgenden Rkk. sind die Werte in Joule: Ca(NO₃)₂ + 2H₂O: — 31,000 (— 30,800 berechnet), Ca(NO₃)₂·2H₂O + H₂O: — 4,400 (— 11,500), Ca(NO₃)₂·3H₂O + H₂O: — 16,100 (— 16,900). ΔH u. ΔF sind wenig temperaturabhängig. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1335—43. April 1932. Bethlehem, Pennsylvania, Lehigh Univ., Charedler Chem. Lab.) JUZA.

W. A. Felsing und P. H. Wohlford, *Die Lösungswärmen von gasförmigem Methylamin.* Genauer als die C. 1930. I. 3651 angegebenen Werte. Gemessen wird bei 35° in einem versilberten WEINHOLD-Becher; eine Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung wird nicht angebracht. Titration des aufgenommenen mit H₂SO₄ u. Methylrot. Zwischen 300 u. 1000 Molen W. auf 1 Mol Methylamin (N) gibt die Gleichung: $Q = 10627 + 0,24193 \cdot N$ die Beobachtungen gut wieder. Unsicherheit etwa 1 Promille. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1442—45. April 1932. Austin, Texas, Univ., chem. Lab.) W. A. ROTH.

H. Dünwald und C. Wagner, *Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. II. Entgegnung auf die Bemerkungen von W. Krings.* (Vgl. C. 1931. II. 2975.) KRINGS Einwände (C. 1932. I. 197) gegen die niedrige Löslichkeit von Sauerstoff in Eisen werden diskutiert. Die Aktivität u. der %-Geh. an C sind einander nicht proportional. Die Rk.-Zeiten bei den Verss. der Vff. waren genügend, um Gleichgewicht zu erlangen. Störstellen oder Aktivzentren können zu zu hohen Löslichkeiten des Sauerstoffs führen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 205—08. 8/4. 1932. Jena, Chem. Inst., phys.-chem. Abt.) W. A. ROTH.

S. Whitehead, Dielectric phenomena. III. Breakdown of solid dielectrics. London: Benn 1932. (346 S.) 8°. 30 s. nct.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Harkumar Prasad Varma und Satya Prakash, *Einfluß verschiedener Stoffe auf die Peptisation von Ferriarsenat, -phosphat, -wolframat und -molybdat durch Ferrichlorid.* (Vgl. C. 1930. I. 497; II. 3005.) Ndd. von Fe^{III}-Arsenat, Phosphat, Wolframat u. Molybdat lassen sich durch FeCl₃ peptisieren u. liefern positiv geladene Solo. Es wird zunächst festgestellt, in welcher Weise die Menge des peptisierten Nd. wächst, wenn die FeCl₃-Konz. steigt. Bei dem Arsenat u. Phosphat wächst die Peptisation stärker als proportional der FeCl₃-Konz., bei Wolframat u. Molybdat ist sie annähernd proportional. Der Peptisationsgrad nimmt in folgender Reihenfolge ab: As > P > W > Mo. Bei Zusatz von Glycerin werden die untersuchten Stoffe um etwa 25–30% stärker peptisiert. Der Einfluß nimmt in folgender Reihenfolge ab: Mo > W > P > As. Harnstoff u. Sulfationen setzen die Peptisation herab. Es wird schließlich das Vermögen der genannten Solo, Gallerten zu bilden, untersucht u. der Rk.-Mechanismus zwischen FeCl₃ u. Alkaliarsenat, Wolframat, Phosphat u. Molybdat kurz besprochen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 241–50. 20/4. 1932. Allahabad, Univ., Chem. Lab.) JUZA.

Arthur F. Benton und T. A. White, *Die Sorption von Gasen durch Kupfer.* Es wird die Sorption von N₂, H₂ u. CO an reduziertem Cu bei Drucken bis zu 1 at u. Temp. bis — 183° herunter untersucht. Die Adsorption von N₂ ist nur physikal. Art, dagegen wird H₂ durch physikal. u. aktivierte Adsorption u. durch Lsg. gebunden; der CO-Sorption liegen auch drei verschiedene Vorgänge zugrunde, physikal. u. aktivierte Adsorption u. entweder eine zweite Art von aktivierter Adsorption oder Lsg. In dem System Cu-N₂ werden drei Isothermen aufgenommen, — 183, — 78,5 u. 3,0°, deren Drucke rasch u. reversibel einstellbar sind u. auch alle anderen Merkmale einer physikal. Adsorption zeigen; die Adsorptionswärme beträgt 2–4000 cal. Bei der physikal. Adsorption des H₂ an Cu beträgt die Adsorptionswärme etwa 1000 cal (— 195°); Isothermen bei — 78,5 u. 0° zeigen, daß bei diesen Temp. größere Mengen H₂ bei gleichem Druck adsorbiert werden, dieser Umstand u. langsame Gleichgewichtseinstellung deuten auf aktivierte Adsorption. Diese beiden Adsorptionserscheinungen werden überlagert durch eine Lsg. des H₂ im Inneren des Cu. Die Lsg. des H₂ in Cu geht aber erst bei 0° u. höherer Temp. mit nennenswerter Geschwindigkeit vor sich. Es lassen sich die bei verschiedenen Temp. nach den drei verschiedenen Arten gebundenen H₂-Mengen auf Grund von Vers., bei denen die Temp. des Systems in geeigneter Weise geändert wird, abschätzen. Die mit CO gefundenen Resultate decken sich im wesentlichen mit den bei H₂ gefundenen. Die Einstellungsgeschwindigkeit der aktivierten Adsorption ist hier wesentlich größer. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1373–70. April 1932. Virginia, Univ., Cobb Chem. Lab.) JUZA.

B. Anorganische Chemie.

R. Brunetti und Z. Ollano, *Über die Konstitution der Salpetersäure in wässriger Lösung.* (Rendiconti Seminario Facoltà Scienze Università Cagliari I. 17–19. 1931. — C. 1931. I. 3437.) R. K. MÜLLER.

Ragnar Lyden, *Untersuchungen über Thalliumjodide.* In alkoh. J₂-Lsg. wird TIJ zu TIJ₃ jodiert, das sich bei Ggw. eines Überschusses an J₂ im A. auflöst. Zugleich entsteht eine Fällung, die aus einer Verb. der Zus. TI₃J₄ oder aus Gemischen dieser Verb. mit unverändertem TIJ besteht, je nach dem Verhältnis zwischen den angewandten Mengen TIJ u. J₂. — Gibt man zu einer wss. Lsg. von TICl₃ eine KJ-Lsg., so fällt ein Gemisch von TIJ₃ u. TI₃J₄. Zugleich wird J₂ frei u. ein Teil des TI geht als K-Thallijodid in Lsg., das bei Ggw. von überschüssigem J in wss. Lsg. beständig ist. Die Zus. des ausgefallenen Nd. schwankt je nach dem molaren Verhältnis des verwendeten TICl₃ u. KJ. Bei TICl₃ + 3KJ besteht der Nd. aus 93,2% TIJ₃ u. 6,8% TI₃J₄, bei TICl₃ + 5KJ aus 39,2% TIJ₃ u. 60,8% TI₃J₄, bei TICl₃ + 6KJ besteht der Nd. aus TI₃J₄. Gleichzeitig mit dieser Verschiebung der Zus. nimmt die Totalmenge der Fällung mit steigender KJ-Menge ab. Analog wie TICl u. KJ reagieren K₂TiCl₆ u. KJ. — *Alkalithallijodide* (Darst. aus berechneten Mengen Alkalijodid, Thallojodid u. J₂ in alkoh. Lsg. durch Erwärmen im geschlossenen Rohr) werden von W. unter Entstehung einer aus höherem TI-Jodid (TI : J = 1 : 2,2–2,3) teilweise zers.

unter gleichzeitiger Bldg. von freiem J_2 . Diese hält den Rest des ursprünglichen komplexen Jodids unzers. in Lsg. — TlJ nimmt aus wss. Lsg. J_2 auf unter Bldg. von Tl_3J_4 , das als ein in W. äußerst w. schwarzer Nd. ausfällt. Aus höheren Tl -Jodiden löst W. bei Zimmertemp. J_2 heraus u. es bildet sich ebenfalls die Verb. Tl_3J_4 . — Die Verss. sind gemeinsam mit **Rigmor Gylling** ausgeführt. (Finska Kemistsamfund. Meddelanden 41. 34—53. 1932. Helsingfors, Univ.)

WILLSTAEDT.

W. Noll, *Hydrothermalsynthese von Muscovit*. Es gelang, eine der Muscovituzs. $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot aq$ entsprechende kolloide Adsorptionsverb. durch Erhitzen in einer Druckbombe bei Ggw. von W. (5 Tage bei 300°) zu Muscovit umzuwandeln. Das amorphe Ausgangspräparat war durch Sorption von K^+ an einem nach SCHWARZ u. BRENNER (C. 1923. III. 353) dargestellten Gelkomplex $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot aq$ erhalten worden. Nach dem Erhitzen zeigte das Präparat Röntgeninterferenzen ausschließlich des Muscovits. Der Weg, den die künstliche Darst. genommen hat, entspricht den Prozessen, die in der Natur zur Bldg. von *Serizit* (Muscovit) aus den Allophananteilen toniger Sedimente führen. (Naturwiss. 20. 283. 15/4. 1932. Göttingen, Mineral-petrogr. Inst. d. Univ.)

LESZYNSKI.

B. Brauner und **E. Švagr**, *Eine physikalisch-chemische Untersuchung der Sulfate der seltenen Erden*. Die Reinheit der angewandten Sulfate wird durch *At.-Gew.-Bestst.* geprüft. Die möglichen Fehlerquellen, wie Hygroskopizität, geringer Sauregeh. u. die Absorption von O_2 durch die Oxyde werden diskutiert. Für besonders gereinigtes *Pr* wird das *At.-Gew.* zu 140,94 in Übereinstimmung mit dem international anerkannten Wert von 140,92 gefunden. Leitfähigkeitsmessungen werden durchgeführt an den wss. Lsgg. der n. Sulfate u. der sauren Sulfate für die Verdünnungen $v = 32$ bis $v = 1024$. Die sauren Sulfate werden dadurch gewonnen, daß zu der Lsg. der n. Sulfate freie H_2SO_4 hinzugefügt wird. Bei den n. Sulfaten ergeben die Leitfähigkeiten für $v = 1024$ meist höhere Werte bei den allmählich verd. Lsgg. gegen frisch angesetzte. Als Grund wird die einsetzende Hydrolyse angegeben. Die Basizität der n. Sulfate wird mittels der Inversion von Saccharose bei 100° u. einer Zeitdauer von 2 bis 8 Stdn. bestimmt. Weiter werden die Konstanten für die Katalyse von Methylacetat für 1 u. 2 Stdn. angegeben. (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 4. 49—68. Febr. 1932. Prag, Inst. of analytical and inorg. Chem., CHARLES' Univ.)

BRILL.

Shōichirō Saitō, *Untersuchungen über chemische Reaktionen nach potentiometrischer Methode. IV. Reaktion zwischen Lithiumferrocyanid und Zinksulfat*. (III. vgl. C. 1931. II. 3185.) Bei der Rk. zwischen $Li_3Fe(CN)_6$ u. $ZnSO_4$ wird zunächst rasch $Zn_2Fe(CN)_6$ gebildet, sodann langsamer $Li_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ oder $H_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, ersteres bei längerem Stehenlassen einer Lsg. mit $Li_3Fe(CN)_6$ -Überschuß, letzteres in HCl oder H_2SO_4 enthaltenden Lsgg. Im Gegensatz zu HCl u. H_2SO_4 befördert Essigsäure nicht die Bldg. von $H_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 18. Nr. 357 bis 358. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 11. 61. April 1932.) R. K. MÜ.

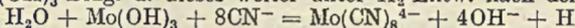
Shōichirō Saitō, *Untersuchungen über chemische Reaktionen nach potentiometrischer Methode. V. Einfluß von Rubidium und Cäsium auf die Reaktion zwischen Zink und Alkaliferrocyanid*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Aus $Li_3Fe(CN)_6$, $ZnSO_4$ u. Rb -Salz wird in neutraler oder schwach saurer, auch essigsaurer Lsg. bei Überschuß an Rb^+ u. $Fe(CN)_6^{4-}$ eine Verb. $Rb_2ZnFe(CN)_6$ gebildet, bei rascher Zugabe von $Li_3Fe(CN)_6$ -Lsg. zu neutraler oder schwach saurer Zn^+ u. im Überschuß Rb^+ enthaltender Lsg. entsteht $Rb_6Zn_3[Fe(CN)_6]_4$. Die von anderen Autoren beschriebene Verb. $Rb_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ wird nicht erhalten, ihre Existenz wird bezweifelt. Die Bldg. von $Cs_2ZnFe(CN)_6$ wird bestätigt. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 18. Nr. 357—58. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 11. 61—62. April 1932.)

R. K. MÜLLER.

Rudolf Brill und **Walter Haag**, *Über Eisen-Quecksilber und Nickel-Quecksilber*. Beim Auftropfen von $Fe(CO)_5$ auf Hg bei 300° bildet sich eine butterweiche, silberglänzende Paste mit bis zu 10% Fe ; der Fe -Geh. läßt sich durch Zentrifugieren auf 12% , durch teilweises Abdest. des Hg auf $25,2\%$ (feste, harte $M.$ von silberglänzender Bruchfläche) erhöhen. In allen diesen Prodd. liegt der Hauptteil des Fe in kristallisierter Form als α - Fe vor in Übereinstimmung mit dem Befund von PALMAER (C. 1932. I. 1770). Die Röntgenanalyse eines in gleicher Weise mit $Ni(CO)_4$ erhaltenen Prod. (schon bei $8,83\%$ Ni harte, spröde, an der Luft beständige mattgraue $M.$) ergibt, daß ein einfach kub. Gitter mit Gitterkonstante $3,00 \text{ \AA}$ vorliegt; anscheinend besetzen die Hg -Atome die Ecken der Elementarwürfel. Auch mit festen Carbonylen (Co -, Mo -Carbonyl) werden auf gleiche Weise Amalgame erhalten. Alle Amalgame zers.

stürm. H_2O_2 . (Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 38. 211—12. April 1932. Oppau, Forschungslab. d. I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G.) R. K. MÜLLER.

Ralph C. Young, *Ein komplexes Cyanid des dreiwertigen Molybdäns*. Während die Darst. von komplexen Chloriden, Bromiden u. Thiocyaniden des Mo^{III} , bei letzteren allerdings nur unter Ausschluß von Luft, gelungen ist, konnten komplexe Cyanide des Mo^{III} bisher nicht hergestellt werden. Bei diesen Vers., die bei 90° durch Umsetzung von K_3MoCl_6 -Lsg. mit KCN in N_2 -Atmosphäre bzw. im Vakuum durchgeführt wurden, erhält man komplexe Cyanide des Mo^{IV} . Wahrscheinlich reagiert $MoCl_6^{3-}$ mit OH^- unter $Mo(OH)_3$ -Bldg. u. dieses weiter unter H_2 -Entw. nach der Formel:



Vf. untersucht nun die gleiche Rk. bei Zimmertemp. in N_2 -Atmosphäre u. erhält eine krystalline Verb. des Mo^{III} von der Formel $K_4Mo(CN)_7 \cdot 2H_2O$. Die Zus. des Salzes wird durch gravimetr. Bestst. u. Umsetzung mit Fe-Alaun u. Zurücktitrieren mit Permanganat bestätigt. (Journ. Amer. chem. Soc. 54. 1402—05. April 1932. Cambridge, Massachusetts, Inst. of Technology.) JUZA.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Georg Kalb, *Über Vizinalflächen und Vizinalkanten der Krystalle*. (Vgl. C. 1932. I. 2153.) Die allgemeinen Leitsätze über die Morphologie der Vizinalerscheinungen werden besprochen. Beim Natrolith ist das Lageverhältnis der 3 Vizinalflächen zur Grundfläche für ein bestimmtes Vork. konstant, wechselt aber mit dem Vork. Die Vizinalflächen liegen nicht in Grundzonen mit einfachen Indizes, sondern in Vizinalzonen. Sie nähern sich also um so mehr den Grundzonen, je näher sie den Grundflächen liegen. Dies bedeutet, daß an der Krystalloberfläche nicht nur die Grundflächen mit einfachen Indizes durch Vizinalflächen, sondern daß auch die Grundkanten durch Vizinalkanten vertreten werden. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 81. 333—41. März 1932.) ENSZLIN.

Georg Kalb, *Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Krystallmessung*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Schwankungen in dem Achsenverhältnis des Baryts sind auf das Auftreten von Vizinalerscheinungen zurückzuführen. Berücksichtigt man diese, so gelangt man zu einem Achsenverhältnis $a:b:c = 0,8146:1:1,3130$, welches mit den röntgenograph. Befunden gut übereinstimmt. Bei Skolezit werden die (110) Flächen durch asymmetr. vierseitige Vizinalpyramiden vertreten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache errechnet sich ein Achsenverhältnis von $a:b:c = 0,9778:1:0,3437$ u. $\beta = 90^\circ 42' 15''$. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 81. 342—51. März 1932. Köln, Geol. mineralog. Inst. d. Univ.) ENSZLIN.

H. Buttgenbach, *Neue Krystalle von Kipushit*. (Vgl. C. 1927. I. 2186.) Krystallograph. Vermessung der Kipushitkrystalle von der Grube „Prince Leopold“ von Kipushi (Katanga). (Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 18. 43—51. 1932. Liège, Univ.) ENSZLIN.

G. R. Levi und D. Ghiron, *Über die Strukturformel des Hydromagnesits*. (Vgl. C. 1925. I. 11.) Die Analyse von 4 Hydromagnesitproben aus verschiedenen Vorkk. ergeben für das Verhältnis $MgO:CO_2$ einen Wert von nahezu 4:3 im Gegensatz zu dem von MENZEL u. BRÜCKNER (C. 1930. I. 2073) gegebenen Verhältnis 5:4. (Gazz. chim. Ital. 62. 218—20. März 1932. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

G. Tammann und K. Seidel, *Zur Kenntnis der Kohlensäureausbrüche in Bergwerken*. Kohlensäureausbrüche in Steinkohlen- u. Salzbergwerken führten zu 3 Gruppen von Unters. 1. Knistersalz aus den Kalisalzlagern des Werragebietes (Zus.: NaCl 83—88%, KCl 14,85—10,74%, $CaSO_4$ 1,43—3,16%, $MgCl_2$ 1,34—1,10%, H_2O 0,8 bis 0,25%) zeigt Gaseinschlüsse. Diese bestehen jedoch hauptsächlich aus Luft (75,7% N_2 , 15,3% O_2 , 5,8% KW-stoffe). Der Anteil von CO_2 beträgt nur 3,3% gegenüber 98% in dem Gas der Ausbrüche. Der Druck des Gases in den teils festen (KCl), teils fl. enthaltenden Einschlüssen beträgt 10—12 kg/qcm. Die in Kalisalzbergwerken vorkommenden CO_2 -Ausbrüche sind nicht verursacht von den Gaseinschlüssen des Knistersalzes. — 2. Die Abgabe des von Steinkohle absorbierten CO_2 setzt sich aus 2 Vorgängen zusammen. In den ersten Min. nach Druckerniedrigung strömt CO_2 aus, das sich in den offenen Capillaren der Steinkohle befindet, in späteren Zeiten diffundiert das in der Kohle gel. CO_2 u. das in abgeschlossenen Hohlräumen sich befindende ab. Es wird mitgeteilt der Verlauf der CO_2 -Abgabe in Abhängigkeit von der Zeit für die

ersten 5 Min. nach einer Druckerniedrigung bei ausbruchgefährlicher u. nicht ausbruchgefährlicher Steinkohle. Ein Unterschied in der Geschwindigkeit der CO_2 -Abgabe besteht nicht. — 3. Mergellager, im wesentlichen aus CaCO_3 , MgCO_3 , Fe- u. Al-Silikaten, Kieselsäure u. H_2O bestehend, entwickeln bei Erhöhung der Temp., wie sie auch geolog. durch Überlagern von Schichten vorkommen kann, reichliche Mengen von CO_2 . Der Druckanstieg wird durch H_2O -Zusatz beschleunigt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 205. 209—29. 20/4. 1932. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.) E. HOFFMANN.

W. P. Russakow, *Radioaktivität der Phosphorite und ihrer Extrakte*. Die Radioaktivität von Phosphoriten aus 2 verschiedenen Bezirken ergab Mittelwerte von $89,2 \cdot 10^{-4}$ u. $30,0 \cdot 10^{-4}$ ‰. Dagegen zeigen die wss. Extrakte nur Werte von 10^{-12} ‰ Ra, die 10 ‰ ig. HCl-Extrakte etwa 10^{-10} ‰ Ra. (Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] Serie A. 1931. 253—57.) SCHÖNFELD.

Karl Chudoba, Die Feldspäte und ihre praktische Bestimmung. Stuttgart: Schweizerbart 1932. (X, 54 S.) gr. 8°. M. 5.—.

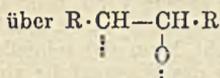
[russ.: Nikolaj Klementjewitsch Ignatowitsch, Psekuper Mineralquellen. Moskau-Leningrad: Geolog. Verlag 1932. (187 S.) Rbl. 5.—.

D. Organische Chemie.

M. Tiffeneau, *Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit*. I. Mitt. *Allgemeine Betrachtungen*. Einleitung zu den nachstehend referierten Arbeiten. — Bei intramolekularen Umlagerungen, wie der Pinakolinumlagerung, lassen sich die Substituenten nach ihrer Valenzbeanspruchung u. ihrer Wanderungsleichtigkeit charakterisieren, Eigg., die auch in anderen Moll. sich bemerkbar machen können (z. B. die Valenzbeanspruchung in der Wrkg. auf die Bindungsfestigkeit von OH-Gruppen in tertiären Alkoholen). Wie MEERWEIN bekanntlich bei der Pinakolinumlagerung festgestellt hat, ist die Valenzbeanspruchung von Arylen größer als von Alkylen, wiewohl letztere unter sich eine Periodizität zeigen. Bei trisubstituierten Glykolen u. den entsprechenden Äthylenoxyden hat Vf. dasselbe festgestellt. Die Wanderungsleichtigkeit (aptitude migratrice) ist bisher relativ wenig untersucht worden. — Vf. zeigt an Hand einer Diskussion der Valenztheorien von KÉKULÉ, THIELE u. WERNER sowie der Oktetttheorie u. der modernen Betrachtungen von LONDON u. HEITLER, wie die Festigkeit gleichartiger Bindungen von Fall zu Fall, u. zwar je nach den vorhandenen Substituenten, schwanken kann. Während die Verwendung von *Semivalenzen* (PERRIN, C. 1927. II. 2257; RAMART-LUCAS, C. 1927. II. 2257) nach Ansicht des Vfs. keinen Fortschritt bedeutet — das Bindungselektronenpaar läßt sich zwar im Gegensatz zum Valenzstrich noch halbieren; aber die Änderungen der Festigkeit der Äthanbindung erfolgen ganz *kontinuierlich* —, kann man annehmen, daß die verschiedene Festigkeit der Bindungen durch die verschiedene Entfernung der beteiligten Atomrümpfe vom Bindungsdublett u. diese durch Natur u. Größe der Substituenten bedingt ist. — Die Frage, ob die Valenzbeanspruchung eine inhärente Eig. des Substituenten ist, läßt sich experimentell bejahend beantworten. Die dazu notwendige Voraussetzung, daß in den Glykolen u. Äthylenoxyden die Festigkeit der C-O-Bindung durch die Natur der Substituenten bedingt ist, wird gestützt durch die Tatsache, daß dieselbe Valenzbeanspruchungsreihe sich aus der Art der Addition von unterjodiger Säure an unsymm. Äthylene ergibt. Die Eliminierung des Hydroxyls in Glykolen, das Abreißen der C-O-Bindung in Äthylenoxyden u. die Aufnahme des Hydroxyls der genannten Säure erfolgt stets an dem C, das die am stärksten valenzbeanspruchenden Gruppen trägt u. umgekehrt. — Bzgl. der Wanderungsleichtigkeit ist das Verh. der arom. Reste einerseits, der aliph. andererseits dasselbe wie in der Reihe der Valenzbeanspruchung. Beim Vergleich verschiedener Alkyle hingegen zeigt sich überraschenderweise, daß die am schwächsten Valenz beanspruchenden, wie Benzyl, am leichtesten wandern. — Außer den erwähnten 3 Rkk. werden noch folgende beiden vergleichend untersucht: die Desaminierung von Aminoalkoholen $\text{XX}'\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ u. $\text{XX}'\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{X}$, die stets unter Wanderung von X oder X' verläuft, u. die Halogenwasserstoffabspaltung aus Jodhydrinen. Im Gegensatz zu den drei obigen spielt hier die Valenzbeanspruchung der Substituenten so gut wie keine Rolle. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1595—1605. Dez. 1931.) BERGMANN.

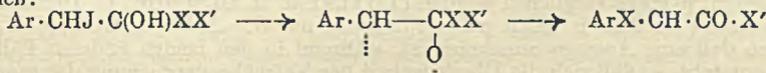
M. Tiffeneau, Jeanne Lévy und P. Weill, *Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit*. II. Mitt. *Allgemeine Untersuchung der Dehydratisierung von α -Glykolen und*

ihrer Umwandlung in Aldehyde oder Ketone Realität der Semipinakolinumlagerung und der Vinyldehydratation. Unmöglichkeit des Eintretens einer Aldehyd-Ketonomlagerung. (I. vgl. vorst. Ref.) Während bei ditertiären Glykolen der Ablauf der Umlagerung klar ist, kann bei biscundären Glykolen, sogar wenn die Substituenten gleich sind, entweder

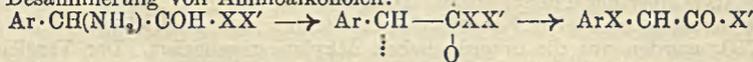


Umlagerung eintreten, die, wie nebenstehend angegeben, durch Wanderung von R bzw. H zu $\text{R}_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$ bzw. $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ führt, oder Vinyldehydratation, die über $\text{R} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{R}$ dasselbe Keton liefert. Für solche zweifach aromatis. substituierte Glykole (Anisyl- bzw. Piperonyl-

phenylglykol) kann das Eintreten letzterer Rk. daraus geschlossen werden, daß das beobachtete Keton zu seiner Entstehung sonst Wanderung von H verlangt, die stets viel schwerer eintritt, als Wanderung von Aryl. Schwierigkeiten macht nun die Möglichkeit der von DANILOW entdeckten Umwandlung von Aldehyden in Ketone unter der Wrkg. von Säuren; in ähnlicher Weise haben RAMART-LUCAS u. SALMON-LEGAGNEUR (C. 1928. II. 2624) festgestellt, daß, je nach der Erhitzungstemp., Hydrobenzoin in Diphenylacetaldehyd u. Desoxybenzoin übergehen u. auch ersterer sich in letzteres verwandeln kann. Gegen die Annahme, daß die Bldg. von Ketonen stets sekundär ist u. primär nur Aldehyde entstehen, spricht die Tatsache, daß die Aldehyde häufig schneller in Ketone umgelagert werden als die Glykole, vor allem aber das an sekundärtertiären Glykolen gesammelte Beobachtungsmaterial. Hier können folgende Rkk. eintreten: Vinyldehydratation u. Bldg. eines Ketons ohne Umlagerung, Eliminierung des tertiären Hydroxyls u. Bildung eines Aldehyds unter Wanderung (Semihydrobenzoinumlagerung), endlich Eliminierung des sekundären Hydroxyls u. Bldg. eines Ketons unter Umlagerung (Semipinakolinumlagerung). Letztere Rk. ist von ORECHOW (1919) aufgefunden u. von TIFFENEAU u. ORECHOW weiterhin bestätigt worden. Sie widerspricht zwar dem bisher als allgemeingültig angesehenen Satz, daß stets tertiäre Hydroxyle eliminiert werden, findet sich aber wieder bei der Dehalogenierung von Jodhydrinen:



u. der Desaminierung von Aminoalkoholen:



Ihre Realität wurde durch die Beobachtungen von DANILOW (s. o.) in Frage gestellt, jedoch konnten folgende Tatsachen gegen DANILOW entscheiden: Aus 1-o-Anisyl-2,2-dimethylglykol entsteht bei der Umlagerung o-Anisyl-2-butanon-(3) $[\text{Ar}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]$, während o-Anisyl dimethylacetaldehyd in o-Anisylisopropan $[\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ übergeht. Analoges gilt für die m-Verb. u. für 1-p-Anisyl-2-methyl-2-äthylglykol, welch letzteres p-Anisyl-3-pentanon-(4) gibt $[\text{Ar} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]$, während p-Anisylmethyläthylacetaldehyd sich in p-Anisyl-2-pentanon-(3) verwandelt $[\text{Ar}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]$ (vgl. nachst. Mitt. VI u. XIV). Weiterhin konnten MC KENZIE u. ROGER (C. 1929. I. 3374) zeigen, daß Phenyläthylglykol bei der Umlagerung mit konz. H_2SO_4 opt. akt. 1,3,4-Triphenylbutanon-(2) $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$ liefert, was die Zwischenbldg. eines (opt. inakt.!) Aldehyds ausschließt. Endlich wurde gefunden (vgl. nachst. XII. Mitt.), daß Phenylmethyläthylglykol mit 30%ig. H_2SO_4 Phenyl-3-butanon-(2) u. Phenyläthylpropionaldehyd liefert, während der Aldehyd unter denselben Bedingungen sich nicht umlagert, sondern polymerisiert. Ebenso gibt Anisylmethyläthylglykol (vgl. nachst. XIV. Mitt.) mit konz. H_2SO_4 Anisyl-3-butanon-(2), während der korrespondierende Aldehyd unverändert bleibt. Endlich geben 1-Phenyl-2-methyl-2-äthyl-, Phenyläthyl- u. alle 1-Anisyl-2-dialkylglykole bei der Dest. Ketone, während die entsprechenden Aldehyde erst unter viel energischeren Bedingungen sich isomerisieren. — In analoger Weise läßt sich zeigen, daß beim 1,2-Di-p-anisyl-1-methylglykol die Vinyldehydratation wirklich eintritt u. das mit konz. H_2SO_4 erhaltene Keton, das 1-Anisyl-1-anisyläthan, nicht etwa primärer Umwandlung in α, α -Dianisylpropionaldehyd u. sekundärem Platztausch von H u. Anisyl seine Entstehung verdankt. Der genannte Aldehyd lagert sich nämlich unter Methylwanderung in asymm. Dianisylaceton um. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1606—17. Dez. 1931.) BERGMANN.

M. Tiffeneau und Jeanne Lévy, Valenzbeanspruchung und Wanderungslosigkeit. III. Mitt. Umfassende Untersuchung der Valenzbeanspruchungen. (II. vgl. vorst. Ref.)

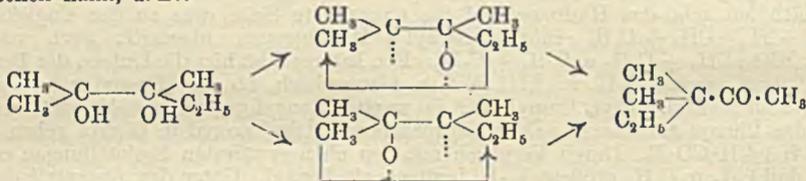
Vff. stellen ihre Ergebnisse u. die anderer Autoren bzgl. des Einflusses der Valenzbeanspruchung von Substituenten auf die Dehydratisierung von Glykolen, die Isomerisation von Äthylenoxyden u. die Addition von unterjodiger Säure an Äthylene zusammen: Von *monoalkylierten* Verb. ist nur bekannt, daß Methyl- u. Isopropyläthylenglykol sich umlagern lassen. Aus der Tatsache, daß die erstere Verb. beim Erhitzen auf 500° oder Behandeln mit verd. Säure oder $ZnCl_2$ Propionaldehyd gibt, mit W. bei 180—190° Aceton, während die letztere stets beide Rkk. eingeht, kann man schließen, daß die Valenzbeanspruchungen der aliph. Reste ähnlich der des Wasserstoffs sind. Daß sie letztere übertreffen, wird in der nachst. XIX. Mitt. gezeigt. Bei den *monoarylierten* kann man aus der Feststellung, daß Monoaryläthylene JOH stets zu $ArCHO \cdot CH_2J$ anlagern, schließen, daß Aryle stärkere Valenzbeanspruchung besitzen als H. Fettaromat. Reste (Benzyl, Phenäthyl u. a.) haben hingegen eine geringere. Denn die Äthylenoxyde $C_6H_5 \cdot (CH_2)_n \cdot CH=CH_2$ lagern sich zu $C_6H_5(CH_2)_n \cdot CO \cdot CH_3$ um, während

Styrolxyd Phenylacetaldehyd liefert (vgl. nachst. XVI. Mitt.). Bei den *asymm. dialkylierten* Verb. ergibt sich aus den dürftig vorhandenen Daten, daß die Alkyle größere Valenzbeanspruchung besitzen als Wasserstoff. Allerdings sind die interessantesten aliph. Reste, die vom Benzyltyp, noch nicht untersucht, da 1,1-Dibenzylglykol mit verd. H_2SO_4 nur das Äthylenoxyd liefert (vgl. nachst. XX. Mitt.). Die *asymm. diarylierten* Substanzen liefern stets Diarylacetaldehyde, wenn man von den Glykolen- oder Äthylenoxyden ausgeht (DELAVILLE, C. 1927. I. 2199; vgl. nachst. VI. Mitt.) bzw. im Fall der Äthylene, addieren JOH stets zu $Ar_2C(OH) \cdot CH_2J$ (vgl. auch TIFFENEAU u. ORECHOW, C. 1925. II. 290). Bei den *1-Alkyl-1-arylverb.* ergibt sich (TIFFENEAU, Ann. Chim. [3] 10 [1907]. 359), daß die Valenzbeanspruchung von einem Aryl plus einem Alkyl größer ist als die zweier Wasserstoffatome, von den *symm. dialkylierten* sind nur die theoret. uninteressanten, Ketone liefernden Verb. mit gleichen Radikalen untersucht. Bei den *symm. diarylierten* Verb. ist bisher nur das Phenyl mit Anisyl, Piperonyl u. p-Tolyl verglichen worden (TIFFENEAU u. ORECHOW, C. 1926. I. 1165; vgl. nachst. VIII. Mitt.). Beim p-Tolyl entsteht nur der Aldehyd $(C_6H_5)(C_7H_7) \cdot CH \cdot CHO$, so daß eine Aussage unmöglich ist, während in den beiden anderen Fällen ein Keton entsteht, so daß sich die Überlegenheit der Valenzbeanspruchung der sauerstoffhaltigen Aryle über das Phenyl ergibt. Die Addition von JOH konnte hier nicht ausgewertet werden, weil eine Konstitutionsermittlung der Jodhydrine nicht gelang: mit $AgNO_3$ wurden nur die ursprünglichen Äthylene regeneriert. Der Vergleich von Phenyl u. Methyl bei den *1-Aryl-2-alkylverb.* zeigte, daß Phenyl noch eine größere V.-B. (Valenzbeanspruchung) besitzt als Methyl, das seinerseits unter den Alkylen noch die größte V.-B. besitzt. Analoges ergab die Kombination von Phenyl mit Äthyl, Propyl, Isopropyl, Benzyl u. von Anisyl mit Methyl, Äthyl, Propyl (TIFFENEAU, l. c.; TIFFENEAU u. DAUFRESNE, Compt. rend. Acad. Sciences 150 [1910]. 1181; BOUGAULT, Ann. Chim. [3] 25 [1902]. 496; vgl. nachst. XI. Mitt.). — Unter den *trialkylierten* Verb. haben — mit Ausnahme des Trimethyläthylenoxyds, das sich zu Methylisopropylketon umlagern ließ — nur die Glykole schon Bearbeiter gefunden. Die Umwandlung von 1,1-Diäthyl- u. 1,1-Dibenzyl-2-methylglykol in *asymm. Diäthyl- bzw. Dibenzylaceton* (LÉVY, C. 1926. I. 2684), sowie ähnliche Beobachtungen (vgl. noch BLAISE u. HERMAN, Ann. Chim. [8] 20 [1910]. 178; NICOLLE, C. 1926. I. 2683) zeigen, daß die V.-B. zweier Alkyle stets größer ist als die eines Alkyls plus der eines Wasserstoffs. Die von J. LÉVY (l. c.) beobachtete Stabilität von Tribenzylglykol gegen verd. Säuren (mit konz. entsteht ein KW-stoff) machte den interessanten Vergleich von Benzyl u. H. unmöglich. Von den *Aryldialkylverb.* besitzen die des Typs $(ArR)C=C(HR')$ nur geringes Interesse, da ihre Unters. auf einen Vergleich zwischen Ar u. H herauskommt. Erwartungsgemäß addiert z. B. 1-Phenyl-1-äthyl-2-methyläthylen JOH zu $(C_6H_5)(C_2H_5) \cdot COH-CHJ \cdot CH_3$ (ebenso reagiert die Anisylverb.) (vgl. nachst. XIV. Mitt.). Von den interessanteren Substanzen des Typs $(RR')C=C(HAR)$ wurden untersucht: a) $R = R' = CH_3$, Ar wechselnd; b) Ar = Phenyl oder Anisyl, R u. R' wechselnd. a) Wie schon früher festgestellt (TIFFENEAU, ORECHOW, J. LÉVY, C. 1921. III. 1464. 1926. II. 754), reißt im 1-Phenyl-2,2-dimethyläthylenoxyd die Bindung an der methylierten Seite auf, wird im 1-Phenyl-2,2-dimethylglykol das tertiäre OH eliminiert u. im 1-Phenyl-2,2-dimethyläthylen das OH der unterjodigen Säure auf der methylierten Seite aufgenommen. Zwei Methylene besitzen also stärkere V.-B. als Phenyl. Beim p-Anisyl ist es umgekehrt (TIFFENEAU u. J. LÉVY, l. c.), beim p-Tolyl verläuft die Isomerisation des Oxyds wie beim p-Anisyl, die anderen beiden Rkk. wie beim Phenyl (nachst.

VIII. Mitt.). o-Anisyl u. Piperonyl ähneln dem p-Anisyl bzgl. der Äthylenoxydumlagerung u. der Addition von JOH, bzgl. der Isomerisation des Glykols dem Phenyl. m-Anisyl verhält sich bei der Äthylenoxydumlagerung u. der des Glykols wie Phenyl, bei der JOH-Addition nur zum Teil, da neben $\text{ArCH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ auch $\text{Ar}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ gebildet wird (vgl. nachst. VI. u. VIII. Mitt.). Man hat also die Reihe: p-Anisyl > Piperonyl, p-Tolyl > o-Anisyl > m-Anisyl > Phenyl. b) Bei der Umlagerung von 1-Phenyl-2,2-diäthyl- oder -2-methyl-2-äthyl- oder -2-methyl-2-propyläthylenoxyd finden beide möglichen Rkk. statt (vgl. TIFFENEAU u. J. LÉVY, C. 1924. I. 2246, u. die nachst. XII. Mitt.); also ist die V.-B. von $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$ gleich der der zwei vorhandenen Alkyle. Da die zweier Methylene größer ist, als die von $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$, ist die V.-B. von Äthyl u. Propyl kleiner als die von Methyl. Bei der Dehydratisierung der entsprechenden Glykole liefert nur das 1-Phenyl-2-methyl-2-äthylglykol dasselbe Resultat (beide Rkk. treten ein); in den beiden anderen Fällen entsteht der Aldehyd, so daß sich ergibt: $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \sim \text{CH}_3$. Bei der Einw. von JOH auf 1-Phenyl-2-methyl-2-äthyläthylenoxyd geht das Hydroxyl auf die phenylierte Seite, was zu der Ungleichung $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H} > \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$ führt. Anisyl + H hingegen übertrifft (vgl. nachst. XIV. Mitt.) $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$ u. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7$. Von Interesse ist hier die Unters. der Benzylverbb. (vgl. nachst. XII. u. XIII. Mitt.). Ganz gleich, ob dem Phenyl neben einem Benzyl ein Methyl, Äthyl, Propyl oder ein zweites Benzyl gegenübersteht, stets erweist sich das Phenyl als stärker valenzbeanspruchend: Äthylenoxyd u. Glykol geben stets $\text{Ar}(\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$. Durch Vergleich mit den oben erwähnten Feststellungen ergibt sich, daß CH_3 u. C_2H_5 größere V.-B. besitzen als Benzyl. Unter den *Diarylalkylverbb.* hat die Unters. der unsymm. arylierten ergeben, daß die V.-B. von 2 Ar stets größer ist als die von R + H: Beim 1,1-Diphenyl-2-methyl-, -äthyl-, -propyl-, -isopropyl-, -butyl-, -benzyläthylenoxyd reißt stets die O-Brücke auf der arylierten Seite ab (LAGRAVE, C. 1928. I. 1031), ebenso beim Di-p-anisyl-, -methyl- u. -äthyläthylenoxyd (vgl. nachst. XVI. Mitt.). Analoges gilt für die Umlagerung des 1,1-Diphenyl-2-benzyl-, -2-methyl-, -2-isobutyl-, -2-hexyl-, -2-benzhydrylglykols (LÉVY u. LAGRAVE, C. 1927. II. 1265; TIFFENEAU u. DORLENCOURT, Compt. rend. Acad. Sciences 143 [1906]. 126; TIFFENEAU u. ORECHOW, C. 1923. III. 1015; NICOLLE, C. 1926. I. 2683; J. LÉVY, C. 1926. I. 2684) — in den einzelnen Fällen wandert zum Teil der Alkylrest, zum Teil das H-Atom — u. für die JOH-Addition an 1,1-Dianisyl-2-äthyl- u. -2-methyläthylen. Die Unters. der symm. diarylierten Verbb. [$\text{ArCH}=\text{CH}(\text{Ar}')(\text{R})$] erlaubt für $\text{Ar} = \text{Ar}'$ Vergleich von R u. H, für Ar ungleich Ar' einen solchen der beiden Aryle. Letzteres ist bisher nur für $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}' = \text{p-Anisyl}$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ durchgeführt worden. Sonst wurden aus dieser Gruppe nur die Alkylhydrobenzoine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}-\text{C}(\text{OH})(\text{R})\text{C}_6\text{H}_5$ untersucht — nur vom α -Methylstilben wurde die Anlagerung von JOH u. die Umlagerung des Äthylenoxyds studiert (vgl. nachst. XV. Mitt.); beide Male erwies sich $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$: Wie ORECHOW (Bull. Soc. chim. France [4] 25 [1919]. 183; C. 1923. III. 1015), später BILLARD (C. 1921. III. 1084) gezeigt haben, hängt die Umlagerung hier nicht nur von den Substituenten, sondern auch von den Bedingungen ab, u. zwar in jedem einzelnen Falle in anderer Weise (vgl. noch WEILL, nachst. XVI. Mitt.; Tabelle im Original). Die Extremfälle stellen Methyl- u. Benzylhydrobenzoin dar; ersteres läßt stets das tertiäre, letzteres stets das sekundäre Hydroxyl austreten. Benzyl erweist sich als dem Wasserstoff unterlegen, Methyl ist dem letzteren stets überlegen, die anderen Alkyle sind ihm etwa gleich (bei Verwendung von verd. H_2SO_4) oder ihm unterlegen (Äthyl u. Isopropyl bei Verwendung von konz. H_2SO_4). Da 1-Anisyl-2-phenyl-2-äthylglykol 1-Anisyl-1-phenylbutanon-(2) gibt (vgl. nachst. XVI. Mitt.), ist $\text{Anisyl} + \text{H} > \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$. Die Unters. von *Triarylverbb.* hat in der Reihe der Glykole deswegen geringes Interesse, weil mit h. verd. H_2SO_4 stets das tertiäre, mit k. konz. das sekundäre Hydroxyl austritt (TIFFENEAU u. ORECHOW, C. 1924. II. 650; MC KENZIE u. MILLS, C. 1930. I. 3549). Von Äthylenoxyden dieser Reihe ist das Triphenyl- u. das 1,1-Diphenyl-2-p-anisyläthylenoxyd untersucht worden (LAGRAVE, l. c.); ersterenfalls tritt Zerreißen auf der diarylierten, letzterenfalls auf der monoarylierten Seite ein. Es ergibt sich also, daß $\text{Anisyl} + \text{H} > \text{Phenyl}$ ist, was weniger ausgeprägt bei der Unters. des entsprechenden Glykols (ORECHOW u. TIFFENEAU, Bull. Soc. chim. France [4] 29 [1921]. 445) zum Ausdruck kommt. Die von denselben Autoren untersuchten Verbb. Triphenyl- u. Trianisyläthylenglykol verhielten sich der Erwartung entsprechend; letzterenfalls entstand ausschließlich Trianisylacetaldehyd, ersterenfalls außer Triphenylacetaldehyd Triphenyläthanon, letzteres wohl durch Vinyldehydratation. — Die *tetrasubstituierten* Typen $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}')_2$ u. $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{RR}')$ eignen sich gut zum Vergleich der V.-B. von R u.

R' — es sind hier fast ausschließlich die Glykole untersucht worden —, besser ersterer Typ, weil bei letzterem dasselbe Keton auf zwei verschiedenen Wegen sich bilden kann. Die Unters. der asymm. Dimethyldialkylverb. hat gezeigt (MEERWEIN, LIEBIGS Ann. 396 [1913]. 252. 419 [1919]. 139. 146; PARRY, Journ. chem. Soc., London 99 [1911]. 1170. 107 [1915]. 108; NYBERG, C. 1922. III. 711), daß Methyl größere V.-B. besitzt, als Äthyl, Propyl, Butyl, u. daß sich folgende Reihe aufstellen läßt: $\text{CH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_2\text{H}_5$. Ein Vergleich ist auch möglich durch Heranziehung eines tertium comparationis, wie das MEERWEIN an den Verb.

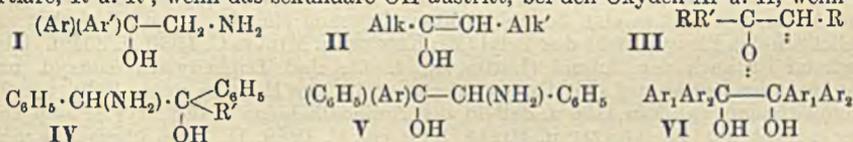
$\text{H}_2\text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH})(\text{R})_2$ (nebenst. u. den entsprechenden Cyclopentanderivv. getan hat, wobei sich $\text{CH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5$ ergab. Die Resultate von LOCQUIN u. LEERS (C. 1926. I. 3216. II. 184) an Trimethylalkylglykolen werden diskutiert; die scheinbaren Widersprüche werden durch Berücksichtigung der Tatsache geklärt, daß hier dasselbe Pinakolin auf zwei Wegen entstehen kann, z. B.:



Von tetraarylierten Pinakonen ist bisher nur eines, das hier von Interesse wäre, untersucht worden, das Biphenylendiphenylglykol; es liefert 9,9-Diphenylphenanthron, zeigt also die Überlegenheit zweier Phenyle über den Biphenylenrest an. Von asymm. Diaryldialkylglykolen ist untersucht die Diphenyldimethyl-, -methylbenzyl- u. -methyläthylverb. In allen Fällen reißt das tertiäre Hydroxyl ab. Auch die Umlagerung von Triphenylbenzyl- u. Triphenylmethylglykol (ORECHOW, Bull. Soc. chim. France [4] 25 [1919]. 179; SCHLENK u. BERGMANN, C. 1930. I. 3039) verläuft analog: Abreißen auf der Seite der beiden Phenyle, also Phenyl > Methyl u. Phenyl > Benzyl. — Es werden zusammenfassend folgende Reihen angegeben: p-Anisyl > p-Tolyl > o-Anisyl > m-Anisyl > Phenyl u. o-Tolyl > p-Tolyl > m-Tolyl (Piperonyl gehört zu p-Tolyl u. o-Anisyl). — $\text{CH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{n-C}_4\text{H}_9 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — Anisyl > 2 $\text{CH}_3 > \text{Phenyl} = \begin{matrix} \text{CH}_3 & + & \text{C}_2\text{H}_5 \\ | & & | \\ \text{CH}_3 & + & \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH}_3 + \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ferner wird auf die Bedeutung dieser Reihen für den Verlauf anderer Rkk. hingewiesen. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1617—61. Dez. 1931.) BERGMANN.

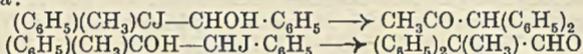
M. Tiffeneau und Jeanne Lévy, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. IV. Mitt. Umfassende Untersuchung der Wanderungsleichtigkeiten. (III. vgl. vorst. Ref.) Von TIFFENEAU ist zuerst festgestellt worden, daß auch die Wanderungsleichtigkeit eine inhärente Eig. organ. Radikale ist, jedoch hat sich die zuerst gemachte Annahme, sie sei dem Mol.-Gew. proportional, nicht bestätigt. An Hand 1. der Dehydratisierung von α -Glykolen, 2. der Isomerisierung von Äthylenoxyden, 3. der HJ-Abspaltung aus Jodhydrinen u. 4. der Umlagerung von Aminoalkoholen werden die vorhandenen Regelmäßigkeiten entwickelt. Von asymm. disubstituierten Verb. ist nur die 3. u. 4. Rk. studiert worden, erstere bei Diaryl- u. Arylalkyl-, letztere nur bei Diarylverb. Es wurden in den Jodhydrinen verglichen Phenyl mit Toly (Ann. Chim. [8] 10 [1907]. 322), mit Anisyl (C. 1925. II. 290), mit Biphenyl, mit o- u. m-Anisyl (vgl. nachst. VII. Mitt.), letztere beiden auch mit p-Anisyl. Es ergibt sich die Reihe o-Anisyl > p-Anisyl, Toly, Biphenyl > Phenyl > m-Anisyl, die ziemlich, aber nicht ganz mit der Reihe der Valenzbeanspruchung übereinstimmt. Vergleich von Methyl mit Phenyl (Ann. Chim. [8] 10 [1907]. 1345), p-Anisyl (Bull. Soc. chim. France 3 [1907]. 301. 729), den Tolylen (Ann. Chim. [8] 10 [1907]. 322) in den Jodhydrinen u. von Phenyl mit Methyl u. Äthyl in den Chlorhydrinen zeigte, daß die Wanderungsleichtigkeit (W.-L.) von Arylen größer ist als die von Methyl u. Äthyl. In der Gruppe der Aminoalkohole I ergab sich aus Arbeiten von ORECHOW, ROGER u. TIFFENEAU (C. 1925. I. 1072; vgl. nachst. X. Mitt.) sowie von LUCE (C. 1925. I. 1722), daß p-Anisyl, α -Naphthyl u. Veratryl ausschließlich wandern, p-Äthoxyphenyl u. 3,4-Dimethoxyphenyl überwiegend, Phenyl, o-Anisyl u. m-Anisyl in gleichem Maße, 2,5-Dimethoxyphenyl nie. Von sym. disubstituierten Verb. scheiden die dialkylierten aus, weil sie wahrscheinlich über die Vinylform II

reagieren; bei den wenigen untersuchten Dialphyläthylenoxyden hat sich ergeben, daß H eine größere W.-L. besitzt als die aliphate. Reste. Bei den Diarylverb. wandert im Hydrobenzoin u. seinem p-Methylderiv. Phenyl bzw. Tolyol ausschließlich (TIFFENEAU u. J. LÉVY, C. 1926. II. 754), im p-Methoxy u. Methylendioxyderiv. ebenso ausschließlich der Wasserstoff. Da Vff. nicht annehmen wollen, daß im einen Fall Vinyldehydratation eintritt oder daß intermediär gebildeter Aldehyd erst sekundär zum Keton umgelagert wird, andererseits aber an der konstanten W.-L. festhalten, schließen sie, daß hier die Betrachtung versagt. Aus der Unters. von Ar·CHOH·CHOH·R u. den entsprechenden Äthylenoxyden (vgl. nachst. XI. Mitt.; Ar = Phenyl oder p-Anisyl; R = Äthyl, Propyl, Isopropyl, Benzyl) ergibt sich, daß Wasserstoff leichter wandert als die aliphate. Radikale. Bei den korrespondierenden Jodhydrinen $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHJ \cdot R$ ergab sich überraschenderweise, daß für R = CH_3 oder $n-C_3H_7$, das Phenyl wandert, für R = C_2H_5 oder $iso-C_3H_7$, hingegen keine Wanderung eintritt, sondern über eine Vinylverb. $C_6H_5CO \cdot CH_2R$ gebildet wird, u. daß für R = $CH_2 \cdot C_6H_5$ beides nebeneinander stattfindet. Für die p-Anisylanalogen treten bei R = CH_3 oder C_2H_5 beide Rkk. ein, für R = C_2H_5 nur Phenylwanderung (Bldg. eines Aldehyds). Auch die Aminoalkohole $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH_2)R$ sind für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar. Für R = C_2H_5 , C_3H_7 , Isopropyl, Benzyl (TIFFENEAU u. J. LÉVY, C. 1927. I. 1022; vgl. nachst. XXI. Mitt.) u. für R = CH_3 (HARTUNG u. MUNCH, C. 1929. II. 1403) entstehen (bei der Behandlung mit k. HNO_3) Ketone, offenbar über die Vinylstufe $C_6H_5 \cdot C(OH) = CHR$, da sonst folgen würde, daß die W.-L. von H größer ist als die von Phenyl. Die Verb.-Typen ArCHJ·CHOHR u. Ar·CH(NH₂)·CHOH·R sind noch nicht untersucht worden. — *Trisubstituierte* Verb.: Von den trialkylierten Verb. ist bekannt, daß das Jodhydrin des Benzylcyclohexens Benzylcyclohexanon liefert — so daß Benzyl eine höhere W.-L. besitzt als die hydroaromat. Kette — (TIFFENEAU u. PORCHER, C. 1922. III. 1164), daß bei den Trialkylglykolen neben einer Umlagerung Vinyldehydratation stattfinden kann (s. unten), so daß in den Fällen des 1,1-Dimethyl-2-äthyl-, -2-propyl- u. -2-hexylglykols präzise Aussagen nicht zu machen sind, u. endlich, daß von den Aminoalkoholen $RR'C(OH) \cdot CH(NH_2)R$, die sich über III umlagern, keine von speziellem Interesse untersucht sind. Von den 1-Aryl-1,2-dialkylglykolen ist 1-Phenyl-1,2-diäthyl- u. -dipropylglykol untersucht worden, die Ketone Ar·CHR·CO·R bilden (J. LÉVY, C. 1924. I. 2682), so daß — wenn keine Vinylzwischenstufe auftritt — H leichter wandert als Äthyl oder Propyl. Von den entsprechenden Äthylenoxyden läßt sich dasselbe für H gegenüber CH_3 ableiten — 1-Äthyl-2-methyl-1-phenyl- u. -1-anisyläthylenoxyd geben $ArR \cdot CH \cdot COR'$ unter H-Wanderung (nachst. XIV. Mitt.) —; an Jodhydrinen ist untersucht $(C_6H_5)_2(CH_3) \cdot COH \cdot CHJ \cdot CH_3$, $(C_6H_5) \cdot (C_2H_5) \cdot COH \cdot CHJ \cdot CH_3$ u. $(CH_3O \cdot C_6H_4)(C_2H_5) \cdot COH \cdot CHJ \cdot CH_3$, aus deren Umwandlung in Verb. des Typs $R \cdot CO \cdot CH(ArR')$ sich ergibt, daß Phenyl u. Äthyl leichter wandern als Methyl oder Äthyl. — Bei den 1-Aryl-2,2-dialkylglykolen kann man je nach dem Verlauf der Rk. Ar u. H oder R oder R' vergleichen: bei den Glykolen Ar u. H, wenn das tertiäre, R u. R', wenn das sekundäre OH austritt, bei den Oxyden Ar u. H, wenn die



Brücke auf der dialkylierten, R u. R', wenn sie auf der arylierten Seite reißt, bei den Jodhydrinen Ar·CHOH·CJRR' Ar u. H, bei ArCHJ·COH·RR' R u. R', bei den Aminoalkoholen Ar·CHNH₂·C(OH)·R·R' — die Isomeren sind nicht bekannt — R u. R'. Bei den Glykolen hängt der Rk.-Verlauf z. T. von den Bedingungen ab — mit verd. H_2SO_4 tritt das tertiäre, mit konz. das sekundäre OH aus. Eine ausführliche Tabelle des vorliegenden Materials (29 Glykole) ergibt: Aryle haben stets größere W.-L. als H. Die Alkyle ordnen sich in der Reihe $n-C_4H_9 > C_6H_5 \cdot CH_2 > C_2H_5 > \text{Isopropyl, Propyl, Methyl} > \text{Isobutyl}$. Die Reihe ist also etwa umgekehrt wie die der Valenzbeanspruchungen. Die Unters. von 17 Äthylenoxyden (von denen 12 Ketone geben durch Abreißen auf der arylierten Seite, 2 Aldehyde durch Abreißen auf der arylierten, 3 nach beiden Richtungen zerfallen) führt zu folgenden Regeln: Die W.-L. von Arylen ist größer als die von Wasserstoff; die Alkyle geben die Reihe Benzyl > Äthyl > Methyl > Propyl. Die analoge Unters. von 11 Jodhydrinen (Tabelle auch hier im Original) hat das Ergebnis gezeigt, daß die W.-L. von Arylen größer ist als die von H

u. die von Benzyl oder Äthyl beträchtlich größer als die von Methyl. Von Aminoalkoholen sind bisher nur die — hier nicht interessierenden — Verb. mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. Benzyl (BETZIECHE u. EHRLICH, C. 1926. I. 1986; MC KENZIE u. ROGER, C. 1927. I. 2906) bekannt. Letzteres bildet bei der Umlagerung das Keton $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ersteres nur das korrespondierende Glykol. — Analoge Überlegungen galten für die Diarylalkylverb. vom Typus $\text{Ar} \cdot \text{CH} - \text{CAr}'\text{R}$, von denen dieselben Formen bekannt sind wie in der vorangehenden Gruppe. Von Glykolen sind 11 in einer Tabelle zusammengestellt. Es ergibt sich, daß die Aryle größere W.-L. besitzen als die Alkyle u. der Wasserstoff. α -Methyl- u. α -Äthylstilbenoxyd (vgl. nachst. XV. Mitt.) lassen — nach dem Aufreißen auf der disubstituierten Seite — nur Phenyl, nicht H wandern. Auch die Unters. der beiden Jodhydrine des α -Methylstilbens, die nach dem Schema:



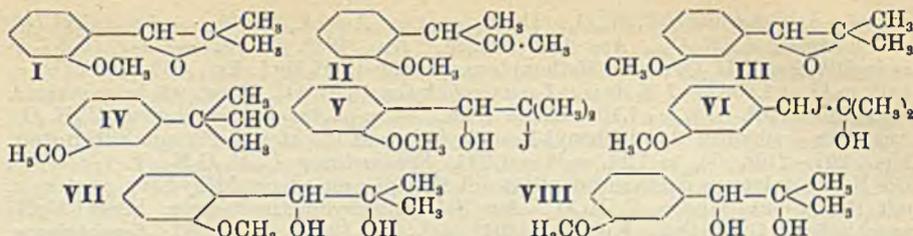
reagieren, ergibt die Überlegenheit von Phenyl über Methyl u. Wasserstoff, ebenso die Desaminierung der Aminoalkohole (IV), wo $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5 (MC KENZIE u. ROGER, I. c. u. früher). — Die Umlagerung von Diarylalkyläthylenglykolen des Typs $\text{ArAr}'\text{C}(\text{OH}) - \text{CHOHR}$ zu Ketonen $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{ArAr}')$ gestattet keine präzisen Aussagen, da Vinyldehydratation eintreten kann. Die entsprechenden Äthlenoxyde verhalten sich verschieden im Fall $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{R} = \text{Methyl}$, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Benzyl; LAGRAVE, C. 1928. I. 1031) u. $\text{Ar} = \text{Ar}' = p\text{-Anisyl}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5) bzw. $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}' = \text{Anisyl}$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (vgl. nachst. XVI. Mitt.). Ersterenfalls entsteht für $\text{R} = \text{CH}_3$ u. C_2H_5 unter Wanderung von H ausschließlich ein Keton $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}]$, für die anderen Alkyle nebenher noch ein Aldehyd $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{R}) \cdot \text{CHO}]$ unter Wanderung des Alkyls. Mit Ausnahme des Isobutyls gilt also, daß die Alkyle um so leichter wandern, je geringere Valenzbeanspruchung sie besitzen. In der zweiten Gruppe wandert stets der Wasserstoff, dessen W.-L. danach also nicht nur die des CH_3 , sondern auch die des C_2H_5 weit übertrifft. (Zur Theorie dieser Effekte vgl. LAGRAVE, I. c.). Bei den Jodhydrinen besitzt die einzige vorliegende Beobachtung (vgl. nachst. XVI. Mitt.), daß aus $(\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{COH} \cdot \text{CHJR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5) $(\text{R})(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ entsteht, hier keine Bedeutung. Auch von Aminoalkoholen sind im wesentlichen nur solche mit gleichen Arylen untersucht; in unveröffentlichten Vers. mit $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ar}$ ($\text{Ar} = \text{Tolyl}$ oder $p\text{-Anisyl}$) ergab sich überraschenderweise, daß ausschließlich Phenyl wandert. Für diese wie für einige andere Anomalien steht die Deutung noch aus. — Aus Triarylglykolen wird gewöhnlich das tertiäre Hydroxyl eliminiert, wobei ein Aldehyd, ein umgelagertes Keton oder ein nicht umgelagertes Keton entstehen kann — letzteres möglicherweise über eine Vinylstufe. An acht Triarylglykolen lassen sich folgende beide Regeln ableiten: Steht in Nachbarstellung zum sekundären OH ein Phenyl, so erhält man ein nicht umgelagertes Keton, steht dort ein Anisyl, so entsteht durch dessen Wanderung ein Aldehyd. Triphenylglykol kann einen Aldehyd und ein Keton liefern, u. das 1,2-Diphenyl-1-tolylglykol macht dadurch eine Ausnahme, daß es eine Semipinakolinumlagerung eingeht, u. zwar wandert ausschließlich das Phenyl, nicht das Toly (MC KENZIE u. MILLS, C. 1930. I. 3549). Überraschend ist auch der Befund (LAGRAVE, I. c.), daß Triphenyläthlenoxyd nach Abreißen der Brücke auf der disubstituierten Seite das H-Atom unter Bldg. von Triphenyläthanon wandern läßt u. daß in den Aminoalkoholen V das Aryl $\text{Ar} = p\text{-Tolyl}$ oder α -Naphthyl (MC KENZIE u. MILLS, I. c.; vgl. C. 1929. II. 1529) überhaupt nicht, sondern ausschließlich Phenyl wandert. — Tetrasubstituierte Verb. Von den drei Typen $\text{RR}'\text{C} - \text{CRR}'$, $\text{RRC} - \text{CRR}'$, $\text{RRC} - \text{R}'\text{R}''$ ist nur der erste für den vorliegenden Zweck durchgehend brauchbar, die beiden anderen nur, wenn die Wanderung am rechten C-Atom stattfindet. Hier sind nur die Glykole näher untersucht worden. Bei den symm. Tetraalkylglykolen sind die Dehydratisierungsprodd. entweder keine Ketone, oder ihre Struktur steht nicht fest. Die einzige Ausnahme, das sym. Dimethyldiäthylglykol, hat gezeigt, daß Äthyl eine 20-mal so große W.-L. besitzt wie Methyl (NYBERG, C. 1922. III. 711). Aus der Unters. der Trimethylalkylglykole (vgl. vorst. Ref.) ergibt sich, daß die W.-L. des Methyls zurückbleibt hinter der aller anderen acyl. Reste. Von den symm. Dialkyldiarylglykolen sind nur das Acetophenon- u. das Propiophenonpinakon untersucht. Nur ersteres gibt — unter Wanderung des Phenyls — ein Keton, letzteres (mit Acetylchlorid; STERN, Monatsh. Chem. 26 [1905], 1559) einen KW-stoff. Das 1,1-Diphenyl-2-methyl-2-äthyl- u. das 2-benzylglykol lassen beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 ausschließlich die Äthyl- bzw. Benzylgruppe

nitrid, $C_{11}H_{13}ON$. Aus dem vorigen mit Acetanhydrid. Kp.₂₀ 165—170° (Konst.-Beweis!). Der Konst.-Beweis der Verb. III ergibt sich aus ihrer Nichtidentität mit obigem Aldehyd u. dem früher dargestellten isomeren p-Isobutyrylanisol. — In analoger Weise wurden nachstehende Vers. durchgeführt: *1-Anisyl-2,2-diäthyläthylen*, $C_{13}H_{18}O$. Aus 3-Äthylbutanal-(4) (SOMMELET, Ann. Chim. [8] 9 [1906]. 484) mit p-Bromanisol-Mg; Dehydratisierung bei 150°, Kp.₁₅ 134°, $n_D^{15} = 1,532$, $d_0^4 = 0,98$. — *1-Anisyl-2,2-diäthyläthylenoxyd*, $C_{13}H_{18}O_2$. Aus dem vorigen wie üblich mit Benzopersäure. Kp.₁₆ 156 bis 158°, $n_D^{15} = 1,515$. — *Anisyl-3-hexanon-(4)*, $C_{13}H_{18}O_2$ (entsprechend III). Aus dem vorigen durch Dest. über Infusorienerde bei Atmosphärendruck oder aus 1-Anisylbutanon-(2) mit Na-Amid u. Bromäthyl in Ä. Kp.₁₀ 158—160°, $n_D^{15} = 1,523$, $d_0^4 = 1,034$. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{21}O_2N_3$, F. 138°. Entsteht auch aus 1-Anisyl-2,2-diäthylglykol (TIFFENEAU u. J. LÉVY, C. 1923. III. 1220) durch Dest. bei Atmosphärendruck oder Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 . — *1-Anisyl-2,2-dipropyläthylen*, $C_{15}H_{22}O$. Aus Dipropylacetaldehyd (SOMMELET, l. c.) u. p-Bromanisol-Mg; anschließend Dehydratisierung. Kp.₁₆ 162—165°, $d_0^4 = 0,953$, $n_D^{15} = 1,528$. — *1-Anisyl-2,2-dipropyläthylenoxyd*, $C_{15}H_{22}O_2$. Aus dem vorigen. Kp.₁₃ 162—165°, $d_0^4 = 0,995$, $n_D^{15} = 1,512$. — *4-Anisyl-octanon-(5)*, $C_{15}H_{22}O_2$ (entsprechend III). Aus dem vorigen durch Dest. über Infusorienerde bei Atmosphärendruck oder aus 1-Anisylbutanon-(2) mit Na-Amid u. Propylbromid. Kp.₇₆₀ 280°, $d_0^4 = 0,984$, $n_D^{15} = 1,511$. *Semicarbazon*, $C_{16}H_{25}O_2N$, F. 97°. — *1-Anisyl-2,2-dipropylglykol*, $C_{15}H_{24}O_3$. Aus Anisylglykolsäureäthylester u. Propyl-MgBr, F. 93—94°. Dehydratisierung wie oben gibt 4-Anisyl-octanon-(5). — *1-Anisyl-2,2-dibenzyläthylenoxyd*, $C_{23}H_{22}O_2$. Aus dem Äthylen aus Dibenzylacetaldehyd mit p-Bromanisol-Mg; Dehydratisierung des Alkohols [Kp.₂₀ 260 bis 265°; dickes Öl] mit Acetylchlorid; Kp.₄₀ 250—260° mit Benzopersäure in Chlf. Krystallisiert nicht. — *2-Anisyl-1,4-diphenylbutanon-(3)*, $C_{23}H_{22}O_2$ (entsprechend III). Aus dem vorigen wie oben. Aus A. Nadeln, F. 75°. Ist gegen k. H_2SO_4 u. h. alkoh. KOH beständig. Zum Konst.-Beweis wurden folgende Deriv. dargestellt: *Oxim*, $C_{23}H_{22}O_2N$, aus A. Nadeln, F. 95°; gibt ein *Acetylderiv.*, $C_{25}H_{25}O_3N$, F. 61—62°, das bei der Dest. ein Prod. F. 134—135° liefert (BECKMANNsche Umlagerung?). *Isonitrosoderiv.*, $C_{23}H_{21}O_3N$, aus dem Keton in A. mit Na-Äthylat u. Amylnitrit, aus A. Nadeln, F. 153 bis 154°. — *Anisyltribenzyläthanol*, $C_{30}H_{36}O_2$. Aus dem Keton mit Benzyl-MgCl. Aus A. F. 105—106°. — *p-Dibenzylacetylanisol*, $C_{23}H_{22}O_2$. Aus dem p-Acetylanisol mit Benzylchlorid u. Ätzkali bei 170°. Aus A. F. 93—95°; *Semicarbazon*, F. 179—180°. — *1-Anisyl-2,2-dibenzylglykol*, $C_{23}H_{24}O_3$. Aus Anisylglykolsäureäthylester u. Benzyl-MgCl. Aus A. Nadeln, F. 109—110°. Dehydratisierung wie oben führt zu 2-Anisyl-1,4-diphenylbutanon-(3). (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1709—21. Dez. 1931. Paris, Lab. de Pharmacol. de la Fac. de med.)

BERGMANN.

Jeanne Lévy und R. Pernot, *Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichigkeit*. VI. Mitt. *Vergleich der Valenzbeanspruchung von o- und m-Anisyl mit der von zwei Methylresten*. (V. vgl. vorst. Ref.) Der Vergleich von o- u. m-Anisyl mit Phenyl u. p-Anisyl war bisher nur auf Grund der Halochromie der Triarylcannabinole durchgeführt worden. Deren Basizität ist (Phenyl = 1) für die p-Verb. 6,3, die ortho-Verb. 1,97, die meta-Verb. 1,2. Vff. bestimmen die Valenzbeanspruchung des o- u. m-Anisylrestes aus der Unters. des 1-(o- bzw. m)-Anisyl-2,2-dimethylglykols, des korrespondierenden Äthylenoxyds u. aus dem Verh. des entsprechenden Äthylens gegen unterjodige Säure. 1-o-Anisyl-2,2-dimethyläthylenoxyd (I) gibt bei der therm. Isomerisierung 2-o-Anisylbutanon-(3) (II), die m-Verb. (III) m-Anisyl dimethylacetaldehyd (IV) u. die II entsprechende m-Verb., so daß o-Anisyl + H > 2CH₃, m-Anisyl + H ~ 2CH₃. 1-o-Anisyl-2,2-dimethyläthylen gibt mit JOH das Jodhydrin V, die m-Verb. das Jodhydrin VI neben dem V entsprechenden Isomeren. Die Dehydratisierung der beiden Glykole VII u. VIII hingegen hat keinen Unterschied zwischen o- u. m-Anisyl erkennen lassen. Mit h. verd. Schwefelsäure bildet sich bei beiden wie beim Phenylkörper der Aldehyd IV bzw. das o-Isomere; die Radikale verhalten sich also wie Phenyl u. entgegengesetzt dem p-Anisyl. Mit k. konz. H_2SO_4 hingegen entsteht in beiden Fällen 2-Anisylbutanon-(3) (II bzw. das m-Isomere). Jedenfalls ergibt sich die Reihe: p-Anisyl > o-Anisyl > m-Anisyl > Phenyl.

Versuche. *o-Anisylisopropylcarbinol*, $C_{11}H_{16}O_2$. Aus Salicylaldehyd methyläther u. Isopropyl-MgBr. Kp.₁₄ 133°, $d_1^{16} = 1,04$, $n_D^{16} = 1,524$. — *1-o-Anisyl-2,2-dimethyläthylen*, $C_{11}H_{14}O$. Aus dem vorigen durch Erhitzen unter Atmosphärendruck bei Ggw. von Bimsstein. Kp.₁₄ 109°, $d_0^4 = 1,01$, $n_D^{17} = 1,545$. — *Dimeres des vorigen*, $C_{22}H_{28}O_2$. Aus dem Alkohol beim Zers. des GRIGNARD-Ansatzes mit Schwefelsäure



statt mit Essigsäure. Kp.₁₄ 212—215°, $d_0^{20} = 1,05$, $n_D^{17} = 1,536$. — *m*-Anisylisopropylcarbinol, C₁₁H₁₆O₃. Darst. analog. Kp.₁₂ 130°, $d_0^{18} = 1,04$, $n_D^{16} = 1,524$. — *l*-*m*-Anisyl-2,2-dimethyläthylen, C₁₁H₁₄O. Kp.₁₂ 110°, $d_0^{16} = 0,97$, $n_D^{17} = 1,543$. — *l*-*o*-Anisyl-2,2-dimethyläthylenoxyd, C₁₁H₁₄O₂ (I). Aus dem Äthylen mit Benzopersäure in Ä. Kp.₁₄ 115°, $d_0^{20} = 1,06$, $n_D^{15} = 1,517$. — *2*-*o*-Anisylbutanon-(3), C₁₁H₁₄O₂ (II). Aus dem vorigen durch Erhitzen mit Infusorienerde oder Chlorzink. Kp.₁₁ 127 bis 128°, $d_0^{20} = 1,05$, $n_D^{15} = 1,520$. Semicarbazon, C₁₂H₁₇O₂N₃, F. 222°. Die Konst. folgt aus der Nichtidentität mit *o*-Anisyl-dimethylacetaldehyd u. *o*-Isobutyrylanisol. — *l*-*m*-Anisyl-2,2-dimethyläthylenoxyd, C₁₁H₁₄O₂ (III). Darst. wie oben. Kp.₁₇ 127°, $d_0^{20} = 1,06$, $n_D^{15} = 1,518$. — *m*-Anisyl-dimethylacetaldehyd, C₁₁H₁₄O₂ (IV). Aus dem vorigen mit Infusorienerde oder aus dem aus *l*-*m*-Anisyl-2,2-dimethyläthylen erhältlichen Jodhydrin (-gemisch) mit Silbernitrat. Kp.₁₄ 128—129°, $d_0^{18} = 1,04$, $n_D^{20} = 1,523$; Semicarbazon, C₁₂H₁₇O₂N₃, F. 162°. Gibt bei der Oxydation *m*-Anisyl-dimethyllessigsäure, C₁₁H₁₄O₃, F. 105°, mit konz. H₂SO₄ *m*-Isobutyrylanisol, C₁₁H₁₄O₂, Kp.₁₂ 130°, Semicarbazon, C₁₂H₁₇O₂N₃, F. 112°. — *2*-*m*-Anisylbutanon-(3), C₁₁H₁₄O₂ (entsprechend II). Neben dem vorigen aus dem Jodhydrin, statt des vorigen aus dem Äthylenoxyd mit Chlorzink. Kp.₁₀ 135—136°, $d_0^{15} = 1,06$, $n_D^{15} = 1,522$. Semicarbazon, C₁₂H₁₇O₂N₃, F. 145°. Oxydation liefert *m*-Methoxyphenylacetophenon, Semicarbazon F. 196°. — *o*-Anisyl-dimethylacetaldehyd, C₁₁H₁₄O₂ (entsprechend IV). Aus dem aus *o*-Anisyl-dimethyläthylen erhältlichen Jodhydrin V mit Silbernitrat. Kp.₁₄ 125 bis 126°, $d_0^{20} = 1,05$, $n_D^{15} = 1,528$. Semicarbazon, C₁₂H₁₇O₂N₃, F. 192°. — *o*-Anisyl-dimethyllessigsäure, C₁₁H₁₄O₃. Aus dem vorigen mit frischem Silberoxyd, F. 128°. — *o*-Isobutyrylanisol, C₁₁H₁₄O₂. Aus dem Aldehyd mit konz. Schwefelsäure. Kp. 125—126° (Druck nicht angegeben; d. Ref.); Semicarbazon, C₁₂H₁₇O₂N₃, F. 118°. — *o*-Anisylglykolsäureäthylester, C₁₁H₁₄O₄. Aus dem korrespondierenden Cyanhydrin wie üblich über das Imidoesterchlorhydrat. Kp.₁₄ 168°, $d_0^{21} = 1,16$, $n_D^{21} = 1,521$. — *l*-*o*-Anisyl-2,2-dimethylglykol, C₁₁H₁₆O₃ (VII). Aus dem vorigen mit Methyl-MgJ. Kp.₁₄ 162—164°, $n_D^{21} = 1,530$. Dest. unter gewöhnlichem Druck liefert II, h. 20%ig. H₂SO₄-*o*-Anisyl-dimethylacetaldehyd (entsprechend IV) neben einer unaufgeklärten anderen Substanz, k. konz. H₂SO₄ II. — *m*-Anisylglykolsäureäthylester, C₁₁H₁₄O₄. Darst. wie oben. Kp.₁₄ 169°, $d_0^{19} = 1,17$, $n_D^{19} = 1,519$. — *l*-*m*-Anisyl-2,2-dimethylglykol, C₁₁H₁₆O₃ (VIII). Aus dem vorigen mit Methyl-MgJ. Kp.₁₅ 170—172°, $n_D^{15} = 1,532$. Therm. Dehydratisierung gibt neben Harzen *m*-Anisyl-dimethylacetaldehyd (IV), h. verd. Schwefelsäure außer diesem Verb. C₂₂H₂₀O₄, Kp.₁₃ 222—228°, $n_D^{20} = 1,548$, die mit Bismstein erhitzt, in IV übergeht u. wohl ein Dioxanderiv. (dimeres Äthylenoxyd) ist, endlich konz. H₂SO₄ das II entsprechende 2-*m*-Anisylbutanon-(3). (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1721—30. Dez. 1931.)

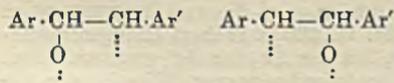
BERGMANN.

Jeanne Lévy und R. Pernot, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. VII. Mitt. Vergleich der Wanderungsleichtigkeit von *o*- und *m*-Anisyl mit der von Phenyl und *p*-Anisyl. (VI. vgl. vorst. Ref.) Für den Vergleich wird die von TIFFENEAU u. ORECHOW für denselben Zweck benutzte (C. 1925. II. 290 u. früher) Halogenwasserstoffabspaltung aus ArAr'C(OH)·CH₂J verwendet, bei der Ar oder Ar' wandern kann. *o*-Anisyl wandert leichter als Phenyl u. *p*-Anisyl, *m*-Anisyl schwerer. Hier ist also die Parallelität zu der Reihenfolge der Valenzbeanspruchung nicht vollständig (bei der gilt *m*-Anisyl > Phenyl, *o*-Anisyl < Phenyl). — *o*-Methoxybenzophenon u. 2,4'-Dimethoxybenzophenon wurden aus den entsprechenden Hydrolen mit Chromschwefelsäure gewonnen, die Hydrole aus Phenyl- bzw. *p*-Anisyl-MgBr u. Salicylaldehydmethyläther, *m*-Methoxybenzophenon u. 3,4'-Dimethoxybenzophenon aus *m*-Methoxybenzylchlorid nach FRIEDL-CRAFTS. — Methylphenyl-*o*-anisylcarbinol, C₁₅H₁₆O₂. Aus *o*-Methoxybenzophenon u. CH₃MgJ. Aus A. Nadeln, F. 76°. — *l*-Phenyl-*l*-*o*-anisyläthylen, C₁₅H₁₄O. Aus dem vorigen durch Dest. F. 37°, $d_0^{17} = 1,08$, $n_D^{17} = 1,607$. — Methyl-*o*-

anisyl-p-anisylcarbinol, $C_{10}H_{16}O_2$. Darst. analog. Aus A. F. 99°. — *1-o-Anisyl-1-p-anisyläthylen*, $C_{16}H_{16}O_2$. Aus dem vorigen. Kp.₁₄ 198°, F. 75°. — *1-Phenyl-1-m-anisyläthylen*, $C_{15}H_{14}O$. Aus m-Methoxybenzophenon u. CH_3MgJ . Kp.₁₂ 169—170°, $d^{15}_{15} = 1,08$, $n_D^{17} = 1,606$. — *1-m-Anisyl-1-p-anisyläthylen*, $C_{16}H_{16}O_2$. Darst. wie beim vorigen. Kp.₁₉ 215—216°, $d^{18}_{18} = 1,10$, $n_D^{18} = 1,606$. — ω -*(o-Anisyl)-acetophenon*, $C_{15}H_{14}O_2$. Aus dem Jodhydrin des 1-Phenyl-1-o-anisyläthylens (nicht isoliert) mit Silbernitrat. Kp.₁₆ 207—210°, $d^{25}_{25} = 1,13$, $n_D^{15} = 1,594$. *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, F. 179—180°. Die Konst. folgt aus der Nichtidentität mit Phenyl-o-anisylacetaldehyd (vgl. unten) u. mit *Benzyl-o-anisylketon*, $C_{15}H_{14}O_2$. Aus Salicylaldehydmethyläther u. Benzyl-MgCl; anschließende Oxydation. Kp.₄ 202—204°, $d^{16}_{16} = 1,12$, $n_D^{17} = 1,591$; *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, F. 215—216°. — *Benzyl-m-anisylketon*, $C_{15}H_{14}O_2$. Aus dem Jodhydrin des 1-Phenyl-1-m-anisyläthylens. Kp.₁₆ 208—212°, $d^{17}_{17} = 1,16$, $n_D^{17} = 1,598$; *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, F. 141°. Spaltung des Ketons mit alkoh. KOH liefert erwartungsgemäß m-Methoxybenzoesäure. — ω -*(o-Anisyl)-p-methoxyacetophenon*, $C_{16}H_{16}O_2$. Wie die vorigen aus 2,4'-Dimethoxy-asymm.-diphenyläthylen. Kp.₁₃ 230—232°, $n_D^{15} = 1,59$. *Semicarbazon*, $C_{17}H_{18}O_2N_3$, F. 180°. Spaltung mit alkoh. KOH führt zu Anissäure. — ω -*(p-Anisyl)-m-methoxyacetophenon*, $C_{16}H_{16}O_2$. Wie die vorigen aus 3,4'-Dimethoxy-asymm.-diphenyläthylen, F. 61°. *Semicarbazon*, $C_{17}H_{18}O_2N_3$, F. 145—146°. Alkal. Spaltung gibt der Formel gemäß m-Oxybenzoesäure. — ω -*(p-Anisyl)-\omega-methyl-m-methoxyacetophenon*, $C_{17}H_{18}O_2$. Aus dem vorigen mit alkoh. Na-Äthylat u. Jodmethyl. Kp. 222—224°, $n_D^{18} = 1,582$, $d^{18}_{18} = 1,13$, *Semicarbazon*, F. 185—186°, *Oxim*, F. 82 bis 83°. — ω -*(p-Anisyl)-\omega-benzyl-m-methoxyacetophenon*, $C_{23}H_{22}O_2$. Wie das vorige, F. 109—110°. Beide Ketone geben mit alkoh. Alkali m-Oxybenzoesäure. — Die den untersuchten Äthylenen entsprechenden Äthylenoxyde konnten nicht rein dargestellt werden. Im Fall des 3,4'-Dimethoxy-asymm.-diphenyläthylens konnte eine amorphe, bei 99° schm. *Verb.*, wahrscheinlich das Monobenzoylderiv. des Glykols, $C_{23}H_{22}O_6$, isoliert werden, die bei der Dest. im Vakuum Benzoesäure u. den korrespondierenden Aldehyd gab. Die vier Äthylenoxyde gaben bei der Umlagerung durch Vakuumdest. die sehr empfindlichen Aldehyde, die nicht konstant sieden, aber definierte Semicarbazone geben; Oxydation führt zu den Ausgangsketonen zurück, jedoch entstand statt m-Methoxy-m-Oxybenzophenon. — *Phenyl-o-anisylacetaldehyd*, $C_{15}H_{14}O_2$. Kp.₁₆ 202 bis 206°. *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, F. 167—168°. — *Phenyl-m-anisylacetaldehyd*, $C_{16}H_{14}O_2$. Kp.₁₆ 205—208° (im Original 46 mm; d. Ref.), $n_D^{17} = 1,5995$, $d^{17}_{17} = 1,16$; *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, F. 181°. — *o,p'-Dimethoxydiphenylacetaldehyd*, $C_{16}H_{16}O_2$. Kp.₁₄ 230—234°, $n_D^{15} = 1,596$. *Semicarbazon*, $C_{17}H_{18}O_2N_3$, F. 183°. — *o,m'-Dimethoxydiphenylacetaldehyd*, $C_{16}H_{16}O_2$, Kp.₁₉ 216—222°, $d^{16}_{16} = 1,18$, $n_D^{18} = 1,527$. *Semicarbazon*, $C_{17}H_{18}O_2N_3$, F. 130°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1730—38. Dez. 1931.)

BERGMANN.

M. Tiffeneau und Jeanne Lévy, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. VIII. Mitt. *Die relative Valenzbeanspruchung der Reste p-Tolyl und Piperonyl, bestimmt durch direkten oder indirekten Vergleich mit anderen aromatischen Resten.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Nach den bisherigen Methoden war bzgl. der Valenzbeanspruchung des p-Tolyl (Piperonyl war noch nie untersucht worden) nur festgestellt worden, daß sie größer ist als die von Phenyl u. m-Tolyl, kleiner als die von o-Tolyl u. p-Anisyl. In den Reihen Ar·CH·CHAR' u. Ar·CH·C(CH₃)₂ wurde die Dehydratation der Glykole, die Umlagerung der Äthylenoxyde u. die JOH-Addition der Äthylene untersucht. Die letzte Methode ist für ersteren Fall nicht brauchbar, weil Jodhydrine zwar entstehen, aber bei der Konstitutionsermittlung mit Silbernitrat die Äthylene regenerieren. Im ersteren Fall entstehen aus den Glykolen Aldehyde (Ar = C₆H₅, Ar' = p-Tolyl oder Piperonyl), die aus den beiden nebenst. Zwischenformen gebildet sein können, präzise Aussagen also nicht erlauben. Dasselbe gilt für p-Methylhydrobenzoin, u. nur beim



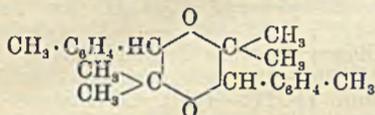
Methylendioxyhydrobenzoin entsteht ein Keton, u. zwar so, daß sich ergibt: Piperonyl hat größere Valenzbeanspruchung als Phenyl. — Bessere Resultate zeitigten die Vers., mittels des zweiten obigen Typs die Radikale indirekt zu vergleichen. In beiden Äthylenoxyden ($\text{Ar}\cdot\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$) reißt der Ring auf der arylierten Seite: Sowohl

p-Tolyl als auch Piperonyl ähneln danach dem o- u. p-Anisyl u. erweisen sich dem Phenyl u. m-Anisyl überlegen. Dasselbe zeigt die HÖJ-Addition an 1-Tolyl- bzw. 1-Piperonyl-2,2-dimethyläthylen: Das Hydroxyl tritt stets auf die arylierte Seite.

Im Gegensatz dazu liefern die beiden Glykole [Ar·CH(OH)—C(OH)(CH₃)₂] unter Abreißen des tertiären OH u. Wanderung des Aryls Aryldimethylacetaldehyde, so wie es Phenyl-, o- u. m-Anisyl tun; von ihnen allen unterscheidet sich im Verh. das besonders stark Valenz beanspruchende p-Anisyl.

Versuche. *1-Tolyl-2-phenyläthanol*, F. 107—108°, wurde aus dem p-Tolylbenzylketon durch Red. dargestellt u. durch einfache Dest. oder Erhitzen mit 20%_{ig}. H₂SO₄ zu *1-Tolyl-2-phenyläthylen*, F. 69°, dehydratisiert (vgl. MANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14 [1870]. 1646). — *1-Piperonyl-2-phenyläthanol*, C₁₅H₁₄O₃, aus Piperonal u. Benzyl-MgCl. F. 156—157°. — *1-Piperonyl-2-phenyläthylen*, C₁₅H₁₂O₂. Aus dem vorigen wie oben. F. 93—94°. — *1-Tolyl-2-phenyläthylenoxyd*, C₁₅H₁₄O. Aus dem Äthylen mit Benzopersäure in Chlf. Kp.₂₂ 190—192°; F. 59—60°. — *p-Tolylphenylacetaldehyd*, C₁₅H₁₄O. Aus dem vorigen beim Destillieren mit etwas Chlorzink. Kp.₁₁ 180 bis 185°, n_D¹⁶ = 1,582. *Semicarbazon*, C₁₆H₁₇ON₃, F. 157—158°; gibt auch eine Bisulfitverb. Silberoxyd führt in p-Tolylphenyllessigsäure (F. 112—115°), Chromsäure in p-Methylbenzophenon (F. 59—60°) über. Derselbe Aldehyd entsteht auch aus dem Oxyd des 1-Phenyl-1-p-tolyläthylens (TIFFENEAU, Ann. Chim. [8] 10 [1907]. 361). — *ω-(p-Tolyl)-acetophenon*, C₁₅H₁₄O. Neben dem vorigen. F. 94—95°. *Semicarbazon*, C₁₆H₁₇ON₃, F. 128—129°; *Oxim*, C₁₅H₁₅ON, F. 109° (TIFFENEAU, l. c.). — *ω-Piperonylacetophenon*, C₁₅H₁₂O₃. Aus dem nicht rein darstellbaren Oxyd des 1-Piperonyl-2-phenyläthylens mit Chlorzink. F. 70°. *Semicarbazon*, C₁₆H₁₅O₃N₃, F. 187°. Ist verschieden vom Piperonylphenylacetaldehyd (s. unten) u. vom Piperonylbenzylketon, C₁₅H₁₂O₃, Kp. 222—223° (Druck ist nicht angegeben. — D. Ref.), F. 91—92°; *Semicarbazon*, C₁₆H₁₅O₃N₃, F. 172°. — *p-Methylhydrobenzoin A*, C₁₅H₁₆O₂. Aus dem 1-p-Tolyl-2-phenyläthylen durch Bromierung in CCl₄ u. Umsetzung des Dibromids (aus Bzl. F. 173—174°; wird von Vf. als Diastereomerengemisch angesehen) mit Essigsäure u. Na-Acetat als kristallines Diacetylderiv. vom F. 79—80°; Verseifung mit alkoh. KOH. F. 94 bis 95°. — *p-Methylhydrobenzoin B*, C₁₅H₁₆O₂. Neben dem vorigen als flüssiges Diacetat oder aus dem 1-Tolyl-1-phenyläthylenoxyd mit h. angesäuertem W. F. 128—129°. Beide Isomere geben mit h. verd. H₂SO₄ p-Tolylphenylacetaldehyd. — *Methylendioxyhydrobenzoin*, C₁₅H₁₄O₃. Darst. analog aus dem bei 186—187° schmelzenden Dibromid des 1-Piperonyl-2-phenyläthylens durch direkte Verseifung oder über das Diacetat (Kp.₂₃ 235—242°). F. 92—93°. — *Piperonylphenylacetaldehyd*, C₁₅H₁₂O₃. Neben ω-Piperonylacetophenon aus dem vorigen. Kp.₁₄ 214—215°. *Semicarbazon*, C₁₆H₁₅O₃N₃, F. 172—173°. — *1-p-Tolyl-2-methylpropanol-(1)*, C₁₁H₁₆O. Aus p-Isobutyltoluol (CLAUS, Journ. prakt. Chem. [2] 46 [1892]. 480) durch Reduktion. Kp.₃₅ 145—147°. — *1-p-Tolyl-2,2-dimethyläthylen*, C₁₁H₁₄. Aus dem vorigen durch Destillation mit oder ohne Bimsstein. Kp. 208—210°, d₀ = 0,909, n_D = 1,5325 (vgl. ZELTNER, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 34 [1902]. 125). — *1-Piperonyl-2,2-dimethyläthylen*, C₁₁H₁₂O₂. Durch Dehydratisierung des (nicht rein erhaltenen) aus Isopropyl-MgBr u. Piperonal entstehenden Carbinols. Kp.₁₀ 134—135°. — *Dimeres*, C₂₂H₂₄O₃. Neben dem vorigen, besonders wenn die Dehydratisierung mit Bimsstein vorgenommen wurde. — *1-p-Tolyl-2,2-dimethyläthylenoxyd*, C₁₁H₁₄O. Kp.₂₇ 120—125°, n_D²⁰ = 1,506. Isomerisierung mit Chlorzink führt zu *2-p-Tolylbutanon-(3)* (DARZENS, Compt. rend. Acad. Sciences 141 [1901]. 767) Kp.₁₅ 114—118°; *Semicarbazon*, F. 183—184°, *Oxim*, F. 58—70° [?. D. Ref.]. — *1-Piperonyl-2,2-dimethyläthylenoxyd*, C₁₁H₁₂O₃. Darst. wie üblich; jedoch tritt leicht Isomerisierung u. Bldg. des Monobenzoylderiv. des korrespondierenden Glykols ein. Kp.₁₂ 140—145°; n_D¹⁸ = 1,531. — *Piperonyl-2-butanon-(3)*, C₁₁H₁₂O₃. Aus dem vorigen durch Destillieren unter Atmosphärendruck. Kp.₁₂ 150°; d¹⁵ = 1,223, n¹⁵ = 1,537. *Semicarbazon*, C₁₂H₁₅O₃N₃, F. 179—180°. Entsteht auch aus Piperonylacetone (Darst. aus Isosafrol u. Perbenzoesäure; Kp.₁₅ 158°; *Semicarbazon*, F. 157°) mit Na-Amid u. Jodmethyl in Ä. — *2-Piperonyl-2-methylbutanon-(3)*, C₁₂H₁₄O₃. Aus dem vorigen mit Na-Amid u. Jodmethyl oder aus Piperonylacetone mit 2 Moll. der Reagenzien. Kp.₁₇ 164°, n_D¹⁶ = 1,526, d¹⁵ = 1,232, *Semicarbazon*, C₁₃H₁₇O₃N₃, F. 217°. Die Methylierung des Piperonylacetons erfolgt wesentlich leichter als die des Phenylacetons. — *2-Methyl-2-p-tolylpropanal*, C₁₁H₁₄O. Aus 1-Tolyl-2,2-dimethyläthylen mit Quecksilberoxyd u. Jod, dann mit Silbernitrat. Kp.₁₁ 192°, d₄¹ = 0,962; *Semicarbazon*, C₁₂H₁₇O₂N₃, F. 171—172°. (Vgl. AUWERS, C. 1916. II. 1147.) Silberoxyd führt in *Dimethyl-p-tolyllessigsäure*, C₁₁H₁₄O₂, F. 68°, konz. Schwefelsäure in 2-p-Tolylbutanon-(3) über. — *2-Methyl-2-piperonylpropanal*, C₁₁H₁₂O₃. Analog aus 1-Piperonyl-2,2-dimethyläthylen. Kp.₁₂ 148—150°, n_D = 1,537, d¹⁶ = 1,179. *Semicarbazon*, C₁₂H₁₅O₃N₃, F. 184—185°; *Oxim*, C₁₁H₁₃O₃N, F. 90—91°. — *Dimethylpiperonylessig-*

säure, $C_{11}H_{12}O_4$. Aus dem vorigen mit Silberoxyd. F. 114—115°. *Amid*, F. 149—150°. — *p*-Tolylglykolsäureäthylester, $C_{11}H_{14}O_3$. Aus dem aus Chloral, Toluol u. $AlCl_3$ leicht erhältlichen Trichlormethyl-*p*-tolylcarbinol (JOTZITSCH, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 34 [1902]. 96; F. des *Acetylderiv.* 107°; nebenher entstehe eine chlorhaltige Verb. vom F. 83—90°) durch Verseifung mit Na-Carbonat (F. der Säure 144—145°; nebenher entsteht ein chlorhaltiger Körper vom F. 75—77°) u. Wiederveresterung der Säure. Kp.₁₈ 155—158°; F. 76°. — *1-p*-Tolyl-2,2-dimethylglykol, $C_{11}H_{16}O_2$. Aus dem vorigen mit Methyl-MgJ. F. 55—60° (vgl. AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 49 [1916]. 283). 20%ig. H_2SO_4 gibt 2-Tolyl-2-methylpropanal neben Verb. $C_{22}H_{26}O_2$, Kp.₂₀ 180°, aus A.

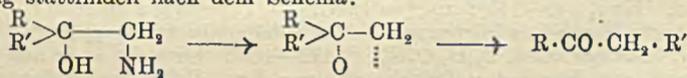


F. 62°, wahrscheinlich nebenst. Formel, die mit konz. H_2SO_4 in 2-*p*-Tolylbutanon-(3) übergeht. Konz. H_2SO_4 verwandelt das Glykol direkt in letztere Verb. — *Piperonylglykolsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_5$. Aus Piperonalcyhydrin über das Imidoesterchlorhydrat. F. 70

bis 71° (vgl. BARGER u. ERWINS, Journ. chem. Soc., London 95 [1909]. 552). — *1-Piperonyl-2,2-dimethylglykol*, $C_{11}H_{14}O_4$. Aus dem vorigen mit Methyl-MgJ. F. 107 bis 108°. Konz. Schwefelsäure gibt nur Harze, verd. 2-Piperonyl-2-methylpropanal neben Verb. $C_{22}H_{24}O_6$ (entsprechend obiger Formel), Kp.₁₃ 250—260°, die bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in 2-Piperonylbutanon-(3) übergeht. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1738—53. Dez. 1931.) BERGMANN.

A. Orechow und Max Roger, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. IX. Mitt. Vergleich der Wanderungsleichtigkeit verschiedener aromatischer Reste, nach Dehydratationsreaktionen einiger Pinakone. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Pinakolinumlagerung bei den Pinakonen des 2,4-Dimethoxybenzophenons u. des 3,4-Dimethoxybenzophenons ergibt, daß die beiden Reste 2,4- u. 3,4-Dimethoxyphenyl das Phenyl an Wanderungsleichtigkeit übertreffen (vgl. nachst. X. Mitt.). — *1,2-Diphenyl-1,2-di-(2,4-dimethoxyphenyl)-äthylenglykol*, $C_{30}H_{30}O_6$. Aus 2,4-Dimethoxybenzophenon mit Zinkstaub u. Eg. oder aus Benzil u. der Mg-Verb. des 1-Jod-2,4-dimethoxybenzols. F. 192—193°. — *Phenylbis-(2,4-dimethoxyphenyl)-acetophenon*, $C_{30}H_{28}O_5$. Neben u. aus dem vorigen. F. 148—149°. — *2,4,2',4'-Tetramethoxytriphenylmethan*, $C_{23}H_{24}O_4$. Aus dem vorigen mit alkohol. KOH neben Benzoesäure oder aus dem entsprechenden Carbinol durch Reduktion. F. 122° (vgl. KAUFMANN u. KIESER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 2335). — *Phenylbis-(3,4-dimethoxyphenyl)-acetophenon*, $C_{30}H_{28}O_5$. Aus dem 3,4-Dimethoxybenzophenon mit Zn u. Eisessig. F. 120—121°. — *3,4,3',4'-Tetramethoxytriphenylmethan*, $C_{23}H_{24}O_4$. Aus dem vorigen wie oben. F. 121—122°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1754—56. Dez. 1931.) BERGMANN.

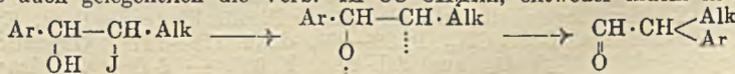
M. Tiffeneau, A. Orechow und Max Roger, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. X. Mitt. Vergleich der Wanderungsleichtigkeiten verschiedener aromatischer Reste, abgeleitet aus der Desaminierung von Aminoalkoholen. (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Aminoalkohole besitzen vor allem deswegen für die Kenntnis der Umlagerungen Interesse, weil bei ihrer Behandlung mit HNO_2 sicher die Aminogruppe austritt, so daß es z. B. möglich war, die Existenz der Semipinakolinumlagerung bzw. -desamidierung sicher zu beweisen. So wie in Aminoalkoholen $RCHNH_2 \cdot C(OH)RR$, muß auch in solchen des Typs $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)RR$ eine Umlagerung bei der Desaminierung stattfinden nach dem Schema:



eine Rk., die bei den Glykolen kein Analogon hat, u. für den Fall $R \neq R'$ den Vergleich der Wanderungsleichtigkeiten von R u. R' erlaubt. Die entgegenstehende Angabe von PAAL u. WEIDENKAFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 39 [1906]. 2062), die Diphenylverb. obiger Struktur führe mit HNO_2 zu Diphenyläthylendioxyd, ist unrichtig; die fragliche Substanz ist Desoxybenzoin. Der Vergleich von Phenyl mit *o*- u. *p*-Anisyl, *o*- u. *p*-Phenetyl, 2,4-, 2,5- u. 3,4-Dimethoxyphenyl ergab: Alle Radikale wandern leichter als Phenyl, nur *o*-Anisyl gleich leicht, 2,5-Dimethoxyphenyl schwerer. Überraschenderweise ergab der direkte Vergleich von *o*- mit *p*-Anisyl, daß ersteres leichter wandert, woraus Vff. folgern, daß die Wanderungsleichtigkeiten keine konstanten Größen sind. Die Reihenfolge der Radikale nach wachsender Wanderungsleichtigkeit relativ zum Phenyl ist dieselbe wie die der Radikale nach sinkender Valenzbeanspruchung. — Die notwendigen

Halogenverb. wurden in der üblichen Weise hergestellt — 1-Jod-2,4- u. -2,5-dimethoxybenzol aus Resorcin- bzw. Hydrochinondimethyläther mit Jod u. HgO, wobei letzterenfalls die Ausbeute erheblich besser ist —, die ω -Aminoacetophenone, deren Chlorhydrate bei der Grignardierung die Aminoalkohole geben, aus den entsprechenden Acetophenonen durch Red. ihrer Isonitrosoderiv. mit Zinn u. Salzsäure. — ω -Aminoacetophenonchlorhydrat, C_8H_9ONCl . F. 183—184° (RUPE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28 [1895], 254). — 4-Methoxy- ω -aminoacetophenonchlorhydrat, $C_9H_{12}O_2NCl$. F. 195—196°. — 4-Äthoxy- ω -aminoacetophenonchlorhydrat, $C_{10}H_{15}O_2NCl$. F. 194—195°. — 3,4-Dimethoxy- ω -aminoacetophenonchlorhydrat, $C_{10}H_{11}O_3NCl$. F. 212°. — Die Aminoalkohole sind als solche u. als Chlorhydrate leicht darzustellen: 1-Phenyl-1-*p*-anisyl-2-aminoäthanol, $C_{15}H_{17}O_2N$. Aus *p*-Methoxy- ω -aminoacetophenonchlorhydrat u. Phenyl-MgBr. F. 134 bis 135°. Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}O_2NCl$. F. 164—165°. — 1-Phenyl-1-*o*-anisyl-2-aminoäthanol, $C_{15}H_{17}O_2N$. Aus Aminoacetophenonchlorhydrat u. *o*-Bromanisyl-Mg. F. 107 bis 108°. Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}O_2NCl$. F. 175—176°. — 1-Phenyl-1-*p*-phenetyl-2-aminoäthanol, $C_{16}H_{19}O_2N$. Nach beiden Methoden. F. 135—136°. Chlorhydrat, $C_{16}H_{21}O_2NCl$. F. 170—175°. — 1-Phenyl-1-*o*-phenetyl-2-aminoäthanol, $C_{16}H_{19}O_2N$. Darst. aus ω -Aminoacetophenon u. *o*-Bromphenetol-Mg. F. 124—125°. Chlorhydrat, $C_{16}H_{21}O_2NCl$. F. 183°. — 1-Phenyl-1-(2,4-dimethoxyphenyl)-2-aminoäthanol, $C_{16}H_{20}O_3N$. Aus ω -Aminoacetophenon. F. 108—109°. Chlorhydrat, $C_{16}H_{22}O_3NCl$. F. 198°. — 1-Phenyl-1-(2,5-dimethoxyphenyl)-2-aminoäthanol, $C_{16}H_{20}O_3N$. Aus ω -Aminoacetophenon. F. 131—132°. Chlorhydrat, $C_{16}H_{22}O_3NCl$. F. 141°. — 1-Phenyl-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-aminoäthanol, $C_{16}H_{20}O_3N$. Aus 3,4-Dimethoxy- ω -aminoacetophenonchlorhydrat u. Phenyl-MgBr. F. 93—94°. — 1-*o*-Anisyl-1-*p*-anisyl-2-aminoäthanol, $C_{16}H_{19}O_3N$. Aus *p*-Methoxy- ω -aminoacetophenonchlorhydrat u. *o*-Bromanisyl-Mg. F. 109—110°. Chlorhydrat, $C_{16}H_{21}O_3NCl$. F. 182°. — Die Desaminierung wurde in k. Eg. mit Na-Nitrit ausgeführt; das Prod. scheidet sich spontan aus u. wurde in der üblichen Weise identifiziert. ω -(*p*-Anisyl)-acetophenon, $C_{15}H_{14}O_2$. Aus 1-Phenyl-1-*p*-anisyl-2-aminoäthanol. F. 98 bis 99° (vgl. TIFFENEAU u. ORECHOW, C. 1925. II. 290). — ω -(*o*-Anisyl)-acetophenon, $C_{15}H_{14}O_2$. Aus 1-Phenyl-1-*o*-anisyl-2-aminoäthanol. Kp.₁₃ 198—202°. Semicarbazon, $C_{16}H_{17}O_2N_3$. F. 183°. — *o*-Anisylbenzylketon, $C_{15}H_{14}O_2$. Neben dem vorigen. Kp.₁₄ 208 bis 202°. Semicarbazon, $C_{16}H_{17}O_2N_3$. F. 214°. — ω -(*p*-Phenetyl)-acetophenon, $C_{16}H_{16}O_2$. Aus 1-Phenyl-1-*p*-phenetyl-2-aminoäthanol. F. 110—111,5°. Oxim, $C_{16}H_{17}O_2N$. F. 121 bis 122°. — *p*-Phenetylbenzylketon, $C_{16}H_{16}O_2$. Neben dem vorigen in sehr geringer Menge oder aus Phenylacetylchlorid mit Phenetol u. AlCl₃. F. 103—104°. Oxim, $C_{16}H_{17}O_2N$. F. 103—104°. Semicarbazon, $C_{17}H_{19}O_2N_3$. F. 156°. — ω -(*o*-Phenetyl)-acetophenon, $C_{16}H_{16}O_2$. Aus 1-Phenyl-1-*o*-phenetyl-2-aminoäthanol. Semicarbazon, $C_{17}H_{19}O_2N_3$. F. 172°. — *o*-Phenetylbenzylketon, $C_{16}H_{16}O_2$. In geringer Menge neben dem vorigen. Kp.₁₄ 197—198°. Semicarbazon, $C_{17}H_{19}O_2N_3$. F. 118—119°. — ω -(2,4-Dimethoxyphenyl)-acetophenon, $C_{16}H_{16}O_3$. Aus 1-Phenyl-1-(2,4-dimethoxyphenyl)-2-aminoäthanol. F. 99—100°. Oxim, $C_{16}H_{17}O_3N$. F. 92—93°. — 2,4-Dimethoxyphenylbenzylketon, $C_{16}H_{16}O_3$. Neben dem vorigen. F. 47 bis 48°. Oxim, $C_{16}H_{17}O_3N$. F. 120—121°. — 2,5-Dimethoxyphenylbenzylketon, $C_{16}H_{16}O_3$. Aus 1-Phenyl-1-(2,5-dimethoxyphenyl)-2-aminoäthanol. F. 40°. Oxim, $C_{16}H_{17}O_3N$. F. 93°. — ω -(3,4-Dimethoxyphenyl)-acetophenon, $C_{16}H_{16}O_3$, aus 1-Phenyl-1-*p*-anisyl-2-aminoäthanol, F. 61,5—62,5°. Oxim, $C_{16}H_{17}O_3N$. F. 105—106°. — ω -(*p*-Anisyl)-*o*-methoxyacetophenon, $C_{16}H_{16}O_3$. Aus 1-(*o*-Anisyl)-1-(*p*-anisyl)-2-aminoäthanol. F. 178°. — Ferner wurde dargestellt: Veratrylbenzylketon, $C_{16}H_{16}O_3$. Aus Phenylacetylchlorid u. Veratrol mit AlCl₃. F. 91—93°. Oxim, $C_{16}H_{17}O_3N$. F. 128—129°. Benzylderivat, $C_{23}H_{22}O_3$. F. 78—79°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1757—65. Dez. 1931.) BERG.

Jeanne Lévy und Dvoletzka-Gombinska, Valenzbeanspruchung und Wanderungseigenschaft. XI. Mitt. Vergleich der Valenzbeanspruchungen von Aryl- und Alkylresten. (X. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen wie in den vorangehend ref. Mitt. den Typus Ar·CH—CH·Alk, wobei Ar meist Phenyl, manchmal *p*-Anisyl, Alk Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Benzyl ist. In den Glykolen tritt stets das Hydroxyl am arylierten Kohlenstoff aus, in den Äthylenoxyden reißt stets hier der Ring auf, u. die Äthylene addieren unterjodige Säure so, daß auf der arylierten Seite das Hydroxyl eintritt, d. h. die Valenzbeanspruchung der Aryle ist größer als die der Alkyle. Bzgl. der Jodhydrine wurden folgende speziellen Beobachtungen gemacht: Neben der n. Rk. entsteht auch gelegentlich die Verb. Ar·CO·CH₂Alk, entweder indem in dem an-



gegebenen Schema nicht das Aryl, sondern der Wasserstoff wandert, oder über die Zwischenstufe Ar-C(OH)=CH-Alk . Normale Rk. tritt ausschließlich ein, wenn Ar=Anisyl , Alk=Äthyl oder wenn Ar=Phenyl , Alk=Methyl oder Propyl . Für Ar=Phenyl , Alk=Äthyl oder Isopropyl bildet sich ausschließlich das Keton. Für Ar=Anisyl , Alk=Methyl oder Propyl u. für Ar=Phenyl , Alk=Benzyl finden beide Umwandlungen statt. Für den Rk.-Verlauf ist also nicht nur das dem Hydroxyl benachbarte Aryl, sondern auch das entferntere Alkyl maßgebend; definitive Erklärungen können jedoch nicht gegeben werden.

Versuche. Die notwendigen Äthylene wurden durch Einw. geeigneter GRIGNARD-Verbb. auf Benzaldehyd bzw. Anisaldehyd u. Dehydratation der Alkohole (durch Dest. für sich oder mit wasserfreier Oxalsäure) dargestellt. *1-Phenyl-2-methyläthylen*, C_9H_{10} . Kp.₇₆₀ 176—177°, $d_4^{20} = 0,935$, $n_D^{20} = 1,5903$, Nitrosit, F. 133°, Dibromid, F. 66—67°. — *1-Phenyl-2-äthyläthylen*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Kp.₇₆₀ 190—193°, $d_4^{20} = 0,9277$, $n_D^{20} = 1,5381$, Nitrosit, F. 214°, Dibromid, F. 70°. — *1-Phenyl-2-propyläthylen*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$. Kp.₇₆₀ 210—215°, $n_D^{18} = 1,5302$, Nitrosit, F. 121°, Dibromid, F. 61°. — *1-Phenyl-2-isopropyläthylen*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$. Kp.₇₆₀ 201—203°, $d_4^{20} = 0,9191$, $n_D^{18} = 1,532$, Nitrosit, F. 120°, Dibromid, F. 125°. — *1-Phenyl-2-benzyläthylen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$. Kp.₁₇ 175 bis 176°, Nitrosit, F. 135°, Dibromid, F. 110°. — *1-p-Anisyl-2-methyläthylen*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Kp. 233°. — *1-Anisyl-2-äthyläthylen*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Kp.₇₆₀ 244—246°, $n_D^{18} = 1,548$, $d_4^{20} = 0,9931$, Dibromid, F. 71—72°. — *1-Anisyl-2-propyläthylen*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$. Kp.₇₆₀ 259—260°, F. 30°, Dibromid, F. 58—59°. — *1-Phenyl-2-methyläthylenoxyd*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$. Aus dem Äthylen mit Benzoesäure. Kp.₁₅ 87—90°, $d_4^{20} = 1,029$, $n_D^{16} = 1,521$. — *Phenylacetone*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$. Aus dem vorigen mit 50%_{ig} H_2SO_4 oder Chlorzink. Kp.₂₁ 130—134°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_3$, F. 187°. — *1-Phenyl-2-äthyläthylenoxyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Kp.₂₁ 110 bis 111°, $d_4^{20} = 0,9987$, $n_D^{16} = 1,5152$. — *1-Phenylbutanon-(2)*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Aus dem vorigen. Kp.₁₅ 110°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, α -Form, F. 146°, β -Form, F. 152°. — *1-Phenyl-2-propyläthylenoxyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Kp.₁₅ 114—115°, $d_4^{20} = 0,9798$, $n_D^{18} = 1,5088$. — *1-Phenylpentanon-(2)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus dem vorigen. Kp.₇₆₀ 223—227°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 120—121°. — *1-Phenyl-2-isopropyläthylenoxyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Kp.₁₇ 108 bis 110°, $d_4^{20} = 0,9882$, $n_D^{18} = 1,5672$. — *2-Phenyl-2-methylbutanon-(3)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus dem vorigen. Kp.₂₅ 132°, *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 139°. — *1-Phenyl-2-benzyläthylenoxyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Kp.₆ 162—165° (unter partieller Isomerisation), $d_4^{20} = 1,0826$, $n_D^{18} = 1,575$. — *Dibenzylketone*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus dem vorigen. F. 34—35°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 145—146°; *Oxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$, F. 125°. — *1-p-Anisylpropanon-(2)*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Aus *1-Anisyl-2-methyläthylen* u. Benzoesäure direkt. *Semicarbazone*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 175°; *Oxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, F. 174°. — *1-p-Anisylbutanon-(2)*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Analog aus *1-Anisyl-2-äthyläthylen*. Kp.₇₆₀ 265—270°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 131—132°. — *1-p-Anisylpentanon-(2)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Analog aus *1-Anisyl-2-propyläthylen*. Kp.₇₆₀ 280—285°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 142°. — *2-p-Anisylpentanon-(3)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus *1-p-Anisylbutanon-(2)* mit Na-Äthylat u. Jodmethyl. Kp.₁₉ 152°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 116—117°. — *2-p-Anisylheptanon-(4)*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Aus *1-Anisylpentanon-(2)* mit Na-Amid u. Bromäthyl. *Semicarbazone*, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 137°. — Die *1-Aryl-2-alkylglykole* wurden entweder aus den Äthylen dibromiden mit wss. Sodalsg. oder aus den Acetaten (diese aus den Bromiden) mit alkoh. Lauge oder aus den Äthylenoxyden mit angesäuertem W. dargestellt. Dehydratisierung mit 20%_{ig} Schwefelsäure liefert dieselben Ketone wie die Isomerisierung der zugehörigen Äthylenoxyde. — *1-Phenyl-2-methylglykol*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Isomeres A: F. 52—53°, B: F. 92—93° (vgl. ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 709). — *1-Phenyl-2-äthylglykol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Isomeres A: F. 40—41°, B: Kp.₇₂ 205—208°. — *1-Phenyl-2-propylglykol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Isomeres A: Kp.₁₄ 160—170°, B: F. 36—38°. — *1-Phenyl-2-isopropylglykol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Isomeres A: F. 81—82°, B: F. 108°. — *1-Phenyl-2-benzylglykol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$. F. 63—64°. — *1-p-Anisyl-2-methylglykol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. F. 116°. — *1-p-Anisyl-2-äthylglykol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Isomeres A: F. 75—76°, B: Kp. 220—240°. — *1-p-Anisyl-2-propylglykol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. F. 42—43°. — *Butyrylbenzol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Aus *1-Phenyl-2-äthyläthylen* mit Jod u. Quecksilberoxyd, dann Silbernitrat. Kp.₁₈ 130—140°, *Semicarbazone*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$, F. 187°. — *2-Phenylpentanal*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus *1-Phenyl-2-propyläthylen*. Kp.₂₃ 122—123°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 108°. — *Isovalerylbenzol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus *1-Phenyl-2-isopropyläthylen*. Kp.₁₆ 97—100°. *Semicarbazone*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 209°. — *Phenylbenzylacetaldehyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Aus *1-Phenyl-2-benzyläthylenjodhydrin* mit HgO als Bisulfit bindendes Prod. Kp.₂₃ 186 bis 188°, *Semicarbazone*, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 80—90°, dann 116—117°. Oxydation gibt *Phenylbenzyllessigsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, aus Bzl.-PAe. F. 90°. — *1-Benzyl-2-phenyläthan*,

$C_{15}H_{14}O$. Neben dem vorigen. F. 72°. Semicarbazon, $C_{16}H_{17}ON_3$, F. 145—146°, Oxim, $C_{15}H_{15}ON$, F. 82—83°. — 2-Anisylpropionaldehyd, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus 1-Anisyl-2-methyläthylen. Kp.₁₂ 255—256°, Semicarbazon, $C_{11}H_{15}O_2N_3$, F. 131—132°, Oxim, $C_{10}H_{12}O_2N$, F. 96°. — *p*-Propionylanisol, $C_{10}H_{12}O_2$. In geringen Mengen neben dem vorigen. Kp.₂₁ 160°; Semicarbazon, $C_{11}H_{15}O_2N_3$, F. 173°. — 2-*p*-Anisylbutanal, $C_{11}H_{14}O_2$. Kp.₁₇ 145 bis 146°, $d_0^{20} = 1,043$, $n_D^{20} = 1,722$. Semicarbazon, $C_{12}H_{17}O_2N_3$, F. 147°. — 2-Anisylbuttersäure, $C_{11}H_{14}O_3$. Aus dem vorigen mit Silberlsq., F. 63—64°. — 2-Anisylpentanal-(1) $C_{12}H_{16}O_2$. Aus 1-Anisyl-2-propyläthylen als bisulfidbindendes Prod. Kp.₁₇ 157—158°, $d_0^{20} = 1,0287$, $n_D^{18} = 1,5169$. Semicarbazon, $C_{13}H_{19}O_2N_3$, F. 97°. — 1-Anisylbutylalan, $C_{12}H_{16}O_2$. Neben dem vorigen. Kp.₂₂ 169—172°. Semicarbazon, $C_{13}H_{19}O_2N_3$, F. 164°. — 2-Anisylvaleriansäure, $C_{12}H_{16}O_4$. Aus 2-Anisylpentanal mit Silberoxyd in wss. A., F. 74—75°. — Es wird noch beschrieben: Phenylmethylacetaldehyd, $C_9H_{10}O$. Kp.₁₁ 93°; Semicarbazon, $C_{10}H_{13}ON_3$, F. 153—154°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1765—76. Dez. 1931.)

BERGMANN.

Jeanne Lévy und A. Tabart, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. XII. Mitt. Die Isomerisation von Phenylalkyläthylenoxyden. a) Vergleich der Valenzbeanspruchung des Phenyls mit der zweier aliphatischer Reste. b) Vergleich der Wanderungsleichtigkeiten einiger aliphatischer Reste. (XI. vgl. vorst. Ref. — Vgl. auch C. 1929. I. 1687.) Von TIFFENEAU u. J. LÉVY (C. 1926. I. 2339; II. 754) war festgestellt worden, daß 1-Phenyl-2,2-dimethyl- u. -2,2-dibenzyläthylenoxyd sich verschieden isomerisieren: ersteres gibt Phenylisobutyraldehyd, letzteres 1,2,4-Triphenylbutanon-(3) — mit konz. Schwefelsäure entstehen in beiden Fällen Ketone. — Der Sinn der Umlagerung erlaubt Aussagen über die Valenzbeanspruchung der Substituenten. Reißt in der Verb. $C_6H_5 \cdot CH - CRR'$ der Ring auf der Phenylseite, so läßt sich aus der Natur des Rk.-Prod.

ein Schluß auf die Wanderungsleichtigkeit von R u. R' ziehen. Es wurden folgende Fälle untersucht: R = Methyl, R' = Äthyl — R = R' = Äthyl — R = Methyl, R' = Propyl — R = Methyl, R' = Benzyl — R = Äthyl, R' = Benzyl — R = Propyl, R' = Benzyl — R = Isopropyl, R' = Benzyl. In den benzylhaltigen Äthylenoxyden reißt der Ring stets auf der Phenylseite auf — für die Valenzbeanspruchungen gilt: Phenyl + H > Benzyl + R —, in den anderen an beiden möglichen Stellen: Phenyl + H ~ R + R'. Die Unters. der Struktur der gebildeten Ketone hat ergeben: Für R = CH_3 , R' = C_2H_5 wandert nur Äthyl, für R = CH_3 , R' = C_3H_7 nur Methyl. Benzyl wandert ausschließlich, nur bei Verwendung von konz. H_2SO_4 als Umlagerungsmittel tritt für R = C_2H_5 , R' = $CH_2C_6H_5$ Wanderung beider Reste ein.

Versuche. Benzyl-dimethylcarbinol, $C_{10}H_{14}O$. Aus Phenylessigester oder Phenylaceton u. Methyl-MgJ. Kp.₁₇ 104—105°. — 1-Phenyl-2,2-dimethyläthylen, $C_{10}H_{12}$. Aus dem vorigen durch Destillation unter Atmosphärendruck. Kp.₇₆₀ 180—182°. — Benzyl-diäthylcarbinol, $C_{12}H_{18}O$. Aus Phenylessigester u. Äthyl-MgBr. Kp.₁₅ 135—136°, $d_0^{20} = 0,9782$. — 1-Phenyl-2,2-diäthyläthylen, $C_{12}H_{16}$. Aus dem vorigen oder aus 1-Phenyl-2-äthylbutanol-(2) (aus Diäthylacetaldehyd u. Benzyl-MgCl). Kp.₇₆₀ 216—218°, $d_{18}^{20} = 0,9038$, $n_D^{18} = 1,5182$. — 1-Phenyl-2-methylbutanol-(2), $C_{11}H_{16}O$. Aus Phenylaceton u. Äthyl-MgBr. Kp.₁₄ 115°, $d^{19} = 0,9746$, $n_D^{18} = 1,5175$. — 1-Phenyl-2-methyl-2-äthyläthylen, $C_{11}H_{14}$. Aus dem vorigen. Kp.₇₆₀ 201—202°, $d^0 = 0,224$, $n_D^{18} = 1,528$. — 1-Phenyl-2-methylpentanol-(2), $C_{12}H_{18}O$. Aus Phenylaceton u. Propyl-MgBr. Kp.₁₅ 130 bis 135°, $d_4^0 = 1,081$. — 1-Phenyl-2-methyl-2-propyläthylen, $C_{12}H_{16}$. Aus dem vorigen. Kp.₇₆₀ 212—215°, $d_4^0 = 0,9926$, $n_D^{17} = 1,521$. — 1-Phenyl-2-benzylpropanol-(2), $C_{16}H_{18}O$. Aus Phenylaceton u. Benzyl-MgCl. Kp.₂₀ 197—198°, $d^{19} = 1,0258$, $n_D^{18} = 1,5735$. — 1-Phenyl-2-methyl-2-benzyläthylen, $C_{16}H_{16}$. Aus dem vorigen. Kp.₂₀ 175—177°, $d_4^0 = 1,037$, $n_D^{18} = 1,587$. — 1-Phenyl-2-benzylbutanol-(2), $C_{17}H_{20}O$. Aus Propionsäureester u. Benzyl-MgCl. Kp.₁₂ 208—215°, $d_0^{20} = 1,064$, $n_D^{18} = 1,567$. — 1-Phenyl-2-äthyl-2-benzyläthylen, $C_{17}H_{18}$. Aus dem vorigen. Kp.₁₄ 183—185°, $d_4^0 = 1,012$, $n_D^{18} = 1,5785$. — 1-Phenyl-2-methylpentanol-(2), $C_{18}H_{22}O$. Aus Buttersäureester u. Benzyl-MgCl. Kp.₁₆ 203—204°, $d_4^{20} = 1,0234$, $n_D^{18} = 1,559$. — 1-Phenyl-2-benzyl-2-propyläthylen, $C_{18}H_{20}$. Kp.₇₆₀ 315—317°, $d_4^{20} = 0,9775$, $n_D^{18} = 1,57$. — 1-Phenyl-2-benzyl-3-methylbutanol-(2), $C_{18}H_{22}O$. Aus Isobuttersäureester u. Benzyl-MgCl. Kp.₂₀ 200—201°. — 1-Phenyl-2-benzyl-2-isopropyläthylen, $C_{18}H_{20}$. Aus dem vorigen. Kp.₇₆₀ 315—317°, $n_D^{18} = 1,571$. — Die folgenden Oxyde wurden mit Benzopersäure in A. oder Chlf. dargestellt; die benzylhaltigen müssen bei 6—8 mm destilliert werden, da sie sich schon bei 20—30 mm isomerisieren — die anderen bei 15—25 mm; sie isomerisieren sich bei Atmosphärendruck. — 1-Phenyl-2,2-dimethyläthylenoxyd, $C_{10}H_{12}O$ (I), Kp.₁₅ 87—90°.

216*

1-Phenyl-2,2-diäthyläthylenoxyd, $C_{12}H_{16}O$ (II). Kp.₁₃ 113—114°, $d_4^{20} = 0,986$, $n_D^{18} = 1,508$. — 1-Phenyl-2-methyl-2-äthyläthylenoxyd, $C_{11}H_{14}O$ (III) Kp.₆₅ 137—138°, $d_4^{20} = 0,9827$, $n_D^{18} = 1,5072$. — 1-Phenyl-2-methyl-2-propyläthylenoxyd, $C_{12}H_{16}O$ (IV). Kp.₂₇ 131—132°, $d_4^{20} = 0,9652$, $n_D^{18} = 1,507$. — 1-Phenyl-2-methyl-2-benzyläthylenoxyd, $C_{16}H_{16}O$ (V). Kp.₈ 165—166°, $d_4^{20} = 1,0631$, $n_D^{18} = 1,5655$. — 1-Phenyl-2-äthyl-2-benzyläthylenoxyd, $C_{17}H_{18}O$ (VI). Kp.₆ 163—164°, $d_4^{20} = 1,055$, $n_D^{18} = 1,5625$. — 1-Phenyl-2-propyl-2-benzyläthylenoxyd, $C_{18}H_{20}O$ (VII). Kp.₈ 195—197°, $d_4^{20} = 1,04$, $n_D^{18} = 1,557$. — 1-Phenyl-2-isopropyl-2-benzyläthylenoxyd, $C_{18}H_{20}O$ (VIII). Form A: Kp.₁₄ 188—189°, $n_D^{16} = 1,553$; Form B: F. 88—90°. — Phenylisobutyraldehyd, $C_{10}H_{12}O$. Aus I durch Dest. bei Ggw. von Infusorienerde (nicht ohne diese). Kp. 215—218°. Semicarbazon, $C_{11}H_{15}ON_3$, F. 176—177°. — 2-Phenylbutanon-(3), $C_{10}H_{12}O$. Aus I mit $ZnCl_2$ oder k. konz. H_2SO_4 . Kp. 210—212°, $d_4^{20} = 0,9952$, Semicarbazon, $C_{11}H_{15}ON_3$, F. 170—172°. — Isobutyrylbenzol, $C_{10}H_{12}O$. Kp.₁₀ 91,5—92,5°; Semicarbazon, $C_{11}H_{15}ON_3$, F. 167—168°. — 2-Phenyl-2-äthylbutyraldehyd, $C_{12}H_{16}O$. Aus II durch Destillieren. Kp.₁₄ 119—121°; Semicarbazon, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 181°. — 3-Phenylhexanon-(4), $C_{12}H_{16}O$. Neben dem vorigen oder aus II mit konz. H_2SO_4 (neben Harzen). Kp.₁₃ 114—116°; Semicarbazon, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 144°. — (Diäthylacetyl)-benzol, $C_{12}H_{16}O$. Kp. 246—247°. Semicarbazon, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 172—173°. — 2-Phenyl-2-methylbutyraldehyd, $C_{11}H_{14}O$. Aus III durch Erhitzen oder aus dem entsprechenden Glykol mit 8%_{ig}. H_2SO_4 . Kp. 228—230°, $d_4^{20} = 0,990$; Semicarbazon, $C_{12}H_{17}ON_3$, F. 152°. — 2-Phenylpentanon-(3), $C_{11}H_{14}O$. Aus III neben dem vorigen oder mit konz. H_2SO_4 . Kp. 225—228°; Semicarbazon, $C_{12}H_{17}ON_3$, F. 136°. — 3-Phenylpentanon-(2), $C_{11}H_{14}O$. Kp. 220—225°; Semicarbazon, $C_{12}H_{17}ON_3$, F. 189—190°. — 2-Phenyl-2-methylpentanal, $C_{12}H_{16}O$. Aus IV durch Erhitzen oder aus dem IV entsprechenden Glykol mit 8%_{ig}. H_2SO_4 . Kp. 235—240°; Semicarbazon, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 136—137°. — 2-Phenylhexanon-(3), $C_{12}H_{16}O$. Neben dem vorigen. Kp. 235—236°, $d_4^{20} = 0,970$; Semicarbazon, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 129—130°. — 3-Phenylhexanon-(2), $C_{12}H_{16}O$. Kp. 240—242°; Semicarbazon, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 148—149°. — 2,4-Diphenylbutanon-(3), $C_{16}H_{16}O$. Aus V durch Erhitzen oder mit konz. H_2SO_4 . Kp.₄₀ 205—206°; Semicarbazon, $C_{17}H_{19}ON_3$, F. 143 bis 145°. — 1,2-Diphenylbutanon-(3), $C_{16}H_{16}O$. Kp.₂₀ 188—189°; Semicarbazon, $C_{17}H_{19}ON_3$, F. 143—144°, dann 162°. — 1,2-Diphenylpentanon-(3), $C_{17}H_{18}O$. Aus VI durch Erhitzen oder mit konz. H_2SO_4 . Kp.₁₅ 190—192°; Semicarbazon, $C_{18}H_{21}ON_3$, F. 212—213°. — 1,2-Diphenylpentanon-(2), $C_{17}H_{18}O$. Neben dem vorigen mit konz. H_2SO_4 . Kp.₂₅ 195—198°; Semicarbazon, $C_{18}H_{21}ON_3$, F. 144—145°. — 1,2-Diphenylhexanon-(3), $C_{18}H_{20}O$. Aus VII. Kp. 210—212° (Druck nicht angegeben. — D. Ref.); Semicarbazon, $C_{19}H_{23}ON_3$, F. 183°. — 1,2-Diphenyl-4-methylpentanon-(3), $C_{18}H_{20}O$. Aus VIII. Kp.₂₇ 187—200°; Semicarbazon, $C_{19}H_{23}ON_3$, F. 122—123°. — Ferner werden beschrieben: 1,2-Diphenyl-2-äthylpropanal-(3), $C_{17}H_{18}O$. Kp.₃₅ 220—225°; Semicarbazon, $C_{18}H_{21}ON_3$, F. 175—176°, oxydierbar zur 1,2-Diphenyl-2-äthylpropionsäure, $C_{17}H_{18}O_2$, F. 140° (BLONDEAU, C. 1924. I. 1913; RAMART u. AMAGAT, C. 1928. I. 685) u. die folgenden Rk.-Reihen: Phenylmethylpropyllessigäurenitril, $C_{12}H_{15}N$. Kp.₁₈ 155—156°. — Phenylmethylpropylacetamid, $C_{12}H_{17}ON$. Aus dem vorigen mit 85%_{ig}. H_2SO_4 . Kp.₂₁ 196—197°; $n_D^{20} = 1,5295$. — 2-Phenyl-2-methylpentanol-(3), $C_{12}H_{18}O$. Aus dem vorigen mit Na u. A. Kp.₂₂ 159—160°; $n_D^{20} = 1,5128$. — Phenylmethylbenzylacetamid, $C_{16}H_{17}O_2N$. F. 108°. — 2-Phenyl-2-benzylpentanol, $C_{16}H_{18}O$. — Phenylpropylbenzylacetamid, $C_{18}H_{19}N$. F. 63°. — Phenylpropylbenzylacetamid, $C_{18}H_{21}ON$. F. 110°. — 2-Phenyl-2-benzylpentanol, $C_{16}H_{20}O$. Kp.₁₅ 207—210°. — 1,2-Diphenyl-2-propylpropanal-(3), $C_{18}H_{20}O$. Aus dem vorigen durch Oxydation. Kp.₁₅ 195—200°; $n_D^{18} = 1,553$; Semicarbazon, $C_{19}H_{23}ON_3$, F. 192°. — 1,2-Diphenyl-2-propylpropionsäure, $C_{18}H_{20}O_2$. F. 139° (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1776—88. Dez. 1931.) BERGMANN.

M. Tiffeneau, Jeanne Lévy und P. Jullien, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. XIII. Mitt. Vergleich der Wanderungsleichtigkeit einiger aliphatischer Reste, nach den Dehydrationsreaktionen der Phenylalkylglykole. (XII. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die mit k. konz. Schwefelsäure eintretende Semipinakolin-Umlagerung von 1-Phenyl-2,2-dialkylglykolen, $C_6H_5 \cdot CHO \cdot C(OH)RR'$, bei der das sekundäre Hydroxyl austritt u. R oder R' wandern kann (Bldg. von $C_6H_5 \cdot CHR \cdot CO \cdot R'$ oder $C_6H_5 \cdot CHR' \cdot CO \cdot R$). R war Methyl, Äthyl, Propyl, Benzyl, R' Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl. Nur für R = CH_3 , R' = C_2H_5 wurde Wanderung beider Reste beobachtet — sonst verlief die Rk. einsinnig. Es ergab sich: War R Methyl, so wanderte der andere Rest, wenn er Äthyl, Isopropyl, Butyl, Benzyl war; ist R

Isobutyl, so wandert Methyl (im Original unrichtig — D. Ref.), Ist R Äthyl, so wandert es ausschließlich für R' = Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl (also die Reste mit stärkerer Valenzbeanspruchung als Äthyl). Ist R' Benzyl, so wandert dieses zu 90%; ist R' Butyl, so wandert dieses, trotzdem es etwas höhere Valenzbeanspruchung besitzt als Äthyl. Ist R Propyl, so wandert es nicht, wenn R' Äthyl u. Butyl sind, wohl aber (s. oben), wenn R' Methyl ist. Benzyl, das Radikal mit sehr geringer Valenzbeanspruchung, wandert leichter als Methyl, Propyl, Isopropyl, nämlich ausschließlich, u. auch als Äthyl. Im ganzen ergibt sich folgende Reihe der Wanderungsleichtigkeit: Butyl, Benzyl > Äthyl > Isopropyl > Methyl, Propyl > Isobutyl.

Versuche. Die verwendeten Glykole sind bereits beschrieben (TIFFENEAU u. J. LEVY, C. 1928. I. 331), u. zwar in den Fällen, wo beide mögliche Isomeren kristallisiert sind. Die Isomeren entstehen nach den Gleichungen $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CO \cdot R + R'MgBr$ u. $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CO \cdot R' + RMgBr \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO \cdot C(OH)RR'$; die α -Verb. ist das Isomere, für das das im Ausgangsketol vorhandene Alkyl kleinere C-Zahl hat als das Alkyl der GRIGNARD-Verb., das andere Isomere wird mit β bezeichnet. In jedem Fall wird nur ein Isomeres der Dehydratisierung unterworfen. Es werden folgende Glykole beschrieben, deren Isomere flüssig sind: 1-Phenyl-2-methyl-2-propylglykol, $C_{12}H_{18}O_2$, β -Form, F. 59—60°. — 1-Phenyl-2-methyl-2-butylglykol, $C_{13}H_{20}O_2$, β -Form, F. 49—50°. — 1-Phenyl-2-methyl-2-isobutylglykol, $C_{13}H_{20}O_2$, β -Form, F. 87—88°. — 1-Phenyl-2-methyl-2-benzylglykol, $C_{16}H_{18}O_2$, α -Form, F. 96—97°. — 1-Phenyl-2-äthyl-2-benzylglykol, $C_{17}H_{20}O_2$, α -Form, F. 115—116°. — 1-Phenyl-2-propyl-2-benzylglykol, $C_{18}H_{22}O_2$, α -Form, F. 126—127°. — 1-Phenyl-2-isopropyl-2-benzylglykol, $C_{18}H_{22}O_2$, α -Form, F. 90°. — Es wurden folgende Ketone erhalten (die nicht kursiv gedruckten sind in der vorangehenden Mitt. beschrieben): Aus 1-Phenyl-2-methyl-2-äthylglykol 3-Phenylpentanon-(2), aus der entsprechenden Propylverb. 3-Phenylhexanon-(2) u. 2-Phenylhexanon-(3), aus der Isopropylverb. 2-Methyl-3-phenylpentanon-(4), $C_{12}H_{18}O$, Kp.₂₈ 115—118°, Semicarbazon, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 153—154°, aus der Butylverb. 3-Phenylheptanon-(2), $C_{13}H_{18}O$, Kp. 250—251°, Semicarbazon, $C_{14}H_{21}ON_3$, F. 156—158°, aus der Isobutylverb. 2-Phenyl-5-methylhexanon-(3), $C_{15}H_{20}O$, Kp. 237 bis 240°, Semicarbazon, $C_{14}H_{21}ON_3$, F. 147,5—148°, aus 1-Phenyl-2-äthyl-2-propylglykol 3-Phenylheptanon-(4), $C_{13}H_{18}O$, Kp. 242—245°, Semicarbazon, $C_{14}H_{21}ON_3$, F. 106 bis 107°, aus der entsprechenden Isopropylverb. 3-Phenyl-5-methylhexanon-(4), $C_{13}H_{18}O$, Kp. 253—254°, Semicarbazon, $C_{14}H_{21}ON_3$, F. 158—159°, aus der Butylverb. 4-Phenyl-octanon-(3), $C_{14}H_{20}O$, Kp.₁₆ 147—150°, Semicarbazon, $C_{15}H_{23}ON_3$, F. 104—105°, aus der Isobutylverb. 2-Methyl-5-phenylheptanon-(4), $C_{14}H_{20}O$, Kp. 242°, Semicarbazon, $C_{15}H_{23}ON_3$, F. 141—142°, aus 1-Phenyl-2-propyl-2-butylglykol 5-Phenylnonanon-(6), $C_{15}H_{22}O$, Kp. 275—279°, Semicarbazon, $C_{16}H_{25}ON_3$, F. 100—101°, aus 1-Phenyl-2-benzyl-2-methylglykol, 1,2-Diphenylbutanon-(3), aus der Äthylverb. 1,2-Diphenylpentanon-(3) (10%), u. 1,3-Diphenylpentanon-(2) (10%), aus der Propylverb. 1,2-Diphenylhexanon-(3), aus der Isopropylverb. 1,2-Diphenyl-4-methylpentanon-(3) neben einer unaufgeklärten Substanz vom F. 37°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1788—95. Dez. 1931.)

BERGMANN.

P. Weill, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. XIV. Mitt. Valenzbeanspruchung des *p*-Anisylrestes und Vergleich der Wanderungsleichtigkeit von Äthyl mit der von Methyl und Propyl bei den molekularen Umlagerungen in der Reihe der *p*-Anisylalkylglykole. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Unters. des 1-*p*-Anisyl-2,2-dimethyl- u. -2,2-diäthylglykols (vgl. vorst. V. Mitt.) studiert Vf. die Umlagerung der 2,2-Methyläthyl- u. der 2,2-Äthylpropylverb. u. im Zusammenhang damit die Isomerisation des 1-*p*-Anisyl-2-methyl-2-äthyläthylenoxyds u. die Addition von unterjodiger Säure an 1-*p*-Anisyl-2-methyl-2-äthyläthylen. Es ergab sich, daß *p*-Anisyl eine große Valenzbeanspruchung besitzt, ferner, daß in der Methyläthylverb. ausschließlich Äthyl, in der Äthylpropylverb. ausschließlich Propyl wandert. Im ersteren Fall wandert also das schwächer, im zweiten das stärker Valenz beanspruchende Radikal.

Versuche. 1-Anisyl-2-methyl-2-äthylglykol, $C_{12}H_{18}O_2$, β -Form. Aus 1-Anisylbutanol-(1)-on-(2) (Mc KENZIE; LUIS, TIFFENEAU u. WEILL, C. 1929. II. 1528) u. Methyl-MgJ. Kp.₁₅ 206—208°. Wurde nicht ganz rein erhalten. — 3-*p*-Anisylpentanon-(2), $C_{12}H_{18}O_2$. Aus dem vorigen durch Dest. unter gewöhnlichem Druck oder mit 50%ig. oder konz. H_2SO_4 . Kp. 262—266°, $d_4^{20} = 1,026$, $n_D^{15} = 1,5205$; Semicarbazon, $C_{13}H_{19}O_2N_3$, F. 182° (s. unten). — 1-Anisylpropanol-(1)-on-(2), $C_{10}H_{12}O_2$. Aus Anisylglykolsäureamid (aus dem Ester mit NH_3) u. Methyl-MgJ. Kp.₂₅ 135—140°.

Einfluß des Anisylrestes auf die Umwandlungen von Verbb. des Typs $\text{Ar}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{ArR}$ u. $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CHR}$, u. zwar von 1-Anisyl-2-phenyl-2-äthylglykol (I), 1,2-Di-

anisyl-2-äthylglykol (II), 1,2-Dianisyl-2-methylglykol (III), 1-Anisyl-1-phenyl-2-äthyl-äthyläthylenoxyd (IV), 1,1-Dianisyl-2-methyl- u. -2-äthyläthylenoxyd (V u. VI). I erleidet Semipinakolinumlagerung unter Wanderung des Phenyls, so daß also die Valenzbeanspruchung von Anisyl + H größer ist als die von Phenyl + Äthyl. Bei II u. III treten alle drei möglichen Rkk. ein, durch Erhitzen u. mit verd. H_2SO_4 bei II Semihydrobenzoin- u. Semipinakolinumlagerung, bei III nur erstere, mit konz. H_2SO_4 bei II Semipinakolinumlagerung, bei III Vinyldehydratation. Das zweite Anisyl in der Nachbarschaft eines sek. Hydroxyls vermindert dessen Stabilität — wie schon bekannt ist —, beträchtlich, dagegen weniger, wenn auch dem tert. Hydroxyl ein Anisyl benachbart ist. — Bei den Äthylenoxyden findet die Aufreißung des Rings stets auf der arylierten Seite statt. In allen Fällen wanderte der Wasserstoff, nicht der Alkylrest. Der Vergleich mit den von LAGRAVE (C. 1928. I. 1031) untersuchten Phenylanalogen zeigt Übereinstimmung im Fall V (Methyl wandert nicht), während im 1,1-Diphenyl-2-äthyläthylenoxyd, das VI entspricht, Äthyl und Wasserstoff wandern.

Versuche. 1-Phenyl-1-anisylbutanon-(2), $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus den beiden 1-Anisyl-2-phenyl-2-äthylglykolen (MC KENZIE, LUIS, TIFFENEAU u. WEILL, C. 1929. II. 1528) durch Erhitzen, 50°/ig. oder konz. H_2SO_4 , Kp. 320°; Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 189°. Alkoh. Kalilauge liefert Anisylphenylmethan. — 1,2-Dianisyl-1-äthylglykol, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$, β -Form. Aus Anisoin u. Äthyl-MgBr. Aus A. F. 111—112°. — 1,2-Dianisyl-1-äthylglykol, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$, α -Form. Aus Anisylpropionylcarbinol u. Anisyl-MgBr. Öl. — Dianisyläthylacetaldehyd, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Aus den vorigen durch Erhitzen oder mit verd. Schwefelsäure, Kp. 190—191°; Semicarbazon, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 182°. Reduziert Silberlsg., wird von konz. H_2SO_4 in 1,1-Dianisylbutanon-(2) übergeführt. — 1,1-Dianisylbutanon-(2), $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Neben dem vorigen; ausschließlich mit konz. Schwefelsäure. F. 51°; Semicarbazon, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 192—193°; Oxim, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, F. 99°. Oxydation führt zu Dianisylketon. — 1-Anisyl-2-anisylpropan, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Aus dem Jodhydrin des 1,1-Dianisylbuten-(1) mit Silbernitrat. Kp. 178—200°, $n_D^{15} = 1,560$; Semicarbazon, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 150°. — 1,1-Dianisylbutanol-(1), $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Aus Dianisylketon u. Propyl-MgBr. F. 138°. — 1,1-Dianisylbuten-(1), $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Aus dem vorigen durch Erhitzen mit Bimsstein auf 300°. Kp. 188—225°, $d_4^{20} = 1,072$, $n_D^{15} = 1,588$. — 1,2-Dianisyl-1-methylglykol, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$, β -Form. Aus Anisoin u. Methyl-MgJ. Öl, Kp. 3 190°. — Dianisylmethylacetaldehyd, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Aus dem vorigen durch Erhitzen oder mit verd. H_2SO_4 . Kp. 170—172°, $n_D^{15} = 1,585$; Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 184°; Oxim, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, F. 125°. — 1,1-Dianisylpropanon-(2), $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Aus dem vorigen mit konz. H_2SO_4 , F. 71°; Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 110—157° (? D. Ref.); Oxim, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$, F. 125°. Oxydation führt zu Dianisylketon. — 1-Anisyl-2-anisyläthan, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Aus III mit konz. Schwefelsäure oder aus dem Jodhydrin des 1,1-Dianisylpropen-(1) ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$, F. 100—101°) mit Silbernitrat. Kp. 14 222°; Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 162—163°. — 1-Anisyl-1-phenyl-2-äthyläthylen, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus p-Methoxybenzophenon u. Propyl-MgBr (Carbinol F. 59—60°). Kp. 30 220—222°, $d_4^{20} = 1,056$, $n_D^{15} = 1,589$. — 1-Phenyl-1-anisyl-2-äthyläthylenoxyd, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus dem vorigen mit Benzopersäure. Nicht rein darstellbar; isomerisiert sich zu 1-Anisyl-1-phenylbutanon-(2). — Aus den gleichfalls nicht rein darstellbaren Oxyden des 1,1-Dianisyl-2-äthyl- u. -2-methyläthylens entstand durch Umlagerung 1,1-Dianisylbutanon-(2) bzw. -propanon-(2). (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1811—23. Dez. 1931.) BERGMANN.

Jeanne Lévy und J. Sfiras, Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit. XVII. Mitt. Vergleich der Valenzbeanspruchung der Reste $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_n$ mit der des Wasserstoffs. Isomerisation der Äthylenoxyde $\text{R}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$. (XVI. vgl. vorst. Ref.)

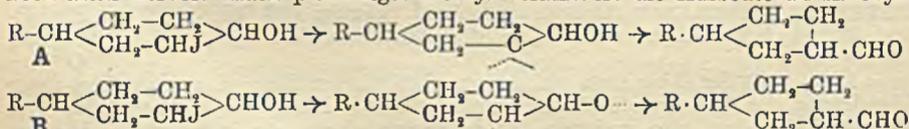
(Vgl. C. 1927. II. 567; 1930. II. 2127.) Im Gegensatz zum Styroloxyd, das sich nach TIFFENEAU u. FOURNEAU (Compt. rend. Acad. Sciences 146 [1908]. 697) zu Phenylacetaldehyd isomerisiert, zerfällt in den Äthylenoxyden $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_n\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$

($n = 1, 2, 3, 4$) der Ring stets auf der unsubstituierten Seite u. es entstehen unter Wanderung des Wasserstoffs Methylketone. Benzyl, Phenyläthyl, Phenylpropyl u. Phenylbutyl haben also geringere Valenzbeanspruchung als Wasserstoff. Die am schwersten isomerisierbaren Oxyde reagieren überraschenderweise mit Dimethylamin u. Ammoniak schon bei Zimmertemp. glatt: ersterenfalls entstehen Aminoalkohole mit

tertiärem Stickstoff, deren Benzoylderivv. lokalanästhet. Wrkg. besitzen, letzterenfalls solche mit primärem, sekundärem oder tertiärem Stickstoff.

Versuche. *Allylbenzoxylid*, $C_9H_{10}O$. Aus Allylbenzol mit Benzopersäure (vgl. FOURNEAU u. TIFFENEAU, Compt. rend. Acad. Sciences **140** [1905]. 1595). Kp.₁₇ 98–100°, $d_4^{20} = 1,0059$. Im Gegensatz zu früheren Angaben liefert Umlagerung (mit Chlorzink oder bei 260° mit Aluminiumoxyd) Phenylacetone. — *1-Phenyl-3-butenoxyd*, $C_{10}H_{12}O$. Aus dem Äthylen (Darst. aus Allylbromid u. Benzyl-MgBr). Kp.₁₄ 106–109°, $d_4^{20} = 1,0259$, $n_D^{18} = 1,684$. — *1-Phenylbutanon-(3)*, $C_{10}H_{12}O$. Aus dem vorigen wie oben. Kp.₂₅ 134–138°; *Semicarbazone*, $C_{11}H_{15}ON_3$, F. 141°; *Oxim*, $C_{10}H_{13}ON$, F. 88°. — *1-Phenyl-4-pentenoxyd*, $C_{11}H_{14}O$. Aus dem Äthylen (Darst. aus Allylbromid u. Phenyläthyl-MgBr). Kp.₁₀ 122°, $d_4^{20} = 1,0477$, $n_D^{18} = 1,517$. — *1-Phenylpentanon-(4)*, $C_{11}H_{14}O$. Aus dem vorigen, Kp.₁₇ 132–135°; *Semicarbazone*, $C_{12}H_{17}ON_3$, F. 127–128°; *Oxim*, $C_{11}H_{15}ON$, F. 52°. — *1-Phenyl-5-hexenoxyd*, $C_{12}H_{16}O$. Aus dem Äthylen (Darst. aus Allylbromid u. Phenylpropyl-MgBr), Kp.₁₅ 136–139°, $d_4^{20} = 1,013$. — *1-Phenylhexanon-(5)*, $C_{12}H_{16}O$, Kp.₁₇ 150–153°; *Semicarbazone*, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 136–137°. — Mit konz. NH_3 wurde nur aus 1-Phenyl-4-butenoxyd etwas von einem primären Amin erhalten; da die sonst gewonnenen nachstehenden Prodd. nicht dest. werden können, wurden nur ihre Chlorhydrate gereinigt: *Di-(2-oxy-3-phenylpropyl)-aminchlorhydrat*, $C_{18}H_{21}O_2NCl$. Aus Allylbenzoxylid, F. 140°. — *Tri-(2-oxy-3-phenylpropyl)-aminchlorhydrat*, $C_{22}H_{23}O_3NCl$. Neben dem vorigen; F. 160 bis 161°. — *Di-(2-oxy-4-phenylbutyl)-aminchlorhydrat*, $C_{20}H_{25}O_2NCl$. Aus 1-Phenyl-3-butenoxyd, F. 137–139°. — *Tri-(2-oxy-4-phenylbutyl)-aminchlorhydrat*, $C_{30}H_{34}O_3NCl$. Neben dem vorigen; F. 136°. — *Tri-(2-oxy-5-phenylpentyl)-aminchlorhydrat*, $C_{35}H_{40}O_3NCl$. Aus 1-Phenyl-4-pentenoxyd; F. 148°. — *Tri-(2-oxy-6-phenylhexyl)-aminchlorhydrat*, $C_{36}H_{40}O_2NCl$. Aus 1-Phenyl-5-hexenoxyd, F. 78°. — Die Umsetzung mit Dimethylamin wurde in Bzl. durchgeführt (vgl. FOURNEAU, Journ. Pharm. Chim. **20** [1904]. 489; J. v. BRAUN u. MÜNCH, C. **1926**. II. 2587); die Prodd. wurden durch Dest. gereinigt u. als Chlohydrate sowie als Chlorhydrate der Benzoylderivv. charakterisiert: *3-Dimethylamino-1-phenylpropanol-(2)*, $C_{11}H_{17}ON$. Aus Allylbenzoxylid. Kp.₂₂ 140°. *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{18}ONCl$, F. 95° (des Benzoylderiv. F. 155–156°). — *4-Dimethylamino-1-phenylbutanol-(3)*, $C_{12}H_{19}ON$. Aus 1-Phenyl-3-butenoxyd, Kp.₁₄ 145°. *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{20}ONCl$, F. 60° (155°). — *5-Dimethylamino-1-phenylpentanol-(4)*, $C_{13}H_{21}ON$. Aus 1-Phenyl-4-pentenoxyd, Kp.₁₃ 155–158°. *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{22}ONCl$, F. 75–76° (136°). — *6-Dimethylamino-1-phenylhexanol-(5)*, $C_{14}H_{23}ON$. Aus 1-Phenyl-5-hexenoxyd, Kp.₁₇ 171°. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{24}ONCl$, F. 104° (126°). (Bull. Soc. chim. France [4] **49**. 1823–30. Dez. 1931.) BERGMANN.

Jeanne Lévy und J. Siraas, *Valenzbeanspruchung und Wanderungsichtigkeit. XVIII. Mitt. Die Isomerisation des Phenylcyclohexenoxyds und des 1-Phenyl-4-methylcyclohexenoxyds. Molekulare Umlagerung unter Übergang eines Sechsrings in einen Fünfring.* (XVII. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. **1928**. II. 763; **1930**. II. 2127.) Die Umlagerung der Jodhydrine von substituierten Cyclohexenen in substituierte Cyclopentanaldehyde war von ihrem Entdecker TIFFENEAU (Bull. Soc. chim. France **15** [1913]. 80; Compt. rend. Acad. Sciences **159** [1914]. 771) so formuliert worden, daß am selben C-Atom H u. J abgespalten werden u. eine der Retropinakolinumlagerung analoge Stabilisierung eintritt (Schema A). Vff. weisen nach, daß (gemäß Schema B) auch hier die übliche Umwandlung offenkettiger Jodhydrine stattfindet. Sie beobachteten nämlich, daß bei der Umlagerung der Oxyde von Phenylcyclohexen u. 4-Methyl-1-phenylcyclohexen naturgemäß die Brücke auf der phenylierten Seite aufreißt u. nun gleichzeitig H u. CH_2 (das nächste Ringglied) wandert, was zur Bildg. von Phenylcyclohexanon u. Phenylcyclopentanaldehyd (bzw. ihrer p-Methylderivv.) führt. Da Aldehyd nur in geringer Menge entsteht, muß Wasserstoff größere Wanderungsichtigkeit besitzen; sie tritt in der nicht phenylierten Verb. — die früher untersucht wurde — noch mehr hervor. Auch p-ständiges Methyl vermindert die Ausbeute an Aldehyd.



Versuche. *1-Phenylcyclohexen*, $C_{12}H_{14}$. Aus Cyclohexanon u. Phenyl-MgBr (vgl. LE BRAZIDEC, Compt. rend. Acad. Sciences **159** [1914]. 774), Kp.₂₀ 133°, $d_4^{20} =$

1,008, $n_D^{17} = 1,569$. Oxydation liefert *Benzoylvaleriansäure* (F. 77—78°; *Semicarbazon*, F. 183°; vgl. BAUER, Compt. rend. Acad. Sciences **155** [1912]. 288). — *1-Phenyl-4-methylcyclohexan*, $C_{13}H_{16}$. Aus 4-Methylcyclohexanon u. Phenyl-MgBr (vgl. SABATIER u. MAILHE, Ann. chim. physique **10** [8] [1907]. 528). $Kp_{23} 147^\circ$, $n_D^{17} = 1,536$. Oxydation liefert 3-Methyl-1-benzoylvaleriansäure, $C_{13}H_{16}O_3$, F. 53°; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}O_2N_3$, F. 214°. — *Phenylcyclohexenoxoyd*, $C_{12}H_{14}O$. Darst. mit Benzopersäure. $Kp_{15} 136^\circ$, $d_4^{20} = 1,0875$, $n_D^{15} = 1,5434$. — *1-Phenylcyclopentanaldehyd*, C_7H_8O . Aus dem vorigen durch Dest. unter Atmosphärendruck, am besten mit Chlorzink oder Bimsstein; neben dem folgenden in der Fraktion vom $Kp_{15} 133—138^\circ$. Reinigung u. Trennung über das *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 196,5°, $Kp_{15} 134^\circ$. — *Phenylcyclohexanon-(2)*, $C_{12}H_{14}O$. Neben dem vorigen; ausschließlich in der Fraktion vom $Kp_{15} 145—146^\circ$, F. 61—62°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 196°. Oxydation führt zu Benzoylvaleriansäure. — *1-Phenylcyclopentancarbonsäure*, $C_{12}H_{14}O_2$. Aus dem Aldehyd; F. 156—157°. *Amid*, $C_{12}H_{15}ON$, F. 108°. — *1-Phenyl-4-methylcyclohexenoxoyd*, $C_{13}H_{16}O$, $Kp_{15} 140$ bis 141° , F. 36°. — *1-Phenyl-4-methylcyclopentanaldehyd*, $C_{13}H_{16}O$. Aus dem vorigen neben dem folgenden wie oben, in der Fraktion vom $Kp_{15} 140—143^\circ$. Trennung u. Reinigung über das *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}ON_3$, F. 172°. Oxydation gibt *1-Phenyl-4-methylcyclopentancarbonsäure*, $C_{13}H_{16}O_2$, F. 124°. — *1-Phenyl-4-methylcyclohexanon*, $C_{13}H_{16}O$. Neben dem vorigen; ausschließlich in der Fraktion $Kp_{15} 150—165^\circ$. F. 62°; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}ON_3$, F. 217°. Oxydation gibt 3-Methyl-1-benzoylvaleriansäure. — *1-Phenyl-1-oxy-2-aminocyclohexan*, $C_{12}H_{17}ON$. Aus dem Phenylcyclohexenoxoyd mit Ammoniak unter Druck; F. 105°. *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{18}ONCl$, F. 140°. Das entsprechende sekundäre Amin entsteht gleichfalls; konnte jedoch nicht rein erhalten werden. — *1-Phenyl-1-oxy-2-amino-4-methylcyclohexan*, $C_{13}H_{19}ON$. Darst. analog; $Kp_{17} 185^\circ$; *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{20}ONCl$, F. 135°. — *Bis-(1-oxy-1-phenyl-4-methylcyclohexyl)-amin*, $C_{26}H_{36}N$. Neben dem vorigen, $Kp_{15} 220—230^\circ$; *Chlorhydrat*, $C_{26}H_{36}NCl$, F. 156°. — *1-Phenyl-1-oxy-2-dimethylaminocyclohexan*, $C_{14}H_{23}ON$. Aus Phenylcyclohexenoxoyd u. Dimethylamin in Bzl. unter Druck, $Kp_{18} 172—173^\circ$; *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{25}ONCl$, F. 174°. *Chlorhydrat der Benzoylverb.*, $C_{21}H_{26}O_2NCl$, F. 154°. — *1-Phenyl-1-oxy-2-dimethylamino-4-methylcyclohexan*, $C_{15}H_{23}ON$. Darst. analog. F. 103°. *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{25}ONCl$, F. 187°. *Chlorhydrat der Benzoylverb.*, $C_{22}H_{28}O_2NCl$, F. 190°. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1830—38. Dez. 1931.)

BERGMANN.

Jeanne Lévy und R. Pernot, *Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit*. XIX. Mitt. *Vergleich der Valenzbeanspruchung von Amyl und Isoamyl mit der von Wasserstoff*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Zum Vergleich mit den Ergebnissen der vorvorst. XVII. Mitt. untersuchen Vff. die Oxide des α -Heptens u. α -Isoheptens. Beide werden beim Überleiten über Infusorienerde bei 270—280° zu Aldehyden isomerisiert. Die Valenzbeanspruchung von Amyl u. Isoamyl ist also größer als die von Wasserstoff. Dieselbe Folgerung ergibt sich aus der Tatsache, daß Isohepten unterjodige Säure zum Jodhydrin der Formel $C_5H_{11} \cdot CHOH \cdot CH_2J$ anlagert. — Die Äthylenoxyde waren bereits von BRAUN u. SCHIRMACHER (C. 1923. III. 1362) bzw. von DETOEUF (C. 1922. III. 40; das Prod. von RESSEGUIER, Bull. Soc. chim. France **16** [1914]. 184, dürfte unrein gewesen sein) beschrieben; Vff. haben sie mittels Benzopersäure hergestellt. Heptenoxoyd gab bei der Isomerisierung *Önanthol* (*Semicarbazon* vom F. 109°), Isoheptenoxoyd *Isoheptanal*, *Semicarbazon*, $C_8H_{18}ON_3$, F. 114°. Die Verb. ist jedenfalls verschieden vom Isoheptanon, $(CH_2)_6CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (*Semicarbazon* F. 141—142°; DARZENS, Compt. rend. Acad. Sciences **140** [1905]. 132), das auch aus dem oben erwähnten Jodhydrin des Isoheptens mit Silbernitrat erhalten wurde. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1838—40. Dez. 1931.)

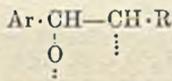
BERGMANN.

M. Tiffeneau, A. Orechow und Jeanne Lévy, *Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit*. Die Valenzbeanspruchung des Benzylrestes. XX. Mitt. *Untersuchung des asymmetrischen Dibenzylglykols und des zugehörigen Äthylenoxyds*. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Durch die besonders geringe Valenzbeanspruchung des Benzyls wird erklärlich, daß im asymm. Dibenzylglykol das tertiäre Hydroxyl abnorm fest ist. Während konz. Schwefelsäure verharzend wirkt, führt verd. Säure zum 1,1-Dibenzyläthylenoxyd, das gleichfalls sehr stabil ist (mit angesäuertem W. nicht das Glykol regeneriert, mit Chlorzink sich nicht umlagert). Analoges scheint stets einzutreten, wenn die beiderseitigen Substituenten, hier also Benzyl u. Wasserstoff, etwa gleiche Valenzbeanspruchung besitzen. Ob bei der Bldg. des Oxyds das tertiäre oder das sekundäre Hydroxyl herausgenommen wird, läßt sich nicht entscheiden.

Versuche. *Asymm. Dibenzylglykol*, $C_{16}H_{18}O_2$. Aus Glykolsäureäthylester u.

Benzyl-MgCl. Aus PAc.-Bzl. oder A. Nadeln, F. 100—101°, Kp.₇₆₀ 359—360°. — *1,1-Dibenzyläthylendioxyd*, C₁₆H₁₆O. Aus dem vorigen mit 20%_{ig}. Schwefelsäure oder wasserfreier Oxalsäure. Nadeln, F. 75°. — *Dibenzylacetaldehyd*, C₁₆H₁₆O. Aus Benzyl-MgCl u. Methoxyessigester; Verseifung des primär gebildeten Äthyläthers des Dibenzylglykols mit Ameisensäure. Reinigung über die Bisulfitverb. Kp.₂₀ 217—218°. Leicht oxydabel (zu Dibenzoylessigsäure, F. 86—87°). *Semicarbazon*, C₁₇H₁₈ON₂, F. 122—123°; *Oxim*, C₁₆H₁₇ON, F. 70—71°. — *1,1-Diphenylbutanol-(2)*, C₁₀H₁₆O. Aus β-Phenyläthyl-MgBr u. Phenylacetaldehyd. Kp.₁₉ 190—220°; aus PAe. Nadeln, F. 41—42°. — *1,1-Diphenylbutanon-(2)*, C₁₀H₁₆O. Aus dem vorigen mit Chromsäure u. Eisessig. Reinigung über das *Semicarbazon*, C₁₁H₁₆ON₂, Nadeln, F. 130—131°. F. 42—43°. *Oxim*, C₁₀H₁₇ON, scheint in 2 Formen zu existieren, A vom F. 120—121° (vgl. GOLDSCHMIDT u. KRCZMAŃ, Monatsh. Chem. 22 [1901]. 665), B vom F. 80—85° (noch nicht ganz rein). (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1840—46. Dez. 1931.) BERGMANN.

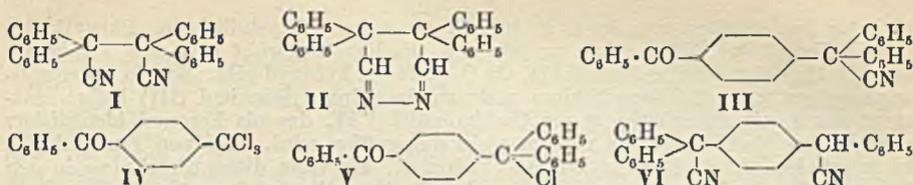
M. Tiffeneau und Jeanne Lévy, *Valenzbeanspruchung und Wanderungsleichtigkeit*. XXI. Mitt. *Über die Desaminierung einiger Phenylaminoalkohole C₆H₅·CHOH·CH(NH₂)·R. Intermediäres Auftreten von Vinylalkoholen. Bildung von acyliertem Benzol ohne Umlagerung.* (XX. vgl. vorst. Ref.) Die Desaminierung von Verb. Ar·CHOH·CH(NH₂)·R hat zwar weder für die Frage der Valenzbeanspruchung, noch für die der Wanderungsleichtigkeit Bedeutung, kann aber über den Mechanismus der Dehydratisierung analoger Glykole Aufschluß geben, insbesondere über die Frage, wann Vinylzwischenstufen auftreten. Über diese kann aus obigem Aminoalkohol nur Ar·CO·CH₂·R entstehen, das in den vier untersuchten Fällen (Ar = C₆H₅, R = Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl) auch gefunden wurde — doch würde dasselbe Prod. gebildet werden, wenn in dem intermediären Radikal (nebenst.) der linke Wasserstoff wandert. Vff. nehmen für die vorliegenden Fälle Bldg. einer Vinylstufe an, die danach auch bei Glykolen — natürlich nicht bei allen — möglich ist. — *1-Phenyl-2-aminobutanol-(1)*



C₁₀H₁₅ON. Aus dem Oxim des Phenylpropionylcarbinols mit Na u. A. oder mit Na-Amalgam oder endlich mit Nickel u. Wasserstoff. Kp.₂₅ 120—130°. *Chlorhydrat*, F. 225—226°; *Chloroaurat*, F. 157°. Desaminierung liefert Butyrylbenzol (SORGE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 1074). — *1-Phenyl-2-aminopentanol-(1)*, C₁₁H₁₇ON. Analog aus Phenylbutyrylcarbinol. *Chlorhydrat*, F. 170°. Desaminierung liefert 1-Benzoylbutan (LAYRAND, Bull. Soc. chim. France [3] 35 [1906]. 227). — *1-Phenyl-3-methyl-2-aminobutanol-(1)*, C₁₁H₁₇ON. Analog aus Phenylisobutyrylcarbinol. *Chlorhydrat*, F. 159—160°. Desaminierung führt zu Isovalerophenon (CLAUS, Journ. prakt. Chem. [2] 46 [1892]. 489). — *1-Phenyl-2-aminoheptanol-(1)*, C₁₂H₁₉ON. Aus Phenylvalerylcarbinol. *Chlorhydrat*, F. 140—141°. Desaminierung ergibt 1-Benzoylpentan (SCHRÖTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40 [1907]. 1603). (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1847—51. Dez. 1931. Paris, Lab. de Pharmacologie de la Faculté de Médecine.) BERG.

G. Wittig und W. Hopf, *Über die Isomerisation des Tetraphenylbernsteinsäuredinitrils*. Tetraphenylbernsteinsäuredinitril (I) dissoziiert — ebenso wie sein Tetra-p-methoxyderiv. (LÖWENBEIN, C. 1926. I. 1155) — in hochsd. Lösungsmm. in Radikale, u. zwar in sd. Naphthalin (0,12-mol. Lsg.) zu 22%, in schmelzendem Campher (0,12-mol. Lsg.) zu 16%. In bas. Lösungsmm. (Anilin, Toluidin) verschwindet die Farbe des Radikals beim Kp. plötzlich u. irreversibel; I geht in eine andere, bei 161° (statt 223—224°) schmelzende Verb. über. An Red. durch das Lösungsm. ist bei diesem F. nicht zu denken, weder zu Diphenylacetonitril noch zu Tetraphenylbernsteinsäuredialdehydazin (II), schon deswegen nicht, weil die Rk. auch in tert. Basen eintritt. Es handelt sich um eine Isomerisierung. Das Isodinitril C₂₈H₂₀N₂ gibt mit Permanganat in Aceton eine Verb. C₂₇H₁₉ON, die p-Benzoyltriphenylacetonitril (III) ist, wie sich zunächst aus der Tatsache ergibt, daß bei der Einw. von K-Na-Legierung (Aufnahme von 4 Alkaliatomen), Hydrolyse u. anschließenden CrO₃-Oxydation p-Dibenzoylbenzol entsteht, u. wie durch Synthese aus p-Benzoylbenzotrichlorid (IV) über p-Benzoyltriphenylchlormethan (V) bewiesen wurde. Das Isodinitril hat danach Formel VI eines p-(Phenylnitriplomethyl)-triphenylacetonitrils; es entsteht analog wie p-Benzoylditetraphenylmethan aus Hexaphenyläthan. Ob die Isomerisation eine Rk. des Radikals Diphenylnitriplomethyl oder seines Dimeren ist, läßt sich noch nicht entscheiden; jedenfalls genügt die Radikaldissoziation allein nicht zur Umlagerung, dazu muß eine bas. Substanz (Py., Diäthylamin in Xylol oder auch Dimethylpyron außer den schon erwähnten) vorhanden sein.

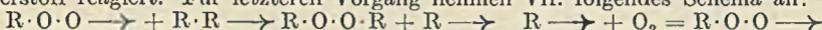
Versuche. *p-(Phenylnitriplomethyl)-triphenylacetonitril*, C₂₈H₂₀N₂ (VI). Aus I



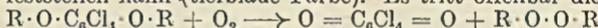
(Darst. nach V. MEYER u. K. v. AUWERS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22** [1889]. 1227; aus Anisol Nadeln, F. 223—224° [Eintauchen bei 218°] in bas. Lösungsm. (s. oben, ferner Dimethylanilin u. -p-toluidin) oder solchen mit bas. Zusätzen. Aus Eg.-Methanol F. 161—161,5°. Reduktion u. Oxydation führt zu p-Dibenzoylbenzol, F. 159—162°. — *p*-Benzoyltriphenylchlormethan, $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{OCl}$ (V). Aus *p*-Benzoylbenzotrithlorid (IV, THÖRNER, LIEBIGS Ann. **189** [1877]. 92), Bzl. u. Aluminiumchlorid. Aus Eg.-Acetylchlorid F. 123—125°. — *p*-Benzoyltriphenylcarbinol, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Aus dem vorigen in Eg. mit W. aus Methanol oder Essigsäure, F. 131—132°. Ließ sich nicht aus *p*-Dibenzoylbenzol gewinnen, das stets an beiden Carbonylgruppen reagierte, (bensowenig aus Benzoylchlorid u. Triphenylacetonitril mit AlCl_3). — *p*-Benzoyltriphenylacetonitril, $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ON}$ (III). Aus V mit Quecksilbercyanid oder aus VI mit KMnO_4 in Aceton. Aus Methanol Schuppen, F. 122—123°. Reagiert nicht mit Nitrophenylhydrazin in Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 760—66. 4/5. 1932. Marburg, Chem. Inst.)

BERGMANN.

K. Ziegler und Ph. Orth, Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs. XI. Mitt. Über labile Radikalperoxyde. (X. vgl. C. **1930**. I. 3674.) Die Bldg. der Triarylmethylperoxyde, die relativ stabil sind, dürfte kaum durch Dreierstoß zustande kommen, sondern über eine Zwischenstufe $(\text{Ar})_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ verlaufen, wie eine solche bekanntlich HABER u. WILLSTÄTTER (C. **1932**. I. 778) im Wirkungsmechanismus der oxydat. Enzyme annehmen. Die Bldg. eines labilen, stark oxydierenden Peroxyds ergibt sich aus der Kinetik der Sauerstoffabsorption durch Hexaphenyläthan, die ZIEGLER u. EWALD (C. **1930**. I. 3674) studiert haben. Unter Berücksichtigung der bekannten Zerfallsgeschwindigkeit des Äthans konnte festgestellt werden, daß die Absorptionsgeschwindigkeit größer ist als die Zerfallsgeschwindigkeit (bei 1 at Druck 2- bis 4-mal so groß), daß also ein Teil des Hexaphenyläthans direkt mit Sauerstoff reagiert. Für letzteren Vorgang nehmen Vff. folgendes Schema an:



Analoges ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Chloranil reagiert mit Phenylfluorenyl unter Bldg. von Tetrachlorhydrochinon-bis-9-phenylfluorenyl-äther (Formel s. nebenst.). Das läßt sich bei Verwendung von etwas überschüssigem Chloranil quantitativ feststellen durch spektralphotometr. Best. des auf Zusatz von Dimethylanilin aus dem Überschuß entstehenden blauen, bei $\lambda = 6400-6450$ gut meßbaren Chinhydrons. Der formulierte Körper ist beständig, auch an der Luft — wenn nicht überschüssiges Phenylfluorenyl bzw. sein Dimeres vorhanden ist, also mit unzureichenden Chloranilmengen gearbeitet worden war. Dann bildet nämlich eine solche Lsg. rasch Chloranil, wie man durch Zusatz von Dimethylanilin u. darauffolgendes Einschütteln von Luft feststellen kann (tiefblaue Farbe). Es tritt offenbar die Rk.

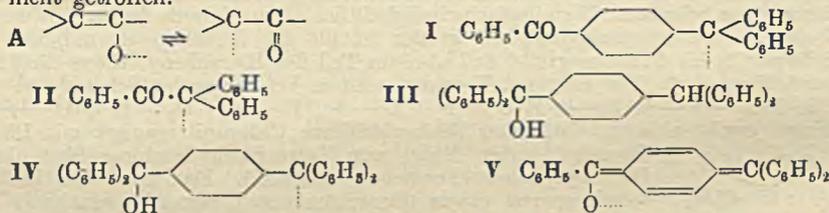


ein; u. zwar dürfte ein labiles Peroxyd des Phenylfluorenyls als Glied einer Rk.-Kette fungieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 628—31. 20/4. 1932. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

G. Wittig, W. Kairies und W. Hopf, Über das *p*-Benzoyltriphenylmethyl. (Gleichzeitig ein Beitrag zur Valenztautomerie ungesättigter Systeme.) Radikale, welche einer Valenztautomerie nach dem Schema A fähig sind, zeichnen sich durch große Beständigkeit aus, die für Aroxyde verständlich ist, für die Ketomethylformen durch einen antioxygenen Einfluß der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe auf das Radikalatom erklärt werden kann. Vff. untersuchen die Eigg. eines Radikals, in dem die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe vom Radikal-Kohlenstoff durch einen Bzl.-Kern getrennt ist. Das *p*-Benzoyltriphenylmethyl (I) sollte dem Benzoyldiphenylmethyl (II, LÖWENBEIN u. SCHUSTER, C. **1930**. II. 1861) ähnlich sein; es wurde aus dem Chlormethan in Bzl. oder Chlf. mit Kupferbronze in

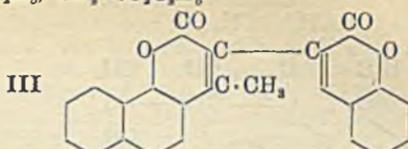
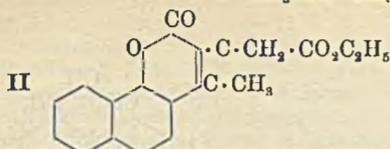
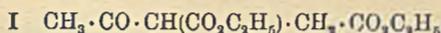
tiefroter Lsg. erhalten, aus der es in dunkelroten Prismen kristallisierte. Phenyljodidchlorid liefert das Chlormethan zurück. Das Radikal I erweist sich dem Triphenylmethyl ähnlicher als dem Radikal II, da O_2 glatt ein Peroxyd gibt. So wie p-Benzoyltriphenylmethan mit Phenyllithium p-Benzhydryltriphenylcarbinol (III) liefert, entsteht aus I mit Phenyllithium ein Carbinolradikal IV, das als Peroxyd identifiziert wurde. Das Radikal II, das von O_2 nicht angegriffen wird, wird von Phenyl-MgBr in anormaler Rk. zu Triphenyläthanon reduziert. Ob trotz dieser Ergebnisse in den Lsgg. von I auch die tautomere Form V vorhanden ist, sollte auf absorptionspektroskop. Wege festgestellt werden. (Die für die Ultravioletabsorption sauerstoffempfindlicher Substanzen notwendige Apparatur vgl. im Original.) p-Benzoyltriphenylmethan u. p-Benzoyltriphenylchlormethan haben die gleiche Extinktionskurve wie Benzophenon (Maximum bei $330 \mu\mu$ [Carbonylbande] u. $255 \mu\mu$ [Benzolbande]; die Absorptionsmaxima sind nur um ca. $10 \mu\mu$ nach dem Sichtbaren verschoben. Das Radikal I dagegen zeigt zunächst eine beträchtlich größeres Absorptionsfeld (bis $400 \mu\mu$), ferner im Sichtbaren eine neue Bande (Maximum $600 \mu\mu$, steiler Abfall nach Rot), die sicherlich dem Radikal-Kohlenstoff zukommt. Die Carbonylbande tritt bei $340 \mu\mu$ auf, ist aber auffallend hoch, wahrscheinlich weil sie auf den Kurvenabfall (nach dem Ultravioletten) einer anderen Bande mit dem Maximum bei $400 \mu\mu$ aufgesetzt ist. Diese u. eine weitere Bande (bei ca. 550) lassen sich zunächst nicht zuordnen. Ob sie zur Form V gehören, kann aus der Verschiebbarkeit der Extinktionsmaxima bei Temp.-Änderungen u. beim Wechsel des Lösungsm. geschlossen werden. Bei Vorliegen zweier Molekelarten im Gleichgewicht werden die Maxima bei Verlagerung des Gleichgewichts durch Temp.-Änderung nur in der Höhe, nicht in der Lage verschoben; handelt es sich nur um eine einzige Molekelart, die zu einer Deformation unter Verschiebung der Valenzelektronen befähigt ist, so wird eine Verlagerung der Kurvenscheitelpunkte eintreten. Bei Wechsel der Lösungsm. kann außerdem Deformation der Moll. durch das Solvens das Bild komplizieren. Vff. haben die Veränderung der Nuance beim Übergang von Bzl. (gelbstichig rot) in Chlf. (blautichig rot mit leuchtend roter Fluoreszenz) verfolgt; doch sind endgültige Feststellungen noch nicht getroffen.



Versuche. p-Benzoyltriphenylmethyl, $C_{28}H_{20}O$ (I). Aus p-Benzoyltriphenylchlormethan u. Kupferbronze in Chlf. oder Bzl., Ausfällen mit PaAc. F. 170° . — p-Benzoyltriphenylmethylperoxyd, $C_{52}H_{38}O_4$. Aus dem vorigen mit O_2 . Krystallpulver, F. $175-177^\circ$ (Zers.). — p-(Diphenylloxymethyl)-triphenylmethylperoxyd, $C_{64}H_{50}O_4$ (entspr. IV). Aus I mit Phenyllithium; Rk. mit Sauerstoff. Mkr. Pulver, F. 169 bis 171° . — p-Benzhydryltriphenylcarbinol, $C_{32}H_{26}O$ (III). Aus p-Benzoyltriphenylmethan (Darst. aus dem Carbinol mit A. u. konz. H_2SO_4 , F. 164°) u. Phenyllithium. Aus Methanol F. $131-134^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**. 767—76. 4/5. 1932. Marburg, Chem. Inst.)

BERGMANN.

Sudhir Kumar Banerjee, Die Kondensation von Acetbernsteinsäurediäthylester mit Phenolen. Acetbernsteinsäurediäthylester (I) kondensiert sich ebenso wie Acetessigester leicht mit Phenolen + konz. H_2SO_4 zu α -Pyronderiv. So entsteht bei der Einw. auf α -Naphthol 4-Methyl-1,2- α -naphthapyron-3-essigsäurediäthylester (II). Diese Verb. gibt bei der Verseifung u. CO_2 -Abspaltung 3,4-Dimethyl-1,2- α -naphthapyron, dessen Konst. durch Synthese aus α -Naphthol u. Methylacetessigester bewiesen wurde. Analog verläuft die Umsetzung mit Resorcin. Im Gegensatz zu den Cumarin-4-essigsäuren reagieren die aus I u. Phenolen erhaltenen Cumarin-3-essigsäuren nicht mit aromat. o-Oxyaldehyden nach der Methode von KNOEVENAGEL; der Unterschied läßt sich mit Hilfe der induzierten alternierenden Polaritäten erklären. Die Kondensation läßt sich aber nach dem PERKINSschen Verf. erzielen. — Acetbernsteinsäurediäthylester (I). Die Darst. aus Na-Acetessigester u. $CH_2Cl \cdot CO_2C_2H_5$ nach RUHEMANN (Journ. chem. Soc., London **71** [1887]. 330) wird verbessert. Kp.₂₅ 150° . — 4-Methyl-1,2- α -naphtha-



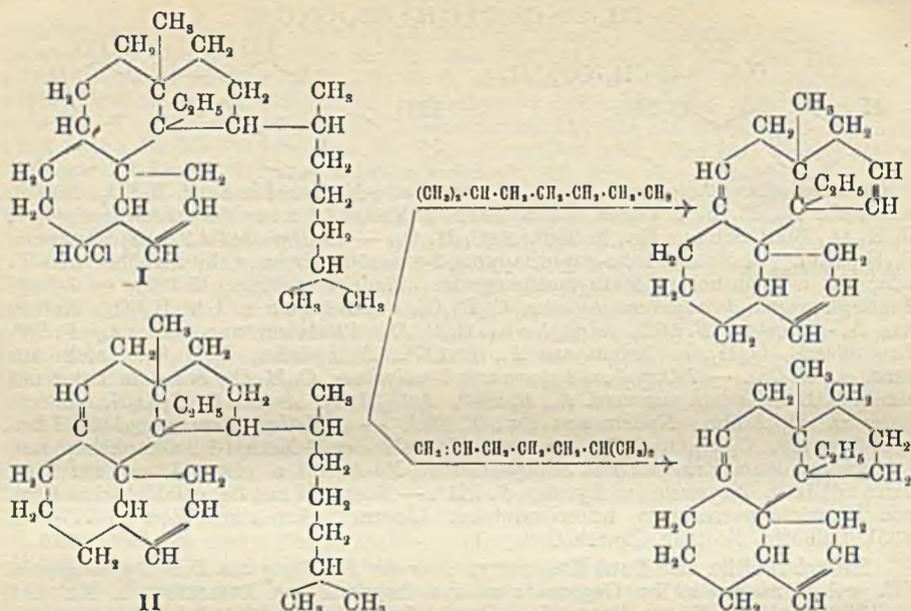
pyron-3-essigsäureäthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (II), aus I u. α -Naphthol in konz. H_2SO_4 . Nadeln aus verd. A., F. 137°. Durch alkoh. KOH 4-Methyl-1,2- α -naphthapyron-3-essigsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$, Blättchen aus Eg., F. 258°. $\text{AgC}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4$. — 3,4-Dimethyl-1,2- α -naphthapyron, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$, aus 4-Methyl-1,2- α -naphthapyron-3-essigsäure beim Erhitzen über den F. oder aus α -Naphthol u. Methylacetessigester. Nadeln aus Eg., F. 199°. — 7-Oxy-4-methylcumarin-3-essigsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus Resorcin u. I in H_2SO_4 . Nadeln aus A. + Aceton, F. 162°. Acetylverb., $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$, Blättchen aus verd. A., F. 98°. Benzoylverb., $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$, Tafeln aus A., F. 127°. Methyläther, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$, Tafeln aus verd. A., F. 78°. — 7-Oxy-4-methylcumarin-3-essigsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$, aus dem Ester mit alkoh. KOH. Nadeln aus verd. A., F. 268°. $\text{AgC}_{12}\text{H}_9\text{O}_5$. Anilid, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Ester u. sd. Anilin. Nadeln aus Eg., F. 285°. — 4-Methyl-3-[cumarinyl(3)]-1,2- α -naphthapyron, $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (III), aus dem Na-Salz der 4-Methyl-1,2- α -naphthapyron-3-essigsäure beim Erhitzen mit Salicylaldehyd, Na-Acetat u. etwas J, erst auf 120°, dann auf 180°. Krystalle aus Pyridin, F. 311°. — Vers., II mit Salicylaldehyd in Ggw. von Piperidin umzusetzen, waren erfolglos. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 777—82. 1931. Calcutta, Scottish Church College.)

OSTERTAG.

Heinrich Biltz und Paul Nachtwey, *Über die Bereitung von Dimethylalloxantin*. Vff. weisen nach, daß im Gegensatz zu den Angaben von BILLMANN u. MYGIND (C. 1930. II. 1376) die von BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 45 [1912]. 3674) angegebene Vorschrift für Dimethylalloxantin zuverlässig ist. Wesentlich ist die genaue Befolgung der Angaben bzgl. der Red. des aus Theobromin zunächst entstehenden Methylalloxans u. Berücksichtigung der Neigung des Dimethylalloxantins zur Bldg. übersättigter Lösungen. Die so erhaltenen Präparate erwiesen sich ident. mit einem aus Methylalloxan u. Methylalialursäure in ausgekochtem W. hergestellten Prod., bei langsamer Krystallisation Prismen oder Tafeln mit rhomb. Flächen, F. 210—215° (Zers., Gelbfärbung ab 195°). Methylalialursäure hingegen bildet als Hydrat Faserbüschel, F. 167 bis 168°, wasserfrei (aus A.). Rhomboeder, F. 184—185° (ohne Zers., ab 200° Rotfärbung). Da Dimethylalloxantin mit 4 H_2O krystallisiert (MALY u. ANDREASCH, Monatsh. Chem. 3 [1882]. 107), kann es analyt. von Methylalialursäure unterschieden werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 565—67. 6/4. 1932. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.)

BERGMANN.

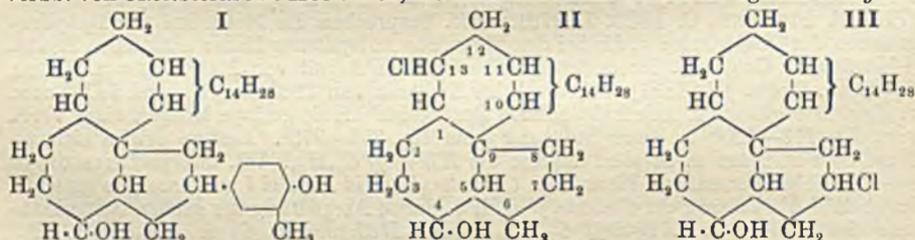
Remo de Fazi, F. Monforte und F. Pirrone, *Über die chemische Konstitution des Cholesterins*. VII. Mitt. *Einwirkung von Silber- und Kupferchlorid auf Cholesterin*. (VI. vgl. PIRNONE, C. 1932. I. 2721.) Vff. besprechen die Methoden zur Dehydrogenation des Cholesterins u. die bei den Vers. zur Aufspaltung bisher erhaltenen Prodd. (Literatur im Original). Besonders interessiert eine Arbeit von MAUTHNER u. SUIDA (Monatsh. Chem. 17 [1896]. 42), die beim Erhitzen von Cholesterylchlorid HCl-Entw. u. Zers. bemerkten. Durch fraktionierte Dest. erhielten sie geringe Mengen einer Verb. vom Kp. 110—130° u. einer Substanz vom Kp. 355—370°. Erstere erwies sich als Gemisch von Octan u. Octylen, letztere als KW-stoff $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$. Vff. interpretieren dieses Resultat folgendermaßen: Wenn dem Cholesterylchlorid Formel I zukommt, so entsteht durch HCl-Abspaltung ein Cholesterylen II, u. durch Abspaltung der großen Seitenkette entweder Isooctan u. KW-stoff $\text{C}_{19}\text{H}_{26}$, oder 2-Methylhepten-(6) u. KW-stoff $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$ (vgl. H). Die von MAUTHNER u. SUIDA erhaltene Fraktion vom Kp. 110—130° könnte Isooctan u. 2-Methylhepten enthalten haben, die Fraktion vom Kp. 355—370° das Gemisch der KW-stoffe $\text{C}_{19}\text{H}_{26}$ u. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$. Die Vers. von MAUTHNER u. SUIDA werden wiederholt. Durch 2-std. Erhitzen von Cholesterin mit CuCl_2 auf 240—260° wird ein öliges Prod. erhalten, aus dem neben einem harzigen Prod. Cholesterylen (F. 78°), eine Verb. vom F. 193° u. eine vom F. 201° isoliert werden konnten. Der Verb. vom F. 201° geben Vff. die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}$. Sie liefert bei der Einw. von Brom in Chlf. eine Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{OBr}_2$, F. 166—167°, u. eine Verb. $(\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O})_2\text{Br}_2$, F. 152—153°. Acetylderiv. der Verb. vom F. 201°, F. 191—193°. Durch Verseifen konnte die Verb. vom F. 201° wieder-gewonnen werden. Aus diesen Rkk. ergibt sich, daß die Verb. vom F. 201° die sek.



Alkoholgruppe des Cholesterins, die unveränderte Doppelbindung u. den tetranuclearen Rest des Cholesterins, somit wahrscheinlich die chem. Konst. des Cholesterins ohne die große Seitenkette aufweist. Beim Erhitzen von Cholesterin mit AgCl auf $250-260^\circ$ konnte nur *Cholesterylen* u. ein harziges Prod. isoliert werden. (Gazz. chim. Ital. 62. 108—18. Febr. 1932. Messina, Univ.)

FIEDLER.

Remo de Fazi und Laura de Fazi Guerci, *Über die chemische Konstitution des Cholesterins*. VIII. Mitt. *Einwirkung von o-Kresol und von Salzsäure auf Cholesterin*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Vff. lassen *Cholesterin* u. *o-Kresol* in konz. wss. HCl -Lsg. 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. miteinander reagieren. Außer unverändertem *Cholesterin* u. unverändertem *o-Kresol* werden 4 Substanzen isoliert: geringe Mengen einer Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{OCl}$, F. $136-137^\circ$. Zu etwa 40% des angewandten *Cholesterins* eine ähnliche Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{OCl}$, F. $158-158,5^\circ$. Spuren einer Verb. vom F. $161-163^\circ$. Ferner eine braune, ölige Substanz mit Kresolgeruch. Vff. nehmen an, daß sich zuerst Additionsverb. von *Cholesterin* mit HCl bilden, die dann weiter mit *o-Kresol* reagieren u. *Hydro-*



cholesteryl-o-kresol (I) liefern, u. zwar je länger, je länger die Rk. dauert. Es werden zunächst die Additionsprodd. von *Cholesterin* mit HCl untersucht. Das bisher einzige *Cholesterinhydrochlorid* wurde von MAUTHNER (Monatsh. Chem. 27 [1906]. 306) hergestellt, der es *Cholesterinhydrochlorid* oder *Chlorcholestanol* nannte u. F. $154-155^\circ$ angibt. Es wurde von WINDAUS u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 3197) in *Allocholesterin* überführt. Unter denselben Bedingungen entsteht aus dem von Vff. jetzt gewonnenen *Hydrochlorid* vom F. $136-137^\circ$, sowie ebenfalls bei Einw. von AgNO_3 *Cholesterin* u. eine Verb. vom F. $138-140^\circ$, anscheinend *Metacholesterin*. Hierdurch zeigt sich, daß die beiden *Cholesterinhydrochloride* verschiedene chem. Konst. besitzen müssen. Für das *Cholesterinhydrochlorid* vom F. $158-158,5^\circ$ wird die Konst. eines *13-Chlordihydro-*

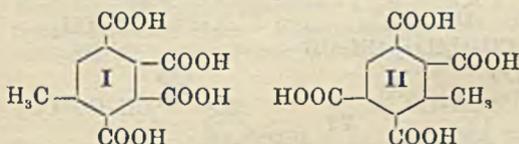
allocholesterin (II) angenommen. Durch 6-std. Kochen mit K-Acetat in absol. A. wird es in *Allocholesterin*, F. 116—117°, überführt. Die Verb. vom F. 136—137° erweist sich als *7-Chlordihydrocholesterin** (III). Bei der Einw. von K-Acetat in absol. A. entsteht *Cholesterin*, F. 144—147°, u. eine Verb. vom F. 138—140°, scheinbar *Metacholesterin*, vielleicht aber auch ein neues Isomeres des Cholesterins. Bei der Einw. von AgNO₃ auf 13-Chlordihydroallocholesterin entsteht neben geringen Mengen nicht untersuchter Prodd. *Cholesterin* u. etwas *Allocholesterin*. Unter denselben Bedingungen wird aus *7-Chlordihydrocholesterin* neben geringen Mengen anderer Prodd. *Cholesterin* u. wenig *Metacholesterin* erhalten. Beim Erhitzen beider Hydrochloride in verschiedenen Lösungsm. entsteht mit oder ohne Ggw. von Cu *Cholesterin*. (Gazz. chim. Ital. 62. 118—26. Febr. 1932. Messina, Univ.)

FIEDLER.

A. Guiteras, Ziro Nakamiya und H. H. Inhoffen, *Über die Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf Derivate des Ergosterins*. I. Oxydationsversuche mit Ozon. Die durch Umlagerung mit HCl gebildeten Isomeren des Ergosterins, das Ergosterin B₁ u. B₃, die Ultraviolettbestrahlungsprodd. *Lumisterin*, *Vitamin D₂* u. die *Suprasterine I* u. II, ferner die *Maleinsäureanhydrid-Additionsprodd.* des Ergosterins, des *Dehydroergosterins* u. des *Tachysterins* liefern bei der Oxydation mit Ozon *Isopropylmethylacetaldehyd* (I), wie dies für das Ergosterin selbst REINDEL u. KIPPAN (C. 1932. I. 2049) zeigten. Daraus folgt, daß bei der Isomerisation mit Mineralsäuren u. durch Ultraviolettbestrahlung die in der Seitenkette vorhandene Doppelbindung an derselben Stelle verbleibt u. daß das System konjugierter Doppelbindungen, das im Ergosterin u. Dehydroergosterin vorhanden ist u. Maleinsäureanhydrid zu addieren vermag, nicht mit der Doppelbindung der Seitenkette in Beziehung steht. Auch das bei der Hydrierung des Ergosterins mit Na u. A. gebildete *Dihydroergosterin* liefert bei der Ozonisierung I. Die Hydrierung mit Na u. Alkohol setzt daher erwartungsgemäß an den konjugierten Doppelbindungen des Ringsystems an. Das aus Ergosterin durch katalyt. Hydrierung entstandene *Tetrahydroergosterin* (α -Ergostenol) liefert mit Ozon kein I (siehe auch REINDEL u. KIPPAN, l. c.); die Doppelbindung der Seitenkette ist abgesät. Als Formel für Ergosterin ist C₂₈H₄₄O gewählt (WINDAUS u. A. LÜTTRINGHAUS, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1932). Ozonisiert wurde das Sterin oder sein Acetat in der 10-fachen Menge Eisessig mit überschüssigem 6%ig. Ozon bei Zimmertemp. F. des *Semicarbazons* von I: 129—130°; $[\alpha]_D^{14} = -52,2^{\circ}$ (Alkohol). I racemisiert sich bei längerem Stehen in schwach alkal. Lsg.

II. Oxydationsversuche mit Chromsäureanhydrid. Bei der Oxydation von α -Ergostenolacetat u. von *Ergostanol* mit Chromsäureanhydrid in Eg. entsteht ein flüchtiges, opt.-akt. Keton mit 9 C-Atomen. *Semicarbazone*: F. 156°; $[\alpha]_D^{18} = -16,45^{\circ}$ (CHCl₃). Mit Jod u. KOH gibt das Keton Jodoform, besitzt also vermutlich die Gruppe COCH₃. Da es aus der Seitenkette des Ergosterins hervorgegangen ist, muß es die Gruppierung (CH₃)₂CH·CH(CH₃)·CH₂— enthalten u. muß demnach die Formel (CH₃)₂CH·CH(CH₃)·CH₂·CH₂·CO·CH₃ besitzen. Ein racem. Keton dieser Formel, das Dihydrothujaketon, wurde von O. WALLACH (LIEBIGS Ann. 381 [1911]. 81) beschrieben; es ist der opt.-akt. Komponente sehr ähnlich. — *Cholesterin* gibt bei der Oxydation mit CrO₃ das *Methylisohexylketon* (A. WINDAUS u. RESAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 1246). Aus einem dem Sitosterin ähnlichen Sterin aus Rübel erhielt RESAN (Diss., Freiburg i. Br., 1915, S. 20) ein Keton mit 10 C-Atomen. Da Cholesterin 27, Ergosterin nach WINDAUS u. LÜTTRINGHAUS, l. c., 28 u. Sitosterin nach SANDQUIST u. BENGTSSON (C. 1931. II. 2743) 29 C-Atome enthalten, wird die Möglichkeit erwogen, daß das 4-Ringsystem in den 3 genannten Sterinen ident. u. nur die Länge u. der Bau der Seitenketten verschieden ist.

III. Oxydationsversuche mit Salpetersäure. Es wird gezeigt, daß die Säure, welche REINDEL u. NIEDERLÄNDER (C. 1930. II. 3419) bei der Oxydation von Ergosterin mit h., konz. Salpetersäure erhielten, keine *Cyclopentadien-tricarbonsäure* ist, wie die genannten Autoren vermuteten, sondern eine *Methylbenzotetracarbonsäure* der Formel I oder II. Gegen Permanganat ist diese Säure, entgegen den Angaben von REINDEL u. NIEDERLÄNDER (l. c.) unbeständig; es entsteht *Benzolpentacarbonsäure*. Vermutlich ist im Ergosterin ein Sech-

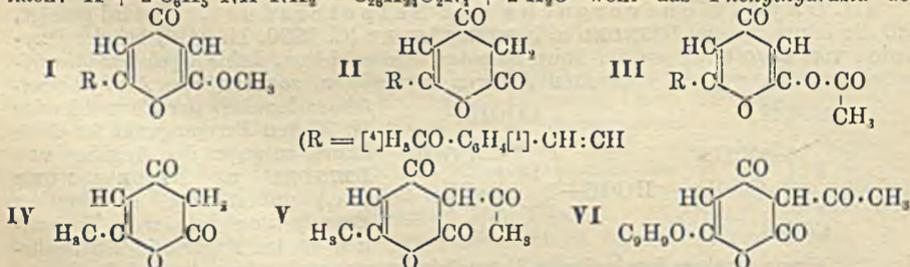


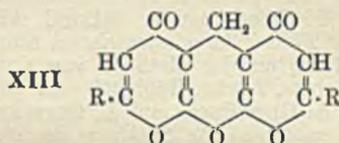
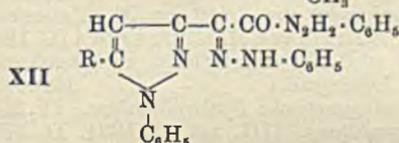
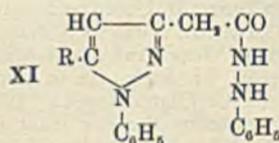
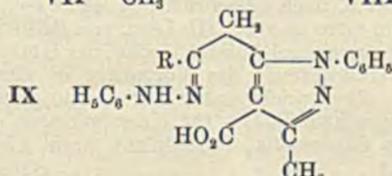
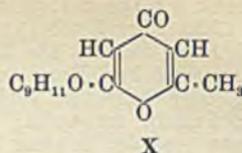
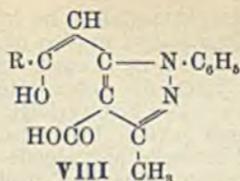
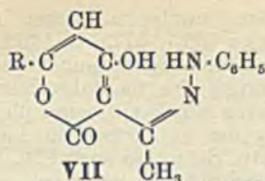
ring mit einem System konjugierter Doppelbindungen vorhanden, der bei der Einw.

von starker Salpetersäure zum Benzolringdehydriert wird. Auch *Lumisterin* u. *Dehydroergosterin* geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Methylbenzoltetracarbonsäure, nicht dagegen *Ergosterin* B₁ u. B₂ u. das reine krystallisierte *antirachit. Vitamin* (Vitamin D₂). (LIEBIGS Ann. 494. 116—26. 20/4. 1932. Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Labor.) WAGNER-JAUREGG.

Ziro Uraki, *Photobiologische Eigenschaften der Gallensäure. I. Bildung der β-Cholsäure aus Cholsäure durch Ultraviolettstrahlen.* Auf Grund des genet. Zusammenhanges von Sterinen u. Gallensäuren (YONEMURA, C. 1927. II. 285), u. auf Grund der Tatsache, daß die Wintergalle von Kröten (die im Winterschlaf ja vom Sonnenlicht nicht getroffen werden) aus rechts-, die Sommergalle aus linksdrehender Bufodesoxycholsäure besteht, untersucht Vf. den Einfluß von Quarzquecksilberstrahlen auf Cholsäuremethylester in Chlf. Es tritt Gelbfärbung, Verminderung des spezif. Drehung bis zu einem konstanten Endwert u. Erhöhung der Löslichkeit in Methanol ein (ähnlich wie beim Ergosterin). Es wurde durch fraktionierte Krystallisation β-Cholsäuremethylester, F. 162°, [α]_D²⁰ = +25,0 (in Chlf.) erhalten, der mit Digonin nicht fällbar war, die PETTENKOPFER-, NAKAGAWA- u. die HAMMERSTEN-Rk. für Cholsäure gab, die MYLIUS-Rk. hingegen nur verzögert. Neben unverändertem Cholsäureester wird (durch Verseifung) ein gelbes Harz erhalten, das in Ä. l. ist u. ein viel größeres Mol.-Gew. bei der Titration zeigt als Cholsäure (591,7 statt 408,3). Hydrolyse des β-Esters mit 6%ig. Kalilauge lieferte nur α-Cholsäure. Vf. nimmt an, daß im Ring III die sekundäre Alkoholgruppe einen Konfigurationswechsel bei der beobachteten Umlagerung erleidet. Das wird durch die Beobachtung gestützt, daß Desoxycholsäureester sich nicht isomerisiert u. daß CrO₃-Oxydation aus α- u. β-Cholsäuremethylester denselben Dehydrocholsäuremethylester liefert, der auch aus Dehydrocholsäure u. Diazomethan entsteht. Cholsäure in A. u. Na-Cholat in W. werden durch ultraviolette Strahlen nicht verändert. (Ztschr. physiol. Chem. 207. 16—24. 20/4. 1932. Okayama, Japan. Physiol.-chem. Inst.) BERGMANN.

W. Borsche und **B. K. Blount**, *Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel. XII. Mitt. Über Yangonalacton und Triacetsäure.* (XI. vgl. C. 1930. II. 3159.) Yangonin, C₁₅H₁₄O₄ (I), läßt sich über das Yangonalacton C₁₄H₁₂O₄ (II) (aus O-Acetylyangonalacton [III] aus I bzw. Yangonasäure) synthetisieren (vgl. IX. Mitt. C. 1929. II. 2684). An Stelle von III, C₁₆H₁₄O₅, F. 133°, war l. c. ein Isomeres („Acetylyangonalacton“), F. 185—186°, erhalten worden, das nunmehr auch aus III oder direkt aus II mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin dargestellt wurde, analog dem Übergang der Triacetsäure (IV) in Dehydracetsäure (V), u. also das letzterer entsprechende *C-Acetyl-deriv. des Yangonalactons* (*p-Methoxytyryl-6-acetyl-3-pyrone-2,4*, VI) darstellt. Dies folgt auch aus der Rk. zwischen VI u. Phenylhydrazin, die ohne Acetylspaltung in Eg. nach C₁₆H₁₄O₅ + 2 C₆H₅·NH·NH₂ = C₂₈H₂₆O₃N₄ (F. 265—266°, IX) + 2 H₂O verläuft. IX kann auch über die isomeren Zwischenstufen VII, C₂₂H₂₀O₁N₂ (durch Kochen der Komponenten in äquimolaren Mengen in A., F. 185—186°) → VIII (durch Umlagerung von VII durch Eg., F. 185°) → IX (aus VIII in Eg. mit 1 Mol. Phenylhydrazin) erhalten werden. Bei der katalyt. Hydrierung wird III entacetyliert, VI liefert dagegen ein *Dihydroderiv.*, C₁₆H₁₆O₅ (VI, C₉H₁₁O statt C₉H₉O) (l. c.), das jetzt auch aus Dihydroyangonalacton durch Acetylieren dargestellt wird, gegen Phenylhydrazin sich wie die nicht hydrierte Verb. verhält u. durch rauchende HCl in *Methyl-2-[β-p-methoxyphenyläthyl]-6-pyrone-4*, C₁₅H₁₆O₃ (X), F. 93°, nach Entwässerung 122°, ein dritter Beweis für die Konst. von VI. Acylierung von II in Pyridin mit Benzoyl- u. Cinnamoylchlorid gibt kein C-Acyl-deriv.; mit Phenylhydrazin in Eg. bildet sich nach: II + 2 C₆H₅·NH·NH₂ = C₂₈H₂₄O₂N₄ + 2 H₂O wohl das *Phenylhydrazid der*





Phenyl-1-[methoxy-4-styryl]-5-pyrazolylessigsäure-3 (XI, R = C₆H₅O), F. 166—168°, zweimal aus A., F. 174°. Mit Diazobenzol kuppeln II u. sein Dihydroderiv. in sodaalkal. Lsg. zu lebhaft gefärbten, soda-unl. Azoverbb., die mit Phenylhydrazin in den farblosen Phenylhydrazonen von 1,5-disubstituierten Pyrazolyl-3-glyoxylsäurephenylhydraziden (XII) zusammentreten. Beide Lactone kondensieren sich auch in Äg. mit aliph. u. aromat. Aldehyden, doch sind die (besonders leicht zugänglichen) vom CH₂O abgeleiteten Prodd. der Anhydrierung zu Stoffen mit 3 kondensierten Pyron- bzw. Pyranringen (XIII), die der von VORLÄNDER u. KALKOW (LIEBIGS Ann. 309 [1899]. 384) beobachteten Bldg. von Octohydroxanthendionen entspreche, nicht zugänglich. — *Triacetsäure* (IV) (H. Weber), F. 185°, aus V mit 90%_{ig}. H₂SO₄, wurde mit Diazomethan zu *Methyl-2-methoxy-6-pyron-4* (F. 81°), mit Benzaldehyd zu *Benzal-bistriacetsäure*, C₁₉H₁₆O, C₆H₅·CH·(C₆H₅O₃)₂, F. 215°, kondensiert u. mit Diazobenzol zu *Benzolazotriacetsäure*, C₁₂H₁₀O₃N₂, F. 188—189°, gekuppelt, welche sich mit 2 Moll. Phenylhydrazin zu einer Verb. C₂₄H₂₂ON₆ (XII, R = CH₃), F. 183—184°, vereinigte. Mit Phenylhydrazin lieferte IV die kristallisierte Verb., C₁₈H₁₅ON₄, F. 153—155°, vermutlich das Phenylhydrazid der *Methyl-5-phenyl-1-pyrazolylessigsäure-3* (XI, R = CH₃), von COLLIE (Journ. chem. Soc., London 59 [1891]. 607) vielleicht in unreiner Form erhalten. *Methylenbistriacetsäure*, C₁₃H₁₂O₆ (aus IV u. CH₂O, F. 251°; *Diacetylderiv.*, F. 192°) wird mit 2 Moll. Diazobenzol zu *Benzolazotriacetsäure*, F. 188—189°, gespalten; dem Ringschluß nach VORLÄNDER (s. o.) ist sie nicht zugänglich. — *O-Benzoyl-yangonalacton*, C₂₁H₁₆O₅, F. 147°; wird von KOH in CH₃OH bei Raumtemp. gespalten. — *O-Cinnamoylyangonalacton*, C₂₃H₁₈O₅, F. 157°; ebenfalls leicht spaltbar. — *Verb.* C₂₆H₁₆O₄N₂, aus II u. Diazobenzol, F. 233—234°; gibt mit CH₂N₂ ein Harz, mit Phenylhydrazin *Verb.* C₃₂H₂₈O₂N₆ (vgl. XII), von 100° ab zu einem zähen Harz zusammenschmelzend. — *Methylenbisyangonalacton*, C₂₉H₂₄O₈, F. 269° (Zers.), aus II u. CH₂O. *Monoacetylderiv.*, F. 252°. — *Methylenbisyangonin*, C₃₁H₂₈O₆, aus I u. CH₂O, F. 253 bis 254°. — *O-Acetyldihydroyangonalacton*, C₁₆H₁₆O₅, F. 64°. — *C-Acetyldihydroyangonalacton* („Dihydroacetylisoangonalacton“), F. 107—108°. Aus dem O-Isomeren oder direkt aus Dihydroyangonalacton mit Acetanhydrid + Pyridin. Gibt mit Phenylhydrazin a) das n. *Phenylhydrazon*, C₂₂H₂₂O₄N₂ (VII, R = CH₃O·C₆H₄·CH₂·CH₂), F. 161°, b) die isomere *Pyrazolcarbonsäure*, C₂₂H₂₂O₄N₂ (VIII, R = C₆H₁₁O), F. 88°, c) das *Phenylhydrazon der Pyrazolcarbonsäure*, C₂₈H₂₈O₃N₄ (IX, R = C₆H₁₁O), F. 222°. — *Benzolazodihydroyangonalacton*, C₂₀H₁₈O₄N₂, F. 154°. — *Methylenbisdihydroyangonalacton*, farbloses Harz; *Monoacetat*, C₃₁H₃₀O₉, F. 162°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 820—28. 4/5. 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

HELLRIEGEL.

E. Biochemie.

Ludwig Nicolai, *Über Sichtbarmachung, Verlauf und chemische Kinetik der Oxyhämoglobinreduktion im lebenden Gewebe, besonders in der menschlichen Haut.* Es wurde

versucht, die Dissoziation des Oxyhämoglobins im lebenden Gewebe zu messen. Aus dem Licht einer KROMAYER-Quarzlampe wurden die Linien 759,1, 577,0 u. 546,1 $\mu\mu$ durch Filter isoliert. Die Red. des Hb-O₂ in einer abgeklemmten Schwimnhautpartie der menschlichen Hand wird durch die Intensitätsänderung des nichtabsorbierten mono- oder dichromat. Lichtes mit der Zeit verfolgt. Hierzu wurde ein neues photometr. Prinzip verwendet: Durch period. Unterbrechung des zu messenden Lichtstromes wird der in einer Cs-Photozelle auftretende elektr. Strom so gestaltet, daß er mittels Niederfrequenzverstärkern verstärkt u. nach Gleichrichtung leicht gemessen werden kann. In Übereinstimmung mit den in vitro an verd. Hb-Lsgg. von ROUGHTON u. HARTRIDGE erhaltenen Befunden wird ein monomolekularer Verlauf der HbO₂-Red. gefunden. Jene Autoren bestimmten die Halbwertszeit des Vorganges in vitro zu 0,025 sek. Vgl. findet sie in vitro zu 8 sek. Dies spricht unter Berücksichtigung der mittleren Capillarenlänge u. Blutströmungsgeschwindigkeit für einen geringen Grad der Ausnutzung des der Haut dargebotenen Sauerstoffs. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 229. 372—84. 15/2. 1932. Göttingen, Univ.) STERN.

G. Frank und S. Salkind, *Einige Bemerkungen zur Arbeit von M. Moissejewa: „Zur Theorie der mitogenetischen Strahlung.“* Die Kritik von M. MOISSEJEWA (C. 1932. I. 1102) an der Methode von GURWITSCH wird als unberechtigt zurückgewiesen. (Biochem. Ztschr. 246. 247—48. 15/3. 1932. Leningrad.) KREBS.

A. Gurwitsch und L. Gurwitsch, *Die mitogenetische Spektralanalyse. IV. Mitt. Das mitogenetische Spektrum der Nucleinsäurespaltung.* (III. vgl. C. 1931. II. 3349; vgl. auch C. 1932. I. 242.) Das „nucleolyt.“ Spektrum des Carcinombreies u. des Corncalepithels fällt gegenüber den bisher studierten glykolyt., oxydativen u. proteolyt. durch seine relative Langwelligkeit auf. Die zwei Streifen von je 20 Å Breite (2460 bis 2480 u. 2480—2500) erweitern in bedeutendem Maße die bisher bekannte Grenze der biol. mitogenet. Strahlung. Der optimale Wert für die nucleolyt. Strahlung der beiden Gewebe scheint ca. 6—8 Minuten zu betragen, für das glykolyt. Spektrum ca. 2 Minuten. (Biochem. Ztschr. 246. 124—26. 15/3. 1932. Leningrad, Inst. f. experim. Medizin.) SIMON.

A. Gurwitsch und L. Gurwitsch, *Die Fortleitung des mitogenetischen Effektes in Lösungen und die Beziehungen zwischen Fermenttätigkeit und Strahlung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die spektrale Zus. der angeregten u. fortgeleiteten Sekundärstrahlung der Nucleinsäure ergab eine vollständige Übereinstimmung mit dem durch Fermentspaltung der Carcinomnuclease gewonnenen Spektrum. Beachtenswert ist der Umstand, daß bei Bestrahlung mit 3220 Å das angeregte Spektrum in seiner Totalität kurzwelliger als das anregende Licht ist. Nach Ansicht der Vff. ist die Fermentwrkg. durchaus nicht immer eine „Kontaktwrkg.“, sondern eine Kettenrk. („Fernwrkg.“), der eine gegenseitige Anregung der Moll. durch Anstrahlung zugrunde liegt. (Biochem. Ztschr. 246. 127—33. 15/3. 1932. Leningrad, Inst. f. experim. Medizin.) SIMON.

E₁. Enzymchemie.

Albert Wassermann, *Übertragung von peroxydisch gebundenem Sauerstoff auf Schwefelwasserstoff durch Eisen.* (Vgl. C. 1931. II. 2986.) Die Oxydationsgeschwindigkeit von H₂S durch H₂O₂ ist von der Anwesenheit von Katalysatoren abhängig. Insbesondere ist Eisen als FeCl₃ zugesetzt, sehr wirksam. Auch Hämין beschleunigt. Die Oxydation von H₂S liefert S u. H₂SO₄. Da die enzymat. Wirksamkeit der Peroxydase (eine Eisen-Porphyrinverb., vgl. KUHN, HAND u. FLORKIN, C. 1932. I. 1675) durch H₂S gehemmt werden kann, soll in solchen Systemen keine peroxydat. O₂-Übertragung auf H₂S erfolgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 704—05. 4/5. 1932. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Institut f. med. Forsch. Inst. f. Chemie.) SCHÖBERL.

Mario Ghiron, *Enzyme und Immunität.* Vgl. beobachtete vermindertes u. verändertes Wachstum von Tuberkelbazillen auf Kulturmedien, denen an Stelle des Glycerins eine Lsg. von Leberesterasepräparaten verschiedener Tiere (bereitet nach WILLSTÄTTER) in Glycerin zugesetzt war. Die Resistenz der derart gezüchteten Bazillen gegenüber Säuren erwies sich als herabgesetzt. Enzymhaltige Bouillonkulturen von Tuberkelbazillen wurden von Meerschweinchen im Gegensatz zu nicht enzymhaltigen Kulturen selbst bei wiederholter Inokulation ohne Schaden vertragen. Die Einbringung des Enzyms in verkäste tuberkulöse Herde bewirkte rasche Hydrolyse u. Reinigung der Kavität. (Journ. trop. Medicine Hygiene 34. 164—66. 1931. Rom, Univ.) STERN.

Robert Elman, *Blutamylase und Erkrankungen der Pankreasdrüse.* (Arch. internal Med. 48. 828—35. Nov. 1931.) STERN.

Ryokichi Tsuji, *Studien über die Blutesterase*. Die Zerstörung des *Acetylcholin*s u. des diesem nahestehenden *Vagusstoffes*, der im Gewebe durch parasymph. Nervenreizung gebildet wird, durch Blut wird der Blutesterase zugeschrieben. *Adrenalin*, der natürliche Antagonist des vagalen Erregungsstoffes, hemmt merkwürdigerweise in hohen Dosen (40—400 mg/100 cem Serum) das Tributyrin- u. Acetylcholinspaltungsvermögen des Serums in vitro. In vivo wird nach Zufuhr von Adrenalin oder Cholin, Hautreizung, Nebennieren- u. Vagusreizung eine geringe Abnahme der Esterspaltung gefunden. Es stellte sich heraus, daß die Ursache in den *Blutentnahmen* selbst lag. Nach jeder Blutentnahme strömt esterascarme Lymphe in die Blutbahn u. setzt so den Esterasetiter durch Verdünnung herab. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 229. 344—53. 15/2. 1932. Innsbruck, Univ.) STERN.

Konrad L. Zirm, Fritz Reuter und Harry Willstaedt, *Zur Kenntnis der peroxydatischen Wirkung*. I. Mitt. *Eine quantitative Bestimmung der peroxydatischen Wirkung mittels Benzidin*. Es wird eine colorimetr. Methode angegeben, mit *Benzidin* als Substrat die peroxydat. Wrkg. von Peroxydase aus Meerrettich u. von Hämin zu bestimmen. Durch Einw. von Kaliumpermanganat auf Benzidin unter bestimmten Bedingungen wird derselbe Farbstoff wie durch die peroxydat. wirksamen Körper erzeugt; die durch Meerrettichperoxydase u. Hämin gebildeten Farbtintensitäten werden mit dieser Farbstofflg. als Standardvergleichslg. verglichen. Es werden, unter Benutzung dieser Methode Einheiten festgelegt, die gestatten, analog der von WILLSTÄTTER u. POLLINGER gewählten Nomenklatur, die peroxydat. Wirksamkeit eines Körpers zu bestimmen. (Biochem. Ztschr. 245. 290—98. 29/2. 1932. Berlin, Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Charité.) KOBEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Diaz Aguirreche und A. Castillo, *Absorptionsversuche an Pflanzen*. V. Mitt. *Untersuchung des Ammoniumnitrats und seines Einflusses auf die Kaliabsorption*. (IV. vgl. C. 1932. I. 1678.) Bei Zugabe konstanter Mengen KNO_3 u. wechselnder Mengen NH_4NO_3 zum Boden wird mit steigender NH_4NO_3 -Menge die Kaliabsorption der Pflanze geringer u. damit parallel geht das Pflanzengewicht zurück. NH_4NO_3 allein übt eine deutlich tox. Wrkg. aus, ebenso NH_4Cl u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 228—35. März 1932.) WILLSTAEDT.

Gustav Klein und Hans Linser, *Verteilung und Wandel des Aesculins in Aesculus hippocastanum L.* Auf Grund fluorometr. Methodik wird die Verteilung des Aesculins in *Aesculus hippocastanum* zu verschiedenen Jahreszeiten quantitativ verfolgt. Die Hauptmenge findet sich in der Rinde u. in den Knospenschuppen. Im Lauf des Alterns der Pflanzen steigt die Aesculinmenge dauernd an, nur zeitweise wird Aesculin auch verbraucht, so beim Treiben u. vor dem Laubfall. Doch wird mit dem fallenden Laub nur wenig Aesculin aus der Pflanze entfernt, so daß ihm keine Ausscheidungsfunktion zugesprochen werden kann. Das Aesculin wird mit dem Strom der Reservestoffe mitgeführt u. ist immer dort in größerer Menge zu finden, wo eine Stauung von Assimilaten (Ringelungsverss.) auftritt. Das Aesculin ist also kein unbrauchbares Endprod., sondern kann zeitweise wieder in den Stoffwechsel einbezogen werden. (Ztschr. wiss. Biol. Abt. E., Planta. Arch. wiss. Botanik 15. 767—816. 16/1. 1932. Biolab. Oppau d. I. G. Farbenind. A.-G. Ludwigshafen a. Rh.) LINSER.

R. D. Coghill und Dorotea Barnés, *Untersuchung der Nucleinsäure des Diphtheriebacillus*. Die Darst. der Nucleinsäure aus den Diphtheriebacillen erfolgte nach der von COGHILL (C. 1931. I. 3249) für die Darst. der Nucleinsäure aus Timotheegrasbakterien entwickelten Methode. Die Ausbeute beträgt (unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgeh. der Nucleinsäure [12—14%]) 0,81%. Die getrocknete Substanz enthält 14,39—14,73% N (KJELDAHL), 7,82—8,28% P. Guanin ist zu 9,32—9,50% vorhanden, Adenin sehr wenig. An Pyrimidinbasen wurden Cytosin, Uracil u. Thymin nachgewiesen. Der Pentosengeh. beträgt 12,4—13,8%. Die Rk. von FEULGEN (C. 1918. I. 450. 1924. II. 66) in der Modifikation von WIDSTRÖM (C. 1929. I. 1242) zeigte, daß 26 bis 29% Thymusnucleinsäure vorhanden sind. Der Vergleich der Analysenergebnisse mit denen der Hefenucleinsäure, der Nucleinsäure des Timotheegrasbakteriums, des Tuberkulosebakteriums u. der Thymusnucleinsäure zeigt, daß die Nucleinsäure des Diphtheriebacillus eng mit den Nucleinsäuren des pflanzlichen Typus zusammenhängt, was angesichts der bakteriolog. Zusammengehörigkeit von Tuberkulose- u. Diphtheriebacillus überraschend erscheint. Allerdings zeigt die Nucleinsäure des Diphtheriebacillus zum Unterschied von den pflanzlichen Nucleinsäuren eindeutig die Thymink. u. die

FEULGEN-Rk., die für die Hexosegruppe im Molekül charakterist. ist. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 30. 208—21. März 1932. New Haven [Conn.], Yale Univ., Sterling Chem. Lab.) WILLSTAEDT.

Aldo Castellani, Über einen Bacillus, der Rhamnose unter Gasbildung vergärt, nicht aber andere Kohlenhydrate, Alkohol oder hydroaromatische Verbindungen einer Serie von 28 geprüften Substanzen. Verwendung dieses Bacillus zur Erkennung und Identifizierung von Rhamnose. (Journ. trop. Medicine Hygiene 35. 81—85. 15/3. 1932. London, Ross Inst. — C. 1932. I. 694.) SIMON.

Selman A. Waksman, Principles of soil microbiology. 2nd ed. London: Bailliere 1932. 52 s. 6 d. net.

E₅. Tierphysiologie.

Guy Frederic Marrian und Geoffrey Arthur Dering Haslewood, Die Chemie des Oestrins. 5. Mitt. Der Mechanismus der Umwandlung von Trioxyoestrin in Ketoxyoestrin. (4. vgl. C. 1930. II. 3798; vgl. auch C. 1932. I. 829.) Das Oestrushormon ist bekanntlich von MARRIAN als Trioxyverb. $C_{18}H_{21}(OH)_3$, von DOISY, BUTENANDT u. anderen als Ketoxyverb. $C_{18}H_{22}O_2$ beschrieben worden. Die beiden Verbb. kommen nebeneinander im Schwangerenharn vor. Bzgl. ihres Zusammenhangs hat BUTENANDT (C. 1931. I. 2074; 1932. I. 3191) festgestellt, daß die Trioxyverb. beim Sublimieren im Hochvakuum mit K-Bisulfat Ketoxyoestrin liefert. Vff. untersuchen, ob die beobachtete Acidität des Hydroxyls im Ketoxyoestrin auf die phenol. Natur der OH-Gruppe zurückgeht oder auf eine Enolisation des Carbonyls; letzteres hat BUTENANDT (l. c.) angenommen. Eine solche Enolform muß intermediär nach Ansicht der Vff. auch bei der Dehydratation der Trioxyverb. auftreten. Die Überlegungen von THAYER, LEVIN u. DOISY (C. 1931. II. 2175), die aus der Alkaliunlöslichkeit des Ketoxyoestrinmonomethyläthers auf saure Natur des Hydroxyls schlossen, sind nicht stichhaltig, da das Enol-OH methyliert sein kann. Aus diesen Verss. ergibt sich nur, daß die saure Natur des Ketoxyoestrins nicht gleichzeitig durch Enolisation u. ein phenol. Hydroxyl bedingt sein kann. — Wenn im Ketoxyoestrin ein phenol. OH vorliegt, muß die W.-Abspaltung aus der Trioxyverb. an den beiden nichtsauren Hydroxylen stattfinden. Ist die Ketoxyverb. als Enol sauer, muß bei der Dehydratation das phenol. mit einem alkoh. Hydroxyl W. abspalten. Daß ersteres zutrifft, zeigen Vff. durch die Feststellung, daß, nach der Methode von BUTENANDT dehydriert, der Monomethyläther der Trioxyverb. den Monomethyläther des Ketoxyoestrins liefert.

Versuche. Es wird die Reindarst. von Trioxyoestrin beschrieben. Aus wss. A. F. 279,5—280,5° (schwache Zers.) $[\alpha]_{5461}^{25}$ in Py. 42,9°, in A. 73,6°, $[\alpha]_{5461}^{23}$ in Py. 78,3°, $[\alpha]_{5461}^{21}$ in A. + 78,3°. Wirksamkeit 7630000 Einheiten pro Gramm. Das Ketoxyoestrin hatte F. 242—246° (Zers.), in A. $[\alpha]_{5461}^{19} = +188^\circ$, Wirksamkeit: 16300000 u. 19400000 pro Gramm. — Trioxyoestrinmonomethyläther, $C_{19}H_{26}O_3$. Aus Trioxyoestrin mit Dimethylsulfat u. Lauge. Aus A. F. 162,5—164°. $[\alpha]_{5461}^{19} = +64,8^\circ$, $[\alpha]_{5461} = +65,8^\circ$ (in A.), + 29,9° (in Py.). — Ketoxyoestrinmonomethyläther, $C_{19}H_{24}O_2$. Wie das vorige oder aus letzterem mit K-Bisulfat im Hochvakuum. Aus wss. A., dann Methanol F. 164—167°; $[\alpha]_{5461}^{20}$ in Chlf. u. $[\alpha]_{5461}^{21}$ in Chlf. 171°. Oxim, $C_{19}H_{25}O_2N$, mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Na-Acetat hergestellt, aus A. mit W. F. 182—187°. (Biochemical Journ. 26. 25—31. 1932. London, Univ. Coll., Dept. of Physiol. and Biochem.) BERGMANN.

Y. Ohnishi, Über den Einfluß der endokrinen Drüsen auf die Entwicklung der Hühnerembryonen. V. Mitt. Über den Einfluß des Hypophysenvorderlappens. (IV. vgl. C. 1931. II. 3505.) Durch Injektion von Hypophysenvorderlappenextrakt vom Rind in das Eiweiß wurde die Entw. der Hühnerembryonen nicht beeinflusst. Die Schilddrüsen zeigten histolog. ein der Kolloidstruma ähnliches Bild. (Folia endocrinologica Japonica 7. 67—68. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

Y. Ohnishi, Über den Einfluß der endokrinen Drüsen auf die Entwicklung der Hühnerembryonen. VI. Mitt. Über den Einfluß der Schilddrüse. (V. vgl. vorst. Ref.) Durch Injektion von Schilddrüsenextrakt in das Eiweiß wurde die Entw. der Hühnerembryonen beim Bebrüten gehemmt. Die Schilddrüsen dieser Embryonen zeigten histolog. häufig kleinere, rundliche Follikel mit dicker Kolloidmasse im Innern, abgeplattetes Follikelepithel mit plattem Kern. Die Hoden zeigten Merkmale beschleunigter Entw. (Folia endocrinologica Japonica 7. 168—69. 20/11. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

T. Wada, *Über den Einfluß von verschiedenen Capillargiften auf die Atembewegung des Kaninchens*. Senfö, Cantharidin, Crotonöl u. Cobragift ergeben die gleichen Atmungskurven wie die Histamindyspnoe beim Kaninchen. Sie werden ebenso wie beim Histamin durch kleine Dosen Adrenalin vollständig behoben, durch große Dosen Atropin aber nicht. Die durch die untersuchten Gifte hervorgerufene Atemnot ist also einfach eine Folgeerscheinung des durch die Dilatation u. Transsudation der Lungencapillaren hervorgerufenen reflektor. Bronchialmuskelkrampfes. — Pituitrin hemmt ebenso wie Adrenalin die Histamindyspnoe. (Folia endocrinologica Japonica 7. 71—72. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

S. Kubo, *Über den Einfluß der Cyankalivergiftung auf den Fett- und Lipoidgehalt des Blutes, insbesondere über den Einfluß verschiedener Hormone auf die Cyankaliwirkung*. I. Mitt. *Über den Einfluß des Insulins, der Schilddrüsensubstanz und des Adrenalins auf die Cyankaliwirkung*. Nach Injektion von Cyankalilsg. stieg beim Kaninchen der Fett- u. Lipoidgeh. des Blutes. Durch Insulininjektion oder perorale Verabreichung von Schilddrüse wird diese Vermehrung gehemmt, durch Adrenalininjektion verstärkt. (Folia endocrinologica Japonica 7. 169—70. 20/11. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

S. Kubo, *Über den Einfluß der Cyankalivergiftung auf den Fett- und Lipoidgehalt des Blutes, insbesondere über den Einfluß verschiedener Hormone auf die Cyankaliwirkung*. II. Mitt. *Über den Einfluß der Geschlechtsdrüsen auf die Cyankaliwirkung*. (I. vgl. vorst. Ref.) Extrakte aus Hoden, Ovarien u. Teilen von Ovarien wurden auf ihren Einfluß auf die lipidsteigernde Wrkg. des Cyankaliums untersucht. (Folia endocrinologica Japonica 7. 170—71. 20/11. 1931.) WADEHN.

S. Kubo, *Über den Einfluß der Cyankalivergiftung auf den Fett- und Lipoidgehalt des Blutes, insbesondere über den Einfluß verschiedener Hormone auf die Cyankaliwirkung*. III. Mitt. *Über den Einfluß der Injektion von Extrakt der Nebennierenrinde und weiter den der Thyreoidektomie auf die Cyankaliwirkung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Durch Injektion von Nebennierenrindenextrakt wird bei Kaninchen die durch Cyankalivergiftung verursachte Vermehrung des Fett- u. Lipoidgeh. gehemmt; nach Schilddrüsenentfernung wird die Vermehrung des Fett- u. Lipoidgeh. nach Cyankalivergiftung verstärkt. (Folia endocrinologica Japonica 7. 188—89. 20/2. 1932.) WADEHN.

Robert Daniel Lawrence und Robert Alexander Mc Cance, *Die Wirkung von Hunger, Phlorrhizin, Schilddrüsensubstanz, Adrenalin, Insulin und Pituitrin auf die Verteilung des Glykogens bei der Ratte*. Durch Hunger wurde der Glykogengeh. von Herz, Niere u. Magen nicht vermindert. Nach Phlorrhizin sank der Glykogengeh. von Leber u. Muskel unter den Hungerspiegel, das Glykogen in Herz, Magen u. Niere blieb unverändert. Verfütterung von Schilddrüse senkt den Glykogengeh. des Herzens; Herz u. Leber derart behandelter Tiere verlieren die Fähigkeit, Glykogen zu speichern, auch dann, wenn viel Kohlehydrat zugeführt wird; der Muskel mit Schilddrüse behandelter, 24 Stdn. hungernder Tiere hat seine Fähigkeit zum Glykogenaufbau behalten. Adrenalin vermehrt das Leberglykogen u. vermindert das Muskelglykogen hungernder Tiere, auf das Glykogen der anderen Organe ist es ohne Einw. Insulin vermindert leicht Leber- u. Muskelglykogen, der Glykogengeh. von Herz, Magen u. Niere ist unverändert. Pituitrin hatte überhaupt keinen Effekt auf das Glykogen. (Biochemical Journ. 25. 570—78. 1931. King's College Hosp., S. E. 5., Biochem. Dep.) WADEHN.

J. K. Lewis und Donald Mc Eachern, *Über das Erhaltenbleiben der beschleunigten Schlagfolge im isolierten Herzen und Aurikel des thyreotoxischen Kaninchens; die Einwirkung von Jodiden, Thyroxin und Adrenalin auf diese Erscheinung*. Die isolierten Herzen u. Aurikel von Kaninchen, die längere Zeit unter der Einw. von Schilddrüsenmedikation sich befanden u. bei denen der Herzschlag stark beschleunigt war, zeigen eine deutlich schnellere Schlagfolge als Präparate von n. Tieren. Jod u. Jodide (1:100000 bis 1:4000000) hatten auf die Aurikel keine Einw., verlangsamten aber in einer Reihe von Fällen den Herzschlag u. verkleinerten die Amplitude. Dies war sowohl bei n. als thyreotox. Herzen der Fall. Thyroxin u. Desjodothyroxin hatten in keinem Falle eindeutigen Effekt. Adrenalin steigerte bei den thyreotox. Herzen Schlag u. Amplitude stärker als bei den n. Bei sehr hohen Verdünnungen des Adrenalins (1:100000000) bestand dieser Unterschied nicht mehr. (Bull. Johns Hopkins Hospital 48. 228—41. 1931. Johns Hopkins Hosp. and Univ., Cardiograph. Lab.) WADEHN.

Tomosada Sato, *Der Einfluß von synthetisch dargestelltem Thyroxin auf das Wachstum von gezüchtetem Gewebe*. Synthet. Thyroxin „R o c h e“ befördert das Wachstum gezüchteten Herzgewebes, der Fibroblasten von Hühnerembryonen, des ge-

züchteten Lungengewebes von Kaninchenembryonen u. des Hühnermyxosarkoms. Die verwandten Konz. lagen zwischen 1:100000 u. 1:1 Million. — Zum Studium der Wrkg. einzelner Hormone sind gezüchtete Gewebe besonders geeignet, da diese dem Wechselspiel der Hormone des Organismus entzogen sind. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 13. 39—44. Kioto, Univ. Mikrobiol. Inst.) WADEHN.

Esmé Gilroy, *Die Wirkung von Arginin auf das Körpergewicht von Mäusen, die Thyroxininjektionen erhielten und denen dann der Tumor M 63 implantiert wurde.* (Vgl. C. 1931. I. 110. 1130.) Die Injektion von Arginin verhinderte den Gewichtsabfall, der nach Thyroxininjektion bei den implantierten Tieren einzutreten pflegt. Arginin dürfte zur Bldg. von Zucker benutzt werden, der bekannterweise die Thyroxinwrkg. auf den Stoffwechsel modifiziert. (Biochemical Journ. 25. 414—17. 1931. Edinburgh, Univ., Dep. of Animal Genetics.) WADEHN.

S. Kubo, *Über den Einfluß der Epinephrektomie auf den Fettgehalt verschiedener Organe, insbesondere über den Einfluß des Schwefels auf diesen Fettgehalt der epinephrektomierten Tiere.* Nach Epinephrektomie war bei Ratten die Zunahme des Körpergewichts geringer als bei Kontrollen, der Fettgeh. von Herz, Leber, Niere u. Skelettmuskel niedriger. Die Fütterung der epinephrektomierten Ratten mit S bewirkte eine bessere Zunahme des Körpergewichts u. Hebung des Fettgeh. der Organe. (Folia endocrinologica Japonica 7. 189. 20/2. 1932. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

S. Kubo, *Über den Einfluß der innersekretorischen Drüsen auf den Schwefelgehalt in den verschiedenen Organen.* I. Mitt. *Über den Einfluß des Schwefels, des Insulins und der Schilddrüsensubstanz.* Nach S-Fütterung u. nach Insulininjektionen zeigte der Gesamt- u. Neutral-S-Geh. in den meisten Organen, besonders in den Nebennieren, in denen auch der Sulfatgeh. erhöht war, deutliche Vermehrung. Nach Schilddrüsenfütterung kam es in den meisten Organen, darunter in der Nebenniere, zur Abnahme des Gesamt- u. Neutral-S-Geh., der Sulfatgeh. war in der Nebenniere u. einigen anderen Organen vermehrt. (Folia endocrinologica Japonica 7. 176—77. 1931. Kyoto, Univ., I. Med. Klin.) WADEHN.

S. Kubo, *Über den Einfluß der innersekretorischen Drüsen auf den Schwefelgehalt in den verschiedenen Organen.* II. Mitt. *Über den Einfluß der Nebenniere.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Verfütterung von Nebennierenpulver u. die Injektion von Interrenin (Nebennierenpräparat) bewirkte bei Kaninchen in den meisten Organen u. besonders stark in der Nebenniere eine Zunahme von Gesamt- u. Neutral-S, in der Nebenniere auch von Sulfat-S. Bei Adrenalininjektion kam es in den meisten Organen zur Verminderung des Gesamt- u. Neutral-S, dagegen zur Vermehrung des Sulfat-S in Schilddrüse, Parotis, Leber u. Hoden. (Folia endocrinologica Japonica 7. 178. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

S. Kubo, *Über den Einfluß der innersekretorischen Drüsen auf den Schwefelgehalt in den verschiedenen Organen.* III. Mitt. *Über den Einfluß der Geschlechtsdrüsen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Fütterung männlicher Kaninchen mit Hodenpulver vermindert in den meisten Organen den Gesamt-, Neutral- u. Sulfat-S, nur im Hoden steigt der Sulfat-S an. Fütterung weiblicher Kaninchen mit Zwischengewebe des Ovariums vermindert den S-Geh. der meisten Organe, Fütterung mit Corpus luteum-Substanz bewirkt Vermehrung des S-Geh. (Folia endocrinologica Japonica 7. 179. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

Edward L. Corey, *Die Permeabilität der Plazenta der weißen Ratte für Insulin.* Während des letzten Drittels der Tragzeit ist die Plazenta der weißen Ratte sehr permeabel für Insulin, sowohl auf dem Wege von der Mutter zum Fötus als auch auf dem umgekehrten Wege. (Physiol. Zoölogy 5. 36—48. Jan. 1932. Univ. of Virginia, Physiol. Lab.) WADEHN.

J. Feigenbaum, *Einige ungewöhnliche Erscheinungen bei der Insulinwirkung.* Bericht über einen Fall, der nach Insulininjektion langdauernde Bewußtlosigkeit, Krämpfe u. psych. Störungen anderer Art aufwies. Das Nervensystem scheint primär in die Insulinwrkg. einbezogen zu werden. (Canadian med. Assoc. Journ. 26. 410—13. April 1932. Montreal.) WADEHN.

Sören L. Ørskov, *Der Gehalt an Milchsäure und „X-Säuren“ im Blut und in Organen bei Ruhe, nach Muskelarbeit und bei verminderter Sauerstoffzufuhr.* Die Differenz zwischen der Gesamtmenge der ätherlöslichen Säuren u. der Milchsäure wird als „X-Säuren“ bezeichnet. Muskelarbeit sowie O₂-Mangel bewirken eine Zunahme des Milchsäure- u. X-Säuregeh. bei Kaninchen. (Biochem. Ztschr. 245. 239—51. 29/2. 1932. Kopenhagen, Univ., medicin.-physiol. Inst.) SIMON.

Karel Kácl, *Der Einfluß der Muskelarbeit auf den Kreatin- und Kreatiningehalt im Blute normaler Menschen*. Unmittelbar nach Beendigung einer körperlichen Übung vermehrt sich das präformierte Kreatinin nur um 0,05 mg-%, das Gesamtkreatinin jedoch um 0,47 mg-% u. das Kreatin um 0,48 mg-%. Nach 1 Stde. Ruhe beträgt der Zuwachs des präformierten Kreatinins 0,14 mg-%, der des Gesamtkreatinins 0,26 mg-% u. des Kreatins 0,13 mg-%. Unmittelbar nach Beendigung der Muskelanstrengung zeigen die beiden letzteren Komponenten eine bedeutende Zunahme. Nach einer 3-std. Ruhepause kehren alle Werte zum Ursprungsstand zurück. Bei Sport ausübenden Personen ist der Einfluß körperlicher Anstrengung kleiner als bei den übrigen. Die Zunahme des Kreatins u. Kreatinins im Blute entspricht nicht der Größe der Anstrengung. (Biochem. Ztschr. 245. 452—58. 29/2. 1932. Prag, Univ., medizin.-chem. Inst.) SIMON.

Zacharias Dische und Helene Goldhammer, *Über die Wirkung verschiedener Kohlenhydratgaben auf den Blutzucker und Blutphosphor bei Muskelarbeit*. Muskelarbeit bewirkt bei Hunden beträchtliche Abnahme des Blutzuckers, Sinken des anorgan. P u. Steigerung des säurelöslichen P. Perorale Rohrzuckerzufuhr hebt die Blutzuckersenkung auf, die Abnahme des anorgan. P ist geringer, der säurelösliche P nimmt deutlich ab. Glucose, Maltose, Dextrin u. Lävulose für sich allein sind ohne Einfluß auf diese Erscheinung. (Biochem. Ztschr. 247. 8—34. 15/4. 1932. Wien, Univ., Physiol. Inst.) SIMON.

E. A. Wladimirowa und E. E. Martinson, *Vergleichendes Studium der Wirkung von essigsauerm Natrium und Calcium bei Einführung in den Magen auf die Zusammensetzung des Harns und die Alkalireserve des Blutes*. Na-Acetat erhöht außerordentlich stark die Harnalkalität u. die Menge der anorgan. Basen, der P-Geh. wird in den ersten Stdn. kaum verändert. Einführung von Ca-Acetat läßt die Harnrk. unverändert, das Säure-Basengleichgewicht wird nicht stark nach der bas. Seite verschoben, die P-Menge wird stark vermindert. (Biochem. Ztschr. 247. 153—60. 15/4. 1932. Omsk, Medizin. Inst., u. Leningrad, Wassiljostrowsches Hospital f. Infektionskrankheiten.) SIMON.

L. J. Del Baere, *Über den Mechanismus der Blutgerinnung*. Mittels Kataphorese wird gezeigt, daß Thrombin positive elektr. Ladung besitzt, während Prothrombin negativ geladen ist. Die Blutgerinnung wird daher als eine Ausflockung des negativ geladenen Fibrinogens durch das positiv geladene Thrombin angesehen. Kolloidosmot. Messungen ergeben, daß, obwohl durch Einw. von Thrombin keine Ausflockung der Serumweißkörper erfolgt, doch eine Kupplung zwischen beiden Körpern stattfindet. An Verss. von BUNGENBERG DE JONG (C. 1930. I. 1443. 1931. I. 2028) wird auseinandergesetzt, daß ohne Thrombinneubldg. nach der Gerinnung mehr Thrombin vorhanden sein kann als vorher. (Biochem. Ztschr. 246. 38—45. 15/3. 1932. Sumatra, Bindjei Bangkatanspital.) SIMON.

Bernhard Stuber und Konrad Lang, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung*. XXIV. Mitt. *Über die Hemmung der Blutgerinnung durch Liquoid*. Die hemmende Wrkg. des Liquoids (polyanetholsulfosaures Na) auf die Blutgerinnung beruht auf der Bldg. von Liquoid-Eiweißsalzen, die z. T. sogar durch Hitze nicht mehr koagulabel sind. Ähnlich dem Liquoid wirkt Germanin. (Biochem. Ztschr. 244. 214 bis 221. 12/1. 1932. Kiel, Städt. Krankenanstalt.) KREBS.

Alexander Partos, *Gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Blutzuckergehalt und Blutgerinnungszeit*. VIII. *Über die Gerinnungstheorie von Stuber und Lang*. (Vgl. C. 1931. I. 1631.) Frühere Unterss. des Vfs. zeigten einen Zusammenhang zwischen Blutzuckergeh. u. Blutgerinnungszeit; STUBER u. LANG (C. 1929. I. 406) halten die bei der Glykolyse entstehende Milchsäure für die wirksame Ursache bei der Gerinnung. Vf. hält die Methodik von STUBER u. LANG für fehlerhaft; bei Anwendung seiner eigenen Methodik konnte ein Zusammenhang zwischen Glykolyse u. Gerinnung nicht festgestellt werden; die Menge der entstehenden Milchsäure ist kein Maß für die Glykolyse. Die Gerinnungstheorie von STUBER u. LANG wird abgelehnt. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 229. 336—43. 15/2. 1932. Nitra, CSR.) H. WOLFF.

K. Hoesch, *Über die Frühacidose bei akuter akklamptischer Nephritis und über die Konzentration und Dissoziationskonstante der auftretenden Säuren*. Mit Hilfe der elektrometr. Titration des Serumultrafiltrats konnte bei akuter eklampt. Nephritis eine Säurezunahme des Blutes nachgewiesen werden. Bis zu etwa 25% ist die Milchsäure die Ursache der Frühacidose. Fettsäuren sind bei der Säurezunahme nur in ganz geringer Menge beteiligt, P₂O₅, Acetessigsäure u. Oxybuttersäure kommen nicht in

Betracht. Vielleicht ist die Zunahme der Säuerung auf aromat. Oxysäuren zurückzuführen. (Ztrbl. inn. Med. 53. 484—90. 16/4. 1932. Düsseldorf, Med. Klin.) FRANK.

Jui-wu Mu, *Experimenteller Beitrag zur Therapie allergischer Erkrankungen. Über die Beeinflussung der Salvarsanüberempfindlichkeit des Meerschweinchens durch Calcium, Natriumacetat und Ammoniumchlorid*. Die experimentelle Überempfindlichkeit des Meerschweinchens gegen Neosalvarsan nach FREY wird durch Ca-Zufuhr weder in ihrer Früh-, noch in ihrer Spätirk. verändert. Dasselbe trifft für die Frühirk. zu für CH_3COONa u. NH_4Cl . Bei der Spätirk. sieht man jedoch unter besonderen Versuchsbedingungen eine gewisse Abschwächung der Überempfindlichkeit, wobei die erstgenannte Verb. die wirksamere war. (Arch. Dermat. Syphilis 165. 27—36. 17/2. 1932. Zürich, Hautklinik.) SCHNITZER.

A. Demnitz und W. Scholz, *Über die Resorption von Heilserumpräparaten mit verschiedener Eiweißkonzentration*. Die Geschwindigkeit der Resorption von Heilserumpräparaten steht im umgekehrten Verhältnis zum Eiweißgeh. der Sera. Die Verwendung eiweißarmer Sera ist daher für die intramuskuläre u. vor allem für die subcutane Anwendung von besonderer Bedeutung. (Klin. Wchschr. 11. 588—90. 2/4. 1932. Marburg a. d. Lahn, Inst. f. experim. Therapie.) FRANK.

S. Schmidt-Nielsen und Arnold Johansen, *Über die Zusammensetzung des Urins der Walfische*. II. *Ergänzung*. Bestimmt wurden Gesamt-N, Proteine, NH_3 , Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatin, Gesamt-S, S oxydiert, S-Äther, P_2O_5 , Cl, CaO, MgO, Na_2O , K_2O , Asche. (Kong. Norske Vidensk. Selskab Forhandl. 4. 121—123. 1931. Sep.) CH. SCHMIDT.

Tomiji Osuka, *Über die Beeinflussung des Kohlenstoff- und Oxydationsquotienten des Harns durch enterale Zufuhr von Aminosäuren*. In physiolog. u. patholog. Harnen sind die Schwankungen der O : N-Quotienten immer größer als die der C : N-Quotienten. Für Stoffwechsellvers. sind beide Quotienten gleich gut zu verwerten, wenn man von dem Vorteil der einzelnen Methode absieht. Es ist anzustreben, beide Quotienten gleichzeitig zu bestimmen. (Biochem. Ztschr. 246. 104—16. 15/3. 1932. Berlin, Univ., Experim.-biolog. Abt. d. Patholog. Inst.) SIMON.

G. Dreßler, *Quantitative Untersuchungen über die CO_2 -Wirkung am normalen und morphinisierten Atmungszentrum*. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 160. 238—54. 1931. Leipzig, Univ., Pharmakolog. Inst.) WADEHN.

E. B. Forbes und Max Kriss, *Über die Analyse der Kurve der Wärmeproduktion in Beziehung zur Ernährungsart*. Die Wärmeproduktionskurve des Rindes im Verlauf vom Hungerzustand bis zum dreifachen der zum Gleichgewicht nötigen Futtermenge wurde zerlegt, soweit sie von den Komponenten Protein, Fett u. Kohlehydrat abhängt, ferner wurde untersucht, in welcher Weise die Wärmeproduktion in Abhängigkeit vom Verbrauch der Körpersubstanz vor sich geht. Fett liefert etwa 83—86% der gesamten Wärme. Die Lieferung von Wärme durch die Kohlehydrate war unter allen Bedingungen die gleiche u. war dem Fett gegenüber eine Ergänzung. Die Zus. bzw. Herkunft der Körperwärme in den verschiedenen Phasen der Kurve vom Hungerzustand bis zu dreifacher Zufuhr der Erhaltungsration wird eingehend diskutiert. (Journ. Nutr. 5. 183 bis 197. März 1932. Pennsylvania, State Coll., Inst. Animal Nutr.) SCHWAIBOLD.

Van Stolk, J. Guilbert und H. Péneau, *Carotin und Vitamin A*. Vf. haben im unversehbaren Anteil der Karottenlipoiden folgende vier Substanzen nachweisen können: β -Carotin, opt. inakt., Absorptionsmaxima bei 4907, 4619, 4300; α -Carotin, $[\alpha]_{D}^{25} = +233^\circ$, Absorptionsmaxima gegen die des β -Carotins um ca. 60 Å nach langen Wellen verschoben, ein noch unbekanntes Pigment, das bei 4284 u. 4046, also bei kürzeren Wellenlängen als β -Carotin Absorptionsmaxima besitzt, u. ein Sterin, das $[\alpha]_D = -19^\circ$ zeigt. Es gibt positive LIEBERMANN-BURCHARD- u. SALKOWSKI-Rk. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 550—553. März 1932.) BERGMANN.

Ottar Rygh, *Zur Chemie des C-Vitamins*. (Vgl. C. 1932. I. 834.) Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten des Vf. Das o-Diphenol-Methylornarcotin, das antiskorbut. Wrkg. besitzt, vermag in ganz schwach alkal. Lsg. aus Glykokoll, aber nicht aus Tyrosin oder Tryptophan NH_3 abzuspalten, kann also als Oxydationskatalysator auftreten. Es geht mit Luft- O_2 in ein Chinon über, wobei die — schwach alkal. — Lsg. dunkelbraun wird. Hiermit hängt möglicherweise seine Wirksamkeit im Organismus zusammen. (Angew. Chem. 45. 307—09. 23/4. 1932.) BERGMANN.

A. G. van Veen, *Die empirische Formel des antineuritischen Vitamins*. V. Mitt. über das antineuritische Vitamin. (IV. vgl. C. 1931. II. 1876.) Das nach dem Verf. des Vf. aus Reiskleie gewonnene Vitaminchlorhydrat kristallisiert wie das von JANSEN

u. DONATH in reinem Zustand in Nadeln, in unreinem in Nadelbüscheln. Es schm. bei 250° unter Zers. u. wird 5—10° vorher gelbbraun. Mischprobe mit dem viel unschärfer schm. Präparat von JANSEN u. DONATH ergab die Identität. Das Präparat des Vf. gibt keine PAULI-Rk., was auch SMITH u. SEIDELL (C. 1931. I. 3371) u. KINNERSLEY u. PETERS (C. 1931. II. 264) festgestellt haben. Pikrolonat u. Chloraurat hatten gleichfalls gleiche Eigg. wie die von JANSEN u. DONATH beschriebenen Verbb. Das aus A.-Methanol am besten umzukristallisierende Chlorhydrat hält anorgan. Verbb. sehr fest u. bringt beim Vers. der Hydrierung Pt u. Pd in kolloide Lsg. Beim Trocknen bei 100° tritt etwas Verfärbung u. Klebrigwerden ein; doch ändern sich Analysenwerte u. Wirksamkeit nicht. Für C, H u. N wurde durchschnittlich 41, 5,9, 15,2% gefunden, also viel weniger als von JANSEN u. DONATH. Das Goldsalz zeigte 41,3% Gold, 15,3% O, 2,2% H, 5,8% N. Es kommen für das Chlorhydrat die Formeln $(C_6H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_x$ oder $(C_{12}H_{20}N_4O_5 \cdot 2HCl)_x$ in Frage; erstere wird für wahrscheinlicher gehalten. Der von JANSEN u. DONATH beobachtete Nd. mit Quecksilbersulfat wird von den reineren Präparaten des Vf. nicht gegeben bzw. nur in geringer Menge. Allmählich wird auch das Vitamin niedergeschlagen. Beim Behandeln der Hg-Salz-haltigen Lsg. mit H₂S wird viel Vitamin von Quecksilbersulfid adsorbiert; nur bei schnellem Arbeiten kann man (80%) Vitamin aus dem Filtrat gewinnen. Dabei scheint die Wirksamkeit etwas zugenommen zu haben. Mit anderen Säuren gelang es nicht, Salze zu gewinnen. — Vf. hält es nicht für unmöglich, daß das von ihm isolierte Prod. nur das Provitamin ist, u. daß das wirksame Prinzip der Hefe nicht mit dem der Reiskleie ident. ist. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 265—72. 15/2. 1932. Batavia-Centrum, Java.) BERGMANN.

A. G. van Veen, *Die Eigenschaften des antineuritischen Vitamins der Reiskleie*. VI. Mitt. über das antineuritische Vitamin. (V. vgl. vorst. Ref.) Das nicht mit Quecksilbersulfat gereinigte Vitamin hält mehr als 1 Äquivalent Salzsäure zurück — was die Stabilität erhöht —, gibt mit Ferrichlorid, Pikrinsäure, Sodaslg., Glyoxylsäure u. Schwefelsäure u. Nitroprussidnatrium (nach Zuzügen von Formaldehyd, Aceton oder Alkali) keine Farbrk. u. keine Biuretrk. u. liefert kein wl. Cuprisalz. Wolframsäurelsg. u. ebenso Goldchlorid gibt noch in einer Verdünnung von 1:10000 einen Nd., während die Platinchloridverb. in W. ll. ist, ebenso die Cadmiumchloridverb. Das Vitamin ist sehr oxydabel, besonders gegenüber saurer Permanganatlsg., Bromlauge u. H₂O₂, u. verharzt leicht (unter Inaktivierung). Es wird geschlossen, daß das Mol. keine Amino-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Carbonyl- u. Iminogruppen besitzt; ebenso ist es frei von Methylimid u. Methoxyl. Konz. Schwefelsäure inaktiviert schon bei 0°, ebenso Erhitzen, besonders in neutralem oder schwach alkal. Medium. 1 Äquivalent Chlorhydrat verbraucht fast 2 Äquivalente Lauge, doch ist der Titrationsendpunkt unscharf. Erhitzen mit konz. HCl gibt ein gut kristallisiertes, inakt. Chlorhydrat vom F. 210°. Benzaldehyd reagiert mit dem Vitamin nicht. — Das Chlorhydrat wird durch Kohle bei p_H = 6 u. saure Erde bei p_H = 4—5 gut adsorbiert. — Beim Reduzieren mit Zinn, Zink, Magnesium oder Eisen in Säure, ebenso mit Acetylchlorid, Acetanhydrid, Thionylchlorid entstehen inakt. Öle; bei der katalyt. Hydrierung wird mindestens 1 Mol. H₂ aufgenommen. Mit Benzolsulfochlorid, Benzoylchlorid, Formaldehyd u. Ninhydrin tritt keine Rk. ein. Von salpetriger Säure wird das Vitamin bei 0° kaum, bei 30—40° lebhaft angegriffen; ebenso scheint mit diazotierter Sulfanilsäure Kondensation einzutreten (trotz der negativen PAULI-Rk.). Casein adsorbiert das Vitamin sehr glatt. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51. 279—83. 15/2. 1932. Batavia-Centrum, Java.) BERG.

Pearl Summerfeldt, *Über den Wert einer erhöhten Zufuhr von Vitamin B₁ und Eisen bei der Ernährung von Kindern*. Die tägliche Verabreichung von etwa 1/8 kg eines Spezialcerealienmischens (enthaltend 53% Weizenmehl, 18% Hafermehl, 10% Roggenmehl, 15% Weizenkeimlinge, 2% Knochenmehl, 1% Brauereitrockenhefe u. 1% Alfalfablättermehl) an Kinder hatte im Laufe von 10 Wochen eine 3,57-mal höhere Gewichtszunahme bewirkt als bei den Kontrollkindern bei Ernährung mit gewöhnlichen Cerealien. Beim Vertauschen der Ernährungsweise wandelten sich die Gewichtskurven entsprechend. Die Hämoglobinkonz. verhielt sich etwa wie 11,29% (bei den Versuchskindern) zu 10,3 (Kontrollen). Die Wrkg. wird zurückgeführt auf die reichliche Zufuhr von Ca, P, Fe, Cu u. der Vitamine A, B₁, B₂ u. E mit dem Spezialgemisch. (Amer. Journ. Diseases Children 43. 284—90. Febr. 1932. Toronto, Univ., Dep.-Paediatrics.) SCHWAIBOLD.

Minerva Kellogg und **Walter H. Eddy**, *Besitz Vitamin B₁ eine Bedeutung bei der Verhinderung von Caries?* In verschiedenen Verss., in denen B-frei ernährte Ratten Zusätze von Citronensaft erhielten, trat Zahncaries auf. Bei Tieren, die außerdem

noch Vitamin-B-haltige Prodd. (Orangensaft, Hefe) erhielten, trat Caries nicht auf. Diese Befunde weisen darauf hin, die Frage zu klären, ob einerseits der saure Citronensaft Caries verursacht u. andererseits Vitamin B eine derart starke Caries verhindernde Wrkg. hat. (Dental Cosmos 74. 334. April 1932. New York, Columbia Univ.) SCHWAIB.

Elizabeth M. Koch und F. C. Koch, *Über den Vitamin-C-Gehalt von Orangenmarkgetränk*. Unters. an Meerschweinchen mit verschiedenen Zubereitungen hatten folgende Ergebnisse: Handelsmäßig ausgepresster Orangensaft hatte gleichen C-Geh. wie mit der Hand hergestellten. Bei Aufbewahrung im gefrorenen Zustand oder im Eisschrank trat in 3 Wochen starker Verlust an C ein, nach 3 Monaten war alles zerstört. Wurde Orangenmark mit Zucker, Citronensäure, etwas Konservierungsmittel (Na-Benzolat) u. Farbstoff (Endvol. des ursprünglichen Marks 1,7) versetzt, so war nach 3 Monaten alles Vitamin C erhalten, wahrscheinlich wegen der Acidität u. des Zuckergeh. Bei Verdünnung mit W. auf das 12,3-fache (bei der handelsmäßigen Herst. als gebrauchsfertiges Getränk) verlor das Prod. allmählich seinen C-Geh. Bei Verdünnung unter Luftausschluß u. niedriger Temp. tritt später keine Zerstörung der C-Wrkg. ein. (Ind. engin. Chem. 24. 351—52. März 1932. Chicago, Univ., Dep. Physiol. Chem. u. Pharmacol.) SCHWAIBOLD.

J. Schmidt und H. Vogel, *Milchviehfütterungsversuche mit Palmkern- und Cocoskuchen und einem Gemisch beider Ölkuchen*. Es trat in allen Fällen der angegebenen Zufütterung (3 kg täglich) eine merkliche Steigerung des Fettgeh. der produzierten Milch ein, die individuell sehr verschieden war u. am höchsten bei Verabreichung des angeführten Gemisches. (BIED. Ztrbl. Agrik.-Chem. Abt. B. Tierernährung 3. 520—39. Jan. 1932. Göttingen, Univ., Inst. Tierzucht u. Molkereiwesen.) SCHWAIBOLD.

Nikolaus Remer, *Über die Beifütterung von Kohlenhydraten an Saugkälber unter Berücksichtigung der Milcheiweißausnutzung*. Kartoffelflocken mit Brennermilchzusatz können als Beifütterung bei sonstiger Vollmilchfütterung von der ersten Lebenswoche an gegeben werden, später bis 400 g täglich, wodurch 2 l Vollmilch ersetzt werden. Die Milcheiweißausnutzung wird so in geringem Maße herabgesetzt, ebenso, aber stärker, die Eiweißzers. im Körper (vergleichende N. u. S-Bilanzen). (BIED. Ztrbl. Agrik.-Chem. Abt. B. Tierernährung 3. 463—506. Jan. 1932. Breslau, Univ., Agrikulturrehem. u. Bakteriolog. Inst.) SCHWAIBOLD.

Philip J. Schaible, *Die Plasmalipoide bei Milch gebenden und nicht Milch gebenden Tieren*. Bei Milchkühen sind die Zahlen für Gesamtfettsäuren, Lipoid-P u. Neutralfett im Plasma höher als bei jungen Ochsen u. nicht Milch gebenden Kühen. Individuelle Schwankungen im Geh. der einzelnen Substanzen blieben von der Milchbildg. unbeeinflusst. Unabhängig von der Milchbildg. zeigten die Fettsäuren des Plasmalecithins einen viel schwächer ungesätt. Charakter als die Cholesterinester, während die JZ. der Fettsäuren des Neutralfestes dazwischen lag. — Vielleicht spielen daher die Cholesterinester eine Rolle im Fetttransport. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Lactation nur eine größere Menge Fett verlangt, nicht aber Unterschiede in der Verteilung oder in der Art der Fette bedingt. (Journ. biol. Chemistry 95. 79—88. Febr. 1932. Ithaca, Cornell Univ.) CH. SCHMIDT.

N. Berend, *Über die Rolle der stark ungesättigten Fettsäuren im Organismus*. (Vgl. C. 1931. I. 1630.) Im n. Hundebut beträgt die Menge der stark ungesätt. Säuren, als Triarachidonat berechnet, 18 mg-%, also 3,5—4% des Gesamtfettes. 57% des Triarachidonats sind im Serum, der Rest in den Formelementen enthalten. Bei Hunger sind die Werte um 25% vermindert, im Höhepunkt der Fettresorption um 25% erhöht. Milch enthält 30—50 mg-% stark ungesätt. Fettsäuren, also 1—2% des Gesamtfettgeh. Das Verhältnis: Gesamtfett/Triarachidonat beträgt normalerweise 3,5—4%. Bei Pankreasdiabetes sinkt der Quotient bis auf 0,3. Große Dosen Insulin erhöhen die Verhältniszahl wieder auf den n. Wert. (Biochem. Ztschr. 246. 117—23. 15/3. 1932. Budapest, Univ., Physiolog. Inst.) SIMON.

R. Stöhr und M. Henze, *Die Umwandlung der Acelessigsäure durch Methylglyoxal*. III. Mitt. *Das Ketol (C₈H₁₀O₃) als Glykogenbildner*. (II. vgl. C. 1931. I. 924.) Hungernde Ratten zeigten nach Verfütterung von 0,10 g Ketol = 3-Oxyacetylaceton, CH₃·CO·CH₂·CHOH·CO·CH₃ pro 100 g Körpergewicht eine Steigerung des Leberglykogens von 0,123 auf 0,470 g-%. Die Glykogenspeicherung erwies sich abhängig von der resorbierten Menge, welche durch Abzug des im Magen u. Darm gefundenen Ketols von der verfütterten Menge ermittelt wurde. Höhere Ketoldosen sind tox. u. bewirken keine Steigerung oder sogar Abnahme des Glykogens. Vff. nehmen an, daß das Ketol im Organismus analog den Verss. in vitro zuerst zum Triketon CH₃·CO·CO·CH₂·

CO·CH₃ oxydiert wird, das unter Zerfall in 2 Moll. CH₃·CO·CHO oder CH₃·CO·CO₂H in Glykogen übergeht. Mit der intermediären Bldg. von CH₃·CO·CHO stünde auch der Glykogenschwund nach höheren Ketoldosen im Einklang, da Methylglyoxal ebenfalls mobilisierend auf das Leberglykogen wirkt u. zu ähnlichen tox. Erscheinungen führt. Aceton oder Acetessigsäure ließen sich im Harn nicht nachweisen. Der Blutzucker erfährt einen leichten Anstieg, doch blieb unentschieden, ob es sich um neu gebildete Glucose u. mobilisiertes Leberglykogen oder um eine hyperglykäm. Wrkg. des Ketols handelt. Die kombinierte Anwendung einer titrimetr. u. colorimetr. Blutzuckermethode ermöglichte es, unverändertes Ketol neben dem Blutzucker zu bestimmen. (Ztschr. physiol. Chem. 206. 1—14. 18/3. 1932. Innsbruck, Univ.) GUGGENHEIM.

R. Stöhr, *Beiträge zur Kenntnis des physiologischen Verhaltens der Triosen und ihnen nahestehender Verbindungen. I. Mitt. Vermehrung des Leberglykogens nach Verfüterung von Methylglyoxal und Brenztraubensäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Leberglykogen hungernder Ratten erhöhte sich von 0,123 g-% nach Verfüterung von 0,10 g CH₃·CO·CHO pro 100 g Körpergewicht auf 0,521 g-%. 0,150—0,2 g führten zu einer Glykogenausschüttung, die wahrscheinlich durch eine starke Milchsäurebildung bedingt wird. CH₃·CO·CHO gibt mit FOLINs Phosphor-Molybdänsäurereagens eine Blaufärbung, die mit KMnO₄ verschwindet. Mit dieser Rk. ließ sich Methylglyoxal 3 Stdn. nach der Darreichung im Blut nicht mehr nachweisen. Der Blutzucker zeigte keine wesentlichen Veränderungen. Nach Zufuhr von 0,10—0,85 g CH₃·CO·CO₂Na pro 100 g Körpergewicht stieg das Leberglykogen auf 0,771 g-%. Der Blutzucker blieb unverändert. (Ztschr. physiol. Chem. 206. 15—24. 18/3. 1932.) GUGGENHEIM.

R. Stöhr, *Beiträge zur Kenntnis des physiologischen Verhaltens der Triosen und ihnen nahestehender Verbindungen. II. Mitt. Vermehrung des Leberglykogens nach Verfüterung von Glycerinaldehyd.* (I. vgl. vorst. Ref.) 3 Stdn. nach Verabreichung von 0,2—0,3 g Glycerinaldehyd pro 100 g Körpergewicht an hungernde Ratten stieg der Glykogengeh. der Leber von 0,051 auf 0,792 g-%. Der Blutzucker blieb entweder unverändert oder zeigte starken Anstieg. Unveränderter CH₂OH·CHOH·CHO war mit dem Phosphormolybdänreagens von FOLIN 3 Stdn. nach der Verfüterung nicht mehr nachweisbar. (Ztschr. physiol. Chem. 206. 211—16. 2/4. 1932.) GUGGENHEIM.

Caspar Salvadori, *Der Einfluß kleiner Mengen elementaren Jods auf den Energie- und Eiweißumsatz des Hundes.* Je nach der Menge des verabreichten Jods konnte Vf. Ansteigen bzw. Absinken des Grundumsatzes feststellen. Die Wrkg. des Jods scheint demnach eine rein quantitative zu sein. Stoffwechsellvers. ergaben N-Retentionen nach Verfüterung von Jod. (Biochem. Ztschr. 245. 314—44. 29/2. 1932. Bonn-Poppelsdorf, Landwirtschaftl. Hochsch., Tierphysiol. Inst.) SIMON.

Albert H. Hegnauer, *Milchsäurebildung bei Starrkrämpfen.* Isolierte Frostmuskeln (Sartorius; Ileoibularis; Semitendinosus) weisen bei Starrkrampf durch Einw. von Acetylcholin einen erhöhten Milchsäuregeh. auf. Ebenso war die Milchsäurekonz. (im Durchschnitt um 0,032%) erhöht, wenn 0,01%ig. HCl einwirkte. Wurden die Muskeln nach Behandlung mit Jodessigsäure (0,01%ig. Lsg.) in eine 0,026%ig. Coffein- oder eine 0,9%ig. KCl-Lsg. gelegt, so war die Kontraktionskraft u. die O₂-Aufnahme der Muskeln im selben Umfange gesteigert wie bei Muskeln, die nicht mit Jodessigsäure vorbehandelt waren, dagegen die Milchsäurekonz. nicht erhöht. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 99—105. 1931. Rochester, New York; Dep. Physiol., Univ. Rochester, School Med. and Dentistry.) MAHN.

Wallace O. Fenn, *Die Sauerstoffaufnahme des Frostmuskels bei chemischem Starrkrampf.* Die Sauerstoffaufnahme der Muskeln (Sartorius, Ileoibularis oder Semitendinosus) von R. pipiens u. R. clamitans ist auch beim Starrkrampf durch chem. Stimulierung mittels Säuren (HCl, H₂SO₄, Essigsäure, Brenztraubensäure), Alkalien (NaOH, NH₄OH), hyperton. NaCl-Lsg., W., isoton. Lsgg. von K-Sulfat, KCl, Na-Rhodanid, Na-Sulfat, NaF, Na-Oxalat, Coffein, Chinin, Saponin, Acetylcholin u. Nicotin erhöht. Bei der Berechnung des Verhältnisses O₂/Tlt (Sauerstoffüberschuß/Kraft-Zeit-Muskellänge) wird beim Starrkrampf durch elektr. Stimulierung ein Wert von 0,005—0,009 u. beim Starrkrampf durch chem. Stimulierung ein Wert von 0,03 erhalten. Diese Werte zeigen also, daß entsprechend der ungefähr gleichen Größenordnung beider Werte der Mechanismus für beide Krampfformen der gleiche ist, daß aber die Energieausnützung bei der chem. Stimulierung unökonom. ist. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 81—97. 1931. Rochester, New York; Dep. Physiol., School Med. and Dentistry, Univ. of Rochester.) MAHN.

Rudolf Höber, *Über die Hemmung der Farbstoffkonzentrierung in der Leber durch organische Nichtleiter und organische Salze*. Bekanntlich vermag die isolierte Froschleber bei Durchströmung mit isoton., verd. Farbstofflsgg. die Farbstoffe konzentriert in die Gallenwege abzusondern. Bei Zusatz lipoidlös., capillarinaktiver organ. Nichtleiter (z. B. *Hexosen, Hexite, Pentosen, Pentite, Disaccharide, Aminosäuren*) in geringer Konz. wird die Sekretion, insbesondere die Farbstoffkonzentrierung reversibel gehemmt. Die Hemmung ist bis auf einige Aminosäuren, deren abweichendes Verh. durch ihre Ampholytnatur erklärt wird, ungefähr proportional dem Molekularvolumen. Auf Grund stützender Verss. über Eindringen verschiedener Substanzen in Leberlappen wird vermutet, daß der Nichtleitereffekt mit der Porenpermeabilität der Drüse verknüpft ist. Ähnlich wie die Nichtleiter mit relativ großem Molekularvolumen verhalten sich die Na-Salze einfacher aliph. Säuren. An der Froschniere ist der Effekt nicht nachweisbar. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 229. 402—21. 15/2. 1932. Kiel, Univ.) STERN.

E. K. Marshall jr., *Die Ausscheidung von Phenolrot durch die Niere des Säugtiers*. (Amer. Journ. Physiol. 99. 77—86. 1931. Johns Hopkins Univ., School of Med., Labor. of Physiol.) WADEHN.

E. Fourneau, J. Tréfouel, Daniel Bovet und G. Benoit, *Beitrag zur Chemotherapie des Sumpffiebers. Studien über die „Calfats“ (Reisfinken)*. Die Verss. wurden an Hämoproteus orizivorä, dem Parasiten des Reisvogels (-finkens, „Calfat“), durchgeführt. Zunächst wurden Versuchstechnik, Wert u. Vorteile dieser neueren Methode gegenüber der älteren Methode mit Plasmodium relictum, klin. Entw. der Infektion während der Behandlung u. Wrkg. der Medikamente auf die Morphologie der Parasiten erläutert. Zur Unters. selbst wurden *Aminomethoxy-, Aminodithoxychinolin* u. an der Aminogruppe substituierte Verbb. herangezogen. Als Substituenten dienten dialkylierte Aminoalkyle mit folgenden Variationen: Länge der Alkylkette, Verzweigung an den verschiedenen Alkyl-C-Atomen u. verschiedene Alkylgruppen an der endständigen Aminogruppe. Verss. u. Vergleich zwischen Wrkg. u. chem. Konst. der untersuchten Verbb. ergaben folgendes: Die Methoxygruppe am Kohlenstoffatom 6 des Chinolinringes scheint nicht unbedingt nötig zu sein. Dagegen scheint Ersatz der Methoxygruppe durch die Äthoxygruppe stets den therapeut. Wert zu vermindern. Ersatz der Dimethylaminogruppe durch eine Diäthylaminogruppe setzte in dem einen Falle die Toxizität etwa um das zehnfache herab. Das Vorhandensein einer Äthergruppe als Seitenkette zwischen den beiden Aminogruppen verminderte eindeutig die therapeut. Wrkg. (Ann. Inst. Pasteur 46. 514—41. 1931.) MAHN.

P. Mascherpa, *Über den Synergismus zwischen Chloroform und Radiumemanation. Ra-Emanation* begünstigt nach Verss. an Hunden die Absorption des *Chlf.*, so daß dieses rascher in den Kreislauf eintritt u. sich in größerer Menge im Blute des radioaktivierten Tieres befindet als im Blute des n. Tieres. So erfolgt nicht nur schnellere u. tiefere Narkose, sondern die Erscheinungen (wie Blutdruckabnahme, physiol. Wrkg. des *Chlf.*) treten auch mit stärkerer Intensität auf. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 164. 518—28. 10/3. 1932. Genua, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Carl A. Johnson, *Die Wirkung des Amylnitrits auf das Fingervolumen*. (Journ. Lab. clin. Med. 17. 59—61. 1931. Chicago, Dep. of Med. of Northwestern Univ. u. St. LUKES Hosp.) PANTKE.

A. Beck, *Beitrag zur Wirkung des Colchicins*. Nach Verss. an Kaninchen ließ sich die Wrkg. einmaliger Verabreichung von *Colchicin* auf das Blutbild (Zahl u. Verteilung der Leukocyten) über einen Zeitraum von etwa 8 Tagen verfolgen. Bereits wenige % der letalen Dosis zeigten beim Kaninchen deutliche Veränderungen des Blutbildes. Kleine, an sich unwirksame Colchicingaben wurden bei wiederholter Darreichung durch Kumulierung wirksam. Parallelverss. mit Zimtsäure ergaben, daß sich die Wrkg. des Colchicins von der der Zimtsäure hinsichtlich der Dauer der Wrkg. beträchtlich unterschied. Künstlich erzeugte Entzündungszustände der Kniegelenke bei Kaninchen durch Injektion von Pferdeserum oder Senföl wurden durch Colchicin erheblich vermindert bzw. verhindert. Verwendet wurde *Colchysal „Bürger“*. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 165. 208—16. 18/3. 1932. Leipzig, Pharmakol. Inst., Univ.) MAHN.

Herbert Herzheimer und Richard Kost, *Die Wirkung von Ephetonin auf die Atmung Gesunder unter Grundumsatzverhältnissen und CO₂-Einwirkung*. Nach Verabreichung von *Ephetonin* ist die Ventilation unter Grundumsatzverhältnissen regelmäßig, wenn auch in verschiedener Höhe u. unter Zunahme der Atemfrequenz, gesteigert. Die CO₂-Werte sind erheblich, die O₂-Werte deutlich erhöht. Entsprechend

liegt auch der R.-Q. höher. Bei Kohlensäureatmung mit vorgeschaltetem Schlauch nehmen die Atemvoll. regelmäßig zu, während keine Frequenzzunahme beobachtet wird. Da hierbei die Zunahme der CO₂- u. O₂-Werte gleich groß ist, wird der R.-Q. durch Ephetonin nicht mehr geändert. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß es sich bei der Ephetoninwrkg. um eine primäre Stoffwechselsteigerung wie beim Adrenalin handelt, die nicht nur einer Steigerung des Gasaustausches, sondern vielmehr gesteigerter Oxydation entspricht. Das Ephetonin wurde in einer Dosis von 0,05 g subcutan gesunden Menschen injiziert. Der Spritze wurde 0,1 mg Adrenalin zugesetzt. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 165. 111—13. 18/3. 1932. Berlin, II. Medizin. Klin. d. Charité.)

MAHN.

Herbert Herzheimer und **Richard Kost**, *Die Wirkung des Morphins auf die Atmung Gesunder und Herzkranker bei Grundumsatzverhältnissen und CO₂-Atmung.* Beim gesunden Menschen setzte *Morphin* (Dosis 0,015—0,02 g) unter Grundumsatzbedingungen das Atemvol., den Sauerstoffverbrauch u. vor allem die CO₂-Ausscheidung herab. Unter den Bedingungen der CO₂-Hyperventilation übte zwar *Morphin* die gleiche Wrkg. aus, doch war die Retention geringer. Auch bei Kranken mit Kreislaufdekomensation war die Wrkg. des Morphins im wesentlichen die gleiche. Kleinere Morphindosen (0,005—0,01 g) wirkten weder beim Gesunden, noch beim Herzkranken merklich auf den Gasstoffwechsel ein. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 165. 114—19. 18/3. 1932. Berlin, II. Medizin. Klin. d. Charité.)

MAHN.

H. Kreitmair, *Ist die Papaverinwirkung eine Benzylreaktion?* Zur Prüfung, ob die *Papaverin*wrkg. durch die Benzylgruppe verursacht wird, wurde die Wrkg. einiger papaverinähnlicher Verbb. mit u. ohne CH₂-Gruppe (*Piperonylmethyl-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin-HCl*, *Piperonyl-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin-HCl*, *1-Phenylmethyl-3-methylmethylendioxyisochinolin-HCl*, *1-Phenyl-3-methylmethylendioxyisochinolin-HCl*, *1-(β-Pyridyl)-3-methyl-6,7-methylendioxyisochinolin* u. *1-Phenyl-3-methylisochinolin*) auf den isolierten Dünndarm u. auf den Dünndarm in situ an Kaninchen u. auf das isolierte Kaninchenherz studiert. Nach den Versuchsergebnissen wirken die *isochinolin*verbb., die keine CH₂-Gruppe enthalten, auf den Dünndarm stärker erschlaffend ein als die entsprechenden Benzylverbb., so daß die *Papaverin*wrkg. wohl nicht von der Benzylgruppe abhängt. Ebenso wenig ist die betäubende u. die koronargefäßerweiternde Wrkg. von der Methylgruppe abhängig. Nach Verss. an Mäusen ist die Giftigkeit der methylfreien Verbb. geringer, so daß die Benzylgruppe in den papaverinähnlichen Verbb. die pharmakolog. Wrkg. u. therapeut. Wirkungsbreite sogar vermindern kann. Bei Ersatz der CH₂-Gruppe durch die CH₂—CH₂-Gruppe (*1-Phenyl-äthyl-3-methyl-6,7-methylendioxyhydroisochinolin*) stehen statt der rein erschlaffenden Darmwrkg. Erregung u. Vermehrung der Darmkontraktion u. Tonussteigerung u. statt der Betäubung Erregung u. klin.-ton. Krämpfe im Vordergrund des Wirkungsbildes. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 164. 509—17. 10/3. 1932. Darmstadt, Pharmakol. Abt. d. E. MERCK-D.)

MAHN.

John Masson Gulland, *Die spermatötende Wirkung von Chinonen und Hydrochinonen.* „Tödliche Konz.“ ist die geringste in der Reihe 1: 50, 1: 100, 1: 200, 1: 900 etc. die in 4 Experimenten alle Spermien von Meerschweinchen in einer Glucose-Salzlsg. (p_H = 8,1) bei 37° innerhalb 30 Min. unbeweglich macht. Phenol ist wenig wirksam (tödliche Konz. 1: 200), eine Mischung von Kresolen stärker (1: 400), am meisten Thymol (1: 3200). Auch die keimtötende Wirksamkeit steigt vom Phenol zu seinen Alkylhomologen. Hydrochinon (1: 6400) ist erheblich wirksamer als Brenzcatechin (1: 200), dieses stärker als Resorcin (1: 100). Hexylresorcin (1: 6400) ist wieder beträchtlich wirksamer als seine Muttersubstanz. Die Monomethyläther der Dioxybenzole sind nicht wirksamer als Phenol. Phloroglucin u. Pyrogallol (1: 50) sind prakt. unwirksam, Oxyhydrochinon (1: 6400) ist hingegen wirksamer als Hydrochinon. Methoxyhydrochinon (1: 25600), Methylhydrochinon (1: 25600) u. Butylhydrochinon (1: 12800) sind sehr wirksam, 2,6-Dimethoxyhydrochinon wenig. Diese Tatsachen, die in einer lufthaltigen Lsg. festgestellt wurden, veranlaßten eine Unters. der Chinone. Von neun untersuchten zeigten sechs (Toluchinon, Butylchinon, Methoxychinon, Äthylchinon, Chinon u. p-Xylochinon) mit 1: 51200 eine stärkere Wrkg. als Sublimat, das bisher wirksamste Agens. Die disubstituierten Chinone, 2-Methoxy-5-methylchinon (1: 6400) u. Thymoquinon (1: 12800) waren weniger wirksam, ebenso Durochinon (1: 25600). Von chinoiden Farbstoffen zeigte Malachitgrün (1: 12800), nicht aber Krystallviolett u. Pyronin G eine Wrkg.; unwirksam waren auch Nitrobenzol u. Dinitrobenzol. Da p-Phenylendiamin (1: 100), ortho- (1: 50) u. meta- (nicht bei 1: 50)

so gut wie wirkungslos sind, können sie trotz ihrer beträchtlichen Oxydabilität nicht mit den Hydroxylverbb. in Parallele gesetzt werden. — Während Formaldehyd (1:25600) sehr wirksam ist, zeigen Acetaldehyd u. Chloral (1:100) kaum Aktivität. Ebenso sind Salicylaldehyd, Methoxy- u. Äthoxysalicylaldehyd (1:6400) etwa 16-mal so akt. wie Vanillin, Isovanillin, p-Oxy- u. p-Dimethylaminobenzaldehyd. Phloroglucin-aldehyd steht zwischen beiden Gruppen. — Für die Unterschiede in der Wirksamkeit müssen bei der großen Ähnlichkeit der Substanzen chem. Gründe gesucht werden. Ein Vergleich mit den chem. Eigg. der untersuchten Verbb. führt zur Auffassung, daß auch mit den Zellen chem. Rkk., u. zwar solche der Chinone, eintreten, z. B. mit deren Aminogruppen, so wie Glykokollester u. Glykokollanilid mit Chinonen reagiert (FISCHER u. SCHRÄDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43 [1910]. 525; HILPERT, C. 1926. I. 2011), oder aber mit SH-Gruppen (vgl. POSNER, LIEBIGS Ann. 336 [1904]. 85. 149) oder Aldehydgruppen (vgl. KLINGER u. KOLVENBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 1214). Ferner können die untersuchten Verbb. in die Oxydations-Red.-Prozesse eingreifen. Die Hydrochinone werden mit großer Wahrscheinlichkeit zuerst zu Chinonen oxydiert (vgl. oben). Die geringe Wirksamkeit des Brenzcatechins führt Vf. darauf zurück, daß sich o-Chinon leicht polymerisiert; ebenso wird die Tatsache, daß Oxyhydrochinon weniger wirksam ist als Methoxyhydrochinon auf die große Labilität des Mol. in alkal. Lsg. zurückgeführt. Im allgemeinen besteht gerade bei Chinonen u. Hydrochinonen gute Parallelität zwischen spermentötender u. chem. Aktivität. — Bzgl. der o- u. p-Oxyaldehyde könnte man annehmen, daß sie im biol. Vers. wie durch Wasserstoffsperoxyd (DAKIN, Journ. Amer. chem. Soc. 42 [1909]. 477) in o- u. p-Dioxybenzole verwandelt werden. Diese Erklärung muß aber auf Grund der Beobachtung aufgegeben werden, daß Vanillin 16-mal weniger wirksam ist als o-Vanillin. Eine bessere Deutung existiert bisher nicht. — Neu beschrieben werden folgende Verbb.: *2,5-Dioxyphenylpropylketon*, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus Hydrochinondimethyläther, Buttersäurechlorid u. $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff; Entmethylierung mit Eg.-HBr. Kp.₁₆ 193°; aus CCl_4 gelbe Tafeln, F. 87—89°. — *2,5-Dioxybutylbenzol*, $C_{10}H_{14}O_2$. Aus dem vorigen nach CLEMMENSEN; Kp.₂₀ 180—185°; aus CCl_4 Nadeln, F. 89°. — *Butyl-p-chinon*, $C_{10}H_{12}O_2$. Aus dem vorigen mit Eisenchlorid in W. Reinigung durch Sublimation. Orangegelbe Nadeln, F. 32°. (Biochemical Journ. 26. 32—45. 1932. London, The Lister Inst.) BERGMANN.

Margarete Bülow und Eric G. Holmes, *Die Sauerstoffaufnahme und Ammoniakbildung von Gehirn bei Gegenwart narkotisch wirkender Stoffe*. Die O_2 -Aufnahme von Kaninchengehirn bei Ggw. narkot. wirkender Stoffe wird gemessen. Narkot. Gasgemische (Äthylen, Acetylen, Propylen, N_2O unter höherem Druck, im Gemisch mit O_2) bewirken keine Hemmung der O_2 -Aufnahme gegenüber einem N_2-O_2 -Gemisch gleicher Konz. Auch Ä. zeigt erst in viel höheren Konz. als den narkot. wirksamen eine deutliche Beeinflussung. Äthylurethan hemmt bei niederen Konz. — bis zu 1% — überhaupt nicht, obgleich die narkot. Dosis tiefer liegt. Das NH_3 -Bldg.-Vermögen des Gehirns wird durch Narkose nicht beeinflusst. Außer freiem NH_3 ist noch eine Substanz im lipid- u. eiweißfreien Filtrat vorhanden, die mit stärkerem Alkali NH_3 abspaltet. (Biochem. Ztschr. 245. 459—65. 29/2. 1932. Cambridge, Univ., Pharmakolog. Lab.) SIM.

Erich Endrejat, *Zur Entgiftung des Avertins bei Hund und Pferd nach intravenöser Gabe*. Vf. konnte mit einer von ihm besonders entwickelten Methode feststellen, daß bei intravenöser Avertinnarkose sowohl beim Hund als auch beim Pferd auf kurze Zeit eine hohe Avertinabflutung im Blute stattfindet, die sich durch die noch nicht genügend stattgefundene Verteilung des Narkotikums erklärt. Deshalb sinken die Avertinwerte auch schnell bei außerdem rasch eintretender Entgiftung durch Paarung an Glukuronsäure. Die Avertinkonz. liegt schon in der 7. Narkose-Min. nur etwa 3 mg% über der narkot. Grenze, die bei mindestens 9 mg% liegt. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 40. 212—15. 192. Leipzig, Univ.-Tierpoliklinik.) FRANK.

Mario Devezze, *Kann das Adrenalin in den zur Lokalanästhesie verwendeten Lösungen durch Ephedrin ersetzt werden?* Ephedrin vermag in jeder Hinsicht mit Vorteil das Adrenalin bei der Lokalanästhesie zu ersetzen. (Semana medica 38. 766—69. 1931.) ST.

T. Gordonoff und H. Merz, *Über den Nachweis der Wirkung der Expektorantien*. I. Mitt. Die Ausscheidung oder die Auflösung von Lipiodol, das Kaninchen in den Bronchialraum eingeführt wurde, wird röntgenolog. verfolgt. Die Wrkg. der Expektorantien kann so sehr deutlich gemacht werden. (Klin. Wehschr. 10. 928—30. 1931. Bern, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

W. Gennerich, *Über das kolloidale Hg-Sulfid Hille bei der Syphilisbehandlung*.

Klin. Beobachtungen über die Behandlung mit einem kolloidal gel. *HgS* (Colloidal Mercury Sulfide Hille), das per os, intramuskulär u. intravenös gegeben werden kann. (Arch. Dermat. Syphilis 165. 209—24. Amer. Journ. Syphilis 16. 198—217. 1932. Kiel.) SCHNITZ.

L. van Itallie, A. Harmsma und L. W. van Esveld, *Die Untersuchung von Abortiva, besonders „Apiol“*. In *Apiol*-Mustern, die nach einer Einnahme von 135 bis 450 Tropfen, in einem Falle von 24 Tropfen, schwere Polyneuritis hervorriefen, konnten 28—50% *Tri-o-kresylphosphorsäureester* nachgewiesen werden. Vergleichende Tierverss. mit solch einem tox. *Apiol*-muster u. mit *Tri-o-kresylphosphorsäureester* an Kaninchen, Hühnern, Hunden u. Affen zeigten, daß sowohl die tox. *Apiol*-probe wie der reine Ester bei peroraler u. subcutaner Verabreichung im Gegensatz zu reinem *Apiol* typ. Lähmungserscheinungen hervorriefen. Die ersten Krankheitssymptome traten nach einer Latenzperiode von 7 bis 25 Tagen auf. Das Gift wirkte kumulativ. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 165. 84—100. 18/3. 1932. Leiden u. Utrecht, Pharmazeut. Lab. d. Univ. u. „Centr.-Lab. v. de Volksgezondheid“ U.) MAHN.

C. E. Schuntermann, *Über den Einfluß von Mineralsalzen auf die Digitaliswirkung*. Mittels der Digitalistitrationmethode an Tauben nach BURN wurde die Abhängigkeit des *Digitalis*-Effektes vom Grade der Mineralisation des Organismus studiert. *Na-*, *Ca-* u. *Mg-Chlorid* erhöhten die Empfindlichkeit bei gleichen *Digitalis*-dosen. Weder *K-Chlorid* als *Ca*-Antagonist, noch Entionisierung des *Ca* durch Alkalisierung mit *Na-Bicarbonat* hatte eine sichere Wrkg. auf den *Digitalis*-effekt. Wohl aber war ein sicherer antagonist. Effekt für das intakte Tier durch Vorbehandlung mit *Na-Oxalat* oder *K-Bicarbonat* zu erreichen. Als *Digitalis*-präparat wurde *Digalen-Cloetta* verwandt, die mittlere Dosis betrug 0,2 ccm/kg. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 165. 185—90. 18/3. 1932. Königsberg, Univ., Pharmacol. Inst.) MAHN.

Werner Lipschitz, *Über die Toxizität des Chlorats*. An Katzen wurde während chron. *Chlorat*-Zufuhr fortlaufend Körpergewicht, Erythrocyten-, Leukocytenzahl, Hämoglobingeh. u. Blutbild studiert, wobei der prozent. Anteil der Lymphocyten besonders beobachtet wurde. Die Verss. ergaben, daß *Na-* bzw. *K-Chlorat* für Katzen bei peroraler Zufuhr eine sehr geringe tox. Breite hatte. Während wochenlange Fütterung mit täglich bis zu 0,5 g/kg gesteigerten Dosen — auch am Blutstatus — symptomlos blieb u. eine einmalige Gabe von 1,13 g/kg nur geringe Erscheinungen auslöste, wirkten 1,35—1,94 g/kg *Na-Chlorat* unter schweren dyspnoischen Anfällen, Methämoglobinämie u. bräunlicher Verfärbung der Schleimhäute tödlich. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 164. 570—75. 10/3. 1932. Frankfurt a. M., Pharmacol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Alexander Hasskó, *Experimentelle Untersuchungen über die akute Giftwirkung der Arsenobenzole*. Beim experimentell erzeugten Arsenobenzolshock der weißen Mäuse spielen die in der Blutbahn entstandenen Arsenobenzolpräcipitate eine entscheidende Rolle. Der Ausfall des Salvarsans wird durch die Blutelektrolyte hervorgerufen u. von den Bluteiweißstoffen sensibilisiert. Vorhergehende Adrenalin-dosen sensibilisieren die Tiere gegenüber einer nachfolgenden Salvarsaninjektion. Durch Adrenalin werden die Zirkulationsstörungen beim Salvarsanshock aufgehoben. Die Verteilung der Silberarsenobenzolverbb. im Tierkörper hängt wesentlich von ihrem Ag-Geh. ab. Für die shockerzeugende Wrkg. der Silberarsenobenzole ist ausschließlich deren Ag-Geh. verantwortlich zu machen. (Ztschr. ges. exp. Medizin 80. 730—43. 12/2. 1932. Budapest, Tierärztl. Hochsch., Pharmakolog. Inst.) SIMON.

Helen R. Downes und George T. Pack, *Die Verteilung des Blut-Cholesterins beim Krebs*. Weder der Cholesteringeh. des Gesamtblutes noch die Verteilung des Cholesterins zwischen Plasma u. Zellen war bei Krebskranken verändert. (Amer. Journ. Cancer 16. 290—96. März 1932. New York, Littauer Fund f. Cancer Res.) KREBS.

Alfred Goerner und M. Margaret Goerner, *Der Stoffwechsel von Sulphydrylverbindungen in Tumorgewebe*. Ratten, die cystinarm ernährt waren, zeigten mehr erfolglose Implantationen von FLEXNER-JOBLINGS Carcinom als n. ernährte Ratten. Der Glutathiongeh. der Carcinome wechselte. (Amer. Journ. Cancer 16. 360—65. März 1932. Long Island Coll. of Med.) KREBS.

I. Berenblum, *Die anticarcinogene Wirkung von Dichlordiäthylsulfid (Senfgas)*. *Senfgas* hemmt die kreberzeugende Wrkg. von *Teer* im Mäuseverss. — Es handelt sich nicht um eine chem. Wrkg. des *Senfgases* auf den *Teer*, da die anticarcinogene Wrkg. auch dann nachweisbar ist, wenn beide Stoffe so aufgetragen werden, daß eine gegenseitige Berührung vermieden wird. (Journ. Pathol. Bacteriol. 34. 731—46. Nov. 1931. Leeds, Univ.) H. WOLFF.

- Lulu G. Graves, Foods in health and disease. New York: Macmillan 1932. (399 S.) 8°. S 3.50.
- F. C. Lamy, Pratique de l'oxygénotherapie. Paris: G. Doin et Cie. 1932. (52 S.) Br.: 8 fr.
- M. Loeper et Ch. Michel, Formulaire pratique de thérapeutique et de pharmacologie. 33 éd. Paris: G. Doin et Cie. 1932. (970 S.) Cart.: 28 fr.
- Hermann Schall, Nahrungsmittel-Tabelle zur Aufstellung und Berechnung von Diätverordnungen. Für Krankenhaus, Sanatorium und Praxis. 10., verb. Aufl. Leipzig: Kabitzsch 1932. (VIII, 126 S.) gr. 8°. nn. M. 5.40.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ludwig Kroeber, Beiträge zum Studium heimischer Arzneipflanzen. Mitt. über Kennzahlen u. Verh. von verschiedenen Fluidextrakten. (Pharmaz. Ztg. 77. 241—42. 2/3. 1932.) SCHÖNFELD.

Frank Wokes, Die Bedeutung des Mutterkorns in der Pharmazie. Geschichtlicher Rückblick über Einführung, Anwendung u. Unters. des Mutterkorns. Betrachtungen über Darst. des Fluidextraktes nach verschiedenen Arzneibüchern, seine begrenzte Haltbarkeit u. die daraus sich ergebende Frage, ob die Darst. des Fluidextraktes zweckmäßig sei. Methoden der Prüfung. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 203—06. 12/3. 1932.) P. H. SCHULTZ.

H. A. Mitchell, Der Bericht des „Sub-Committee“ über Mutterkorn. Krit. Stellungnahme zu der von dem Pharmacopoea Commission Sub-Committee für Mutterkorn vorgeschlagenen colorimetr. Methode der Mutterkorn-Standardisierung. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 45—46. 16/1. 1932.) SCHÖNFELD.

J. Rutherford Hill, Athansulfonsaures Ergotoxin als standardisiertes Mutterkorn. Vf. tritt ein für die Verwendung von äthansulfonsaurem Ergotoxin an Stelle galen. Mutterkornpräparate. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 83—85. 30/1. 1932.) SCHÖ.

John C. Krantz und James C. Munch, Beziehung zwischen Wirksamkeit und Wasserstoffionenkonzentration der Digitalistinktur. Vorl. Mitt. (Vgl. C. 1931. II. 3358.) Mit absol. A. hergestellte Extrakte von Digitalisblättern hatten ein höheres p_H als die mit 80%ig. A. bereiteten Tinkturen. Die Differenz beträgt bei frischen Tinkturen 1,5—2,3 p_H . Ein mit absol. A. hergestellter Extraktionsrückstand ergab mit 80%ig. A. dasselbe p_H wie eine unmittelbar mit 80%ig. A. bereitete Tinktur. Die Asche besteht im wesentlichen aus K_2CO_3 . Vermutlich sind die organ. Salze der Blätter teilweise an K gebunden, u. bei Anwendung des verd. A. geht mehr Alkalisalz in Lsg. Die mit 80%ig. A. hergestellte Tinktur zeigte nach 1 Jahre Zunahme des p_H , die Tinktur in absol. A. erfuhr keine Veränderung. Eine mit absol. A. hergestellte Tinktur, $p_H = 3,40$ hatte nur $\frac{1}{3}$ der biolog. Aktivität einer Tinktur von $p_H = 5,75$. Die Asche enthielt 76% K_2CO_3 , 0,3% CaO , 3% P_2O_5 u. 1% Säureunl., ferner 9,7% Cl u. war frei von Mg; sie zeigte positive Na-Rk. u. gab einen Nd. mit Zinkuranylacetat. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 21. 16—20. Jan. 1932. Baltimore, Maryland, State Dept. Health.) SCHÖNFELD.

L. Rosenthaler, Untersuchungen über Bestandteile von Abführdrogen. IV. (III. vgl. C. 1931. II. 3118.) Das Verf. von HAUSER (C. 1931. II. 1709) zur Spaltung von Aloin durch Borax ergibt schlechte Ausbeuten; es wurde folgendermaßen abgeändert: 5 g Aloin werden mit 10 g Borax, 2 g Phenylhydrazin-HCl u. 100 g W. $2\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt, mit HCl versetzt u. ausgeäthert. Das aus Ä. beim Einengen ausfallende rote Pulver wird aus Bzl. umkrystallisiert. Das Prod. hatte die Zus. $C_{18}H_{12}O_4$, entsprechend der Rk.: $C_{20}H_{20}O_8$ (Aloin) + $H_2O = C_{18}H_{12}O_4$ (Aloemodinanthranol) + Arabinose. Das Prod. hat den F. 195—200° (Zers.); die Boraxlsg. zeigt grünliche Fluorescenz; diese ist auch in der orangefarbenen NaOH-Lsg. zu beobachten, die an der Luft rot u. purpurfarben wird; letztere Färbung tritt rasch bei Erwärmen der Alkalilsg. mit H_2O_2 ein. Mit TUNMANN'schem Reagens wird das Spaltprod. braun, die Fl. wird dann schwarzblau u. schwarz; das Prod. zeigt also die Rk. des Anthranols. (Pharmac. Acta Helv. 7. 19—20. 30/1. 1932.) SCHÖNFELD.

J. Wührer, Triorthokresylphosphat in Apioi. In einer ostdeutschen Probe von Apioikapseln konnte Triorthokresylphosphat nachgewiesen werden. Die Feststellung erfolgt durch Nachweis von Kresol u. H_3PO_4 . Ein alkoh. Extrakt von 5—6 Kapseln wird 3 Stdn. mit 30%ig. alkoh. KOH gekocht. Nach Verdampfen des A., Ansäuern u. Ausschütteln mit Ä. wird der Ä. verdampft; der Rückstand zeigt Kresolgeruch. Im wss. Teil wird Phosphorsäure in bekannter Weise nachgewiesen. (Apoth.-Ztg. 47. 232. 24/2. 1932.) SCHÖNFELD.

Aye, Apioalkapseln. (Vgl. vorst. Ref.) Die von einer weniger bekannten Firma bezogenen Apioalkapseln waren stark mit *Tri-o-kresylphosphat* verfälscht. (Apoth.-Ztg. 47. 285. 5/3. 1932.) SCHÖNFELD.

H. V. Army, Abraham Taub und Abraham Steinberg, Zersetzung gewisser Medikamente unter dem Einfluß des Lichts. Die Zers. von 35 Arzneimitteln unter dem Einfluß des Lichts wurde in 8 verschiedenen Gläsern untersucht. Deren spektrophotometr. Unters. ergab, daß blaues u. grünes Glas von allem Licht bis zu 340μ mindestens 40% durchließen, während die Durchlässigkeit der braunen Gläser bei 460μ abschneit. Erwartungsgemäß bewährten sich diese Gläser u. ein fast undurchsichtiges grünes, das von keiner Wellenlänge mehr als 15% durchließ, am besten. Parallelverss. wurden im direkten u. im zerstreuten Tageslicht u. im Dunkeln ausgeführt. Neben der Wrkg. des Lichts spielen atmosphär. Oxydation, Verdampfung u. Unreinigkeiten der Luft eine Rolle bei einzelnen der geprüften Mittel. Einige weitere Verss. wurden mit Spezialgläsern u. bei Ggw. von Stabilisatoren ausgeführt. Bzgl. der Einzelheiten bei den verschiedenen Chemikalien u. galen. Zubereitungen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 1014—23. 1153—58. Nov. 1931. Columbia, Univ.) HERTER.

James A. Todd und Helen L. Smith, Die baktericide Wirksamkeit einiger gebräuchlicher Medikamente. Trotz der bei den meisten Chemikalien beobachteten baktericiden Wrkg. auf die vegetativen Formen der pathogenen Bakterien erscheint wegen der Widerstandsfähigkeit der Sporen Sterilisation aller für Einspritzungen bestimmten Lsgg. erforderlich. (Pharmac. Journ. and Pharmacist 128. 185—86. 5/3. 1932.) P. H. SCHULTZ.

R. Dietzel, F. Schlemmer und V. Hamann, Eigenschaften und Desinfektionswirkung der Adsorptivdesinfizientien. (Vgl. C. 1927. I. 2107.) Es wird über die Ergebnisse der Verss. mit *Argocarbon* u. *Silargel* berichtet. Durch die Verss. sollte die kolloide Natur dieser Stoffe u. die Beziehung zwischen Ionisationsgrad u. Desinfektionswrkg. aufgeklärt werden. Über die elektrometr. Best. der Ag-Ionenkonz. vgl. im Original. Maximale Ag-Ionenkonz. stellt sich bei wss. Aufschlammungen von Argocarbon bereits nach einmaligem Schütteln des die Aufschlammung enthaltenden Elektrodengefäßes ein. Hohe Argocarbonkonz. (200 mg in 10 g W.) wirken auf die Dauer der Ionisation des Ag ungünstig; bei mittleren Konz. (50 mg in 10 g W.) bleibt die EK. 24 Stdn. auf ihrem Anfangswert stehen u. sinkt dann ab. Bei kleinen Argocarbonkonz. (bis 0,25 mg in 10 g W.) nähert sich die [Ag] der Größenordnung, wie sie in reinem W. bzw. reiner *Adsorptionskohle* bei Anwendung von Ag-Elektroden vorliegt. Mit steigender Temp. findet rasche Abnahme der EK. statt. Die Vermutung liegt nahe, daß das Abklingen der Ag-Ionenkonz. auf die Kohle u. den relativ hohen Geh. an kolloidem Ag zurückzuführen ist durch deren Oberflächenaktivität Ag fixiert wird. Die Ag-Ionenkonz. wss. Silargelaufschlammungen war niedriger als diejenige des Argocarbons. Dies ist bemerkenswert, da das Silargel in der Desinfektionswrkg. die metallisierten Kohlepräparate übertrifft. Dies läßt sich durch die größere Oberflächenaktivität des Kieselsäuregels erklären, das eine stärkere Fixierung der Ag-Ionen bewirkt als die A-Kohle. Im übrigen verhalten sich AgCl-Kieselsäureadsorbentien in bezug auf Ionisation ähnlich wie Kohle-Ag-Präparate. Ultramkr. Unters. ließen den kolloiden Charakter der Präparate deutlich erkennen. Aus den Desinfektionsverss. folgt, daß der Verwendungszweck oft eine verschiedene Auswahl in der Eignung der Präparate bedingt. Für Desinfektionen, bei denen die Bakterien fixiert u. aus dem Körper entfernt werden sollen, wird Kohle, besser Kieselsäuregel diesen Anforderungen genügen. Soll mit der Adsorption auch eine keim-schädigende Wrkg. verbunden sein, so verdienen die imprägnierten Präparate, vor allem Silargel, dann Argocarbon u. *Adsorgan*, den Vorzug. In der Gesamtwrkg. verdient Silargel den Vorzug. (Apoth.-Ztg. 47. 244—47. 261—63. 283—85. 5/3. 1932.) SCHÖNF.

E. V. Romaine, Die wesentlichen Faktoren der Kiefernterpentinölsdesinfektionsmittel. Als solche betrachtet Vf. 1. die Höhe der bakterientötenden Wrkg. des Öles, 2. die Emulsionsfähigkeit des Öles u. 3. die Emulsionsfähigkeit der als Basis angewandten Seife oder Sulfonate. (Soap 8. Nr. 2. 105—09. 80. Febr. 1932.) SCHÖNFELD.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz, Darstellung von Verbindungen der Alkalisalze C,C-disubstituierter Barbitursäuren mit Pyrazolonen, dad. gek., daß man solche C,C-disubstituierten Barbitursäuren, welche Halogen an doppelt gebundenem C-Atom enthalten, als Alkalisalze in Lsg. mit mindestens 1 Mol eines Pyrazolons, insbesondere *1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon* (I), versetzt, worauf man die ent-

standene Verb. auskristallisieren oder durch Eindampfen bzw. Fällen zur Abscheidung bringen kann. — Man erhält z. B. aus I u. *sek.-butyl-β-bromallylbarbitursäurem Na* (II) (in absol. A.) eine Verb. 1:1, F. 218—219°, aus I u. *isopropyl-β-bromallylbarbitursäurem Na* eine Verb. vom F. 238—239°, aus I u. *β-chlorallyliscpropylbarbitursäurem Na* eine Verb. vom F. 237—238°; aus II u. der I entsprechenden *4-Dimethylaminoverb.* eine Verb. vom F. 204—206°. — Die Verbb. sind in wss. Lsg. (Ampullen) sehr haltbar. (D. R. P. 547 984 Kl. 12p vom 21/10. 1930, ausg. 6/4. 1932.) ALTPETER.

Masajiro Mizutani, Japan, *Gewinnung von Glykokinin*. Man versetzt 2 Gewichtsteile frische *Bierhefe* (50%₀ W.) mit 1 Teil einer wss. gesätt. Lsg. von *Pikrinsäure*, schüttelt $\frac{1}{2}$ Stde. u. setzt dann 2 Gewichtsteile A. (95%₀ig.) zu. Nach nochmaligem Vermischen filtriert man (Filtrat A), setzt zum Rückstand 50%₀ig. A. u. trennt das Filtrat B ab. Hierauf mischt man A mit B, setzt ein gleiches Vol. A. 95%₀ig zu, wobei das *Pikrat* des gesuchten Stoffes ausfällt; aus dem *Pikrat* setzt man die Verb. mit Na-Phosphat in Freiheit. Man erhält etwa 0,1%₀ der frischen Hefe Ausbeute. Das Prod. soll therapeut. verwendet werden (Wrkg. auf Blutzucker). (F. P. 720 268 vom 16/7. 1931, ausg. 17/2. 1932.) ALTPETER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder **Hans Walter**, Konstanz i. B.), *Herstellung von wasserlöslichen Abkömmlingen des Santalols* dad. gek., daß man *Hexamethylentetramin* (I) auf Verbb. des *Santalols* (II) mit Arylsulfonsäuren oder Halogenfettsäuren einwirken läßt. — Z. B. erhält man aus I u. dem *Brom- oder Chloressigsäureester* von II (dargestellt aus den Säurehalogeniden u. II in Chlf. unter Zusatz von Chinolin) in Chlf. ein zu 14%₀ in W. l. *Prod.*, F. 187°. — Die Verb. aus I u. dem *Benzolsulfonsäureester* von II ist in W. bei 20° zu etwa 5%₀ l. F. etwa 179°. — Der *p-Toluolsulfonsäureester* von II liefert mit I eine Verb. vom F. etwa 182° zu 5%₀ in W. l. — Die *Prodd.* sind therapeut. ohne Reizwrkgg. verwendbar. (D. R. P. 548 374 Kl. 12p vom 29/1. 1926, ausg. 15/4. 1932.) ALTPETER.

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung von Isochinolinabkömmlingen*. Hierzu vgl. E. P. 348 956; C. 1931. II. 1196. Nachzutragen ist folgendes: Aus dem *Amid* (CH₃)₂-C₆H₃-CH₂-CH(CH₃)-NH-CO-CH₂-C₆H₃-O₂CH₂ (F. 110°) erhält man mit POCl₃ in Toluol eine *Dihydrobase* vom F. 114°, die durch Dehydrierung ein *Isochinolinderiv.* vom F. 168—169° liefert, F. des Hydrochlorids 223°. — Aus dem *Amid* der Zus. (CH₃O)₂-C₆H₃-CH₂-CH(CH₃)-NHCOCH₂-C₆H₃(OCH₃)₂ läßt sich in gleicher Weise ein *Isochinolinderiv.* vom F. 136° erhalten, F. des *Hydrochlorids* W.-haltig, 88—95°, W.-frei 235°. (Schwz. PP. 151 178, 151 179, 151 180 vom 8/3. 1930, ausg. 16/2. 1932. D. Prior. 24/8. 1929. Zus. zu Schwz. P. 148 289; C. 1932. I. 1953.) ALTPETER.

A. E. Tschitschibabin, U. S. S. R., *Herstellung von Isochinolinderivaten aus Bergenin oder seinen Umwandlungsprodukten*. *Bergenin* o. dgl. wird mit wasserfreiem NH₃ oder in wss. oder alkoh. Lsg. bei n. oder erhöhtem Druck erhitzt. Es werden z. B. *Trimethoxy-isocarbostryl* u. *Trimethoxy-isocarbostryl-carbonsäure* erhalten, die für pharmazeut. Zwecke an Stelle von natürlichen Alkaloiden Verwendung finden sollen. (Russ. P. 15110 vom 1/2. 1929, ausg. 30/4. 1930.) RICHTER.

Heinrich Buer und **Carlheinz Buer**, Köln-Marienburg, *Haltbarmachung von Lecithin und Lecithinalbumin*, dad. gek., daß man reines *Pfefferminzöl* mit *Lecithin* oder *Lecithinalbumin* in geeigneten Mischgefäßen, gegebenenfalls unter Erwärmen, innig vermischt, bis sich eine klare Lsg. gebildet hat. — Es gelingt, 10—20%₀ig. k. Lsgg. oder bis 50%₀ig. w. Lsgg. herzustellen, die für pharmazeut. Zwecke für sich oder z. B. nach Zusatz von Zucker verwendet werden können. (D. R. P. 548 437 Kl. 12q vom 15/6. 1927, ausg. 12/4. 1932.) ALTPETER.

M. Moskovits und **Krausz-Moskovits** *Egyesült Ipartelepek r.—t.*, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von biologisch aktiv wirkenden Hefepreparaten*, dad. gek., daß man in weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpatents die zu behandelnde Hefe bzw. Hefeprodd. vor, während oder nach der Behandlung der Einw. von ultravioletten Strahlen aussetzt. (Ung. P. 103 414 vom 5/1. 1929, ausg. 1/9. 1931. Zus. zu Ung. P. 101 496; C. 1931. I. 2691.) G. KÖNIG.

E. Merck, Darmstadt, *Herstellung wasserlöslicher, physiologisch wirksame Stoffe enthaltender Zubereitungen aus Keimdrüsen oder sonstigen, Sexualhormone enthaltenden Stoffen durch Verseifung des Rohmaterials oder daraus hergestellter Extrakte*, dad. gek., daß mit flüchtigen Basen, insbesondere NH₃, bei erhöhter Temp. verseift wird. — Z. B. wird ein aus *Schwangerenham* mit Ä. hergestellter Extrakt nach Abdest. des Ä. in A. gel., mit NH₃ (D. 0,950) versetzt u. die M. 1 Stde. in N₂-Atmosphäre am Rückfluß gekocht. Aus dem vom A. befreiten Extrakt erhält man die wirksamen Stoffe z. B.

durch Ausfällen oder Extraktion. — Ein von Lecithin u. Cholesterin befreiter *Placentenextrakt* wird mit wss. $(C_2H_5)_2NH$ oder wss. NH_3 gekocht. — Bei dem Verf. tritt keine Verharzung der Stoffe auf. (D. R. P. 548 821 Kl. 12p vom 18/9. 1928, ausg. 20/4. 1932.)
ALTPETER.

M. Földes, Budapest, *Cholesterinhaltiges Haarpflegemittel*. Cholesterin wird in Äthylacetat gel., die Lsg. eine Weile sich selbst überlassen, hierauf mit A. verd. u. nach abermaligem Stehenlassen Perubalsam hinzugefügt. (Ung. P. 103 586 vom 6/2. 1931, ausg. 16/11. 1931.)
G. KÖNIG.

R. Eiferer, Budapest, *Mittel gegen Fußschweiß*. 130 g W., 30 g Lysoform (oder das entsprechende Gemenge der Bestandteile), 20 g Formaldehydlsg. (40%ig) u. 5 g Borsäure werden bis zur beginnenden milchigen Emulsion innig vermischt. (Ung. P. 87 069 vom 23/6. 1923, ausg. 1/5. 1931.)
KÖNIG.

G. Analyse. Laboratorium.

H. Hoek, *Das Berkefeld-Siebfilter, ein neuer Filterapparat*. Beschreibung, Anwendungsgebiet. (Apoth.-Ztg. 47. 318. 12/3. 1932.)
P. H. SCHULTZ.

W. Maass, *Bestimmung des spezifischen Gewichts von starren Körpern*. Statt des Senkkörpers wird bei Einstellung der WESTPHALschen Waage die Gewichtsschale mit einem darunter befindlichen leeren Stannioltiegel eingehängt u. in W. der Tiegel ganz eingetaucht. Die Substanz wird luft- u. wasserfrei in einen Stannioltiegel gleichen Gewichts eingefüllt u. die D.-Best. in üblicher Weise ausgeführt. (Seifensieder-Ztg. 59. 102—03. 17/2. 1932.)
SCHÖNFELD.

B. Rhode, *Die Bestimmung des kolloiden Anteils in Suspensionen und hochdispersen Systemen mittels des Zweischenkel-Flockungsmessers*. Vf. empfiehlt die Verwendung des „kinet. Flockungsmessers“ von OSTWALD (vgl. Kolloid-Ztschr. 30 [1922]. 62) für Dispersitätsmessungen an techn. Kolloidlsgg. (Photogr. Industrie 28. 124—26. 1930.)
LESZYNSKI.

Edwin E. Jelley, *Mikrophotographie*. Vf. berichtet über einige neuere Beleuchtungsanordnungen für Mikrophotographie. Die Punktlichtlampe wird als Lichtquelle empfohlen u. der „Ultropak“ der Firma E. LINK beschrieben. (Photographic Journ. 72. Sond.-Nr. 17—20. April 1932.)
FRIESER.

B. A. Brodsky, *Über den Ersatz von verdicktem Cedernholzöl durch synthetische Produkte*. Als Immersionsöl läßt sich eine Lsg. von *Monobromnaphthalin* in polymerisiertem Ricinusöl verwenden. (Pharmaz. Ztg. 77. 243—44. 2/3. 1932.)
SCHÖNF.

André Chevallier und **Pierre Dubouloz**, *Intensitätsmessungen im Ultraviolett mit Hilfe einer mit Natriumsalicylat sensibilisierten photoelektrischen Zelle*. (Vgl. C. 1932. I. 1806.) Es wird an einigen Beispielen gezeigt, daß man mit Monochromator u. entsprechend sensibilisierter Photozelle die Intensitätsverhältnisse in Ultraviolett mit für viele Zwecke genügender Genauigkeit direkt messen kann. (Compt. rend. Acad. Sciences 194. 452—54. 1/2. 1932.)
BORIS ROSEN.

A. Mazzucchelli, *Bimetallische Elektroden mit Nickelchrom in der potentiometrischen Acidimetrie*. Vf. beschreibt eine Anordnung für potentiometr. Titration mit einem geraden Pt-Draht u. einem spiralig gewundenen feinen Ni-Cr-Draht als Elektroden u. Elektronenröhre als Indicator. Die Ni-Cr-Elektrode erweist sich als im Potential prakt. unabhängig vom p_H . Vor der acidimetr. Titration wird der zu untersuchenden Lsg. etwas verd. H_2O_2 -Lsg. zugefügt. Es werden — auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von CH_3COO' u. NH_4 — stets scharfe u. auf 0,1 ccm genaue Umschlagspunkte erhalten. (Gazz. chim. Ital. 62. 265—70. März 1932. Pisa, Univ., Inst. f. physikal. Chem.) R. K. MÜ.

René Madru, *Praktische Anwendung des p_H in der Technik*. Erklärung des p_H -Begriffs u. Überblick über die Anwendung in der Gerberei, Zuckerindustrie, Keramik, Galvanoplastik, Papierindustrie, Bäckerei, Weinbereitung, Photographie, Bodenkunde u. Fischzucht, Beschreibung der p_H -Best. mit dem WULFFschen Colorimeter. (Rev. Chim. ind. 41. 66—71. März 1932.)
R. K. MÜLLER.

S. Kamei, *Ein neues Feuchtigkeitsdiagramm für Dampf-Luftgemisch*. Vf. gibt ein Diagramm für die prozentuale Feuchtigkeit, das spezif. Vol., das gesätt. Vol. u. die teilweise gesätt. Voll. der Luft für Dampfgehh. von 0,01 bis 0,15 kg pro kg Luft in Abhängigkeit von der Temp. (0—100°) die Änderung der spezif. Wärme mit der Feuchtigkeit der Luft u. ferner die adiab. Abkühlungslinien mit Anwendungsbeispielen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 51 B—57 B. Febr. 1932. Kyoto, Univ., Chem. Techn. Abt.)
R. K. MÜLLER.

S. Kamei und T. Sedohara, *Bestimmung des hygroskopischen Gleichgewichtszustandes einiger japanischer Materialien*. Vff. zeigen diagrammat. die Änderung des Gleichgewichtswassergeh. einiger Proben von Seife, Tonerde, Holz u. Papierstoff mit der relativen Luftfeuchtigkeit. Es werden S-Kurven erhalten, aus denen sich ergibt, daß das Bestreben, Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufzunehmen, bei den verschiedenen Materialien ähnlich ist. An beiden Enden der Kurve herrscht kräftige Adsorption. Bei gleicher Luftfeuchtigkeit ist der W.-Geh. des Materials um so geringer, je höher die Temp. ist. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **35**. 57 B—64 B. Febr. 1932. Kyoto, Univ., Chem.-techn. Abt.) R. K. MÜLLER.

H. R. Ambler, *Tragbarer Apparat für die genaue Gasanalyse*. Vf. beschreibt eine tragbare Form des früher (C. 1929. II. 2349) beschriebenen gasanalyt. App. Der geschlossene Kasten des App. nimmt einen Raum von ca. 38·30,5·11,5 cm ein bei einem Gewicht der ganzen Anlage von 3850 g. Die erreichbare Genauigkeit der Analysen beträgt 0,1%. (Journ. scient. Instruments **8**. 369—73. Dez. 1931. Woolwich, Calorimetric Section, Research Department.) DÜSING.

H. R. Ambler, *Kompensator für mit konstantem Volumen arbeitende Gasbüretten*. Der früher (C. 1929. II. 2349) beschriebene App. zur Gasanalyse bei konstantem Vol. ist mit einem Kompensator versehen worden, um Veränderungen von Druck u. Temp. auszugleichen. Die beschriebene Zusatzeinrichtung ist auch für App., die bei konstantem Druck arbeiten, zu verwenden. (Journ. scient. Instruments **8**. 374—76. 1931. Woolwich, Calorimetric Section, Research Department.) DÜSING.

Heinrich Tramm, *Über eine neue Gasabsorptionspipette*. Beschreibung einer Pipette, die bei einmaligem Durchgang des Gases dieses viermal wäscht. (Brennstoff-Chem. **13**. 146—47. 15/4. 1932. Holten.) SCHUSTER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Lassieur, *Trennungen mit Schwefelwasserstoff*. (Vgl. C. 1925. I. 1771.) In einer Lsg. von $p_H = 1,2$ wird Zn^{++} von H_2S erst nach etwa 1 Stde. gefällt, vollständig ist die Fällung erst nach mehrstd. Stehenlassen, in Lsgg. von $p_H = 1,02$ beträgt selbst nach 40 Stdn. Ruhe die Fällung erst 96% der Theorie, bei $p_H = 0,86$ werden nur 6% erreicht, bei $p_H = 0,52$ tritt überhaupt keine Fällung mehr ein. PbS wird in stark sauren Lsgg. ($p_H = 0,68—0,18$) auch nach 18 Stdn. noch nicht vollständig gefällt, ähnlich verhält sich Sn . Die Trennung von Pb u. Zn gelingt in einer Lsg., die auf 200 ccm 7 ccm HCl (D. 1,19) enthält, bei 1-std. Durchleiten von H_2S u. 18 Stdn. Ruhe vor der Filtration des PbS ; Zn wird im Filtrat durch Elektrolyse in Ggw. von KCN bestimmt. In derselben Weise erfolgt die Trennung von Zn u. Sn . Die Trennung von Sn u. Ni mit H_2S in saurer Lsg. gelingt leicht, ebenso die Trennung von Pb u. Ni , sowie von Mn u. Pb . Auch Zn u. Fe lassen sich leicht trennen, indem bei $p_H = 1,2$ ZnS durch H_2S (1 Stde. Durchleiten, 18 Stdn. Ruhe) gefällt wird; das Filtrat wird von H_2S befreit, mit Na_2CO_3 gefällt, Fe_2O_3 in H_2SO_4 gel. u. nach Red. durch Zn mit $KMnO_4$ titriert. (Chim. et Ind. **27**. Sond.-Nr. 3 bis. 153—56. März 1932. Paris, Städt. Lab.) R. K. MÜ.

E. Macciotta, *Unterscheidung von Lithium und Strontium durch ihre Flammenfärbung*. Der Vf. empfiehlt, mit einem Pt-Draht ein wenig Substanz aufzunehmen u. in den unteren Teil einer BUNSEN-Flamme zu bringen. Bei Ggw. von Li tritt sofortige intensive Rotfärbung der ganzen Flamme auf. Befeuchtet man kurz danach die Substanz mit HCl u. erwärmt sie nochmals im unteren Teil der Flamme, so tritt bei Vorhandensein von Sr plötzlich ein roter Sprühregen ein. Die Färbung wird beständig bei starkem Erwärmen der Substanz im oberen Teil der Flamme. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist an das Fehlen von Ba u. Na gebunden. (Rendiconti Seminario Facolta Scienze Universita Cagliari **1**. 55—56. 1931.) SCHNURMANN.

W. Werz, *Ein Beitrag zur elektrometrischen Chrom-Vanadinbestimmung in Ferrolegierungen und Edelmetallen nach dem Prinzip des konstanten gegengeschalteten Umschlagpotentials*. Es werden die Bedingungen ermittelt, unter denen sich die potentiometr. Titration von Cr u. V nach dem Verf. des gegengeschalteten Umschlagpotentials durchführen läßt. Bei der Best. von Cr im Ferrochrom wird der störende Einfluß des MnO_2 durch Filtrieren über eine Glasfilternutsche aufgehoben, außerdem wird durch die elektrometr. Erkennung des Endpunktes eine größere Sicherheit u. Genauigkeit erreicht. Es wird auch eine Arbeitsmethode zur Best. des V in Ferrovanadin durch potentiometr. Titration mitgeteilt. Durch einen größeren Zusatz von H_3PO_4 wird einer Verschiebung des Umschlagpotentials entgegengewirkt. Ferner wird die Best. von Cr u. V im Stahl nebeneinander beschrieben, u. es wird der Einfluß der anderen im Stahl

vorkommenden Elemente auf die Verschiebung des Umschlagpotentials ermittelt. Bei der Cr-Titration stört keins der Elemente. Bei der V-Best. fallen die Werte bei Ggw. größerer Wolframmengen zu niedrig aus. Wird aber das Wolfram vorher entfernt, so lassen sich Cr u. V gleichzeitig nebeneinander gut bestimmen. Ein wesentlicher Vorteil des Verf. mit konstantem gegengeschaltetem Umschlagspotential besteht darin, daß der Endpunkt der Titration sofort abgelesen werden kann. Dadurch fällt das Ausmessen des Potentialsprungs nach dem Kompensationsverf. fort, so daß die potentiometr. Maßanalyse sich einfacher, sicherer u. mit größerer Schnelligkeit ausführen läßt. (Ztschr. analyt. Chem. 86. 335—44. 1931. Remscheid, Firma W. FERD. KLINGENBERG SÖHNE.) EDENS.

H. Wdowiszewski, *Die Bestimmung des Wolframs in Schnelldrehstählen als Wolframsäure im Goochtiiegel*. Nach einer Beschreibung der üblichen Methode, W in W-Stählen oder Cr-W-Stählen zu bestimmen, bei welcher der citronengelbe H_2WO_4 -Nd. durch ein Blaubandfilter filtriert u. nach dem Auswaschen getrocknet u. im Pt-Tiegel zu WO_3 verbrannt u. gewogen wird, teilt Vf. ein Verf. mit, bei dem statt des Glühens im Pt-Tiegel der Nd. im Goochtiiegel gesammelt u. gewogen wird. Der auf einen mit Asbesteinlage versehenen, getrockneten u. gewogenen Goochtiiegel mit einer Luftpumpe abfiltrierte H_2WO_4 -Nd. wird mit 1—2% HCl u. dann zweimal mit 96% A. ausgewaschen, bei 100—110° getrocknet u. gewogen. Gewicht des Nd. multipliziert mit dem Faktor 0,736 ergibt die W-Menge. In einer Tabelle sind die Ergebnisse der nach beiden Verf. in verschiedenen Stählen bestimmten W-Gehh. verglichen. — Weiterhin wird die Entfernung der letzten Spuren des H_2WO_4 -Nd. aus dem Becherglas beim Filtrieren besprochen. Bei dem Verf. mit dem Goochtiiegel gibt man einige cem H_2O , 1—2 Tropfen NH_3 (1:3) in das Becherglas u. löst den anhaftenden Nd. Zu dieser Lsg. gibt man 2—3 cem HCl (D. 1,19), dampft die Fl. auf die Hälfte ein, wobei sich der Nd. zusammenballt, u. filtriert durch denselben Goochtiiegel. — Ferner wird dann noch das Reinigen des Nd. erörtert. Der im Goochtiiegel gesammelte, getrocknete u. gewogene H_2WO_4 -Nd. wird in verd. h. NH_3 (1:3) gel., wobei SiO_2 , Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 im Tiegel bleiben, während H_2WO_4 in Lsg. geht. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 neutralisiert, u. die Lsg. wird zur Abscheidung des W mit Benzidinlsg. versetzt. Der abfiltrierte, ausgewaschene u. getrocknete Wolframsäurebenzidin-Nd. wird nach dem Verbrennen gegläht u. als reines WO_3 gewogen. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 36—38. 1931.) EDENS.

C. Drotschmann, *Über die Bestimmung des depolarisierenden Anteils im Braunstein für die Praxis der Batterieindustrie*. Die Methode von MEYER u. KANTERS (Diss. Breslau 1930), ein künstliches Gemisch von Mn-Oxyden durch Überführung von MnO_2 bei 600° in Mn_2O_3 u. Umwandlung des Mn_2O_3 in Mn_3O_4 u. Best. der Gew.-Differenzen zu analysieren, läßt sich bei Naturbraunstein nicht anwenden, da die O_2 -Abgabe bei keinem Punkte haltmacht. Vf. führt alle Oxyde durch 4—8-std. Erhitzen auf 800° in Mn_3O_4 über u. erhält aus dem Gew.-Verlust die Summe von MnO_2 u. Mn_2O_3 . Da der Mn_3O_4 -Geh. bei dem zur Herst. von Batterien verwendeten 85—90%ig. Braunstein zu vernachlässigen ist, kann die Zus. aus dieser Summe u. dem nach der Oxalsäure- $KMnO_4$ -Methode ermittelten scheinbaren MnO_2 -Geh. auf Grund einer empir. Kurvenschar für die bei „81—90%ig. MnO_2 “ einer bestimmten Gew.-Abnahme entsprechenden % wahren MnO_2 gefunden werden. Die Werte werden durch Kochen der Probe mit 10%ig. H_2SO_4 , Fällung des mit NaOH neutralisierten Filtrats mit ZnO-Aufschlammung, nochmalige Filtration u. Titration des mit 2 Tropfen konz. HNO_3 angesäuerten Filtrats mit $KMnO_4$ in der Siedehitze, ebenfalls an Hand einer Kurvenschar, kontrolliert. (Chem.-Ztg. 56. 234—36. 23/3. 1932.) R. K. MÜLLER.

Vladimir Majer, *Über den störenden Einfluß von Chlor und Ammonsalzen bei der colorimetrischen Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Diphenylcarbazon*. In Anwesenheit von Cl oder NH_4 -Salzen versagt die colorimetr. Best. des Hg mit Diphenylcarbazon vollständig. Zur Entfernung des Cl empfiehlt Vf. starkes Einengen der Hg- u. Cl-haltigen Lsg. im Exsiccator über P_2O_5 u. Natronkalk. Um den Einfluß der NH_4 -Salze auszuschalten, muß das Hg aus der von Cl befreiten Lsg. auf einem Cu-Draht abgeschieden, gewaschen, getrocknet u. abdest. werden. Nach wiederholtem Auflösen des Hg in Cl-W. wird in der vom Cl befreiten Fl. colorimetriert. Große Genauigkeit ist mit diesem Verf. nicht zu erreichen, die mikrometr. Methode ist ihm weit überlegen. (Ztschr. analyt. Chem. 87. 352—56. 1932. Aussig, ČSR.) ECKSTEIN.

A. Jilek und V. Vicořský, *Die Verwendung von Oxychinolin, Strychnin und Brucin zur gravimetrischen Bestimmung von Vanadium und von Chinolin zur Trennung von Vanadium und Chrom*. V kann durch Fällung einer Lsg. von Alkalinanadat

mit einer essigsäuren Lsg. von o-Oxychinolin bestimmt werden. Der Nd. wird nach Waschen u. Glühen als V_2O_5 gewogen. Strychnin, Brucein u. Chinolin eignen sich ebenfalls. Zur Trennung von V u. Cr wird V in der Lsg. von Alkalinivanadat u. Alkalichromat mit einer essigsäuren Lsg. von Chinolin gefällt u. wie oben als V_2O_5 bestimmt. Im Filtrat wird das Cr nach Red. mit SO_2 durch Fällung mit NH_3 u. Glühen im H_2 -Strom als Chromoxyd bestimmt. (Vgl. auch C. 1932. I. 1807.) (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 4. 1—7. Jan. 1932. Brünn, Čech. Techn. Hochsch.) MAUTNER.

Organische Substanzen.

Elizabeth Dyer und Oskar Baudisch, *Eine neue Farbenreaktion auf Cystein*. Ebenso wie Naphthochinon reagiert auch o-Benzochinon mit Cystein spezifisch. Die Lsg. des o-Chinons in Chlf. wird mit der wss. Cysteinlsg. geschüttelt u. färbt sich zunächst gelb, dann tiefrot, während die wss. Schicht farblos bleibt. 5 cem einer Lsg. von Cystein, 1:10⁵ geben noch eine deutliche Rk. (Journ. biol. Chemistry 95. 483 bis 489. März 1932. New Haven, Yale Univ.) OHLE.

G. Klein und H. Linser, *Colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Glykokoll*. Vff. haben die von ZIMMERMANN (C. 1930. II. 275) angegebene Farbrk. mit o-Phthaldialdehyd zu einer colorimetr. Bestimmungsmethode für Glykokoll modifiziert. Sie stellen fest, daß man sich sehr genau betreffs Konz. u. Einwirkungsdauer an die von ihnen ermittelten Werte halten muß, um konstante Resultate zu erzielen. Bei der Rk. scheinen verschiedene Farbstoffe gebildet zu werden. Ein grüner Farbstoff läßt sich mit Chlf. ausschütteln, u. diese Lsg. wird zur Colorimetrie benutzt. — Ausführung: Zu der in 0,5 cem W. gel. Probe (die Lsg. muß neutral reagieren) 0,75 cem eines (frisch hergestellten) Gemisches von 25 Teilen $\frac{1}{15}$ -m. Phosphatpuffer $p_H = 8,0$ u. 75 Teile o-Phthaldialdehydls. geben u. gut umschütteln. Nach genau 2 Minuten 1 cem eines (frisch hergestellten) Gemischs aus 5 Teilen konz. H_2SO_4 u. 30 Teilen 96%ig. A. zugeben, dann nach weiteren 2 Minuten 5 cem Chlf. Grüne Färbung ausschütteln. Die Chlf.-Lsg. abtrennen. Vor dem Colorimetrieren gibt man zu je 3 cem der Chlf.-Lsg. 0,5 cem A. Das Colorimetrieren erfolgt mit Hilfe der Mikroeinrichtung des LEITZschen Colorimeters. Empfindlichkeit 0,15 mg Glykokoll. (Eine andere, weniger empfindliche Ausführungsform vgl. im Original.) Die Rk. wird gestört durch *Tryptophan* u. *NH₄Cl*, die ebenfalls mit Chlf. ausschüttelbare Färbungen liefern. (Aufzählung der untersuchten nicht störenden Verbb. vgl. Original.) Vff. empfehlen noch die Benutzung des ZEISSschen Stufenphotometers anstatt eines Colorimeters. (Ztschr. physiol. Chem. 205. 251—58. 4/3. 1932. Ludwigshafen, Biolabor. Oppau d. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) WILLSTAEDT.

A. Heiduschka und W. Biethan, *Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von Fehlingscher Lösung*. Die bei der Zuckerbest. mit FEHLINGScher Lsg. stattfindende Rk. verläuft nicht stöchiometr., da verschiedene Einflüsse, insbesondere die Selbstred. (vgl. SCHAER, Chem.-Ztg. 27 [1904]. 912) der Lsg. eine Rolle spielen. Unters. der Vff. ergaben, daß die Verlängerung der Kochzeit, Steigerung der Cu-Konz. oder der Alkalität die Red. erhöhen, während der Geh. an Seignettesalz ohne wesentlichen Einfluß ist. Durch Zusatz von *Kaliumferrocyanid* wird eine gesteigerte Oxydationswrkg. auf Zuckerlsgg. erreicht; außerdem verläuft die Rk. nun stöchiometr., unabhängig sowohl von der Kochzeit als auch von der Konz. an $CuSO_4$, Alkali u. $K_4Fe(CN)_6$, wenn man durch Einleiten eines indifferenten Gasstromes für absolute Fernhaltung des Sauerstoffes sorgt. Die Änderungen der Gesamtd., die sich bei Variation der Versuchsbedingungen ergeben, gehen lediglich auf Kosten der Selbstred. — *Ausführungsform*: Man erhitzt in einem 300 cem-Erlenmeyerkolben im sauerstofffreien N_2 -Strom ein Gemisch aus je 30 cem FEHLINGScher Lsg. I u. II, W. u. $\frac{1}{4}$ molarer $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. zum Sieden, fügt 25 cem Zuckerlsg. hinzu, die nicht mehr als 0,5%, u. nicht weniger als 0,1% Glucose enthalten soll, läßt 2 Min. kochen u. titriert die blaue Lsg. im N_2 -Strom auf farblos mit $n/10$ Hydroxylaminsulfatls. Der Verbrauch an NH_4OH ist von dem Verbrauch eines unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Blindvers. abzuziehen. Der Umschlag kann durch Tüpfeln gegen eine stark alkal. Lsg. von NESSLERS Reagens (Schwarzfärbung bei Überschuß von NH_4OH) deutlicher gemacht werden. 1 Mol Glucose nimmt unter diesen Bedingungen 4 Atome Sauerstoff gegenüber $2-2\frac{1}{4}$ Atomen in der ursprünglichen FEHLINGSchen Lsg. auf. — Bei Verwendung einer Lsg. von 112,9 g Glycerin + 125 g KOH im Liter an Stelle der Seignettesalzlsg. steigt der Wert für die Selbstred. sehr stark an, dagegen entspricht der Red.-Wert der Glucose auch in dieser Lsg. 4 Atomen Sauerstoff, sofern der Zuckergeh. in

den obigen Grenzen bleibt. (Journ. prakt. Chem. [2] **133**. 273—83. 21/4. 1932. Dresden, Techn. Hochschule.) BERSIN.

Ligor Bey, *Über eine Vervollkommnung der Reaktion von Carrobio zum Nachweis von Spuren Resorcin.* (Vgl. C. **1931**. I. 116 u. früher.) Genannte Rk. besteht darin, daß man eine äth. Resorcinlsg. auf eine ammoniakal. $ZnCl_2$ -Lsg. schichtet; an der Berührungsstelle entsteht eine blaue Färbung. Vf. hat untersucht, ob das Kation Zn das empfindlichste ist, u. ob das Anion eine Rolle spielt. Zahlreiche Verss. mit $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $ZnCl_2$, u. $CdCl_2$ in verschiedenen Konz. u. mit äth. Resorcinlsg. von verschiedener Konz. haben ergeben, daß das $ZnCl_2$ vorteilhaft durch $CdSO_4$ ersetzt wird. Denn erstens ist mit diesem die Rk. 8-mal empfindlicher, so daß sich noch 0,0003% Resorcin nachweisen lassen, u. zweitens erstreckt sich diese Empfindlichkeit — im Gegensatz zu der des $ZnCl_2$ — über ein sehr großes Intervall von Konz., nämlich von ca. 0,1-n. bis 0,8-n. Diagramme im Original. (Bull. Soc. chim. France [4] **51**. 230—33. Febr. 1932. Stambul, Univ.) LINDENBAUM.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

J. Bettencourt Ferreira, *Konservierungsflüssigkeiten für anatomische, botanische und zoologische Präparate.* (Revista Chim. pura applicada, Porto [3] **4**. 87—94.) WILLST.

A. Gignon, M. Noverraz und E. Hoffmann, *Calorimetrische Bestimmungen im Blute, Blutkörperchen, Blutserum und Blutplasma bei gesunden und kranken Menschen und beim Tier.* (Biochem. Ztschr. **245**. 440—51. 29/2. 1932. Basel, Medizin. Univ.-Poliklinik.) SIMON.

Knud O. Møller, *Zur quantitativen Bestimmung kleiner Bromidmengen in Blut und Harn.* Die angegebene Methode, der das Verf. von TOXOPEUS (C. **1930**. I. 3451) zugrunde liegt, gestattet mit großer Genauigkeit die Best. der Bromidkonz. in 1 cem Serum oder Totalblut oder in 1 cem Harn. (Biochem. Ztschr. **245**. 282—89. 29/2. 1932. Kopenhagen, Univ., Pharmakolog. Inst.) SIMON.

Hans J. Fuchs und M. v. Falkenhausen, *Eine neue Mikrostickstoffbestimmungsmethode und ihre Anwendung bei der „CaR“ (Krebsreaktion).* Vff. beschreiben eine Mikro-N-Best.-Methode auf colorimetr. Basis, deren Genauigkeit die der bisherigen erheblich übertrifft. (Biochem. Ztschr. **245**. 304—13. 29/2. 1932. Berlin, Physiolog. Inst. d. Tierärztl. Hochsch., u. Breslau, Medizin. Univ.-Poliklinik.) SIMON.

G. Popovicu, *Bestimmung von Phosphor in kleinen Serumengen.* Modifikation des Verf. von BREHME-LEPSKI (C. **1927**. II. 2411). (Bull. Soc. Chim. biol. **13**. 548 bis 551. 1931. Heidelberg, Kinderklin.) OPPENHEIMER.

E. Spaeth, *Fortschritte und Erfahrungen auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurteilung des Harns.* (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **270**. 49—68. Jan. 1932.) SCHÖNFELD.

Karl Becher, *Die mikrographische Aufnahme des Harnsediments.* Beschreibung der Herst. eines für die mikrograph. Aufnahme geeigneten Harnsediments. (Pharmaz. Ztg. **77**. 419. 16/4. 1932.) SCHÖNFELD.

E. Ubrig, *Die qualitative Untersuchung von Harnkonkrementen unter Anwendung mikrochemischer Reaktionen.* Beschreibung der verschiedenen Steine u. des Ganges der Unters. (Apoth.-Ztg. **47**. 363. 23/3. 1932.) P. H. SCHULTZ.

Marguerite Champagne und Gilberte Mourot, *Die Bestimmung des Allantoins im tierischen Harn.* Es wird ein Verf. beschrieben, bei dem das Allantoin in 50 cem Harn mit Quecksilberacetat gefällt wird. In dem filtrierten u. mit dest. W. gewaschenen Nd. wird der Stickstoff nach PREGL-KJELDAHL bestimmt. (Bull. Soc. Chim. biol. **13**. 86—93. 1931. Straßburg, Inst. de Physiol. générale de la Faculté des Sciences.) ZACHERL.

J. Puyal und Isabel Torres, *Bestimmung des Uroselectans im Harn.* Das Prinzip des Verf. ist folgendes: Im Harn wird durch Zusatz von n. HCl im Überschuß das Uroselectan ausgefällt. Nach dem Filtrieren bestimmt man durch Rücktitration des Filtrats, wieviel HCl zur Ausfällung des Uroselectans verbraucht wurde. 1 cem 0,1-n. HCl entspricht 29 mg Uroselectan. Bei jeder Best. ist es erforderlich, vor der Injektion des Uroselectans auch Harn zu entnehmen, um entsprechend dessen natürlicher Alkalinität oder Acidität eine Korrektur anzubringen. (Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **30**. 222—23. März 1932. Santander, Casa de Salud Valdeciella, Chem. Lab.) WILLSTAEDT.

—, *Glycurator.* Ein vom SÄCHSISCHEN SERUMWERK A.-G., Dresden, hergestellter App. zur Zuckerbest. im Harn. Prinzip der Best.: Red. u. Titration ohne Vorbehandlung des Harns. (Pharmaz. Ztg. **77**. 66. 16/1. 1932.) SCHÖNFELD.

J. Thomann, *Die Bestimmungen betreffend Sterilisation der Pharmacoepoea Helvetica Editio quinta.* (Pharmac. Acta Helv. **7**. 25—40. 27/2. 1932.) SCHÖNFELD.

F. Wratschko, *Zur Alkoholberechnung in der Jodtinktur.* (Vgl. C. 1931. II. 3644.) Berichtigung u. Ableitung der l. c. angegebenen Formel. Der dort berechnete Wert für die theoret. D. der Jodtinktur bleibt unverändert. (Pharmaz. Presse. Wiss.-prakt. Heft. 1931. 164. Nov.)
HERTER.

G. N. Thomis, *Über eine neue Methode der Gesamtanalyse der Salze des Chinins.* Zur Ausführung der Analyse bedient man sich des Spezialextraktionsapp. „System Thomis“. Man kann damit bei einer einzigen Einwaage eines Chininsalzes (z. B. in Gestalt von Dragées) ebenso gut die betreffende Base, als auch Säure ermitteln. Zur Zerlegung des Salzes verwendet man NH_3 , zur Extraktion des Alkaloids Ä. Das Chinin wird nach Verjagen des Lösungsm. gewogen, wobei die Säure, die im Extraktionsapp. in Form des Ammoniaksalzes zurückbleibt, volumetr. bestimmt wird. (Praktika 6. 394—98. Nov. 1931.)
FRIESE.

Peter Valaer jr., *Eine Untersuchung der Emodingruppe der Kathartica. Aromatisches Cascara-Fluidextrakt.* Teil II. (I. vgl. C. 1930. II. 1742; vgl. auch C. 1932. I. 1277.) Proben von *aromat. Cascara-Fluidextrakt* in größerer Anzahl wurden colorimetr. u. gravimetr. untersucht. Der von der U. S. P. X. vorgeschriebene Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unterbleibt besser, da er den Geh. an *Emodin* stark herabsetzt. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 1210—18. 1931.)
HERTER.

H. L. Greenberg, *Die Wertbestimmung des Pepsins.* Die amerikan. Arzneibuchmethode zur Prüfung von *Pepsin* liefert schwankende Werte. Fehlerquellen sind das verschiedene Alter der Eier, der schwankende Wassergeh. des Eiweiß, der verschiedene Grad seiner Zerkleinerung u. Unterschiede in der Stärke u. Häufigkeit des Schüttelns. Gute, reproduzierbare Resultate erhielt Vf. nach der folgenden titrimetr. Methode: 25 cem einer 0,1%ig. Caseinlsg. von $\text{pH} = 1,4$ (mit HCl eingestellt) werden mit 25 cem einer frisch bereiteten 0,1%ig. Lsg. des Pepsins 15 Min. bei 40° gehalten. Dann gibt man 25 cem neutrales 40%ig. Formalin zu, schwenkt 2 Min. u. titriert nach Zusatz von 100 cem 0,02-n. NaOH mit 0,02-n. HCl. 100 (cem NaOH: 3) = Stärke des Pepsins in % der amerikan. Pharmakopocforderung. — Die Methode von GROSS (Berl. klin. Wchschr. 45 [1908]. 643) u. ihre neueren Modifikationen sind ungenau; die danach erhaltenen Werte sind nicht reproduzierbar. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 1032—36. 1931. Univ. of Maryland.)
HERTER.

W. Peyer und **F. Gstirner**, *Die Bestimmung der Lobeliaalkaloide.* 10 g grob gepulverte Droge werden mit 100 g Ä. u. 7 g NH_3 versetzt u. bei $\frac{1}{2}$ -std. Maceration kräftig geschüttelt. Der Ä. wird dann durch Watte filtriert. Durch Aufgießen von einigen cem W. auf den Brei im Trichter verdrängt man den Ä. Von 70 g äth. Fl. = 7 g Droge wird der Ä. abdest. u. der Kolben gewogen. Man löst den Rückstand in 10 cem Ä., fügt 30 cem HCl (1 Teil 25%ig. HCl + 99 Teile W.) hinzu, schwenkt um u. vertreibt den Ä. Nach Erkalten ergänzt man das Gewicht der Fl. auf 35 g mit HCl (1 + 99) u. filtriert. 30 g Filtrat = 6 g Droge werden mit 10%ig. NH_3 schwach alkal. gemacht u. 3-mal mit je 25 cem Ä. geschüttelt u. die äth. Fl. filtriert. Abdest. des Ä., Lösen des Rückstandes in 10 cem Ä., Zusatz von 25 cem W. u. 3 Tropfen Methylrot, Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl. 1 cem HCl = 0,03372 g Alkaloide, berechnet auf Lobelin. — Die Alkaloide in Tinktura Lobeliae werden wie folgt bestimmt: 50 g Tinktur werden im Vakuum bei 30—40° auf einige cem eingeengt, der Rückstand in 10 cem HCl (1 + 99) gel. u. filtriert. Die HCl-Lsg. wird mit NH_3 schwach alkalisiert, mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. filtriert u. der Ä. abdest. Der Rückstand wird in Ä. gel. u. wie oben titriert. (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 270. 44—48. Pharmaz. Presse 37. 33—36. März 1932. Halle a. S.)
SCHÖNFELD.

William Crowell Bray und **Wendell Mitchell Latimer**, *A course in general chemistry; including an introduction to qualitative analysis; for use in colleges; rev. ed.* New York: Macmillan 1932. (169 S.) 8°. fab. \$ 1.60.

G. Fowles, *Introduction to volumetric analysis.* London: Bell 1932. (32 S.) 8°. 1 s. 4 d.
Martin Klopstock und **Albert Kowarski**, *Praktikum der klinischen, chemischen, mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungsmethoden.* 10. umgearb. u. verm. Aufl. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg 1932. (VIII, 552 S.) 8°. Hlw. M. 12.50.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

K. Hiller, *Zur Frage des Energieaufwandes bei der Herstellung von festem Kohlendioxyd.* Für die Umwandlung gasförmiger in feste CO_2 errechnet sich ein minimaler

Arbeitsaufwand (bei vollkommen umkehrbarem Idealprozeß) von 73,72 kcal/kg bzw. 11,55 PS-Stdn./100 kg (bei fl. CO₂ als Ausgangsstoff 25,94 kcal/kg bzw. 4,11 PS-Stdn./100 kg). Vf. untersucht, wie weit sich die prakt. ausführbaren Verff. diesen Idealwerten annähern. Es ergeben sich folgende Zahlen für den Gesamtprozeß, ausgehend von gasförmiger CO₂, in kcal/kg: einfache Entspannung ohne Gegenströmer 292,7, mit Gegenströmer 224,2, zweifache Entspannung je nach Arbeitsweise 183,6 bzw. 181,5, dreistufige Entspannung ohne Schneeblgd. 167,5, mit 50% Schneeblgd. im Tripelpunkt 156,3, mit 100% Schneeblgd. 145,6. Die Zwischenentspannung auf Tripelpunktdruck unter Schneeblgd. erfordert demnach den geringsten Arbeitsaufwand, der noch herabgesetzt werden kann, wenn fl. CO₂ bei tiefen Temp. zur Verfügung steht. (Ztschr. ges. Kälte-Ind. 39. 35—39. 58—61. April 1932. Sürth b. Köln.) R. K. MÜLLER.

August Pahl, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Filtern* aus porös gesin'ertem Glas, 1. dad. gek., daß auf den siebartig durchlochtem Boden eines Metallgefäßes Glaspulver in gleichmäßiger Schicht aufgebracht wird, worauf in bekannter Weise das Gefäß mit der Glaspulverschicht auf so hohe Temp. erhitzt wird, daß das Glaspulver porös zusammensintert u. sich dabei gleichzeitig fest mit den Gefäßwandungen verbindet. — 2. gek. durch Verwendung eines mit gelochtem Boden versehenen emaillierten Metallgefäßes, dessen Emaillenschicht bei der Sinterungstemp. des Glaspulvers erweicht. — 3. dad. gek., daß in die Öffnungen des Metallrostes Platten aus porös gesintertem Glas eingebracht u. mit dem Metallrost durch Sinterung verbunden werden. — 4. Metallrost nach 3, gek. durch zickzackförmige Ausblgd. der Rostfläche. — Durch dieses Verf. wird die Herst. großer Filter ermöglicht, ohne daß deren Festigkeit durch auftretende Spannungen beeinträchtigt würde. (Hierzu vgl. E. P. 281 879; C. 1928. I. 1445.) (D. R. P. 548 737 Kl. 12 d vom 8/11. 1927, ausg. 18/4. 1932.) DREWS.

Soc. Française des Constructions Babcock & Wilcox, Paris, *Gasfilter*. Die Anlage enthält ein in kontinuierlicher Bewegung befindliches Filterelement, welches transversal zur Richtung des Gasstromes angeordnet ist. Außerdem weist die Anlage einen feststehenden Isolations- u. Reinigungsraum auf, in welchem ein Filterelement koaxial zum Gasein- bzw. -austritt in das Innere eines erweiterten Teiles des Gasweges angeordnet ist. Die gesamte Anlage wird näher beschrieben. (Hierzu vgl. F. P. 671 863 u. 671 917; C. 1930. II. 1108.) (E. P. 368 492 vom 13/2. 1931, ausg. 31/3. 1932. F. Prior. 13/2. 1930.) DREWS.

Corhart Refractories Co., V. St. A., *Gießen hochschmelzender Stoffe*. Die in einem Ofen geschm. Stoffe werden nicht unmittelbar in die Gußform, sondern zunächst in einen kippbaren becher- oder muldenförmigen Zwischenbehälter geleitet, welcher eine etwas oberhalb seines halbkugelförmigen Bodens befindliche Ausflußschnauze besitzt. Es wird Verspritzen der Gußmasse gegen die Wände der Form vermieden. (F. P. 718 531 vom 11/6. 1931, ausg. 26/1. 1932. A. Prior. 14/6. 1930.) KÜHLING.

Emil Barthelmess, Düsseldorf-Oberkassel, *Trocknen von stückigem Gut* verschiedener Körnung durch Förderung in einem h. Gas- oder Luftstrom, 1. dad. gek., daß vor dem Austrag des Guts eine Abscheidung der Gutsteilchen aus dem Fördergasstrom nach ihrer Korngröße u. ihrem Feuchtigkeitsgeh. durch Trennvorr. stattfindet, u. daß die ausgefallenen Teilchen entsprechend ihrer Form u. Beschaffenheit dem Trockenluft- bzw. Gasstrom an verschiedenen Stellen seines Weges wieder zugeführt werden. — 2 weitere, auf die Vorr. bezügliche Ansprüche. — Das Verf. findet besonders vorteilhaft Anwendung, wenn ein möglichst grobstückiges Fertigprod. erzielt werden soll. (D. R. P. 548 665 Kl. 82 a vom 15/5. 1930, ausg. 16/4. 1932.) DREWS.

Möller & Pfeifer, Berlin, *Trocknen von hitzeempfindlichen Stoffen in Trockentrommeln*, 1. dad. gek., daß das Gut zwei hintereinander geschaltete Trockentrommel durchläuft u. in der ersten Trommel den Trockengasen im Gleichstrom, in der zweiten im Gegenstrom ausgesetzt wird. — 2. dad. gek., daß die Trockengase für beide Trockentrommel in einem gemeinsamen Heizofen erzeugt werden. — 3. dad. gek., daß der Gleichstromtrommel als Trocknungsgase die Abgase der Gegenstromtrommel zugeführt werden. — 4. dad. gek., daß der Gegenstromtrommel als Trocknungsgase die Abgase der Gleichstromtrommel zugeführt werden. — Das Verf. eignet sich insbesondere zum Trocknen chem. Substanzen. (D. R. P. 548 729 Kl. 82 a vom 17/7. 1927, ausg. 18/4. 1932.) DREWS.

Sven Harald Ledin und **Erik Öman**, *Wasserdampfdestillation von Harzen oder Fettsäuren* in Kolonnen. Die Böden der Kolonne werden indirekt durch eingelegte

Heizschlangen oder durch elektr. Heizung auf verschiedenen Temp. gehalten. (F. P. 712 416 vom 2/3. 1931, ausg. 2/10. 1931. Prior. 3/3. 1930.) JOHAW.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin (Erfinder: Franz Lauster, Hanau a. M.), *Elektrodynamische Bewegung von leitenden Flüssigkeiten*, 1. dad. gek., daß als Fl. Amalgame von hoher elektr. Leitfähigk. u. geringer Zähigkeit verwendet werden, mit Ausnahme der Amalgame der Leichtmetalle. — 2. dad. gek., daß z. B. Cd, Au, Ca, Te, Sn, Pb, Bi im Hg gel. werden. — 3. dad. gek., daß mehrere Metalle, mit Ausnahme der Leichtmetalle, gleichzeitig im Hg gel. werden. — Das Verf. findet Anwendung zur Erzielung von Kältewrkgg. u. für den Betrieb von Pumpen o. dgl. (D. R. P. 548 379 Kl. 17 a vom 4/1. 1929, ausg. 12/4. 1932.) DREWS.

IV. Wasser; Abwasser.

Alexander Houston, *Wasserreinigung, ein Rückblick*. VI. gibt einen Überblick über die in den letzten 25 Jahren in der W.-Versorgung Londons erprobten Neuerungen (Überchlorung, Ammoniak-Chlorverf., Beseitigung von Geschmack mit KMnO₄, u. Cl, Algenbekämpfung, Verbesserung des Themsewassers etc. durch Speicherbecken u. durch Vorfiltration sowie bakteriolog. Forschungsarbeiten). (Munic. Sanitation 3. 148—53. April 1932. London, Metropolitan Water Board.) MANZ.

Henry A. Allen, *Lüften und Mischen bei der Wasserreinigung*. Beschreibung einer neuen auf dem Injektorprinzip beruhenden Vorr. zur Lüftung u. gleichzeitigen Beimischung von Chemikalien im Wasserwerk Waukegan, Ill. (Canadian Engineer 62. Nr. 14. 15—17. 5/4. 1932. Chicago.) MANZ.

Jean Moritz, *Die unmittelbare elektrolytische Herstellung von Eau de Javel für die Verdunisation des Wassers*. Beschreibung einer aus Lösebehälter u. Elektrolyseur mit Graphitelektroden, Kühlschlangen u. Zelleneinbau bestehenden Apparatur zur Herst. von Bleichlauge für Ausbeuten von 9 bis 290 g Chlor je Stde. Die erhaltene Bleichslg. (von 2,7 bis 3,1 französ. Graden) ist infolge ihres geringen Geh. an freiem Alkali von wenigen mg/Liter für die Verdunisation des W. besonders geeignet. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 209—10. März 1932.) MANZ.

Philippe Bunau-Varilla, *Die Verdunisation des Wassers. Erste Darstellung der Biostrahlungschemie*. Der Zusatz von Cl in Bruchteilen des Chlorbindungsvermögens bewirkt bei plötzlicher u. heftiger Verteilung durch ultraviolette Strahlung eine sofortige Entkeimung u. durch Einw. der Strahlung auf den nicht verseifbaren Teil des kolloid gel. Fettes die Bldg. von Vitamin. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis 211—13. März 1932.) MANZ.

W. Steffens, *Über Abwasserfragen der Zellstoff- und Papierindustrie*. Vortrag. Eine gute mechan. Klärung ist für die Abwässer der Papierindustrie die ausreichende, für die Abwässer der Zellstoffindustrie die einzig mögliche Reinigung, da die Bemühungen zur wirtschaftlichen Verwertung der Kocherlauge bisher erfolglos waren. (Papierfabrikant 30. Nr. 16. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure 266—69. 17/4. 1932. Bautzen.) MANZ.

M. Horn, G. Jordan, F. Meinck und P. Sander, *Die chemische Untersuchung von Abwasser unter Berücksichtigung der Schlammanalyse und der Vorfluteruntersuchung*. Ausführliche Beschreibung der an der Landesanstalt benutzten Verf. für physikal. u. chem. Best. der in Oberflächenwasser u. Abwasser vorhandenen Stoffe, einschließlich der nur in Sonderfällen gegebenen Verunreinigungen. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthygiene 8. 1—115. Jan./Juni 1932. Berlin, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) MANZ.

Dr. H. Baumgartner & Co., Basel, *Herstellung eines Mittels zum Entkalken von Kalt- und Warmwasseranlagen*, dad. gek., daß es ein Gemisch von mindestens zwei aliph. Säuren, einem aliph. Alkohol u. einem arom. Aldehyd enthält, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Methylalkohol u. Benzaldehyd. (Schwz. P. 150 019 vom 21/8. 1930, ausg. 16/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Deutsche Abwasser-Reinigungs-G. m. b. H., *Städtereinigung*, Wiesbaden, *Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern* durch Einführung von Preßluft, dad. gek., daß die das Abwasser durchströmende Luft gestaut wird, um sie zum längeren Aufenthalt im Belüftungsraum zu zwingen. Die Belüftung erfolgt evtl. unter Erwärmung des Abwassers. Die Vorr. ist eingehend beschrieben. (Schwz. P. 149 434 vom 22/10. 1929, ausg. 16/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

Sip, Industrie-Gesellschaft für Prodorite, Pratteln, Schweiz, Getrennte Abscheidung von Schwimm- und Sinkstoffen aus Abwässern in Frischwasserkläranlagen. Zwecks Abscheidung der Schwimmstoffe aus dem Abwasser durchfließt das W. vor der eigentlichen Klärung in den Absätzräumen vor seinem Eintritt in die Absätzräume eine Leitrinne, die mindestens eine überdeckte Schlitzöffnung besitzt. Dazu mehrere Abb. (Schwz. P. 150 319 vom 15/9. 1930, ausg. 2/1. 1932.) M. F. MÜLLER.

Carl Busch Thorne, Hawkesbury, Canada, Verfahren zum Abscheiden und Wiedergewinnen fester Stoffe aus Abwässern, dad. gek., daß die Abwässer durch ein Sieb abteil geleitet werden, welches Siebkammern enthält, die, damit das Abwasser durch die Siebkammern fließen kann, gesenkt werden, wobei die auf den Siebflächen niedergeschlagene Stoffschicht von Zeit zu Zeit aus dem Wasserstrom entfernt wird. Die Einrichtung ist näher beschrieben. (Schwz. P. 150 287 vom 24/2. 1930, ausg. 2/1. 1932.) M. F. MÜLLER.

V. Anorganische Industrie.

Erik Schantl, Ein interessantes Jodvorkommen. Auf Java werden neuerdings sehr J-reiche Tiefenwässer zur J-Gewinnung ausgenutzt. Das W. wird mit SO_2 im Gegenstrom behandelt u. dann mit Cu-Drahtbündeln in Berührung gebracht, wobei der J-Geh. des W. beinahe quantitativ (95—98%) als Cu_2J_2 niedergeschlagen wird; intermediär wird an der Cu-Oberfläche Cu_2SO_4 gebildet. Der Nd. wird mit NaHSO_3 -haltigem W. ausgewaschen, filtriert, getrocknet u. fein gemahlen, das rohe Endprod. enthält 52—55% J. Das nicht in Cu_2J_2 übergegangene Cu wird regeneriert. (Chem.-Ztg. 56. 341—42. 30/4. 1932.) R. K. MÜLLER.

Heinrich Pincass, Ausbau und Vervollkommnung des Liljenroth-Prozesses. Übersicht über die wesentlichsten Verf. der Umsetzung von P mit H_2O , die auf Grund der Patente besprochen werden. (Metallbörse 22. 337—38. 16/3. 1932.) SÜVERN.

R. H. Aguilar, Zersetzung von Hypochloriten. (Textile Colorist 54. 192—93. 199. März 1932. Manila. — C. 1932. I. 2216.) R. K. MÜLLER.

A. R. Frank, Das Carbid von Moissan und die chemische Industrie. Vortrag über die Entw. der Industrie des CaC_2 , CaCN_2 , C_2H_2 u. der aus C_2H_2 gewonnenen Prodd. (Cl-Derivv., Acetaldehyd, A., Essigsäure). (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 120 bis 127. März 1932. Berlin.) R. K. MÜLLER.

Raymond R. Ridgway, Temperaturmessungen in gewöhnlichen Siliciumcarbidöfen. In einen Ofen zur Herst. von SiC wurden 3 Graphitrohre hineingesenkt, die durch Pumpen von Dämpfen freigehalten wurden zur Temp.-Messung. Die höchst gemessene Temp. betrug 2600° nach 16—18 Stdn., am Rand der Sandzone im SiC 1940° nach 43 Stdn. gemessen. Bei 2600° dürfte die Verdampfung, bei 1950 — 2050° die Bldg. u. Rekrystallisation stattfinden. (Trans. electrochem. Soc. 61. 12 Seiten. April 1932. Chippawa, Ontario, Canada, Norton Co. Sep.) SALMANG.

Eugene Royer, Lyons, Herstellung von Ozon. Die äußere Elektrode stellt einen ringförmigen Fl.-Behälter dar, welcher eine zylindr. Wand umgibt, innerhalb deren, getrennt durch einen Luftzwischenraum, eine feste innere Elektrode angebracht ist. Die leitende Fl. besteht z. B. aus einem Gemisch von 93% W. u. 7% H_2SO_4 . (E. P. 368 298 vom 25/11. 1930, ausg. 31/3. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Joseph Bayer, Ludwigshafen a. Rh., Alfred Haltmeier, Köln, und Karl Hencky, Leverkusen), Ausführung exothermer katalytischer Reaktionen, insbesondere der katalyt. Oxydation von Schwefeldioxyd, in Rohrbündelvorr. mit Rohren beliebiger Querschnittsform, 1. dad. gek., daß die Kontaktmasse zum Teil innerhalb der Rohre, zum Teil in den Räumen zwischen den Rohren angeordnet ist, u. daß die Rk.-Gase nach partiellem Umsatz in einem der beiden Teile der Kontaktmasse zwecks Temp.-Ausgleich in einen Sammelraum, wo gegebenenfalls eine Erniedrigung oder Erhöhung der ausgeglichenen Temp. vor dem weiteren Umsatz vorgenommen wird, u. dann nach Umkehr der Strömungsrichtung in den anderen Teil der Kontaktmasse geleitet werden. — 5 weitere Ansprüche. (D. R. P. 548 962 Kl. 12 i vom 1/3. 1930, ausg. 21/4. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max Jaeger, Bitterfeld), Herstellung von lagerbeständigem Chlorkalk durch rasches Entwässern von Chlorkalk beliebiger Herkunft bei höheren Temp., dad. gek., daß der fertige Chlorkalk im Gleichstrom mit strömenden Luftmengen, die auf mindestens etwa 150° , vorteil-

haft zwischen 160 u. 180°, erhitzt sind, plötzlich in möglichst feiner Verteilung in Berührung gebracht u. nach einer Berührungszeit von höchstens wenigen Sekunden von der Trocknungsluft getrennt wird. (Hierzu vgl. z. B. F. P. 705 393; C. 1931. II. 1617.) (D. R. P. 544 959 Kl. 12 i vom 27/10. 1929, ausg. 1/3. 1932.) DREWS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Joseph Arthur Musgrave Woodcock Mitchell**, Runcorn, und **Francis Thomas Meehan**, Liverpool, *Herstellung von calciumhypochlorithaltigen Produkten.* CaCl₂ u. Ca(OCl)₂ enthaltende wss. Lsgg. werden mit dem Alkalisalz einer solchen Säure behandelt, welche ein unl. oder wl. Ca-Salz bildet, z. B. mit Na₂CO₃, Na₂SO₄. Der Nd. wird abgetrennt, während die Lsg. auf krystall. Ca(OCl)₂ verarbeitet wird. Das Endprod. ist prakt. frei von CaCl₂ u. völlig in W. l. (E. P. 368 306 vom 3/12. 1930, ausg. 31/3. 1932.) DREWS.

William Arthur Bone, St. Albans, *Aktiver Stickstoff und Stickoxyde.* Der N wird unmittelbar der Einw. der durch die Explosion eines Gemisches von CO u. O₂ unter einem Anfangsdruck von wenigstens 30 at erzeugten Energie ausgesetzt. Anschließend wird das Gasgemisch schnellstens gekühlt u. die Stickoxyde werden abgeschieden. Es werden mehrere Ausführungsformen des Verf. beschrieben. (Hierzu vgl. C. 1924. I. 2912.) (A. P. 1 639 584 vom 19/2. 1924, ausg. 16/8. 1927. E. Prior. 28/2. 1923.) DREWS.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Natrium und Bor im Verhältnis von etwa 1 : 2 enthaltenden Perborates*, 1. dad. gek., daß der Borax mit der etwa 3- bis 5-fachen Mol-Menge H₂O₂, vorzugsweise unter Zugabe eines Stabilisators, wie z. B. Mg-Silicat, u. zweckmäßig bei Unterdruck, zur Trockne gedampft wird. — 2. dad. gek., daß bei Temp. unterhalb 80°, vorzugsweise solchen unterhalb 60°, gearbeitet wird. — Das Abdampfen des überschüssigen H₂O₂ erfolgt außer in Al-Gefäßen in sonstigen sich indifferent verhaltenden Apparaturen, z. B. solchen aus Glas, Quarz, Sn o. dgl. Das gewonnene Perborat ist prakt. vollkommen geschmack- u. geruchlos u. weist den besonderen Vorteil auf, keinerlei Reizwrkg. auf die Haut oder die Schleimhäute auszuüben; seine Alkalinität ist geringer als die des Borax. (D. R. P. 548 432 Kl. 12 i vom 17/10. 1929, ausg. 12/4. 1932. A. Prior. 17/10. 1928.) DREWS.

Philipp Schilling, Köln-Dellbrück, *Herstellung von Kohlenoxydgas.* Man läßt O₂ in einem feinen Strahl von hoher Strömungsenergie auf glühende Kohle, z. B. in Form von Koks, einwirken. Der O₂ wird unter erheblichem Druck zugeführt. (Schwz. P. 149 398 vom 29/9. 1930, ausg. 16/11. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Specketer**, **Fritz Rossteutscher** und **Conrad Rosenberger**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Herstellung von Tonerde unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure und Alkaliverbindungen.* (D. R. P. 547 695 Kl. 12 m vom 22/8. 1926, ausg. 5/4. 1932. — C. 1928. II. 1253 [F. P. 639 177].) DREWS.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Specketer**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Herstellung von Tonerde.* Zu E. P. 300 184; C. 1929. I. 1140 ist nachzutragen, daß zum Aufschluß entweder ein Gemisch von H₂SO₄ u. HCl verwendet oder der Behandlung mit Alkalichlorid ein Gemisch getrennter Aufschlüsse mit H₂SO₄ u. HCl unterworfen wird. Die Aufschließung des Tons wird zweckmäßig so geleitet, daß die Aufschlußlg. bas. wird. Die H₂SO₄ u. das Alkalichlorid können ganz oder teilweise durch Alkalisulfat ersetzt werden. (D. R. P. 548 455 Kl. 12 m vom 20/2. 1927, ausg. 20/4. 1932. Zus. zu D. R. P. 547 695; vgl. vorst. Ref.) DREWS.

Carlo Adamoli, Mailand, *Gewinnung von Berylliumverbindungen* aus Erzen, dad. gek., daß diese in feinst gemahlenem Zustand mit viel W. u. CO₂ bei Ggw. oder Abwesenheit saurer oder bas. Katalysatoren bei gewöhnlicher Temp. oder in der Wärme unter n. oder erhöhtem Druck behandelt werden u. die erhaltene Lsg. in an sich bekannter Weise auf Be-Verbb. weiterverarbeitet wird, wobei dieser Extraktionsprozeß mehrfach wiederholt werden kann. (D. R. P. 541 544 Kl. 12 m vom 17/1. 1931, ausg. 7/4. 1932.) DREWS.

Fichet (Bournisien, Beau & Cie.), Frankreich, *Herstellung von reinem Zirkonoxyd.* Das als Ausgangsstoff dienende Zr-haltige Mineral wird nach dem Zerkleinern in der Wärme mit HCl behandelt, mit W. gewaschen u. danach der Einw. von HF ausgesetzt, falls der SiO₂-Geh. gering ist. Bei hohem SiO₂-Geh. verwendet man ein Gemisch von F u. H₂SO₄. Die erhaltene Fl. wird mit überschüssigem Na₂CO₃ versetzt; das abgeschiedene Zr-Hydrat wird filtriert, gewaschen u. calciniert. (F. P. 719 823 vom 13/10. 1930, ausg. 10/2. 1932.) DREWS.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Marion W. Blair, *Die Verwendung von Naturgas beim Brennen von keramischen Baustoffen.* (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 261—63. April 1932. Terre Haute, Ind.) SALMANG.

Clyde E. Williams, *Wirkung der Temperatur auf die in der Glasindustrie gebrachten Metalle.* Beschreibung der für die verschiedenen Geräte u. Apparaturen gebrachten Metalle u. ihrer Beanspruchung durch Hitze. (Ceramic Ind. 18. 225—27. April 1932. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Inst.) SALMANG.

A. Fehse und B. Kindt, *Bearbeitung von Glas mit Widiarwerkzeugen.* Glas läßt sich wie Metall abdrehen. Es werden keine Späne abgehoben, sondern kleine Splitter ausgebrochen. Die Wrkg. wird an Bildern gezeigt. (Glastechn. Ber. 10. 193—200. April 1932. Osram G. m. b. H.) SALMANG.

F. W. Preston, *Die Form von Rissen in Flaschen.* Beschreibung der Formen u. Ursachen der Risse. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 171—75. März 1932. Butler, Pa.) SALMANG.

P. P. Budnikow und M. J. Ssolomonow, *Über die Bildung und Beseitigung von Fehlern von glasierten Steinguterzeugnissen bei der Einführung von Quarzsand in die Masse.* Durch Verwendung vorgebrannten Sandes oder durch Erhöhung der Brenntemp. um 1 Segerkegel wurden die durch Umwandlung des Quarzsandes verursachten Nadelstiche völlig beseitigt. (Sprechsaal 65. 218—19; Ceramics and Glass [russ.: Keramika i steklo] 7. Nr. 7/8. 41—42. 24/3. 1932. Charkow, Rußl.) SALMANG.

Rudolf Lorenz, *Teilchengröße, Teilchenform und Aufteilungsgrad von Kaolinen. I. Teilchengröße.* (Vgl. C. 1932. I. 1942.) Übersicht über die Methoden zur Best. der Teilchengröße. Die beschränkte Gültigkeit der beiden Sedimentierformeln von SCHÖNE u. STOKES wird eingehend erörtert. Für mittlere Teilchengrößen ist die SCHÖNESCHE Formel, für kleinste Teilchen die STOKESSCHE Formel vorzuziehen. Die Pipettiermethoden leiden daran, daß es besonders bei schnellem Ansaugen nicht gelingt, eine bestimmte Schicht der Fl. unvermischt anzusaugen. Vf. gibt eine verbesserte Pipette an. Diese ergab dieselben Ergebnisse wie das WIEGNERSCHE Fallrohr. (Ber. Dtsch. keram. Ges. 13. 124—39. März 1932. Köthen, Anhalt.) SALMANG.

Ellis Lovejoy, *Der Einfluß der Entlüftung auf die Festigkeit bildsamer Massen im feuchten Zustande.* An Hand von Bildern wird gezeigt, daß die Biegsamkeit von Tonmassen durch Entlüftung stark verbessert wird. (Journ. Amer. ceram. Soc. 15. 231—33. April 1932. Columbus, Ohio, Standard Pyrometr. Cone Co.) SALMANG.

—, *Die Bedeutung der Schamotte beim Lösen der Probleme der Tontrocknung.* (Vgl. C. 1930. II. 605.) An Hand der Methode von BODIN u. GAILLARD wurden verschiedene Ziegeltoner nach Zusatz von 25% gebranntem Ton untersucht. Ihre Trocknung ging leichter vor sich. Sie konnten schneller u. auch hoch gebrannt werden. (Brit. Clayworker 40. Nr. 480. 12—14. 15/4. 1932.) SALMANG.

A. B. Wolle, *Trockenkühlung, angewandt in der Zement- und Kalkindustrie.* Empfehlung der Ausnützung der Abhitze zur Dampfgewinnung mit Berechnungen u. Abbildungen. (Rock Products 35. Nr. 6. 66—68. 26/3. 1932. New York, N. Y.) SALM.

R. E. Davis und G. E. Troxell, *Die in Massenbeton entwickelten Temperaturen und ihr Einfluß auf die Druckfestigkeit.* Während des Abbindens wird in allen Betonmassen eine beträchtliche Wärme entwickelt, die dem Zementgeh. proportional ist. Die Temp.-Erhöhung kann bis über 40° bei reichen Mischungen betragen. Zemente von verschiedener Temp.-Erhöhung können in Betonmassen umgekehrte Temp.-Wrkg. haben als im reinen Zustande. In kleinen Mengen tritt das Maximum der Temp.-Erhöhung nach 24 Stdn., in großen Massen viel später auf. Die Würfel-Druckfestigkeit liegt zuerst immer viel tiefer als die Druckfestigkeit großer Massen, doch gleichen sich die Festigkeiten nach 28 Tagen aus. In der M. wirkt sich die Verschiedenheit der Druckfestigkeiten verschiedener Zemente stärker aus als bei der Normenprobe. Hohe Anfangstemp. führen anfangs bei reichen Massen zwar zu Steigerungen, nach langer Zeit aber zu Minderungen der Festigkeit. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 31. Part II. 576—94. 1931. Berkeley, Cal. Univ.) SALMANG.

Willis A. Slater, *Versuche mit Beton aus einer Zentralmischanlage.* Konsistenz u. Festigkeit einer 2½ Stdn. lang in einer rotierenden Trommel beförderten Betonmischung wurden untersucht. Die M. wurde in der 1. Stunde dicker, was erwünscht war. Verluste an W. traten nicht ein. Die Festigkeiten nahmen bis Ende des Transports

zu. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 31. Part II. 510—33. 1931. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) SALMANG.

Ephrem Viens, *Die Anwendung von Beton in hoch beanspruchten Bauten*. An Hand von Bildern wird der Einfluß der Herstellungsweise auf die Haltbarkeit gezeigt. (Proceed. Amer. Soc. testing Materials 31. Part II. 725—44. 1931. Ottawa, Can., Departm. Public Work.) SALMANG.

T. Chesne, Belgien, *Rotes Schleif- und Farbmittel*, bestehend aus einem Gemisch von *Eisenoxiden*, das erhalten wird durch Auflösen von Eisenspänen oder -Mineralien in einer Säure, durch Zersetzen des Eisensalzes mittels Wärmebehandlung in Oxide, Mahlen u. Dekantieren in mehrere Klassen Eisenoxyd. (Belg. P. 362 775 vom 2/8. 1929, Auszug veröff. 12/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Claire Finkelberg und Lina Warmund, Frankreich, *Künstliche Wetzsteinmasse*, bestehend aus Leinöl, Bleiweiß, Terpentinöl, Siccativ, Seesand, Carborundum u. (oder) Schmirgel. (F. P. 719 911 vom 9/7. 1931, ausg. 12/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verbundglas*, dad. gek., daß man Umsetzungsprodd. zwischen *Maleinsäureanhydrid* oder *Maleinsäureanhydrid* liefernden zweibas. Säuren u. mindestens 3 C-Atome enthaltenden zweiwertigen Alkoholen oder deren Wasserabspaltungsprodd. zum Verbinden der glasartigen Prodd., gegebenenfalls in Mischung mit Cellulosederivv. oder ihren Lsgg., verwendet. Man kann auch als Bindemittel die Rk.-Prodd. zwischen mehrbas. Säuren u. mehrwertigen Alkoholen verwenden. (F. P. 715 684 vom 18/4. 1931, ausg. 7/12. 1931. D. Priorr. 19/4., 5/5. u. 25/6. 1930.) ENGEROFF.

Ludwig Schiff jr., Berlin-Lichterfelde, *Verfahren zur Herstellung von Verbundglas*, bei welchem die eine Fläche einer bzw. beider Glastafeln mit einer aus *Celluloid*, *Acetylcellulose* o. dgl. bestehenden Schicht überdeckt wird, dad. gek., daß die Außenfläche dieser aus Celluloid, Acetylcellulose o. dgl. bestehenden Schicht vor ihrer Vereinigung mit der anderen Tafel plan gestaltet wird. (D. R. P. 547 800 Kl. 39 a vom 9/1. 1930, ausg. 2/4. 1932.) ENGEROFF.

Ludwig Schiff jr., Berlin-Lichterfelde, *Verfahren zur Herstellung von Verbundglas*, bei welchem die eine Fläche einer bzw. beider Glastafeln mit einer aus *Celluloid*, *Acetylcellulose* o. dgl. bestehenden Schicht überdeckt wird, dad. gek., daß die einzelnen Glastafeln erst dann auf die gewünschte Größe u. Form zugeschnitten werden, nachdem ihre eine Fläche mit einer aus Celluloid, Acetylcellulose o. dgl. bestehenden Schicht überdeckt wurde, jedoch vor der Vereinigung zweier Glastafeln zu einer Verbundglas-tafel. (D. R. P. 547 801 Kl. 39 a vom 9/1. 1930, ausg. 2/4. 1932.) ENGEROFF.

British Celanese Ltd., London, *Überzugmasse für zerbrechliche Gegenstände*, insbesondere Glas (*Verbundglas*), *Porzellan*, *keram. Erzeugnisse* u. dgl., bestehend aus Kunstharz (Phenol-Aldehyd-, Diphenylolpropan-Aldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd-, Toluolsulfonamid-Formaldehydharz), einem Cellulosederiv., Weichmachungs- u. Lösungsmm. Das Harz wird in einer Dicke von 0,025—0,0015 mm aufgetragen. — Man l. z. B. 20 Teile Celluloseacetat, 6 Teile Toluolsulfonamid-Formaldehydharz u. 3 Teile Äthyltoluolsulfonamid in 100 Teilen Aceton. (E. P. 345 758 vom 11/2. 1930, ausg. 23/4. 1931. A. Prior. 12/2. 1929.) ENGEROFF.

Gottlieb Schwarz, Konolfingen, Schweiz, *Verfahren zum Verhindern des Anlaufens von durchsichtigen Scheiben*, dad. gek., daß die Scheiben mit einem durchsichtigen Überzug von regenerierter Cellulose versehen werden, der z. B. an den Scheibenrändern festgeleimt wird. Als Überzug dient z. B. Cellophane. (Schwz. P. 149 934 vom 24/11. 1930, ausg. 1/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

Jules Franck, Zürich, *Baukörper*. Zementmörteln werden neben den üblichen Füllmitteln, wie Sand, Steinmehl u. dgl., nicht abbindende, feste, Feuchtigkeit absorbierende Stoffe, wie SiO₂, Aluminiumsilicat, Kieselgur, Ton o. dgl., in feinsten, vorzugsweise kolloider Verteilung zugesetzt, die M. in üblicher Weise angemacht u. geförmt. Das Abbinden u. Erhärten wird verlangsamt, Schwinden der Formstücke vermieden. (Schw. P. 149 348 vom 22/7. 1930, ausg. 16/11. 1931.) KÜHLING.

Eugen Krach, Pappenheim, Bayern, *Verfahren zur Herstellung von Wandbelagplatten aus Stein mit gehärtetem Kunstharzüberzug*. Z. B. wird eine Rohplatte aus bruchrauhem, geblumtem Solnhofen Abraumschiefer mit gefärbtem Kunstharz überzogen, erhitzt, angeschliffen, mit farbloser Kunstharzglasur überzogen u. nochmals erhitzt. Es sind noch einige abgeänderte Ausführungsformen beschrieben. (Schwz. P. 150 558 vom 26/7. 1930, ausg. 16/1. 1932. D. Prior. 7/10. 1929.) M. F. MÜLLER.

R. J. Lavaud und G. Stas de Richelle, Belgien, *Herstellung von Bausteinen, Dachziegeln, Fliesen, Schwellen u. dgl.* Durch Verpressen u. Trocknen von Sand, Ton, Fe-Oxyd, Ca-Silicat, Schwefelantimon u. W. (Belg. P. 363 903 vom 20/9. 1929, Auszug veröff. 12/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

Eugène Freyssinet, Neuilly-sur Seine, übert. von: **Jean Seailles**, Paris, *Geformte Mörtelmassen*. Im Innern einer aus mehreren Teilen bestehenden Form werden ein oder mehrere dehnbare, z. B. aus Stahlblech bestehende u. mit Kautschuk überzogene hohle Kerne angeordnet, der bzw. die Zwischenräume zwischen dem bzw. den Kernen mit Mörtelmasse ausgefüllt, die Form geschlossen, das Ganze Erschütterungen u. anschließend zugleich einem von den elast. Kernen ausgehenden Druck ausgesetzt. Überschüssiges W. wird durch Öffnungen der Form ausgepreßt oder von ad- oder absorptionsfähigen Stoffen aufgenommen. (E. P. 366 544 vom 3/9. 1930, ausg. 3/3. 1932. D. Prior. 4/9. 1929.) KÜHLING.

Nathaniel M. Elias, New York, *Porige geformte Massen*. Alkalisilicatlsgg. werden bis zu einem Wassergeh. von höchstens 27⁰/₀ eingedampft, der Rückstand in eine Form gefüllt u. in einem geschlossenen Ofen 5—30 Min. bei 550—700° erhitzt. Das entstandene, porige, oberflächlich geschmolzene Erzeugnis wird bis zur annähernden oder völligen Trockenheit bei 400—500° erhitzt u. dann abgekühlt. (A. P. 1 842 083 vom 12/8. 1929, ausg. 19/1. 1932.) KÜHLING.

Hermann Plauson, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von verkieseltem Bauholz aller Art*, 1. dad. gek., daß Bauholz beliebiger Form unter Druck u./oder erhöhter Temp. mit kolloidalem Kieselsäurehydrat u. wss. Dispergiermittel mit oder ohne Zusatz von eine Fällung hervorrufenden oder die Versteinigung beschleunigenden Mitteln imprägniert u. dann durch Lagern an der Luft oder durch Druck u./oder erhöhte Temp. versteinert wird. — 2. Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß durch Einw. von gasförmigen Säuren aus der Wasserglaslg. in neutraler u. kolloidaler Verteilung ausgeschiedene Kieselsäure nebst den genannten Zusätzen verwendet wird, worauf die wasserl. Salze sofort nach der Imprägnierung oder Vorverkieselung durch Auslaugen mit W. entfernt werden. — Anspruch 3 beschreibt die Verkieselung von Holzstämmen mit aufmontierten Stahlklammern. — Es wird nach der Erfindung hydratisierte Kieselsäure, die in der Kolloidmühle dispergiert ist, verwendet. Diese kolloidale Kieselsäure greift das Holz nicht an, sie ermöglicht erst die Imprägnierung des Holzes mit Kieselsäure unter Druck. (D. R. P. 548 015 Kl. 38h vom 7/10. 1930, ausg. 5/4. 1932.) BR.

Adolf Eppler, Über das elastische Verhalten von Eisenbetonrahmen unter dem Einfluß ungleicher Erwärmung. Stuttgart: Wittwer 1932. (62 S.) gr. 8°. M. 3.50.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Władysław Vorbrott, *Mehl aus polnischen Phosphoriten als Düngemittel*. Ergebnisse von in den Jahren 1927—1931 ausgeführten Felddüngerverss. (Komisja Fosforytowa Związku Rolniczych Zakładów Doświadczalnych Rzplitej Polskiej 1931. 3—39. Sep.) SCHÖNFELD.

John O. Hardesty und John T. Scanlan, *Farbe in Düngemitteln*. Zur Färbung von Düngemitteln eignen sich am besten Triphenylmethanfarbstoffe. Der Zusatz erfolgt entweder zur geschmolzenen M., durch Zumischung in konz. Lsg. oder in Substanz. (Ind. engin. Chem. 23. 1431—33. Dez. 1931. Washington, D. C.) GRIMME.

Walter Thomas, *Die reziproken Wirkungen von Stickstoff, Phosphor und Kalium in bezug auf die Absorption dieser Elemente durch die Pflanzen*. An Hand verschiedener Vers.-Daten wird die Luxusaufzehrung eines Nährstoffes durch gewisse Pflanzen bewiesen, wenn Mangel an übrigen Nährstoffen herrscht. Ein optimales Nährstoffverhältnis ist dann vorhanden, wenn durch erhöhte Vermehrung eines einzelnen Nährstoffes keine erhöhte Ausnutzung der übrigen Nährstoffe mehr verursacht wird. (Soil Science 33. 1—20. Jan. 1932. Pennsylvania State Coll.) W. SCHULTZE.

Bernhard Rademacher, *Zur Rolle des Kaliums im Wasserhaushalt der Pflanze*. Vf. führt die Weißährigkeit des Hafers auf ungenügende Wasserzufuhr zurück. Weißährigkeit konnte durch reichliche Kalidüngung erheblich eingeschränkt oder ganz beseitigt werden. (Ernährung d. Pflanze 28. 147—51. 15/4. 1932. Kiel, Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtschaft.) W. SCHULTZE.

A. Bruno, *Kalimangel bei den Pflanzen*. Zusammenfassende Darst. unter be-

sonderer Berücksichtigung der äußeren Merkmale des Kalimangels bei den einzelnen Pflanzengattungen. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 809-11. März 1932.) W. SCHULTZE.

A. Lochner, *Die Lagerschutzwirkung und Qualitätsverbesserung durch Kali*. Die Parzellen mit einer Gabe von 60—90 kg K_2O /ha zu Sommergerste zeigten keine Lagerfrucht mehr. Erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Getreiderost u. Meltau, die in der Umgebung sehr große Schäden verursachten. Die reichliche Kaligabe hatte auch eine Zunahme des Tausendkorngewichtes von 45 g auf 51 g zur Folge. (Ernährung d. Pflanze 28. 121—24. 1/4. 1932. Erbachshof bei Würzburg.) W. SCHULTZE.

A. Arland, *Kalidüngung und Frostschutzwirkung*. Ungedüngte Pflanzen besitzen höhere Transpiration als gedüngte. Bei gefrorenem Boden können die Pflanzen keine neuen W.-Mengen aus diesem aufnehmen, so daß ein langsames Absterben als Folge zunehmender Verwelkung einsetzt. (Ernährung d. Pflanze 28. 61—64. 15/2. 1932. Leipzig, Univ., Inst. f. Pflanzenbau u. Züchtung.) W. SCHULTZE.

F. Münster, *Kalidüngungsversuche in Gefäßen und auf dem Felde*. Zahlreiche Feld- u. Topfvers. mit Chlorkalium, Kainit, schwefelsaurem Kalium u. schwefelsaurer Kalimagnesia zu Kartoffeln, Weizen u. Gerste. Vf. mahnt zur Vorsicht bei der Übertragung von Gefäßvers. auf Feldvers., da bei Gefäßvers. mit viel höheren Salzkonz. gearbeitet wird. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. B. 11. 118—31. März 1932. Halle, Agrikulturrehm. Vers.-Anst.) W. SCHULTZE.

L. Schmitt, *Betrachtungen über die Ursache und Abhilfe der unvollkommenen Wirksamkeit des Superphosphats auf kalkarmen sauren Mineralböden*. Gefäßvers. mit kalkarmen Sandböden unter Verwendung von Senf u. Gerste als Vers.-Pflanze. Thomasmehl war dem Superphosphat weit überlegen. Durch Kalkung konnten die Ertragsunterschiede ungefähr wieder aufgeholt werden. Die Ursachen der unzureichenden Wrkg. des Superphosphates, die hauptsächlich durch die Bldg. von unl. Fe- u. Al-Phosphaten zustande kommt, werden eingehend besprochen. (Landwirtschl. Jahrbch. 75. 437—47. 1932. Darmstadt, Landw. Vers.-Stat.) W. SCHULTZE.

John W. Ames und **K. Kitsuta**, *Die Brauchbarkeit von Rohphosphat, wie sie durch die Phosphorassimilation von Pflanzen angezeigt wird*. Mehrjährige Düngungsvers. mit Rohphosphaten. Weizen vermochte wohl Dicalciumphosphat, aber wenig Rohphosphat zu assimilieren, Buchweizen dagegen in weit höherem Maße. Wurden Phosphat u. Kalk dem Boden gleichzeitig zugesetzt, so ging die P_2O_5 -Ausnutzung sowohl beim Rohphosphat als auch beim Superphosphat erheblich zurück. Eine vorhergehende Kalkung verursachte nur geringen Schaden. Die Feinheit des Rohphosphatmehles beeinflußt die P_2O_5 -Ausnutzung erheblich. (Journ. amer. Soc. Agronomy 24. 103—22. Febr. 1932. Ohio, Agricult. Exp. Stat. Wooster.) W. SCHULTZE.

M. C. Sewell und **P. L. Gainey**, *Einfluß der Ackerbehandlung auf den Gehalt des Bodens an Stickstoff und Kohlenstoff*. Die frühe Auflockerung des Bodens im Juli (statt im September) führt zu größerer Nitratbildung im Boden u. erheblich höheren Weizenträgen. Aus 20-jährigen Feldvers. geht hervor, daß die Kohlenstoff- u. Stickstoffreserven des Bodens durch eine frühe Beackerung erheblich mehr beansprucht werden u. sehr bald abnehmen, wenn sie nicht durch Gründung wieder neue Zufuhr erhalten. (Journ. amer. Soc. Agronomy 24. 221—27. 30/3. 1932. Kansas Agricultural Experiment Station.) W. SCHULTZE.

Georges Truffaut, *Die Bodenheizung vom biologischen Gesichtspunkt*. Zahlenangaben über die optimalen Keim- u. Wachstumstemp. von Frühgemüse u. Gewächshauspflanzen. Die Erhöhung der Bodentemp. hat den Nachteil, daß auch die Entw. u. Vermehrung vieler Pflanzenschädlinge schneller vor sich geht. Es wird eine vorhergehende Sterilisation des Bodens empfohlen. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 852. März 1932.) W. SCHULTZE.

Georges Truffaut, *Die elektrische Bodenheizung und ihr Einfluß auf die biologische Tätigkeit des Bodens*. Rentabilitätsberechnungen über die Erzeugung von Bodenwärme durch Elektrizität, Dampf oder Mistbeetkulturen. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 849—51. März 1932.) W. SCHULTZE.

R. M. Woodman, *Versuche mit Lecithin als Emulgator und einige Bemerkungen über die Tropfenmethode zur Bestimmung des Emulsionstyps*. (Vgl. C. 1932. I. 2373.) Wss. Lecithinemulsion bildet mit KW-stoffen, $HCCl_3$, CCl_4 , Oliven- u. Leinöl duale Emulsionen, mit Ölsäure Emulsionen des Typs W.-in-Öl, u. Öl-in-W.-Emulsionen mit Anilin u. seinen Homologen, sowie mit Phenol. Lecithin ist also als Emulgator zur Bereitung insektizider Sprühemulsionen ungeeignet, da für diese Zwecke nur stabile Öl-in-W.-Emulsionen verwendbar sind (vgl. C. 1930. I. 2064). — Die Ergebnisse sprechen

zugunsten der Löslichkeits- oder Verteilungstheorie der Emulgierung (vgl. C. 1929. II. 3056). — Die unmittelbar nach Bldg. der Emulsion durchgeführte Tropfenmethode kann zu falschen Ergebnissen führen. Am sichersten wird der Test in der Öl- u. in der W.-Phase nach Alterung der Emulsion ausgeführt. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 95—100. 18/3. 1932. Cambridge, Univ. Horticultural Research Station.) LORENZ.

R. M. Woodman, *Die Wertbestimmung von Schwefelsuspensionen zu Spritzzwecken*. Zur Wertbest. kommen folgende Faktoren in Frage: 1. Konz. der Suspension. Je größer der Geh. an freiem Schwefel, desto rentabler. — 2. Feinheitsgrad des suspendierten Schwefels. Je höher der Feinheitsgrad, desto größer die fungicide Wrkg. — 3. Sedimentierungsdauer nach dem Verdünnen. Je langsamer die Sedimentierung, desto energ. die Spritzwrkg. u. desto geringer die Spritzkosten, da das schwierige u. zeitraubende Umrühren wegfällt. Je feiner die Mahlung des Schwefels u. je effektiver das Schutzkolloid, desto langsamer die Sedimentierung. — 4. Befeuchtungskraft der Suspension. — Im Original Prüfungsberichte über zahlreiche Schwefelpräparate. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. Transact. 103—07. 1/4. 1932. Cambridge.) GRIMME.

Jakob Turk, Laibach, *Phosphataufschluß*. Die aufzuschließenden Phosphate werden fein gepulvert, mit ebenfalls fein gepulverten Streckungsmitteln, wie Gipsmehl, Kieseritmehl o. dgl. gemischt u. die Mischung in dünner Schicht oder zerstäubt der Einw. feinst verteilter Aufschlußsäure unterworfen. Infolge Vergrößerung der Angriffsfläche ist der Aufschluß vollständiger als bei den bekannten Verff. Besonders wirksam soll die Verwendung physiolog. saurer Salze als Streckungsmittel sein. Derartige Mischungen schließen sich bei ihrer Benutzung als Düngemittel infolge der Aufnahme des besonderen Bestandteils des physiolog. sauren Salzes durch die Pflanzen selbsttätig auf. (Oe. P. 127 379 vom 29/11. 1930, ausg. 25/3. 1932. D. Prior. 28/11. 1930.) KÜHLING.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. (Gampel und Basel), Basel, *Düngemittel*. Rohphosphat wird mit HNO_3 aufgeschlossen, u. die Bedingungen werden so gewählt, daß nach dem Erkalten auf etwa 60° eine bildsame M. entsteht. Diese wird in den Drehtrommeln ähnlichen Vorr. bei Ggw. von fein verteiltem gleichartigem, aber völlig erkaltetem Stoff auf die für Düngezwecke geeignete Korngröße verarbeitet. Der fein verteilte Stoff ist bei früheren Verarbeitungen als Nebenprod. gewonnen worden. Er wirkt abkühlend, krystallisationsbeschleunigend u. verhindert die Abgabe von Salpetersäuredämpfen fast vollständig. (Schwz. P. 150 627 vom 2/8. 1930, ausg. 1/2. 1932.) KÜHLING.

Nikodem Caro und Albert R. Frank, Berlin, *Düngemittel*. CaCO_3 oder CaCO_3 enthaltende Stoffe, wie Kalkstein, Dolomit u. dgl. werden bei Temp. von $500\text{--}850^\circ$ im Strom von Ammoniakgas erhitzt u. das bei der Rk. neben CaCN_2 entstandene CaO mittels gasförmiger Verb. von C u. O_2 in CaCO_3 verwandelt. Die Einw. der C u. O_2 enthaltenden Gase kann auch gleichzeitig mit der Einw. des NH_3 geschehen; bei nachträglicher Einw. der ersteren können Abgase der Rk. des CaCO_3 mit NH_3 verwendet werden. (Schwz. P. 149 430 vom 13/10. 1927, ausg. 16/11. 1931. D. Priorr. 23/10. 1926 u. 3/3. 1927.) KÜHLING.

Karl Wichtl, Wien, *Düngemittel*. Gemische von Kehrlicht, Kanalschwimmstoffen u. ähnlichen Abfallstoffen werden durch geregelte Zufuhr von, gegebenenfalls vorgewärmter, Luft auf eine Temp. von etwa 80° gebracht, dann durch Drosselung der Luftzufuhr, Befeuchten o. dgl. auf eine Temp. von etwa 40° abgekühlt u. der Einw. der noch vorhandenen Bakterien überlassen. Die Hitze von 80° soll die schädlichen Bakterien vernichten, die nützlichen aber nicht abtöten. (Oe. P. 127 364 vom 21/2. 1930, ausg. 25/3. 1932.) KÜHLING.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Adolf Steindorff, Kaspar Pfaff und Michael Erlenbach, Frankfurt a. M.-Höchst), *Saatgutbeizmittel*, bestehend aus halogenierten arom. KW-stoffen oder deren Substitutionsprodd. in Mischung mit Körpern von Superoxydcharakter, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Fungiciden oder mit als Haft- u. Netzmittel geeigneten Stoffen. — Z. B. verwendet man eine Mischung aus 15 Tln. *Trichlordinitrobenzol*, 5 Tln. BaO_2 u. 80 Tln. Talkum als Trockenbeize, ein Gemisch von 25 Tln. *tetrachlorbenzolsulfosaurem Na*, 10 Tln. Na_2O_2 u. 65 Tln. *naphtholpechsulfosaurem Na* als Naßbeize in $0,25\%$ ig. Konz. (D. R. P. 547 396 Kl. 45 l vom 31/7. 1930, ausg. 31/3. 1932.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Saatbeize*, bestehend aus mercurierten aromat. Verb. der allgemeinen Formel R-Hg-X, worin R einen beliebigen Arylrest u. X Hydroxyl oder einen beliebigen Saurerest bedeutet. — Z. B. verwendet man *Phenyl-Hg-acetat*, *Phenyl-Hg-hydroxyd*, *o-Tolyl-Hg-chlorid*, *p-Xylyl-Hg-acetat*. (Oe. P. 126 995 vom 25/8. 1928, ausg. 25/2. 1932. D. Prior. 22/9. 1927.) SARRE.

Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz (Erfinder: Fritz Wolff, Laubenheim b. Mainz), *Saatgut-trockenbeize*, gek. durch die Anwendung mercurierter aliph. Säuren oder Säurederiv. — Z. B. verwendet man $BrHgCH_2COOH$, $CH_3COOHgCOOCH_3$ oder $ClHgCOOCH_3$. (D. R. P. 546 695 Kl. 451 vom 4/3. 1931, ausg. 16/3. 1932.) SARRE.

Imperial Bureau of Soil Science, Technical communications. The reclamation of alkali soils in Hungary. London: H. M. S. O. 1932. 1 s. 6 d. net.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

R. H. Harrington und W. P. Wood, *Die Umwandlungen in reinen Eisen-Kohlenstofflegierungen. Die A_3 - und A_{c_m} -Umwandlung und der Übergang des A_3 in den A_2 -Punkt*. An Hand von 32 sehr reinen Fe-C-Legierungen mit C-Gehalten von 0—1,5%, an denen Erhitzungs- u. Abkühlungskurven zur genauen Ermittlung der Umwandlungstemp. aufgenommen werden, werden folgende Ergebnisse festgestellt. Die A_3 -Umwandlung soll in 2 Stufen stattfinden u. zwar soll bei der Abkühlung die erste Stufe die Umwandlung des flächenzentrierten in das raumzentrierte Gitter ergeben, die zweite Stufe die Umwandlung des verzerrten raumzentrierten Gitters in das kub. raumzentrierte Gitter. A_3 u. A_2 sollen bei 0,60% C zusammenfallen im Gegensatz zu der bisher angenommenen Zus. von 0,38% C, ferner wird die A_2 -Umwandlung 20° niedriger gefunden als bisher angenommen. Die eutektoide Zus. wird zu 0,82% C gefunden. Ferner wird festgestellt, daß die A_{c_m} -Linie geradlinig verläuft. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 632—58. 1930.) EDENS.

O. J. Wilbor und J. A. Comstock, *Moderne Entwicklungen auf dem Gebiete der Gaszementation*. Ausführlichere Mitt. über die C. 1931. I. 348 referierte Unters. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 533—51. 1930. Chicago, Peoples Gas Light-Coke Co.) EDENS.

E. G. Mahin und F. J. Mootz, *Der verzögernde Einfluß von Ferrosilicium auf den Zementationsprozeß*. Durch die verzögernde Wrkg. des Ferrosiliciums auf den Zementationsvorgang wird die Bldg. einer übereutektoiden Zone in der Einsatzschicht vermieden, ferner können höhere Einsatztemp. verwendet werden, so daß die Diffusion des C gesteigert u. mithin die Einsatzzeit verringert werden kann. An Hand der Vers. wird gezeigt, daß diese verzögernde Wrkg. des Ferrosiliciums eine Oberflächenwrkg. ist, da die Wirksamkeit des Ferrosiliciums mit abnehmender Korngröße zunimmt. Ferner scheint das Ferrosilicium mit CO zu reagieren, so daß ein flüchtiges Siliciumdisulfid gebildet wird, wodurch Si in das Stahlstück eindringen kann, so daß hierdurch u. durch die verringerte CO-Konz. die C-Absorption verringert wird. Ferner scheint das stets in den Zementationsgasen vorhandene H₂S, das auf C-Absorption katalysierend einwirkt, durch das Ferrosilicium gebunden zu werden, so daß hierdurch auch die verzögernde Wrkg. des Ferrosiliciums auf den Zementationsvorgang noch erhöht wird. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 552—80. 1930.) EDENS.

W. J. Merten, *Nitrieröfen und -anlagen*. (Vgl. C. 1932. I. 2375.) Beschreibung einer Nitrieranlage für ununterbrochenes Nitrieren von Stahl. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 502—22. 1930. East Pittsburgh, Westinghouse Electric and Manufacturing Co.) EDENS.

A. B. Kinzel und John J. Egan, *Nitrieren mittels Ammoniak in Gegenwart von Packmaterialien*. Es wird eine Verbesserung des Nitrierverf. beschrieben, das darin besteht, das zu nitrierende Werkstück in Packmaterialien wie feinverteiltes MgO, Kupferspäne oder bereits nitrierte Stahlspäne einzubetten. Durch diese gegenüber dem NH₃ inaktiven Stoffe wird die Nitrierzeit erheblich herabgesetzt, ferner wird die Nitriertiefe erhöht, so daß es möglich ist, durch 4-std. Nitrieren ein gegen Salzwasser korrosionsbeständiges Material herzustellen. Durch die Packmaterialien wird auch die Gleichförmigkeit der nitrierten Schicht verbessert. Das Verf. läßt sich sowohl für Cr-Al, als auch für Cr-V-Nitrierstähle anwenden. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 459—73. 1930. Long Island City, N. Y., Union Carbide Carbon Research Lab.) EDENS.

J. G. Higgins, *Das Nitrieren von großen Schmiedestücken*. Die zum Nitrieren von großen Schmiedestücken erforderlichen Einrichtungen sowie die Vorbehandlung der Werkstücke werden besprochen, ferner werden die Fehlermöglichkeiten kurz erörtert. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 523—32. 1930. Camden, N. Y., Camden Forge Co.) EDENS.

O. F. Hudson und J. Mc Keown, *Die Eigenschaften von Kupfer in Beziehung zu niederen Beanspruchungen. Wirkung von Kalt- und Warmbearbeitung und Zusammensetzung. I. Zug- und Druckproben im Kurzversuch*. Unters. von reinem Cu, Arsenkupfer-, Ag-As-Cu-, Ag-Cu- u. Sn-Si-Cu-Legierungen auf Elastizität u. Formänderungswiderstand bei verhältnismäßig niederen Beanspruchungen u. Nachprüfung der Möglichkeiten, diese Eigg. durch geeignete mechan. u. Warmbehandlung, sowie Zusatz anderer Legierungskomponenten zu verbessern. Zug- u. Druckverss. mit den angegebenen Werkstoffen werden bei den Tempp. von 200°, 300° u. 350° durchgeführt. (Engineering 133. 310—11. 11/3. 1932.) NIKLAS.

Clement Blazey, *Großes Korngefüge in Aluminiumdraht*. Einfluß von grobem Korn in Aluminiumblöcken auf die Form der Brinelleindrücke. Al-Draht gibt bei grobem Gefüge einen keilförmigen Bruch der Zerreißproben, während die Nietköpfe von Nieten unrunde Formen aufweisen. Nach Warmbehandlung von 9 verschiedenen Drahtproben bei Tempp. von 200—625° zeigen Drähte, die unter Tempp. von 600° gehalten wurden, ein feines Gefüge, trotz verschiedener Gehh. von Fe u. Si. (Chem. Engin. Mining Rev. 24. 193—96. 5/3. 1932.) NIKLAS.

Edmund R. Thews, *Schmelzen und Gießen von Magnesiumlegierungen*. Beginn der Oxydation von Mg bei 650°, der N₂-Aufnahme bei 670°. Mg wird eingeschmolzen bei 730—750°, schnell auf 825° erhitzt u. dabei gut umgerührt, um die Verunreinigungen in die Schmelzdecke gehen zu lassen. Gegossen wird zwischen 680 u. 780°. Zus. der für Mg geeigneten Flußmittel. Schmelzen u. Gießen von Mg. Vorwärmen der Gießformen auf 300—400°. Empfehlenswert ist ein Zusatz von 3—4% S zum Formsand. (Canadian Chem. Metallurgy. 16. 68—73. März 1932.) NIKLAS.

W. Guertler und W. Rosenthal, *Zur Klärung der Systeme Ag-Sb-Zn, Ag-Cd-Sb und Ag-Cu-Sb. Ein Beitrag zu den Grundlagen für neue Silberlegierungen*. (Schluß der C. 1932. I. 1573 referierten Arbeit.) Behandlung des Systems Ag-Cd-Sb mit seinen 3 binären Systemen u. des ternären Systems Ag-Cu-Sb u. der einzelnen binären Legierungen auf Grund des Klärkreuzverf. u. Schliffbildern mit verschiedenen Ätzungen. (Ztschr. Metallkunde 24. 30—34. Febr. 1932.) NIKLAS.

Robert J. Snelling, *Einfluß des Bleis, Nickels, Wismuts und Zinks auf die Eigenschaften der Zinnlagermetalle*. Die ältere Ansicht über die schädlichen Eigg. höherer % Gehh. an Pb in Sn-Lagermetallen kann als stark übertrieben angesehen werden. Bei Anwendung richtig angepaßter Schmelz- u. Gießtempp. wurden durchaus günstige Ergebnisse erzielt mit Weißlagermetallen, die 0,6—1,5% Pb enthielten. — Die Ggw. nennenswerter Ni-Mengen scheint auf eine Verringerung der Trag- u. Druckfestigkeit hinzuwirken, da das Ni mit Cu Verb. eingeht, die die Bldg. der wichtigen Zinn-Kupferlegierung unterdrückt. — Bi hat keinen ungünstigen Einfluß, erhöht, in geringen Mengen zugesetzt, die Härte, ohne einen nachteiligen Einfluß auf die Brüchigkeit auszuüben, bis zu 0,25% setzt es den Reibungswiderstand herab. — Fe muß unter allen Umständen als schädlich angesehen werden, da es die Härte u. Brüchigkeit der Legierungen erhöht. Auch Zn erhöht, wenn nicht geeignete Gieß- u. Behandlungsmethoden angewandt werden, Härte u. Brüchigkeit. (Metallbörse 22. 546—47. 30/4. 1932.) CONSOLATI.

G. Krebs, *Dichte und Härte bei kupferreichen Legierungen*. Eine Bronze aus 95% Cu u. 5% Sn erhält durch längeres Schmieden eine hohe Härte, gleichzeitig wird sie aber so spröde, daß sie keine Erschütterungen vertragen kann. Durch Glühen u. schnelles Abkühlen in k. W. verliert die Legierung ihre Sprödigkeit wieder. Auch die Sprödigkeit von Messingstangen kann auf die gleiche Weise beseitigt werden. Die Bedeutung des O in Cu-reichen Legierungen darf nicht außer Acht gelassen werden. (Ztschr. ges. Gießereipraxis 53. 186. 1/5. 1932.) KALPERS.

O. Bauer und M. Hansen, *Erstarrungstemperaturen der Gußbronzen und Rotgußlegierungen*. Festlegung der Erstarrungstemp. u. therm. Werte für die genannten Gußbronzen u. Rotgußlegierungen, wie Zinnbronze 10, 14 u. 20%; Blei-Zinnbronze mit 8% Sn u. 13% Pb, 10% Sn u. 4% Pb; Rg 10 (Cu-Sn-Zn-Legierung mit 10% Sn u. 4% Zn); Rg 9 (dgl. mit 9% Sn u. 6% Zn); Rg 5 (Cu-Sn-Zn-Pb-Legierung mit 5% Sn u. 10% (Zn + Pb)). (Ztschr. Metallkunde 24. 63. März 1932.) NIKLAS.

—, *Kennzeichen und Eigenschaften von Monelmetall*. Vorschriften zur Herst. u. Verarbeitung von Monelmetall, Angabe der physikal. Eigg. u. der Verwendungsmöglichkeiten. (Metallurgia (Brit. Journ. Metals) 5. Nr. 25. 23—25. Nov. 1931.) HÜNIGER.

R. Berger, *Herstellung von Säurebronzen*. Eine chem. beständige Legierung enthält 83,9% Cu, 8% Sn, 6% Pb, 2% Ni u. 0,1% P. Die Zubereitung dieser Legierung darf nur aus besten Metallen erfolgen. Als Abdeckmittel beim Schmelzen verwendet man Holzkohle, als Desoxydationsmittel 10%ig. Phosphorkupfer. Das Ni wird in Form einer Vorlegierung aus je 50% Cu u. Ni eingeführt. Das Sn wird erst zugegeben, wenn die Ni-haltige Cu-Schmelze vollkommen desoxydiert ist. Zum Schluß wird das Pb in das Bad eingeführt. Diese Legierung ergibt einen dichten Guß u. zeichnet sich durch ein feines Bruchgefüge aus. (Ztschr. ges. Gießereipraxis 53. 184—85. 1/5. 1932.) KALPERS.

Gregory J. Comstock, *Wolframcarbid-Schneidmetall*. Nach einer kurzen Übersicht über die geschichtliche Entw. des Wolframcarbid-Schneidmetalls bespricht Vf. die Herst. desselben. Wolframerze werden gereinigt, das WO₃ wird zum Metall reduziert, das dann in das Carbid übergeführt wird; dieses Carbid wird gemahlen, mit Co gemischt, worauf das Pulvergemisch gepreßt u. in einer H₂-Atmosphäre gesintert wird. Weiterhin werden die kennzeichnenden Eigg. des Schneidmetalls besprochen: hohe Härte u. Wärmeleitfähigkeit, geringer Ausdehnungskoeff. Die Festigkeit variiert je nach der Korngröße u. Menge an Bindemittel zwischen rund 125 kg/qmm u. 250 kg/qmm, während die Druckfestigkeit bis 350 kg/qmm beträgt. Schließlich wird noch auf die Entwicklungsmöglichkeiten der Schneidmetalle durch genaue Kontrolle der gewünschten Korngröße u. durch Verwendung von anderen Metallen außer Co als Bindemittel eingegangen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 993—1008. 1930. Mc Keesport, Pa., Firth Sterling Steel Co.) EDENS.

R. E. Peterson, *Dauerversuche mit kleinen Proben unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Probengröße*. (Vgl. C. 1932. I. 2762.) Es wird eine Prüfvorr. zur Ermittlung der Dauerfestigkeit von Stählen beschrieben, bei der Probestäbe mit einem Durchmesser von 1,27 mm (0,050 Zoll) an der schmalsten Stelle verwendet werden. Aus vergleichenden Unterss. an Stählen u. Gußeisen bei Verwendung von Probestäben verschiedenen Durchmessers ergibt sich, daß bei Stählen mit 0,42—0,44% kein Einfluß des Probendurchmessers zwischen 1,27 mm u. 50 mm (0,050 u. 2 Zoll) bei Stählen mit 0,57% C zwischen 1,27 mm u. 12 mm (0,050 u. 0,469 Zoll) hinsichtlich der Dauerfestigkeitswerte besteht. Bei Gußeisen dagegen fallen die Werte für die Dauerfestigkeit zu niedrig aus, außerdem streuen die Werte sehr stark bei Verwendung der kleinen Probe. Bei den Verss. wurde folgende Beobachtung gemacht: bei Beanspruchungen der Proben oberhalb der Dauerfestigkeit trat eine Erwärmung ein, die mit dem Auftreten von Anlaßfarben auf einem Teil der Probe verbunden war. Der endgültige Bruch erfolgte aber immer außerhalb dieses Teils, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß die Dauerfestigkeit durch Erwärmen auf 315° erhöht wird. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 1041—56. 1930. East Pittsburgh, Westinghouse Electric Manufacturing Co.) EDENS.

F. Pester, *Festigkeitsprüfungen an Stangen und Drähten bei tiefen Temperaturen*. Die im Rahmen des Arbeitsplanes des Ausschusses für Aluminiumleitungen der DTSCHE GESELLSCHAFT FÜR METALLKUNDE durchgeführten Unterss. betreffen die Feststellung der Festigkeitseigg. von Cu, Bronze, Al, Aldrey u. Stahl bei tiefen Temp. bis —77°, u. zwar wurden Zug- u. Biegeverss. vorgenommen. Die Ergebnisse lassen die Bedeutung dieser Werkstoffe für Hochspannungsleitungen erkennen. (Ztschr. Metallkunde 24. 67—70. März 1932.) KALPERS.

Christopher H. Bierbaum, *Die Härteprüfung mit dem sogenannten „Mikrocharakter“*. Die Anwendung zur Untersuchung der Härte von einsatzgehärteten, niitrierten und verchromten Oberflächen. Beschreibung der Apparatur u. des Verf., ferner Zusammenstellung einiger Ergebnisse über die Messung der Härte besonders harter Oberflächen, die durch Zementieren, Nitrieren, Verchromen hergestellt worden sind. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 1009—25. 1930. Buffalo, N. Y., Lumen Bearing Co.) ED.

O. Dahl und J. Pfaffenberger, *Anisotropie in magnetischen Werkstoffen*. Vff. geben ein neues Verf. zur Best. von Verformungs- u. Rekristallisationstexturen an. Seine Einfachheit gestattet es, die Unterss. auf steigende Verformungsgrade u. Glüh-temp., jeden Feinheitegrad des Gefüges, verschiedenen Reinheitsgrad usw. auszuweihen u. auch weitere gerichtete Einflüsse, z. B. den Einfluß äußerer Spannungen zu erfassen. Das Verf. gründet sich auf die magnet. Anisotropie der regulär kristallisierenden Metalle. Faserebene u. Faserrichtung ergeben sich aus der Einstellung einer

im Magnetfeld drehbar angeordneten Blechscheibe, bzw. aus der Einstellung eines über dem Blech oder Band drehbar angeordneten Magneten. Das Verf. wird an Blechen aus Fe, Ni u. einer Fe-Ni-Legierung erprobt. Die Aussagen der Prüfung werden zu dem technolog. Verh. der Bleche beim Tiefziehen in Verb. gesetzt. Die weitere Ausbild. des Verf. wird erörtert. (Ztschr. Physik **71**. 93—105. 1931. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. der A.E.G.) HÜNIGER.

Robert F. Mehl, Gilbert E. Doan und Charles S. Barrett, *Radiographie mittels Gamma-Strahlen*. An Hand von Unterss. wird die Möglichkeit besprochen, Fehler in Gußstücken u. Werkstoffen mittels der γ -Strahlung radioakt. Substanzen aufzudecken. Es zeigt sich, daß bei geeigneter Wahl der Unters.-Methoden Stahlstücke von erheblich größerer Wandstärke durch γ -Strahlen geprüft werden können als bei der Verwendung von Röntgenstrahlen, die durch eine Röntgenröhre erzeugt werden. Es lassen sich Stahlstücke mit Wandstärken bis etwa 250 mm (10 Zoll) durchleuchten. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **18**. 1192—1237. 1930. Washington, D. C., Div. Phys. Metallurgy, Naval Res. Labor.) EDENS.

J. S. G. Primrose, *Metallographie mit polarisiertem Licht*. Beschreibung des REICHERTSCHEN Metallmikroskopes mit Opak-Illuminator für auffallendes u. durchfallendes polarisiertes Licht. (Metallurgia (Brit. Journ. Metals) **5**. Nr. 25. 9—11. Nov. 1931.) HÜNIGER.

M. v. Schwarz, *Die mikroskopische Untersuchung von Nichteisenmetallen im polarisierten Licht*. An Hand zahlreicher Gefügebilder der verschiedensten Nichteisenmetalllegierungen wird die Verwendung polarisierten Lichtes zur mkr. Beobachtung der Schilfe beschrieben u. der Vorteil des Verf. besprochen. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] **4**. 180—86. 1931. München.) EDENS.

A. Rodehüser, *Grundsätzliches über Gattierung und Aufbereitung von Formsand*. Nicht allein der Neusand, sondern auch der Altsand ist einer genauen Unters. bzgl. seiner Zus. u. seiner Eigg. zu unterziehen, damit man einen Formsand mit den bestgeeigneten Eigg. herstellen kann. Bei der Berechnung der Mischungsverhältnisse von Neu- u. Altsand mit Kohle u. W. ist Rücksicht auf den Verwendungszweck zu nehmen, nämlich ob der Sand für große oder kleine Gußstücke, ob er für Trocken- oder Naßguß bestimmt ist. Aus einer Reihe von Verss. konnten allgemeingültige Richtlinien für die Gattierung des fertigen Sandes abgeleitet werden. Auf Grund des Formsandverschleißes kann auch entschieden werden, wann es möglich ist, an Stelle von Modell- u. Füllsand mit Einheitssand zu arbeiten. Durch eine ausgiebigste Mischung kann ein Bestwert an Bindefestigkeit für einen bestimmten Neusandzusatz erreicht werden. Mehrere Anlagen, die sich für die Aufbereitung des Sandes eignen, werden beschrieben. (Gießerei **19**. 141—45. 163—68. 29/5. 1932.) KALPERS.

Miles Catlin Smith, *Beziehungen zwischen aufgeschweißten Metallauflagen und der Wärmebehandlung des Werkstückes*. Es wird über Auftragschweißungen auf Stahlstücken mit einer Handelslegierung „Borod“ berichtet, die eine Fe-W-C-Legierung mit eingelagerten Wolframcarbiden darstellt. Hinsichtlich des Einflusses einer Wärmebehandlung der Schweiße wird festgestellt, daß die Härte des „Borod“-Materials durch Abschrecken nicht verändert wird, daß aber leicht Risse auftreten können. Bei Werkstücken, die keiner Wärmebehandlung nachträglich unterworfen werden, eignet sich am besten das Verf. der Lichtbogenschweißung, während bei Werkstücken, die nachträglich eine Wärmebehandlung erfahren, das Schweißen mittels Acetylen geeigneter ist. Die Schweiße besitzt hohe Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating **18**. 1160—76. 1930. Whittier, California, Stoodly Co.) EDENS.

T. Holland Nelson, *Genietete und geschweißte Konstruktionen aus nichtrostendem Stahl*. Nach einer Besprechung der Erscheinung der Carbidausscheidung bei nichtrostenden Stählen, insbesondere beim 18—8-Stahl, wird auf den Einfluß des Schweißens auf diese Carbidausscheidung eingegangen, ferner wird die damit verbundene nachteilige Erscheinung der interkristallinen Korrosion erörtert. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß man ohne Gefahr geschweißte Konstruktionen aus nichtrostendem Stahl verwenden kann, insbesondere wenn man den Cr-Geh. erhöht u. den C-Geh. möglichst niedrig hält. (Iron Age **128**. 1054—57. 22/10. 1931. Philadelphia.) EDENS.

—, *Die Ermittlung der Niederschlagsstärke von Nickel-, Kupfer- und Silberbädern mittels Leitertafel*. Nomogramme zur Best. der Nd.-Stärke oder der Stromdichte, bzw. Zeit, welche zur Erzielung eines Nd. bestimmter Stärke erforderlich sind. Erläuterung der Anwendung. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. **30**. 181—82. 15/4. 1932.) KUTZ.

—, *Basisches Kupfercarbonat. Güteanforderungen für die Verwendung in galvanischen Bädern.* An Hand von Analysen wird gezeigt, daß ein Mindestgeh. von 50% Cu gefordert werden kann. Ein Fe-Geh. ist unerwünscht (schlammiger Nd., der zur Porenbldg. führen kann!), doch in der Handelsware in geringer Menge stets vorhanden. Kieselige u. erdige Stoffe können bis zu 1% zugegen sein. Sulfide, As-Verbb. u. Pb sind unschädlich. (Chem. Trade Journ. 90. 376—77. 15/4. 1932.) KUTZELNIGG.

L. Wright und F. Taylor, *Die Abscheidung von Zinn aus alkalischen Lösungen.* Die Sn-Bäder werden auf Grund ihrer Zus. gesichtet. — Das bei der Auflösung von SnCl₂ in Alkali gebildete Stannit oxydiert sich beim Stehen oder während der Elektrolyse allmählich zu Stannat. Der Gesamt-Sn-Geh., der Geh. an Sn²⁺, der Alkaligeh., Leitfähigkeit, spezif. Gewicht u. kathod. Stromausbeute einiger untersuchter Bäder werden angegeben. Das anod. Verh. des Sn ist unregelmäßig (Passivierungserscheinungen) u. noch nicht genügend geklärt. — Als Arbeitsbedingungen werden angegeben: Temp. 70°, Verhältnis der Anoden- zur Kathodenfläche 2:1, Anoden aus reinstem Sn, Glucose als Zusatzstoff. (Metal Ind. [London] 40. 449—51. 22/4. 1932.) KUTZELNIGG.

E. Becker, *Das Verzinnen von Grau- und Tempergußteilen.* Am meisten verwendet wird auch heute noch das älteste Verzinnungsverf. für Grau- u. Temperguß, nämlich die Feuerverzinnung. Für den Ausfall der Verzinnung ist die Vorbereitung der Gußstücke von großer Bedeutung. Die Verzinnungsbäder werden aus reinem Sn mit 1% Sb angesetzt. Je nach Art der Stücke werden diese 1- oder 2-mal verzinnt; beim ersten Verzinnen beträgt die Badtemp. 280—300°, beim zweiten Verzinnen 250—260°. Dünnere, aber immer noch genügend starke Sn-Überzüge werden durch die galvan. Verzinnung erhalten. Ein Bad für diese Art von Verzinnung kann enthalten: 5,5 kg Zinnsulfat, 7,0 kg konz. H₂SO₄, 1,5—2 kg Leim auf 100 l W. Vorher werden die Stücke gebeizt, blankgescheuert u. verkupfert. Schließlich können Überzüge nach dem Sudverzinnungs- u. nach dem Anreiberverzinnungsverf. angebracht werden. (Ztschr. ges. Gießereipraxis 53. 174—77. 1/5. 1932.) KALPERS.

W. S. Johnston, *Korrosionsvermeidung durch die Wahl geeigneter Legierungen.* Zusammenfassendes über die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Stahl u. Gußeisen durch Hinzulegen von Spezialelementen, insbesondere Ni u. Cr. (Power 74. 121—23. 1931. Boston, Mass.) EDENS.

W. A. Wesley, H. A. Trebler und F. L. La Que, *Galvanische Korrosion. Mögliche galvanische Effekte bei der Korrosion von Metallen in Milch.* Die der Wrkg. von h. belüfteter Milch ausgesetzten Metallpaare lassen sich nach abnehmendem Korrosionsgrad in folgender Weise anordnen: Al/Ni, Al/Cu, Al/Cr-Ni-Fe. Die galvan. Effekte sind zu vernachlässigen bei: Ni/Cr-Ni, Ni/Cr-Ni-Fe, Cu/Cr-Ni, Cu/Cr-Ni-Fe. Cr-Ni/Cr-Ni-Fe gibt keinen galvan. Strom. Bei der galvan. Korrosion ist der Angriff des anod. Metalles gegenüber der n. Korrosion erhöht, der des kathod. Metalles erniedrigt. Die Cr-Ni- u. Cr-Ni-Fe-Legierungen sind nicht nur gegen Milch widerstandsfähig, sondern erhöhen auch nicht den Angriff von mit ihnen im Kontakt stehenden Cu oder Ni. — Ein „temperaturgalvan.“ Effekt zwischen 2 Ni-Proben von verschiedener Temp. in Milch, der die Löslichkeit der heißeren Elektrode erhöht, wird nachgewiesen. Dieser ist jedoch klein u. in der Pasteuriseranlage gegenüber der Wrkg. der Differentialbelüftung ohne Bedeutung. — Das Potential von Ni in Milch wird gemessen. (Trans. electrochem. Soc. 61. 267—83. April 1932. 17 Seiten. Bayonne [N. J.], Baltimore [Md.], New York City. Sep.) KUTZELNIGG.

V. L. Maleev, *Schwefelwasserstoff-Korrosion in Naturgasmaschinen.* Nach einer Besprechung der Störungen, die bei der Verwendung von Öl als Brennstoff für Gasmaschinen infolge der Ggw. erheblicher Mengen von H₂S im Heizöl auftreten können, werden verschiedene Methoden beschrieben, wie das H₂S aus dem Brennstoff entfernt werden kann. (Power 74. 127—28. 1931. Oklahoma A. & M. College.) EDENS.

John M. Devine, C. J. Wilhelm und Ludwig Schmidt, *Die Wirkung von Sauerstoff auf Schwefelwasserstoffgaskorrosion.* Mit einer Vers.-App. prüften Vff. das notwendige Verhältnis von O₂ zu H₂S, um das Höchstmaß von Korrosion auf Metallplatten zu erreichen, u. stellten fest, daß die Anwesenheit von O₂ notwendig ist, um Korrosion hervorzurufen, daß Gase mit relativ geringem H₂S-Geh. höher akt. bei der Korrosion sind unter Anwesenheit geringer Mengen O₂, als Gase mit hohem H₂S-Geh. Indessen scheint die Anwesenheit von 0,025% H₂S notwendig zu sein, um bei Atmosphärendruck Korrosion zu bewirken. Die Korrosion schreitet proportional mit der Zeit fort, was bedeutet, daß die auf dem Metall gebildete Schicht keinen schützenden Charakter hat. Um Korrosion in der Praxis zu verhüten, muß jeglicher O₂ ferngehalten werden. Zahl-

reiches Tabellenmaterial im Original. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 47. 16. 86. 7/4. 1932.)

K. O. MÜLLER.

—, *Korrosionsversuche an Kondensatorrohren*. Korrosionsverss. über den Einfluß von Luft bei dem Angriff von Kondensatorrohren. Die Apparatur besteht aus Elektrolysegefäßen mit Anoden aus Admiralitätsbronze u. Kathoden aus Kupfer. Der Elektrolyt besteht aus KCl-Lsg., die mit Druckluft durchspült wird. Zum Vergleich des tatsächlichen Lufteinflusses arbeitet eine entsprechende Apparatur unter Vakuum. Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabellen u. Kurven. Besprechung verschiedener Fälle aus der Praxis über Korrosionserscheinungen an Kondensationsrohren, unter Beifügung von Mikroaufnahmen. (Trans A. S. M. E. Fuel Steam Power 53. 247—51. 1931.)

NIKLAS.

H. Cassel und F. Tödt, *Über die Unterwasserkorrosion des gekupferten Stahls*. Nach einer kurzen Besprechung der in der Literatur vorhandenen Angaben über das Verh. gekupferten Stähle bei der Unterwasserkorrosion, kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß eine weitgehende Analogie zwischen der aus dem gekupferten Stahl herauswachsenden Cu-Schicht u. einer auf dem Eisen niedergeschlagenen Cu-Schicht hinsichtlich des elektrochem. Verh. besteht. Bei der Unterwasserkorrosion soll im Gegensatz zu der atmosphär. Korrosion die auf dem Stahl entstehende Cu-Schicht einen porösen Überzug bilden, so daß nach Ansicht der Vff. die Verwendung von Cu u. seinen Legierungen unter W. geeigneter ist als die Verwendung von Cu-haltigem Stahl. (Metall-Wirtschaft 10. 936—37. 11/12. 1931. Berlin.)

EDENS.

William R. Huey, *Korrosionsversuche zur Untersuchung und Prüfung von Legierungen*. Es wird auf die Beziehungen zwischen der Korrosionsbeständigkeit von Stahllegierungen u. deren Wärmebehandlung eingegangen. Da es sich als erforderlich erweist, den Einfluß geringer Änderungen der Wärmebehandlung u. der chem. Zus. eindeutig zu erfassen, wird ein neues Korrosionsprüfverf. beschrieben, u. es werden die Ergebnisse dieser Prüfmethode für einige nichtrostende Cr-Stähle zusammengestellt, wobei insbesondere auf den Einfluß der Tempp. des Säurebades (HNO₃) auf die Korrosion eingegangen wird. (Trans. Amer. Soc. Steel Treating 18. 1126—43. 1930. Wilmington, Delaware, E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.)

EDENS.

Thomas W. Cavers und George M. Lee, Anyox, Canada, *Sintern von Erzen*. Zur Erzielung eines harten Sinterkuchens beim Sintern auf dem Verblaseapparat bringt man in der Beschickung durch entsprechende Zuschläge das Mengenverhältnis von Basen (MgO, CaO) zu SiO₂ auf etwa 1 zu 2 u. hält dabei die Arbeitstemp. so niedrig, daß eine Verschlackung von Fe nicht eintritt. (A. P. 1 847 596 vom 26/11. 1928, ausg. 1/3. 1932.)

GEISZLER.

Wilhelm Reitmeister, Kirchmöser, *Desoxydation von geschmolzenen Metallen*. Dem Schmelzbad, z. B. Cu- oder Fe-Legierungen, werden Metalloxyde, z. B. CuO, ZnO oder MnO₂, und Kohle zugesetzt u. die Menge der zugesetzten Kohle wird so bemessen, daß mit dem zugesetzten u. dem vorhandenen Metalloxyd CO₂ gebildet wird. (Schwz. P. 150 664 vom 30/8. 1930, ausg. 16/1. 1932.)

KÜHLING.

Soc. d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Frankreich, *Stahllegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe u. C 2—30% Mo, W oder beide, die zur Erzeugung des austenit. Zustandes erforderliche Menge Ni (5—35%) u. gegebenenfalls 0,5—10% Al, Si, Ta, Zr, V, Be o. dgl. oder mehrere solcher Elemente. Die Legierungen besitzen hohe Beständigkeit gegen chem. Einw., besonders gegen HCl. (F. P. 719 735 vom 24/12. 1929, ausg. 9/2. 1932.)

KÜHLING.

Oneida Community, Ltd., Oneida, New York, übert. von: William S. Murray, Utica, New York, *Aufarbeitung von Zink und Indium enthaltenden Erzen*. Die Erze werden zunächst unter möglichst starker Bldg. von ZnSO₄ geröstet u. dann mit einer H₂SO₄ enthaltenden Lsg. gelaugt, deren Menge u. Säuregeh. so bemessen wird, daß am Schluß der Laugung die Lsg. n. oder schwach alkal. ist. Die entstandene ZnSO₄-Lsg. wird vom unl. Rückstand getrennt u. nach erfolgter Reinigung elektrolysiert. Das In wird aus dem Rückstand zusammen mit anderen Metallen durch Behandlung mit starker H₂SO₄ in Lsg. gebracht u. durch Zn oder Fe auszementiert. Der Nd. wird nochmals in H₂SO₄ gel., worauf aus dieser Lsg. die Beimetalle mittels H₂S gefällt werden. In der nach Abtrennung der Sulfide verbleibenden Lsg. wird überschüssiges H₂S durch Einblasen von Luft oder durch Auskochen entfernt u. dann das In elektrolyt. niedergeschlagen. (A. P. 1 847 622 vom 17/5. 1929, ausg. 1/3. 1932.)

GEISZLER.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Aladar Pacz**, Cleveland, V. St. A., *Aluminiumlegierungen*. Siliciumreiche Legierungen des Aluminiums. Bis 35% Si enthaltende Legierungen des Al werden geschmolzen, mit einem Salzfluß, z. B. dem geschmolzenen Chlorid oder Fluorid eines Leicht- oder Schwermetalls, einem Doppelfluorid, einem Oxyd oder Carbonat der Alkali- oder Erdalkalimetalle o. dgl. bedeckt u. durch diese Decke bis 1% Na, K, Li, Rb oder Cs eingetragen. Die Bldg. großer Krystalle des Si wird vermieden. Dieselbe Wrkg. wird erzielt, wenn zu den geschmolzenen Legierungen ein Alkalimetall u. ein saures Salz, wie ein Bifluorid oder ein Silicofluorid oder eine leicht schm. Saure, wie H₂BO₃, gegeben werden. (A. PP. 1 848 797, Oc. Prior. 23/12. 1930 u. 1 848 798, D. Prior. 20/11. 1930, vom 17/8. 1931, ausg. 8/3. 1932.) KÜHLING.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Robert S. Archer**, Lakewood, und **Louis W. Kempf**, Cleveland, V. St. A., *Aluminiumlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Al 2,5—14% Si, 0,1—0,5% Mg u. 0,1—1,5% Ca. Sie sind durch niedrige D., Festigkeit u. gute Dehnbarkeit ausgezeichnet. (A. P. 1 848 816 vom 23/12. 1930, ausg. 8/3. 1932.) KÜHLING.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, *Legierungen von Schwermetallen und Beryllium*. Schwermetalle, wie Fe, Cu oder Ni, werden geschmolzen u. mit einem Red.-Mittel, wie Kohle, Si, Al oder einem Carbid u. geschmolzenen (leicht schmelzbaren) Schlacken verrührt, welche BeO, wenigstens ein Erdalkalimetalloxyd u. gegebenenfalls ein oder mehrere Alkalimetalloxyde enthalten. Unverbrauchtes Red.-Mittel u. andere unerwünschte Beimengungen können durch Nachbehandlung mit leicht schm. Schlacke entfernt werden. (E. P. 363 837 vom 23/12. 1930, ausg. 21/1. 1932.) KÜHLING.

American Brass Co., übert. von: **Louis P. Webert**, Waterbury, V. St. A., *Legierungen*. Die Legierungen enthalten als Hauptbestandteil Cu neben 1—4,5% Si, 1—15% Zn, 0,1—0,5% Mn u. gegebenenfalls 0,5—6% Sn, bzw. 1—4,5% Si, 1 bis 10% Zn, 0,5—6% Al u. 0,1—1,5% Mn. Sie sind sehr beständig gegen anorgan. u. organ. Säuren u. andere zerstörende Einww., lassen sich gut mechan. verarbeiten u. eignen sich zur Herst. von Schweißelektroden. (A. PP. 1 848 857 u. 1 848 858 vom 15/1. 1930, ausg. 8/3. 1932.) KÜHLING.

Vanadium Alloys Steel Co., Latrobe, übert. von: **Phillip M. Mc Kenna**, Unity Township, V. St. A., *Harte Massen*. Mischungen von 30—70% gepulvertem W bzw. der äquivalenten Menge Mo bzw. entsprechenden Mischungen von W u. Mo mit 70—30% des gepulverten Carbides eines Metalles der ersten Reihe der 5. Gruppe des period. Systems, V, Ta u. Nb, werden in einer Kohleform unter hohem Druck mit Induktionsströmen erhitzt. Es entsteht eine zusammengeschweißte M. von gleichmäßigem Bau u. einer Härte, welche größer ist als die Härte von gehärtetem Schnellstahl, Legierungen von W, C u. Co u. dgl. Die Erzeugnisse dienen zur Herst. von Schneidwerkzeugen. (A. P. 1 848 899 vom 28/10. 1930, ausg. 8/3. 1932.) KÜHLING.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt Paarmann**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zur Herstellung von Lagern*, die von vornherein ein Ölpolster aufweisen, dad. gek., daß die Gleitflächen mittels eines Ätzmittels behandelt werden. (D. R. P. 548 633 Kl. 47 b vom 29/4. 1931, ausg. 16/4. 1932.) RICHTER.

American Brass Co., Waterbury, übert. von: **Ira T. Hook**, New Haven, V. St. A., *Flußmittel für Löt- und Schweißzwecke*, bestehend aus Mischungen von Si oder siliciumreichen Metallegierungen außer FeSi u. entwässertem bzw. geschmolzenem Borax, Na₂CO₃, NaHCO₃, NH₄Cl, H₃BO₃ oder Gemischen dieser Stoffe. Das Flußmittel schützt die Lötstelle vor Oxydation u. Gasaufnahme. Die Lötungen werden glatter u. besser bearbeitet als mit anderen Flußmitteln hergestellte Lötungen. (A. P. 1 848 884 vom 11/4. 1929, ausg. 8/3. 1932.) KÜHLING.

Ernst Stirnemann, Basel, und **Adrien Perret**, Mülheim, Elsaß, *Aluminiumlot*. Das Lot enthält neben Al 2—80% Sn, mindestens 1% Pb u. die der Gleichung $y = 2 + 0,00173x^2 + 0,0193x$ entsprechende Mindestmenge Cu, in welcher y diese Mindestmenge, x der Geh. an Sn in % ist. (Schwz. P. 149 918 vom 16/5. 1930, ausg. 16/12. 1931. Zus. zu Schwz. P. 140 177; C. 1930. II. 4353.) KÜHLING.

Schaefer-Werk, **Georg Schaefer**, Magdeburg, *Verfahren zur Herstellung von plastisch wirkenden Metallreliefplaketten* unter Verwendung von Metallplättchen, die nach Kleben auf eine Unterlage geprägt, mit Farbe versehen u. an den höher liegenden Stellen des Reliefs mit einem Farblösungsm. poliert werden, dad. gek., daß die tieferen Stellen des Reliefs mit Graphit poliert werden. — Durch das Polieren mit Graphit

werden die Platten verstärkt u. der Metallton richtig herausgebracht. (D. R. P. 549 391 Kl. 75b vom 6/11. 1930, ausg. 27/4. 1932.) BRAUNS.

Soc. d'Exploitation des Câbles Électriques (Système Berthoud, Borel & Co.), Cortaillod, Schweiz, *Schutzschichten für Bleiröhren*. Aus Pb bestehende Röhren für Leitungs-, Abwasser, Kabel o. dgl. werden zwecks Schutzes gegen Bestandteile der Luft, des Bodens, W. o. dgl. mit einer Hülle von PbS versehen, welche noch mit einer aus wasserabweisendem Stoff, wie Teer oder Pech, bestehenden Schicht bedeckt sein kann. Der Belag von PbS kann dadurch erzeugt werden, daß man einem aufzutragenden, wasserabweisenden Stoff Schwefel beimischt oder daß man die Röhren mit H₂S oder Sulfidslgg. behandelt. (Schwz. P. 149 724 vom 27/5. 1930, ausg. 1/12. 1931. D. Prior. 7/5. 1930.) KÜHLING.

Bericht über die 1. Korrosionstagung am 20. Oktober 1931 in Berlin, veranstaltet vom Verein dt. Eisenhüttenleute, Verein dt. Ingenieure, Verein dt. Chemiker u. d. Dt. Ges. f. Metallkunde. Berlin: VDI-Verl. 1932. (136 S.) 8°. M. 7.50.

IX. Organische Präparate.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Alkylhalogeniden*. Alkylschwefelsäuren, Dialkylsulfate oder Alkohole werden mit Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure u. gegebenenfalls Schwefelsäure bei Temp. über 100° unter solchem Druck zur Rk. gebracht, daß die fl. Ausgangsprod. in fl. Zustände gehalten werden. Z. B. werden 21 kg Äthylschwefelsäure u. 17,5 kg Salzsäure vom spez. Gewicht 1,15 durch ein versilbertes Rohr bei 140° gedrückt. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 10 Minuten u. der Druck 24 at. Aus den Rkk.-Prod. wird *Chloräthyl* in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie gewonnen. In entsprechender Weise wird aus Diäthylsulfat u. Salzsäure ebenfalls *Chloräthyl*, aus Butylschwefelsäure u. Salzsäure *Butylchlorid*, aus Isopropylalkohol, Schwefelsäure u. Salzsäure *Isopropylchlorid* erhalten. Äther u. Olefine bilden sich bei der beschriebenen Arbeitsweise nicht. (F. P. 716 217 vom 28/4. 1931, ausg. 17/12. 1932. D. Prior. 29/4. 1930.) R. HERBST.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Dichloräthylen*. Acetylen u. Cl₂ werden in Abwesenheit von W.-Dampf unter Anwendung eines Acetylenüberschusses bei oberhalb 150°, aber wesentlich unterhalb 400°, über Cu-Chlorid oder Cu-Chlorür oder eine Mischung von beiden Salzen geleitet. Das Cu-Salz kann auf Trägermaterialien, wie Bimsstein, aufgetragen verwendet werden; zweckmäßig wird aber wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit massives Cu als Trägermaterial benutzt. Das katalyt. wirkende Cu-Salz wird auf dem Cu-Metall durch Überleiten von Cl₂ bei höherer Temp. in einfacher Weise erzeugt. Z. B. werden durch ein Cu-Rohr von 60 cm Länge u. 4 cm Durchmesser, das mit kupfernen Raschigringen von 7 mm Durchmesser, auf denen durch Überleiten von Cl₂ bei 160° eine Cu-Chloridschicht erzeugt worden ist, gefüllt ist u. auf 40 cm Länge auf 200—240° gehalten wird, Acetylen u. Cl₂ im Verhältnis 2:1 geleitet, wobei Kühlung erforderlich ist u. die Zuführung beider Gase getrennt erfolgt. Bei einer Cl₂-Geschwindigkeit von 30 Liter pro Stde. wird eine Cl₂-freie Mischung aus ca. 60—75% *Dichloräthylen* u. 40—25% *Tetrachloräthan* erhalten. Die HCl-Bldg., die anfänglich 8% des Cl₂ ausmacht, fällt nach mehreren Stdn. auf 3%. Rußbldg. ist sehr gering. Die Fraktionierung der kondensierten Rk.-Prod. ergibt, daß sich fast ausschließlich die tiefsd. Isomere des Dichloräthylens (Kp. 49°) bei der beschriebenen Arbeitsweise gebildet haben. Penta- u. Hexachloräthan entstehen hierbei nicht. (E. P. 366 348 vom 9/4. 1931, ausg. 25/2. 1932. D. Prior. 9/5. 1930. F. P. 714 995 vom 9/4. 1931, ausg. 23/11. 1931. D. Prior. 9/5. 1930.) R. HERBST.

Bozel-Maetra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques), Frankreich, *Herstellung von Trichloräthylen*. Tetrachloräthan wird in Dampfform bei unterhalb 300° liegenden Temp. über akt. Kohle geleitet. Führt man z. B. Tetrachloräthandämpfe bei 260° mit einer Geschwindigkeit von 500 g pro Stde. über akt. Kohle, so erhält man *Trichloräthylen*, das nur 2,5% nicht umgewandeltes Tetrachloräthan u. weniger als 5% Perchloräthylen enthält, in einer Ausbeute von 95%. (F. P. 715 421 vom 21/8. 1930, ausg. 3/12. 1931.) R. HERBST.

Samuel Palkin, Washington, Columbia, und Howard R. Watkins, Somerset, Maryland, V. St. A., *Aufbewahrung von Äther*. Dieses erfolgt in Ggw. von Alkalihydroxyd u. einem Oxydationsmittel, das imstande ist, Peroxyde zu zersetzen, wie Kaliperpermanganat, die in wss. Lsg. oder auf einer gegenüber Ä. indifferenten Träger-

substanz, wie Asbest, niedergeschlagen angewendet werden. Selbst im Sonnenlicht oder an warmen Aufbewahrungsorten erfährt unter diesen Bedingungen der Ä. keine Verunreinigung durch Bldg. von Peroxyden, Aldehyden, Carbonsäuren usw. (A. P. 1 849 635 vom 21/5. 1928, ausg. 15/3. 1932.) R. HERBST

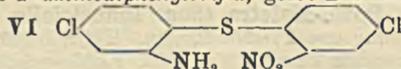
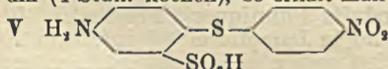
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Verfahren zur Herstellung eines neuen Derivates der Ricinolsäure, dad. gek., daß man Ricinusöl mit Phthalsäure- β -sulfonsäure oder deren Anhydrid in der Wärme behandelt, evtl. in Ggw. eines Verdünnungsmittels. (Schwz. P. 149 404 vom 25/3. 1930, ausg. 16/11. 1931.) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung eines neuen schwefelhaltigen Derivates einer höheren Fettsäure, dad. gek., daß man Hexachlorricinolsäure mit Na₂S im Autoklaven erhitzt. — 25,5 kg Hexachlorricinolsäure werden mit 72 kg krystallin. Na₂S u. 25 kg W. 2—3 Stdn. im Autoklaven auf 115—120° unter Rühren erhitzt. (Schwz. P. 149 694 vom 30/5. 1930, ausg. 1/12. 1931. D. Prior. 3/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Franz Webel, Mannheim), Herstellung wasserlöslicher Derivate von zweibasischen organischen Säuren. Weiterbildg. des Verf. gemäß D. R. P. 542 617 (s. u.), dad. gek., daß man hier statt der Phthalsäure andere 2-bas. organ. Säuren zur Anwendung bringt, wobei die Verwendung saurer anorgan. Katalysatoren ausgenommen wird. — Z. B. werden im Rührautoklaven 1 Teil Bernsteinsäure u. 1—1,5 Teile Äthylenoxyd bei 80—90° zur Rk. gebracht. Sobald das Rk.-Prod. neutrale Rk. zeigt, wird mit W. verd., die Lsg. gegebenenfalls mit Entfärbungskohle geschüttelt, filtriert u. W. sowie überschüssiges Äthylenoxyd im luftverdünnten Raum abdest. Der erhaltene Ester ist eine farblose, viscose, mit W. in jedem Verhältnis mischbare, nicht unzersetzt destillierbare Fl.; die Ausbeute beträgt ca. die doppelte Menge der angewandten Säure. In weiteren Beispielen wird die Herst. von Estern aus Weinsäure, Diglykolsäure, Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure u. Äthylenoxyd bzw. Propylenoxyd oder Butylenoxyd beschrieben. Die so erzeugten Ester eignen sich in vorzüglicher Weise als Lösungsm. u. Weichmachungsmittel für Gelatine, Kunststoffe usw. (D. R. P. 544 288 Kl. 12 o vom 24/1. 1928, ausg. 16/2. 1932. Zus. zu D. R. P. 542 617; C. 1932. I. 2895.) HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Johannes Müller, Eppstein b. Frankenthal, und Ulrich Hoffmann, Ludwigshafen a. Rh.), Darstellung von hochwertigen Alkoholen durch katalytische Reduktion von Zuckerarten mit Wasserstoff, gek. durch die Verwendung von mit anderen Verbb. als Ni-Oxyd aktiviertem Ni oder von Cu als Metall oder Oxyd in aktivierter Form als Katalysatoren. — Z. B. werden 10 Teile Glucose in 15 Tln. W. u. 5 Tln. Methanol nach Zusatz von 2 $\frac{1}{2}$ /₀ mit Ca-Borat aktiviertem Ni bei 130° u. einem H₂-Druck von 150 at reduziert. Nach 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. ist die Rk. unter quantitativem Verlauf beendet. Der entstandene Sorbit ist sehr rein u. erstarrt zu einer weißen krystallin. Masse. In analoger Weise werden gemäß dem Verf. Fructose zu Mannit u. Sorbit, Galaktose zu Dulcitol, Dioxyceton zu Glycerin reduziert. (D. R. P. 544 666 Kl. 12 o vom 11/9. 1925, ausg. 20/2. 1932.) R. HER.

Soc. An. des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint Denis und Robert Lantz, Frankreich, Herstellung von Nitroaminodiphenylsulfiden. Man läßt o- oder p-Nitrochlorbenzole auf neutrale l. H₂S-Salze einwirken u. setzt dann ein gleiches oder anders aufgebautes Mol. Nitrochlorbenzol mit dem Rk.-Prod. um. — Z. B. kocht man 7 Stdn. eine Lsg. von Na₂S mit p-Nitrochlorbenzol (I), gibt nach Erkalten ZnSO₄-Lsg. zu, bis ein Tropfen auf Brillantgelbpapier („papier au jaune brillant“) nur eine blaßrosa Färbung liefert. Der Nd. wird in h. verd. HCl gel., h. filtriert u. mit ZnSO₄ das Amino-4-thiophenol (Ia) gefällt. Setzt man dieses in Ggw. von NaOH mit I um (4 Stdn. kochen), so erhält man 4-Nitro-4'-aminodiphenylsulfid, gelbe Blättchen,



F. 143°. In gleicher Weise lassen sich mit Ia umsetzen: 1-Chlor-2-nitrobenzol (II), F. des Prod. 103°, Farbstoff mit Naphthol: orange, — 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure, Na-Salz orangefarbene Krystalle, Farbstoff mit Naphthol: rotorange, wl., — 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure (III), gelbe Nadeln, Farbstoff mit Naphthol: rotorange, wl., — 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, F. des Prod. 168,5°, Farbstoff mit Naphthol: rotorange, — 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-carbonsäure, das Prod. zers. sich bei 215—216°, Farbstoff mit Naphthol orangegelb, — 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol (IV), F. des Prod. 133°. — Während die genannten Verbb. die NH₂-Gruppe in p-Stellung zum S enthalten, gelangt man

ausgehend von II über das *2-Amino-1-thiophenol* zu Verbb., bei denen die NH₂-Gruppe in o-Stellung zum S steht, z. B. durch Einw. von I zu einer Verb. vom F. 87,4°, Farbstoff mit Naphthol rotorange, — mit II zu einem Prod. vom F. 85,4°, Farbstoff mit Naphthol orangegelb, — mit *1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure* zu einem in h. W. l. Na-Salz, Farbstoff mit Naphthol orange, — mit der entsprechenden *2-Sulfonsäure* zu einer Saure, l. in h. W., Farbstoff mit Naphthol orangegelb, — mit *1-Chlor-4-nitrobenzol-2-carbonsäure* zu einer Verb., die bei 243° sich zers., Farbstoff mit Naphthol orangegelb. — Aus I u. III läßt sich Verb. V darstellen, graue Blättchen, Na-Salz ist in h. W. l., Farbstoff mit Naphthol rot. — Aus IV läßt sich VI erhalten, F. 139°. (F. P. 715 359 vom 8/8. 1930, ausg. 2/12. 1931.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ewald Urbschat**, Köln-Deutz, und **Franz Heckmanns**, Leverkusen a. Rh.), *Darstellung von Komplexsalzen organischer, Phenolgruppen enthaltender Verbindungen*, dad. gek., daß man in Weiterbildg. des Hauptpat. die dort genannten anorgan., in NH₃ l. Cu- u. Zn-Salze hier durch organ. ersetzt. — Hierzu vgl. E. P. 356 192; C. 1931. II. 3360. Nachzutragen ist folgendes: Durch Einw. von *p-Sulfanilsäureazo-o-anisidinkupfer*, in NH₃ gel., auf eine Lsg. von *Trichlorkresol* in CH₃OH erhält man ein gelbbraunes Prod., l. in verd. NH₃ mit gelber Farbe. — Eine Lsg. von *Dinitro-α-naphthol* in verd. NaOH wird mit einer Lsg. von *salicylsaurem Cu* in wss. NH₃ vermischt, wobei ein gelber Nd. entsteht. — *o-Aminobenzolazosalicylsäure*, in h. verd. NaOH gel., wird mit CuCl₂, gel. in NH₃, u. *2,5-Dinitro-1-methyl-4-oxybenzol*, gel. in CH₃OH, versetzt; das Prod. fällt aus der h. filtrierten Lsg. beim Erkalten als gelbes Pulver aus. (D. R. P. 539 574 Kl. 12q vom 16/5. 1930, ausg. 28/11. 1931. Zus. zu D. R. P. 538 453; C. 1932. I. 572.)

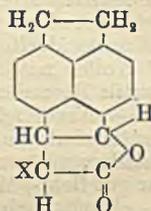
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Kalischer**, Frankfurt a. M., und **Richard Fleischhauer**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Verfahren zur Herstellung von Monooxaminsäuren des 4,4'-Diaminodiphenyl-1,1'-cyclohexans und seiner Substitutionsprodukte*, dad. gek., daß man auf 4,4'-Diaminodiphenyl-1,1'-cyclohexan bzw. seine Substitutionsprodd. Oxalsäure einwirken läßt. Hierzu vgl. das Ref. über E. P. 337 860; C. 1931. II. 129. (D. R. P. 546 827 Kl. 12o vom 29/8. 1928, ausg. 17/3. 1932.)

NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: **William H. Williams**, Midland, V. St. A., *o-Oxydiphenyl in Schuppenform*. Geschmolzenes *o-Oxydiphenyl* wird von einer rotierenden Walze in dünner Schicht aufgenommen. Durch Kühlung der Walze wird das Prod. zum Erstarren gebracht u. mit Messern abgekratzt. Es wird dadurch in Form von Schuppen gewonnen. (A. P. 1 847 583 vom 29/7. 1930, ausg. 1/3. 1932.)

NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure* (vgl. C. 1927. I. 1526 [D. R. P. 439 511] u. C. 1930. II. 468 [D. R. P. 489 571]). Sie wird dargestellt durch Behandeln von Verbb. der nebenst. Formel mit Dichromat oder Permanganat in saurer oder alkal. Lsg. Z. B. wird das Kondensationsprod. aus Acenaphthen u. Bernstein-säureanhydrid in Eg. mit Na₂Cr₂O₇ bei 90° oxydiert. (Tschechosl. P. 32 312 vom 25/6. 1927, ausg. 10/5. 1930. D. Prior. 9/7. 1926.)



SCHÖNFELD.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung von 2-Diäthylaminoäthoxyppyridin*. Man gibt *2-Pyridon* zu einer Lsg. von Na in A., dest. dann den A. ab, setzt Toluol zu u. erhitzt mit *Diäthylaminoäthylchlorid*. Das Rk.-Prod. hat die bereits im Hauptpat. angegebenen Eigg. (Schwz. P. 150 168 vom 10/8. 1929, ausg. 16/12. 1931. Zus. zu Schwz. P. 146 546; C. 1931. II. 2516.)

X. Farben; Färberei; Druckerei.

H. R. Hirst, *Ölflecke*. Teil II. (I. vgl. C. 1932. I. 1020.) Vf. untersucht das Verh. verschiedener Öle auf Wolle beim Belichten im *Fadeometer* u. nachfolgender Beuche; er findet, daß Öle aus Fettsäuren u. Glycerin mit zunehmender Belichtung fest gegen eine leichte Beuche werden. Bei kurzer Belichtung entstehen aus den Ölen Prodd., die bei Glyceriden kräftige Farbstoffreserven, bei Mineralölen starke Katalysatoren darstellen. Mit Hilfe der Belichtung im *Fadeometer* mit nachfolgender Beuche u. Ausfärbung kann man mithin die Neigung von Ölen zur Fleckenbildg. im Voraus erkennen. Wenige *Fadeometerstdn.* geben die gleiche Wrkg. wie monatelanger Aufent-

halt im Dunkeln; wichtig ist hierbei das Maß des Zutritts von Luft zur Wolle. Vf. geht dann auf ein besonders widerstandsfähiges Öl, das *Olivendöl*, ein u. zeigt, wie bei Belichtung die Jodzahl ab, die Viscosität zunimmt, ein Verh., das gleichfalls zur Charakterisierung der Öle dienen kann. (Journ. Soc. Dyers Colourists 48. 90—94. April 1932.)
FRIEDEMANN.

O. S. Rhodes, *Auftreten und Entdeckung gewisser Fehler in Textilstoffen*. Ein Vergrünen von *Indanthrenblau* auf Baumwolle u. auf Acetatseide konnte auf die Einw. der Verbrennungsgase von Gasöfen zurückgeführt werden; ein Geh. des Stoffes an Na-Acetat, von der Appretur her, erhöht die Wrkg. der Verbrennungsgase schr. Stücke, mit *Indanthrenblau* gefärbt, zeigten auf den äußeren Lagen des Stoffballens braune Verfärbung, die auf die Einw. mitgelagerten *Anilinschwarzes* zurückgeführt werden konnte. *Indanthrengelb FFRK* hat die Eig., bei der Belichtung ohne Farbveränderung die Festigkeit von Viscose- u. Baumwollfaser sehr zu vermindern; andere Farbstoffe zeigen dieselbe Erscheinung in geringerem Grade. (Journ. Soc. chem. Ind. 51. 179—80. 26/2. 1932.)
FRIEDEMANN.

Ganesh, *Echte Farben und Dhobi-Bleiche*. Bei der „*Dhobi-Bleiche*“ der eingeborenen Wascher in Indien wird das Stück mit einer alkal. Erde „*sajji matti*“ oder mit Kalk u. Soda imprägniert, über Nacht gekocht, gewaschen u. auf dem Rasen gebleicht. Diese Bleichart verlangt hohe Alkali-, Koch- u. Lichtechtheit, so daß *Naphthol AS* oder *AS/BS* mit *Echtscharlachsatz R* hinsichtlich der Lichtechtheit, *Indocarbon CL* hinsichtlich der Kochechtheit nicht genügt. Selbst *Indanthrenblau* u. *Indanthrendunkelblau* genügen nicht immer. Neuerdings ersetzen die Färber die Rasenbleiche oft durch ein Chlorkalkbad, wodurch selbst so echte Farben wie *Indanthrenblau GCD* verändert werden. (Indian Textile Journ. 42. 200. 31/3. 1932.)
FRIEDE.

—, *Färben und Fertigmachen von Stapelfasergeweben*. Färben erfolgt in verd. Seifenlsg. Die Erzielung wollartigen oder seidenartigen Griffs ist erläutert. (Rayon Record 6. 165—67. 1/4. 1932.)
SÜVERN.

E. W. Pierce, *Die Anwendung von Küpenfarben gestattet echtere Färbungen auf Seide*. Empfehlung der Küpenfarben für gleichzeitig licht- u. waschechte Färbungen auf erschwerter u. unerschwerter Seide. (Textile World 81. 1400. 16/4. 1932.)
FRIEDE.

Charles Hansis und Dean W. Symmes, *Farbstoffe für Schuhschwärzen, Ausrüstungs- und Färbemittel und Färbestifte*. Farbstoffe der NATIONAL ANILINE & CHEMICAL CO., INC. zum Färben u. Ausrüsten von Schuhen. (Dyestuffs 32. 130—33. 1931.)
FRIEDEM.

—, *Neue Musterkarten*. Ein neuer saurer Farbstoff der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. ist *Tartrazin KS*, hervorragend lager- u. carbonisier- u. gut lichtecht. Besonders geeignet ist es für waschechte Färbungen auf Strumpfgarnen, Baumwoll- u. Kunstseideeffekte werden nicht angefärbt. Ferner eignet es sich für direkten Druck auf Wolle, natürlicher u. Sn-beschwerter Seide u. als Basis für Braun- u. Modetöne. (Textile Recorder 49. Nr. 588. 63. 15/3. 1932.)
SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe*. *Palatinechtgelb 6GNXX* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT. GES. ist stärker als die ältere 3 GN-Marke u. färbt klarer. Seine gute Löslichkeit u. sein gutes Egalisiervermögen machen es für die Apparatefärberei geeignet. Es ist gut wasch- u. sehr gut licht-, W.-, schweiß-, dekaturn-, reib- u. alkaliecht. Mit *Palatinechtblau GGN* u. -echtscharlach RN eignet es sich zur Herst. von Grün u. Olive. *Palatinechtbraun GGNX* der Firma färbt voller u. gelber als die RN- u. BRRN-Marken, wird nicht rötlich bei künstlichem Licht, ist gut bis sehr gut licht- u. sehr gut schweiß- u. W.-echt u. widersteht gewöhnlicher Wäsche u. mäßigem Walken. Auch für Seide u. Wolldruck ist es geeignet. (Textile Colorist 54. 129. Febr. 1932.)
SÜVERN.

C. R. McFarlane, *Das Feinreiben von Öl- und Ölackfarben*. Bleiweiß, Zinkweiß, Titandioxyd, Chromgelb, Eisenoxydrot, gebr. Umbra, Proubischblau u. Beinschwarz wurden mit einer dem Ölbedarf entsprechenden Menge Leinöl vermisch, bis zur Entw. der vollen Färbekraft auf der Mühle angerieben u. vor u. nach der Vermahlung mikroskop. auf Korngröße geprüft. Als Resultat der Vermahlung ergab sich eine Verringerung der Teilchengröße, wobei die Pigmente mit hohem Ölbedarf auch eine stärkere Vermahlung erforderten. Pigmente, wie Berlinerblau müssen bis zur Entw. der vollen Farbstärke besonders fein vermahlen werden. (Oil Colour Trades Journ. 81. 1034—37. 8/4. 1932.)
SCHEIFELE.

Hans Wolff, *Einfluß des Ölgehalts auf die Oxydation des Öls in Ölfarben*. Leinölanstriche mit Antimonweiß u. Titanweiß, welche einen wechselnden Ölgeh. aufwiesen, wurden auf ihr Trockenverh. untersucht u. nach 24-std. Trocknung geprüft auf VZ. sowie Geh. an nicht oxydierten Säuren u. Oxyssäuren. Es ergab sich, daß der Oxy-

dationsverlauf des Bindemittels vom Ölgeh. abhängt, derart, daß bei Überschreiten des krit. Ölgeh. (vgl. C. 1932. I. 1158) die Unterschiede in der Zus. des Bindemittels des 24 Stdn. getrockneten Anstrichs nur gering sind. Die Menge der nicht oxydierten Säuren war am größten bei unterkrit. Ölgeh. Der Maximalgeh. an wasserunl. Oxysäuren fiel etwa mit dem krit. Ölgeh. zusammen. Das Mengenverhältnis von Pigment zu Öl spielt deshalb im Anstrichfilm eine wichtige Rolle. (Farben-Ztg. 37. 801—03. 5/3. 1932.)

E. Klumpp, *Pigment und Öl*. Der krit. Ölgeh. nach WOLFF (C. 1932. I. 1158) läßt sich durch eine räumliche Betrachtung des Verhältnisses zwischen Pigment u. Öl erklären, welche Vf. erstmals durchgeführt hat. (Farben-Ztg. 37. 764—65. 27/2. 1932.)

J. Pérard, *Über die Anwendung von Thunfischöl als trocknendes Öl*. Anstriche mit Leinol u. Thunfischöl waren kaum zu unterscheiden. Prakt. Verss. ergaben, daß das Thunfischöl bei der Ölfarbenfabrikation dem Leinol sogar überlegen ist. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 596. März 1932.)

S. Lapkin, *Untersuchung der Farben beim künstlichen Trocknen*. Die Verss. hatten den Zweck, die Möglichkeit der Anwendung höherer Temp. beim Trocknen von Farbenstrichen zu erforschen. Sie führten zu folgenden Schlüssen. Das Trocknen der Farblacke stellt einen Öloxydationsprozeß dar. Die Trocknungsgeschwindigkeit nimmt bei Temp.-Erhöhung zu, wobei als prakt. Grenze 150—160° zu betrachten ist. Die maximale Lufttemp. im Trockenraum hängt von den Eigg. u. der Dicke der Lackschicht ab. Die höchste zulässige Temp. ist 200°. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist in höchstem Maße von den zugesetzten Katalysatoren abhängig, sie steigt ferner mit Erhöhung der Luftzirkulation im Trockenraum. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Dje] 1931. Nr. 4. 40—46.)

A. Hancock, *Einfluß der Feuchtigkeit auf das Ausbleichen von Pigmentfarbstoffen*. Durch die relative Wasserfestigkeit eines Anstrichfilms im Vergleich zu einem gefärbten Textilmaterial wird der Einfluß der Feuchtigkeit bedeutend vermindert. (Oil Colour Trades Journ. 81. 752—54. 11/3. 1932.)

Albert E. Robinson, *Die Vorbereitung des Untergrunds für den Anstrich*. (Oil Colour Trades Journ. 81. 757—60. 11/3. 1932.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt**, Ludwigshafen a. Rh., und **Egon Meyer**, Mannheim), *Netz-, Reinigungs- und Dispergiermittel*, gek. durch die Verwendung der W.-l. äther- oder esterartigen Verb., die aus den Oxyalkyläthern zwei- oder mehrwertiger Alkohole u. höher molekularer, Hydroxylgruppen enthaltenden Körpern, beispielsweise anderen Oxyäthern, Alkoholen oder Carbonsäuren, erhältlich sind, wobei jedoch diese W.-l. Verb. weder bas., noch Säuregruppen als solche oder in Salzform besitzen. Z. B. *Monopalmitat*, *Monolaurinat* oder *Monooxydodecyläther* des *Sorbithezoxyäthyläthers*, *Glycerintriöxyäthyläthermonobenzyläther* u. *Monolaurinat* des *Glycerintriöxyäthyläthers*. (D. R. P. 544 921 Kl. 23c vom 23/5. 1930, ausg. 4/3. 1932.)

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Verfahren zur Herstellung von in der Textilindustrie und verwandten Industrien als Netz-, Reinigungs- und Dispergierungsmittel verwendbaren Stoffen* durch aufeinander Einwirkenlassen von höhermolekularen Carbonsäuren mit mehr als 10 C-Atomen, Alkylierungs- und Sulfonierungsmitteln, dad. gek., daß man bei Ggw. von wasserbindenden, das Radikal einer organ. Säure enthaltenden Verb. arbeitet. — 100 kg Ölsäure werden unterhalb 5° mit 30 kg Essigsäureanhydrid u. 100 kg Oleum (10% SO₂) sulfoniert. Dem rohen Sulfonierungsprod. setzt man 45 kg Isopropylalkohol zu. Das Rk.-Gemisch wird mit Eis versetzt u. mit Na₂SO₄-Lsg. gewaschen. Vgl. F. P. 38 087; C. 1931. II. 317. (Schwz. P. 149 690 vom 22/1. 1930, ausg. 1/12. 1931. D. Prior. 6/2. 1929.)

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Rainald Brightman**, Blackley, Manchester, *Verfahren zum Färben von Kunstseide aus regenerierter Cellulose in gleichmäßigen Tönen*, gek. durch die Verwendung von Farbstoffen, die dad. erhalten werden, daß man ein Diamin der allgemeinen Formel H₂N—Ar—X—Ar—NH₂, worin Ar einen säurefreien Phenylenrest und X O, SO₂, CO oder CH₂ bedeutet, mit 2 Molen 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in alkal. Lsg. oder mit 1 Mol dieser Säure in alkal. Lsg. u. mit einer 2. Kupplungskomponente, die keine Aminonaphtholsulfonsäure ist, kuppelt. Es sind genannt die Farbstoffe 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure (alkal.) ← 4,4'-Diaminodiphenylsulfon → (alkal.) 1-4'-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon; 1-Amino-

5-naphthol-7-sulfonsäure (alkal.) \leftarrow 4,4'-Diaminodiphenyläther \rightarrow 1-Naphthol-4-sulfonsäure; 4,4'-Diaminobenzophenon \rightarrow Salicylsäure u. 1,5,7-Aminonaphtholsulfonsäure; 4,4'-Diaminodiphenylmethan \rightarrow 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure u. 1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure. Man erhält gelbbraune bis rotbraune Farbtöne. (E. P. 355 719 vom 22/5. 1930, ausg. 24/9. 1931.) SCHMEDES.

British Celanese Ltd., London, Henry Charles Olpin, George Holland Ellis und Ernest William Kirk, Spondon b/Derby, Verfahren zum Färben von Celluloseestern u. äthern, dad. gek., daß man den Cellulosederiv. vor, nach oder während des Färbens ein Amid oder N-substituiertes Amid, mit Ausnahme von Oxyalkylamiden, von Carbonsäuren mit mehr als 10 C-Atomen einverleibt, wobei jedoch das Amid weder ein Farbstoff noch eine Azofarbstoffkomponente sein darf. Es können verwendet werden Oleyl-diäthyläthylendiamin, Oleyl- ω -amino-N-äthylpiperidin oder Oleyl- β , β -diamino-diäthylamin, ferner Ölsäuremethylester oder -äthylamid. Die Amide können den Spinnlösungen zugesetzt oder auf die fertigen Fäden in geeigneten Lösungsmm. gel. oder aus wss. Suspensionen aufgebracht werden. Besonders gute Ergebnisse werden beim Färben mit Amino-, Alkylamino- oder substituierten Alkylaminoanthrachinonen erhalten. (E. P. 355 726 vom 21/3. 1930, ausg. 24/9. 1931.) SCHMEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Holzach und Werner Müller, Ludwigshafen a. Rh.), Darstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man diazotierte 4-Chlor-2-aminophenolalkyläther mit 2-Oxynaphthalin-6,8-disulfonsäure vereinigt u. die so erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls mit chromabgebenden Mitteln nach dem Verf. gemäß D. R. P. 474 997 behandelt. Der Farbstoff 4-Chlor-2-aminoanisol \rightarrow 2-Oxynaphthalin-6,8-disulfonsäure färbt Wolle lichtecht lebhaft rotorange, seine Cr-Verb. wasch- u. lichtecht rein rotviolett. (D. R. P. 545 624 Kl. 22a vom 20/9. 1930, ausg. 3/3. 1932.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von Derivaten der 1,2-Benzanthrachinonreihe. Man behandelt Bz.-4-Halogen-1,2-benzanthrachinon in Ggw. von starken anorgan. Säuren mit Cl oder Br oder diese abgebenden Stoffen, gegebenenfalls in Ggw. von Halogenüberträgern u. organ. Verdünnungsmitteln. Aus den Chlorierungsprod. kann HCl abgespalten werden. Man läßt Br zu einer Lsg. von Pyridin u. Bz.-4-Brom-1,2-benzanthrachinon (I), erhältlich durch Bromieren von 1,2-Benzanthrachinon in Eg., in ClSO₂H bei 20—25° tropfen, das erhaltene Dibrom-1,2-benzanthrachinon, das über das Sulfat gereinigt werden kann, bildet gelbe Nadeln aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol. In eine Lsg. von Pyridin, I u. Schwefel in HClSO₂ leitet man bei -10 bis -5° Cl ein, es entsteht Chlor-Bz.-4-brom-1,2-benzanthrachinon. Ein ähnliches Prod. erhält man aus Bz.-4-Chlor-1,2-benzanthrachinon. In eine Mischung von I u. AlCl₃ in Nitrobenzol leitet man bei 30—35° Cl ein, es entsteht Chlor-Bz.-4-brom-1,2-benzanthrachinon. Aus 1,2-Benzanthrachinon in Nitrobenzol u. Br bei 80° erhält man I. Durch eine Suspension von Chlor-Bz.-4-brom-1,2-benzanthrachinon in CCl₄ leitet man im Sonnenlicht oder Licht von anderen an ultravioletten Strahlen reichen Lichtquellen Cl, das erhaltene Prod., gelbe Nadeln aus Bzl.-A., liefert beim Kochen mit Pyridin ein Trichlor-1,2-benzanthrachinon, lange, rötlichgelbe Nadeln aus Chlorbenzol. Eine Mischung aus Chlor-Bz.-4-brom-1,2-benzanthrachinon mit Cu-Pulver erhitzt man 7 Stdn. auf 230° u. kocht den erhaltenen Kuchen mit Trichlorbenzol aus; das erhaltene Dibromdi-1,2-benzanthrachinonyl kristallisiert in gelben Nadeln, wl. in niedrig sd. organ. Fl., leichter in hochsd. Fl. Dibrom-1,2-benzanthrachinon erhitzt man mit Cu-Pulver in Trichlorbenzol 5 Stdn., filtriert h. u. läßt das Dibromdi-1,2-benzanthrachinonyl auskristallisieren. Eine Mischung von Dibrom-1,2-benzanthrachinon, Benzophenon u. Cu-Pulver erhitzt man 8—10 Stdn. unter Rückfluß, man erhält zwei Farbstoffe, einen grauen u. einen violettblauen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können. — Dibromdi-1,2-benzanthrachinonyl erhitzt man 1 Stde. bei 160—170° mit H₂SO₄ 90%, der erhaltene Farbstoff, violette Nadeln aus hochsd. Lösungsmm., wie Trichlorbenzol, färbt Baumwolle aus der Küpe echt violett. Den gleichen Farbstoff erhält man durch Erhitzen von Dichloridi-1,2-benzanthrachinonyl mit AlCl₃ u. Pyridin auf 165—175° in 1/2 Stde. Der Methyläther des Dibromdi-1,2-benzanthrachinonhydrochinonyl, darstellbar durch Erhitzen von Dibromdi-1,2-benzanthrachinonyl mit Zn-Staub, Soda u. Toluolsulfosäuremethylester in Trichlorbenzol, liefert mit k. H₂SO₄ von 96% den gleichen violetten Farbstoff. (E. P. 362 965 vom 8/9. 1930, ausg. 7/1. 1932.) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von Zwischenprodukten und Farbstoffen der 1,2-Benzanthrachinonreihe. Man behandelt 1,2-Benzanthrachinone mit chlorierenden Mitteln in Ggw. von organ. Verdünnungsmitteln u.

in Abwesenheit von anorgan. stark sauren Stoffen u. spaltet aus den Prodd. HCl ab. — In eine Suspension von *1,2-Benzanthrachinon* in CCl_4 leitet man bei 20—25° Cl ein, verd. das Rk.-Gemisch mit CH_3OH , erhitzt das Prod. über den F., bis die HCl-Entw. aufhört; das gebildete *Dichlor-1,2-benzanthrachinon*, olivgelbe Nadeln aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol, kann auch durch Erhitzen mit Pyridin gewonnen werden. *3-Chlor-1,2-benzanthrachinon*, erhältlich durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit α -Chlornaphthalin u. Ringschluß mit H_2SO_4 , gibt beim Chlorieren ein aus Chlorbenzol in rötlichgelben Nadeln krystallisierendes Prod. *3-Methoxy-1,2-benzanthrachinon*, darstellbar durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit α -Naphtholmethyläther u. Ringschluß mit P_2O_5 , oder das hieraus durch Chlorieren mit SO_2Cl_2 darstellbare *4-Chlor-3-methoxy-1,2-benzanthrachinon* liefern beim Chlorieren ein Prod., in dem die Methoxygruppe zu OH verseift ist; durch Erhitzen mit Benzophenon auf 250—260° bis zum Aufhören der HCl-Entw. entsteht ein Farbstoff, der Baumwolle aus der Küpe chlorrecht rotbraun färbt. — In eine Suspension von *1,2-Benzanthrachinon* in Nitrobenzol leitet man bei 30—35° Cl bis zum Verschwinden des Ausgangsstoffes ein, entfernt den Überschuß des Cl durch Einblasen von Luft, setzt Pyridin zu u. erhitzt auf 120—125°, das erhaltene Prod. ist ein *Dichlor-1,2-benzanthrachinon*, Krystalle aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol. Ersetzt man das *1,2-Benzanthrachinon* durch *Bz.-4-Brom-1,2-benzanthrachinon* oder *Bz.-4-Chlor-1,2-benzanthrachinon*, so erhält man das gleiche *Trichlor-1,2-benzanthrachinon*, goldgelbe Nadeln, das Baumwolle aus der Küpe sehr echt gelb färbt. (E. P. 362 482 vom 28/8. 1930, ausg. 31/12. 1931.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Anton Vilsmeier und Karl Roth, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von Flavanthron*, dad. gek., daß man NH_3 oder solches abspaltende Mittel in der Wärme, vorzugsweise in Ggw. von Oxydationsmitteln, auf *1,1'-Dianthrachinonyl* oder *1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure* einwirken läßt. — Man erhitzt *1,1'-Dianthrachinonyl* mit Arsensäure oder NH_4 -Vanadat oder NaNO_3 u. NH_4 -Vanadat u. 20—25°/g. NH_3 im Rührauto-klaven auf 200—230°, der erhaltene gelbe Küpenfarbstoff ist *Flavanthron*. Den gleichen Farbstoff erhält man auch durch Erhitzen von *1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure* mit NH_3 auf 220°. (D. R. P. 548 833 Kl. 22b vom 12/12. 1930, ausg. 20/4. 1932.) FR.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Tiefdruckfarbe*, enthaltend alkohollösliche Celluloseester u. ein Lösungsmittelgemisch, ferner alkohollösliche Harze, Weichmachungsmittel u. färbende Stoffe. (Schwz. P. 150 630 vom 18/7. 1930, ausg. 16/1. 1932. D. Prior. 27/8. 1929.) GROTE.

Hans Schmid, München, *Farbstifte als Malmittel für die Enkaustikmalerei*, bestehend aus Wachs u. fein verteiltem Pigment. — Für Innen- u. Tafelmalerei werden benutzt 2 Teile Bienenwachs, 1 Teil Naturharz, z. B. Mastix, Dammar, Sandarak, F. unterhalb 100°, u. Pigmente nach Bedarf. Die Einbrenntemp. beträgt bei einer Leinwandfläche durchweg nicht über 70°. (D. R. P. 545 719 Kl. 22g vom 1/6. 1928, ausg. 4/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Eduard Nydegger und **Ernst Oesch**, Schwarzenburg, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines Farbgrundstoffes*, dad. gek., daß man Leinöl, Petroleum, Lysol, Sprit u. Siccativ miteinander bindet. (Schwz. P. 149 422 vom 10/10. 1930, ausg. 16/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit von Ölanstrichfarben* mit im wesentlichen weißen Pigmenten durch Zusatz einer pilzabtötenden Substanz, dad. gek., daß als solche eine nicht oder schwer flüchtige Substanz zugesetzt wird, z. B. Cu-, Zn-, Cd- oder Hg-Verbb. oder giftige organ. Verbb. (Oe. P. 127 353 vom 21/2. 1928, ausg. 25/3. 1932. D. Priorr. 13/4. u. 15/11. 1927.) M. F. MÜLLER.

XI. Harze; Lacke; Firnis.

G. Dantlo, *Darstellung von Kongokopalester*. Veresterung des Kopals beim Ausschmelzen in Kopalgroßschmelzanlagen. (Peintures-Pigments-Vernis 9. 23—24. Febr. 1932.) SCHEIFELE.

John W. Paisley, *Widerstandsfähigkeit von Schellackfilmen gegen Luft von hoher Feuchtigkeit*. Das Weißwerden bei Einw. von Luftfeuchtigkeit wurde an Schellackfilmen beobachtet, welche durch Aufgießen auf umgekehrte Uhrgläser hergestellt wurden. Als Maßstab für den Grad des Weißanlaufens wurde „Klarheit“ u. „Glanz“ der Filme gewählt. Das Verh. der Filme gegen Feuchtigkeit wurde nach zwei Methoden

ermittelt. Nach der einen Methode wurden die Filme einfach unter eine Glasglocke gebracht, welche eine Schale mit W. enthielt, während nach der anderen Methode feuchte Luft durch die Glasglocke geleitet wurde. Als wichtigstes prakt. Ergebnis wurde festgestellt, daß Zusätze von Trikresylphosphat in Mengen bis zu 10% des Schellackgeh. die Wasserfestigkeit der Filme bedeutend erhöhen. (Ind. engin. Chem. 24. 163—67. Febr. 1932.)

SCHEIFELE.

Walter Obst, *Plastische Massen und ihre Literatur*. Besprechung der Fachliteratur. (Kunststoffe 22. 86—87. April 1932.)

H. SCHMIDT.

Wilh. Huth, *Giftige Boilerlacke?* (Sind die Trockenstoffe im fertigen Anstrich noch giftig?) Geringe Mengen von Pb, Mn u. Co, die als Trockenstoffe zugesetzt werden, sind keinesfalls gesundheitsschädlich, da die Mengen zu gering sind u. ihre Bindung im fertigen Anstrich zu fest ist. (Farbe u. Lack 1932. 83—84. 10/2. 1932.)

SCHEIFELE.

A. Chomutow, *Perillaöl als Rohmaterial für die Herstellung von Lederlacken*. Perillalassen aus Kuban weisen einen Ölgeh. von 45% auf. Kalt ausgepresstes Perillaöl zeichnet sich durch außerordentlich helle Färbung aus. Durch Extraktion erhaltenes Öl ist etwas dunkler, aber heller als Leinöl. Perillaöl besitzt folgende Konstanten: Flammpunkt 277°, D.¹⁵ 0,9304, Brechungskoeff. 1,4794, VZ. 190,1, REICHERT-MEISSEL-Zahl 0,25, POLENSKE-Zahl 0,36, JZ. 203,2, Unverseifbares 0,30, SZ. 3,7, AZ. 0,6, Hexabromidzahl 63,50. Die Unters. der Zus. der fl. Säuren ergab: Linolensäure 22,153%, Linolsäure 56,42% sowie 13,10% Oleinsäure. Wegen des hohen Geh. an ungesätt. Säuren liefert das Perillaöl beim Erhitzen unter Luftabschluß wertvolle Polymerisationsprodd. Durch 20 Min. langes Erhitzen auf 350° wird eine zähflüssige M. erhalten. Die polymeren Prodd. liefern einen festen Film mit hohem Glanz, der den besten exot. Harzen nicht nachsteht. Bei der Polymerisation des Perillaöls fällt die JZ. von 203 auf 63, während im Leinöl bei sonst gleichen Bedingungen die JZ. von 180 auf 93 fällt. Der Verlauf des Polymerisationsprozesses in verschiedenen Temp.-Stadien wird beschrieben. Durch Einführung von Siccativen wird die Trocknungsfähigkeit des Perillaöls erhöht. Die zur Trocknung erforderliche Zeit von 120 Stdn. wird, je nach der Zus. der Siccative, auf einige Stdn. abgekürzt. Perillaöl kann statt Leinöl für die Herst. von Lederlacken sowie Firnissen verwendet werden. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promschlennosti i Torgowli] 1931. 458—59. Okt.)

KEIGUELOUKIS.

S. L. Goodchild, *Celluloselacke für Leder*. Angaben über Aufbau u. Verarbeitung der Cellulose-Lederlacke. (Leather World 24. 270—73. 14/4. 1932.)

SCHEIFELE.

Fritz Zimmer, *Automatisches Tauchen mit Nitrocelluloseesterlacken*. (Vgl. C. 1932. I. 751.) Technik des maschinellen Tauchens zur Erzielung von Flächen ruhigen Seiden- oder Politurglanzes. Abb. der App. für die verschiedenen Arten des Tauchgutes. Ansprüche an die Tauch-Nitrocelluloselacke. (Farben-Ztg. 37. 980—81. 9/4. 1932. Berlin-Tempelhof.)

KÖNIG.

A. J. Drinberg, *Weichmachungsmittel für Lacke und Farben*. Besprechung der Eigg. der wichtigsten Weichmachungsmittel, wie Trikresylphosphat, Phthalate usw. (Maler-Ztschr. [russ.: Maljarnoe Dje] 1931. Nr. 4. 31—40.)

SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hermann Schatz, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Herstellung hochwertiger Trockenstoffe* durch Umsetzen von höher molekularen organ. Säuren oder ihren Alkalimetallsalzen mit Erdalkali, Aluminium- oder Schwermetallsalzen, dad. gek., daß man die Herst. in Anwesenheit von Aminen vornimmt. (D. R. P. 546 771 Kl. 22h vom 22/10. 1930, ausg. 16/3. 1932.)

ENGEROFF.

Jaques Sévi, Paris, *Gummilösungen aus Johanniskernkernen*. Die Kerne werden mit Sulfosäuren alkyl. Naphthaline, z. B. Methyl-naphthalinsulfonsäure enthaltendem W. behandelt. (Poln. P. 13 013 vom 13/7. 1929, ausg. 12/3. 1931. D. Prior. 8/11. 1928.)

SCHÖNFELD.

Dayton Synthetic Chemicals Inc., übers. von: Charles A. Thomas and Carroll A. Hochwald, Dayton, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Harz aus den Destillaten der Crackprodd. von Petroleum*, die zu 50% aus ungesätt. KW-stoffen bestehen u. frei von Cumaron- u. Indenverb. sind. Man behandelt diese Prodd. mit AlCl₃ u. gegebenenfalls noch anderen in W. Säure absplattend Verb. (Metallhalogenide, Benzolsulfosäure, Äthylsulfat, Anilinhydrobromid), leitet Dampf ein u. neutralisiert. Die gesättigten, harzartigen KW-stoffe werden in Bzl. aufgenommen u. mit A. oder Aceton ausgefällt. Das neutrale unverseifbare Harz verzögert die Trocknung von Leinöl nicht

u. eignet sich daher als Zusatz für Lacke. (A. P. 1 836 629 vom 21/7. 1928, ausg. 15/12. 1931.) ENGEROFF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **William Baird** und **Rowland Hill**, Manchester, *Kunstharz*, hergestellt durch Erwärmen von Alkyl- oder Aralkylhalogeniden, z. B. Propyljodid oder Benzylchlorid u. einem Lösungsm., mit Kondensationsprod. mehrwertiger Alkohole u. mehrbas. Säuren (*Glyptal*). (E. P. 362 972 vom 10/9. 1930, ausg. 7/1. 1932.) ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten*, 1. dad. gek., daß man Glykole, deren OH-Gruppen weiter auseinander stehen als in 1,2-Stellung, mit zweibas. Säuren erhitzt. — 2. dad. gek., daß man die Erhitzung bis zu einem solchen Grade, gegebenenfalls unter Druck, weiterführt, daß das entstehende Prod. unl. u. unschmelzbar wird. — Z. B. erhitzt man 148 Teile *Phthalsäureanhydrid* u. 90 Teile *1,3-Butylenglykol* auf 160—180°, bis eine Probe beim Erkalten zu einem harten Glase erstarrt. Durch längeres Erhitzen wird das Harz unl. u. unschmelzbar. Die Kondensation kann auch unter Verwendung von *Adipinsäure* bzw. von *Trimethylenglykol* oder *Hexamethylenglykol* ausgeführt werden. (D. R. P. 545 780 Kl. 12 o vom 26/10. 1926, ausg. 5/3. 1932.) NOUVEL.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Alan Ashby Drummond**, **Gerrards Cross** und **Howard Houlston Morgan**, Slough, England, *Herstellung von Kunstharzen*. 976 Teile Xylenol bzw. dessen Isomere oder deren Mischungen oder die Destillate aus den bei 125—224° übergehenden Phenolfractionen des Teers werden mit 150 Teilen Formaldehyd, 30 Teilen konz. HCl u. 1000 Teilen Holzgeist 200 Stdn. im Sieden gehalten. Das lediglich die Rk. verzögernde Lösungsm. wird abdest. u. die Mischung auf 200° gehalten, bis sich ein festes Harz gebildet hat. In A., Solventnaphtha o. dgl. gel., wird das Harz als *Lack* verwendet. Löst man das Harz in der gleichen Menge eines fetten Öles u. erhitzt 2 Stdn. auf 170—180°, so erhält man ein plast. Prod. — Man kann auch Derivv. des Phenols mit Formaldehyd direkt mit mindestens 20% eines fetten oder trocknenden Öles (Tung-, Lein-, Ricinusöl) auf 110—130° erhitzen, um wertvolle, insbesondere für die Lackherst. geeignete Harze zu erhalten. (E. PP. 345 276 u. 345 310 vom 13/9. 1929, ausg. 16/4. 1931.) ENGEROFF.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Kunstmassen*. Aromat. Amine werden mit Aldehyd (1 Mol Amin für höchstens 1 Mol Aldehyd) in Ggw. von Säure kondensiert u. das Harz, nach Entfernen der Säure, mit Füllmitteln versetzt u. durch weitere Behandlung mit CH₂O in den unschmelzbaren Zustand umgewandelt. (Poln. P. 12 934 vom 1/10. 1929, ausg. 20/2. 1931. Schwz. Prior. 23/10., 2/11. 1928. Zus. zum Poln. P. 10 636; C. 1930. II. 4339.) SCHÖNFELD.

„*Bois Bakélisé*“ **Soc. An.**, Nancy, Frankreich, *Herstellung von Kunstharzformkörpern*, dad. gek., daß ein mit Kunstharz getränktes Holzstück als Kern des Formkörpers mit eingepreßt wird. Man verfährt dabei so, daß man den Boden der Preßform mit Preßpulver bedeckt, das Holzstück, das ungefähr die Form des herzustellenden Formkörpers besitzt, in die Form einbringt, den Zwischenraum zwischen Holzstück u. Form mit weiterem Preßpulver ausfüllt u. in üblicher Weise preßt. Zweckmäßig besteht das Holzstück u. das Holzmehl des Preßpulvers aus der gleichen Holzart. An Stelle eines Holzstückes können mehrere verwendet werden. Das Verf. gestattet die wohlfeile Herst. großer Formkörper. (E. P. 368 623 vom 11/6. 1931, ausg. 31/3. 1932. F. Prior. 12/5. 1931.) SARRE.

Rheinisch-Westfälische Sprengstoff A.-G., Köln a. Rh., *Verfahren zur Oberflächenveredelung von Gegenständen aus Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten*. Diese Gegenstände, z. B. Billardkugeln, werden oberflächlich, z. B. in Alkoholen, gequollen, anschließend findet dann Entquellung durch Wärme, Vakuum usw. statt. Die Oberfläche wird dadurch elastischer. (Oe. P. 127 004 vom 13/7. 1929, ausg. 25/2. 1932.) BRAUNS.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Imprägnier- und Überzugsmasse* für Leder, gummierte Leinwand, Holz u. dgl. von mattem Äußeren, bestehend aus 11 Tln. eines gemischten Kondensationsprod. aus *Glyptal* u. Harnstoff-Formaldehyd, 30 Tln. *Glyptal*, 14 Tln. Solventnaphtha, 43 Tln. Butylalkohol, 10 Tln. einer 60%ig. Kautschukemulsion u. 65 Tln. W. (F. P. 708 399 vom 26/12. 1930, ausg. 23/7. 1931. E. Prior. 27/12. 1929.) ENGEROFF.

Van Schaack Bros. Chemical Works Inc., Chicago, übert. von: **Robert Calvert**, Wilmette, Illinois, V. St. A., *Nitrocelluloselack*, dessen Lösungsm. im wesentlichen aus

einem Hydroxylacetal, insbesondere *Aldoldimethylacetal*, besteht. (A. P. 1 848 105 vom 10/11. 1927, ausg. 8/3. 1932.) ENGEROFF.

Auguste Victor Keller und **James Taylor**, Hertfordshire, England, *Herstellung von Lacken* aus Kondensationsprodd. von *Harnstoff* bzw. *Thioharnstoff* oder *Phenol* u. *Paraformaldehyd*. Man erhitzt die beiden angefeuchteten, teigförmigen Komponenten ohne organ. Lösungsmitt. lediglich mit einer kleinen Menge eines Katalysators, wie z. B. Na_3PO_4 , Benzoesäure, NH_2OH , Anilin u. dgl. zunächst getrennt, bis sich eine homogene Paste gebildet hat, gießt beide zusammen u. erhitzt weiter bis zur Bldg. einer klaren Lsg. Die Lacke können die üblichen Farb- u. Füllstoffe sowie Geruchsverbesserer enthalten. (E. P. 345 845 vom 17/4. 1930, ausg. 23/4. 1931. Zus. zu E. P. 331 428; C. 1930. II. 3888.) ENGEROFF.

Alexander Barbour Martin, Ayrshire, *Lacke aus Celluloseestern und -äthern*. Die Einführung von Pigmenten wie BaSO_4 , Chromgelb u. -grün, Preußischblau u. dgl. geschieht in der Weise, daß man das die Hälfte seines Gewichts an W. enthaltende Cellulosederiv. in eine Mischung von 1 Teil Pigment u. 2 Tln. W., die mit höchster Geschwindigkeit zentrifugiert wird, laufen läßt. Das W. wird allmählich durch Methylalkohol u. schließlich Propylalkohol, Toluol, Xylol u. dgl. verdrängt. (E. P. 354 748 vom 11/4. 1930, ausg. 10/9. 1931.) ENGEROFF.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Trocknende Öle enthaltende Lacke, Linoleum u. dgl.*, die außer *Sikkativen* noch Stoffe enthalten, die eine weitere Oxydation nach dem Trocknen verhindern bzw. dieselbe verzögern, z. B. *Catechin*, dreiwertige *Phenole* (*Pyrogallol*) u. deren Derivv., insbesondere *Diphenylguanidin* oder *Di-o-tolylguanidin*. (E. P. 358 472 vom 4/6. 1931, A. Prior. 4/6. 1929.) ENG.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

W. W. Stifler und **Paul C. Mitchell**, *Die elastischen Konstanten und die Wärmeausdehnung einer Kautschukprobe zwischen Zimmertemperatur und -30°* . Der Wärmeausdehnungskoeff. sowie die elast. Konstanten einer *Kautschukprobe* werden zwischen Zimmertemp. u. -30° gemessen. Der *YOUNGSCHE* Elastizitätsmodul wächst bei abnehmender Temp. u. zwar in dem angegebenen Temp.-Bereich von 1,30 auf $3,56 \cdot 10^8$ c.g.s. (Physical Rev. [2] 37. 1683. 1931. Missouri Valley College.) EISENSCHITZ.

—, *Vulkanisationsbeschleuniger für die Gummiindustrie*. Die vulkanisationsbeschleunigende Wrkg. von Piperidinpentamethyldithiocarbamat (P. P. D.), Zinkpentamethyldithiocarbamat (Z. P. D.), Bleipentamethyldithiocarbamat (L. P. D.) u. Cadmiumpentamethyldithiocarbamat (Cd. P. D.) wird unter Berücksichtigung der geeigneten Schwefelsätze beschrieben. P. P. D. u. Z. P. D. sind ausgesprochene Ultrabeschleuniger u. wirken bereits bei Zimmertemp. P. P. D. verändert mitunter die Farbtöne geringfügig u. ist etwas flüchtig. Z. P. D. verursacht keinerlei Farbveränderung u. ist stabil. L. P. D. u. Cd. P. D. bewirken keine frühzeitige Vulkanisation unterhalb ihrer krit. Vulkanisationstemp., die bei ca. 141° liegen. Bei dieser Temp. wirken beide wie Ultrabeschleuniger. L. P. D. verursacht leichte Farbveränderung u. wird in bezug auf Vulkanisationsgeschwindigkeit durch leichte MgCO_3 u. kolloidal verteilten Ton nachteilig beeinflusst. Cd. P. D. verändert die Farben nicht. (Chem. Age 26. 370—71. 23/4. 1932.) BLANKENFELD.

Naugatuk Chemical Co., Naugatuk, übert. von: **John Mc Gavack**, New Jersey, *Konservieren von Kautschukmilch*. Man versetzt Kautschukmilch mit geringen Mengen HCHO (z. B. 0,1—1%) läßt einige Zeit (z. B. 24 Stdn.) stehen u. gibt danach geringe Mengen NH_3 , Trimethyl-, Triäthylamin oder Tetraäthylammoniumverb. (ca. 0,1 bis 5%) zu. Der aus der Kautschukmilch erhaltene Kautschuk zeigt geringere Fähigkeit zur W.-Absorption. (E. P. 368 193 vom 12/8. 1931, ausg. 24/3. 1932. A. Prior. 27/8. 1930.) PANKOW.

Ralph Morris Ungar und **Philip Schidrowitz**, London, *Weichmachen von Kautschuk*. Trockener, zweckmäßig zerkleinerter Kautschuk wird bei 330 — 347° F einer oxydierenden Atmosphäre ausgesetzt, bis sein Gewicht mindestens um 0,5, vorzugsweise 2% zugenommen hat. Man erhitzt ihn z. B. im Vakuum, danach unter Luftzutritt, worauf man in Ggw. von Luft abkühlen läßt u. schließlich die M. durch Walzen homogen macht. Die M. zeigt weniger Neigung zum Anvulkanisieren, sie gibt höher-%ig. Lsgg. Man kann sie für Kautschukleder, wie Sohlen u. Absätze, Fußbodenbelag u. dgl. verwenden. (E. P. 368 902 vom 9/1. 1931, ausg. 7/4. 1932.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Donald H. Powers**, New Jersey, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den gemäß E. P. 276 435; C. 1929. I. 454 hergestellten Kondensationsprod. aus Amin, Aldehyd u. CS₂. (A. P. 1 850 135 vom 4/10. 1926, ausg. 22/3. 1932.) PANKOW.

Naugatuk Chemical Co., Naugatuck, übert. von: **Sidney M. Cadwell**, Leonia, und **Ludwig Meuser**, New Jersey, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk* bestehend aus Substanzen der Formel X·CN, worin XN oder ein Element der S-Gruppe bedeutet, das mit einem Metall oder einem organ. Rest verbunden ist u. die Verb. kein Metall enthält, das 2 oder mehr beständige Chloride bildet. Genannt werden für X = N: Ca-, Zn-, Phenylcyanamid, Dicyandiamid, Cyanamid, Di-n-butylcyanamid; für X = S Ammonium-, K-, Zn-, Ca-, Mg-, Pb-, Ba-thiocyanat, Rhodanessigester CN·S·CH₂·COOC₂H₅, Rhodanacetone, Guanidinderhodanid, das Rhodanid des sauren Acetaldehyd-Anilinkondensationsprod. oder des Triäthyltrimethylentriamins; für X = Se Pb(SeCN)₂, KSeCN; für X = Te KTeCN; für X = O KOCN; für X = Metall KCN, K₂Zn(CN)₄, Pb(CN)₂, K₂Cd(CN)₄, K₂Ni(CN)₄. Einige der Verbb. wie Dicyandiamid, Triäthyltrimethylentriaminrhodanid, CaNCN u. a. wirken auch als *Vulkanisationsbeschleuniger*, andere wie Zn-, Pb-, Ba-, Mg- u. Ca(NCN)₂ verzögern die Vulkanisation, so daß man sie zweckmäßig bei Kaltvulkanisaten anwendet. (A. P. 1 839 950 vom 15/2. 1927, ausg. 5/1. 1932.) PANKOW.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Mineralien enthaltender Hartkautschuk*. Eine Hartkautschukmischung wird vulkanisiert, zerkleinert, mit Stein- schlag, zerkleinertem Basalt oder anderen grob zerkleinerten Mineralien gemischt u. die Mischung in der Form fertig vulkanisiert. Man kann so Blöcke herstellen, die als Unterlage für Kautschukpflaster dienen können. In diesem Falle verwendet man eine Zwischenlage aus Hartkautschuk u. darüber eine Weichkautschukschicht. (F. P. 717 459 vom 21/5. 1931, ausg. 9/1. 1932. D. Prior. 27/5. 1930.) PANKOW.

Daniel Hariland, Sawtelle, Kalifornien, *Herstellung von künstlichen Pelzen mit natürlichem Haar*. Beschädigte Felle werden in ein mit W. gefülltes Gefäß, in dem die Luft durch Erhitzen vertrieben wurde, eingelegt. Dann wird das W. zum Gefrieren gebracht, worauf die Lederhaut durch Abschaben des im Eisblock befindlichen Felles entfernt wird. Über die aus dem Eis herausragenden Haarwurzeln wird eine Kautschuklg. gebreitet u. dieselbe fest angepreßt. Das Eis wird nun zum Schmelzen gebracht, der künstliche Pelz getrocknet u. die Kautschukschicht vulkanisiert. (A. P. 1 843 322 vom 23/10. 1930, ausg. 2/2. 1932.) SEIZ.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

H. O. Triebold und **C. H. Bailey**, *Eine chemische Untersuchung der Ranzidität. II. Faktoren, die die Haltbarkeit von Backfetten und Keks beeinflussen.* (I. vgl. C. 1932. I. 2651.) Erschöpfend hydrierte Backfette u. Schweinefett wurden teils offen, teils in geschlossenen Behältern bei 10° u. bei Zimmertemp. bis zu 16 Monaten gelagert. Die Unters. auf Ranzidität erfolgte nach den Methoden von HOLM u. GREENBANK (C. 1924. I. 260) u. KREIS (Chem.-Ztg. 26 [1902]. 1014). Es zeigte sich, daß zum Ranzigwerden stets die Ggw. von Luft nötig ist, während höhere Temp. den Prozeß nur beschleunigt. Der Geh. an freien Fettsäuren ist kein sicheres Merkmal für die Haltbarkeit, sondern deutet auf die Behandlung des Prod. während seiner Herst. u. Lagerung. Lediglich bei extrem hohen bzw. niedrigen Gehh. an freien Fettsäuren kann man auf leicht bzw. schwerer ranzig werdende Fette schließen. Ebenso ist die JZ. nur bei Unters. einer Sorte Fett, in der die gleichen ungesätt. Glyceride angenommen werden können, ein annäherndes Maß für die Haltbarkeit. Das Gleiche gilt für die Zers.-Temp. der Fette. 0% relative Feuchtigkeit begünstigt die Entw. oxydativer Ranzidität. Da Keks ca. 5—6% Feuchtigkeit enthält, ist diese Gefahr jedoch gering. Mehrmaliges Wiedererhitzen der Keks führt zu schlechterer Haltbarkeit, wie die O₂-Adsorptionszeit zeigt. Zwischen der Haltbarkeit u. Backtemp. u. -Dauer besteht keine Beziehung, ebensowenig zur H⁻Konz. (Cereal Chemistry 9. 91—106. März 1932. Minnesota Agricult. Exp. Stat., St. Paul, Minnesota.) HAEVECKER.

P. F. Nichols, *Möglichkeiten und Grenzen bei der Trocknung von Clingpflirsichen*. Prakt. Erfahrung bei der Schwefelung der Früchte, Einflüsse der Entsteinung u. Schälung auf die Ausbeuten. (Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. 11. 206. 219. März 1932.) GROSZFELD.

N. Ch. Russopulos, *Bestimmung des Zusammenhangs von Zucker und festen löslichen Substanzen in Korinthen der Ernte 1930*. Auf Grund des Zusammenhanges der Grade Bé u. des Zuckers in den Mosten schließt Vf. auf einen entsprechenden Zusammenhang zwischen den festen l. Substanzen u. dem Zucker in den Korinthen. Die Unterr. wurden nach den üblichen Methoden, besonders nach der von BRAVAIS ausgeführt. (Praktika 6. 391—93. 1931.) FRIESE.

Franz Ferdinand Zilkens, *Über die Gefährlosigkeit der Schokolade für die Zähne*. Ausführlicher Bericht über 45 Verss. (vgl. C. 1932. I. 3123). (Bull. officiel Office International Fabricants Chocolat Cacao 2. 121—26. März 1932. Köln, Univ.) GROSZFIELD.

P. H. Tracy, *Die letzten Fortschritte in der Gefrierung und Härtung von Eiscrème*. Fortschrittsbericht. Einflüsse auf die Overrun-Kurve, Verbesserung der Schlagbarkeit, Regelung des Säuregrades, Reifungstemp., Entstehung von Eiskristallen u. a. (Ice Cream Trade Journ. 28. Nr. 3. 47—50. März 1932. Univ. of Illinois.) GROSZFIELD.

Haakon Isaachsen, *Fett als Nahrung für das Wachstum*. Der Futterwert von Ätherextrakten fällt von Ölkuchen u. tier. Stoffen zum Korn u. Rauhfutter; am wertvollsten ist Milhfett, dann folgt Leberfett. Für die Gewichtszunahme entspricht reines Fett etwa dem 2,3—2,4-fachen an Stärke. Für Ferkel u. Kalber scheint nach den ersten 2—3 Wochen Fett entbehrlich zu sein, z. B. bei reichlichem Ersatz der Vollmilch durch Magermilch. Künstliche Milch (Magermilch + Pflanzenfett u. etwas Tran) mit 3—3,5% Fett ist selbst weniger verdaulich u. wirkt weniger günstig auf die übliche Verdauung als Vollmilch u. ist auch bei weitem geringwertiger als Magermilch. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 61. 1—4. 17—20. 29—30. 45—48. 57—61. 15/3. 1932. Aas, Norwegen, Landwirtschaftl. Hochsch.) GROSZFIELD.

—, *Tiermehl und die Einwirkung der Verfütterung an Milchkühe auf die Milch derselben*. Tiermehl aus Tierkörperverwertungsanstalten ist dem Fischmehl gleichwertig u. besonders zur Schweinefütterung geeignet. Bei Milchkühen erhöht es den Fettgeh. der Milch. (Milchwirtschaftl. Ztrbl. 61. 77. März 1932.) GROSZFIELD.

R. S. Breed und Carl S. Pederson, *Brutschranktemperaturen und Bakterienzahlen*. Versuche mit zehn bakteriologischen Brutschränken zeigen den Einfluß von Änderungen in der Temperatur auf die Genauigkeit der Zahlen. Verss. bei 37—46°. (Milk Plant Monthly 21. Nr. 3. 43—55. März 1932. New York, Agric. Exper. Station.) GROSZFIELD.

Chr. Barthel, E. Haglund und E. Waller, *Die mikroskopische Untersuchung der Bakterien und die Qualität der Butter*. Vff. untersuchen mkr. eine Reihe von „Startern“ aus verschiedenen Teilen Schwedens. Die meisten enthielten Streptokokken u. Diplokokken. Andere Bakterien u. Hefen kommen nur selten vor (in 6 Fällen von 240 untersuchten). — Bei langer Weiterzucht bleibt das mkr. Bild des Streptokokkenstarters unverändert, während beim Diplokokkenstarter nach Monaten gewisse Veränderungen auftreten. — Die Temp. bei der Weiterzüchtung der „Starter“ scheint keinen Einfluß auf ihr mkr. Aussehen zu haben. — Der bakteriell-morpholog. Charakter des „Starters“ ist ohne Einfluß auf Qualität u. Eigg. der erzeugten Butter. (Medd. Centralanstalten Försöksväsenet Jordbruksområdet 1929. Nr. 345. 3—16. Stockholm, Zentralanst. f. landwirtschaftl. Versuchswesen.) WILLSTÄDT.

E. S. Tomula und Elsa Takala, *Die Bestimmung des Rohfettes in Futtermitteln*. Das Rohfett kann in Futtermitteln in 3 Stdn. bestimmt werden, wenn man den TWISSELMANN-App. benutzt. Nur die Palmkuchen fordern dazu 4 Stdn. Das Trocknen der Futtermittel kann bei 98—100° in 2 Stdn. erzielt werden. (Suomen Kemistilehti 5. 1—4. 15/2. 1932. Helsinki, Staatl. Agrikulturchem. Lab.) ROUTALA.

Claudius Nevole, *Über die Bestimmung der Melassemenge in Melassefuttermitteln*. Die Best. der Melassemenge in Melassefuttermitteln durch Umrechnung des gefundenen Zuckers erweist sich als gänzlich unrichtig, da bei Benutzung von Ölkuchen als Aufsaugematerial die Menge der extrahierten opt.-akt. Substanzen oft ziemlich bedeutend ist. (Ztschr. Zuckerind. čechoslovak. Republ. 56. 286—88. 12/2. 1932.) TAEGENER.

Elise Rosenbaum, Bern, *Verfahren zur Herstellung von Brot, welches in Kleie und Getreidekeimen enthaltene Nährstoffe enthält*, dad. gek., daß man ein Gemisch von aus Kleie extrahierten u. in Getreidekeimen enthaltenen Nährstoffen herstellt u. dieses Gemisch mit Mehl zu Brot verarbeitet. Z. B. stellt man das Gemisch von Nährstoffen her, indem man Kleie u. Getreidekeime mit einer Fl. behandelt u. diese von den Kleie- u. Keimrückständen trennt. (Schwz. P. 150 602 vom 4/1. 1930, ausg. 16/1. 1932.) M. F. MÜLLER.

Carl Heinrich Meyer, Horw, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines diastasehaltigen trocknen Backhilfsmittels*, dad. gek., daß man Malzmehl mit Dextrin u. zur Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit der Gärung bei der Anwendung des Prod., mit ca. 5—7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fertigen Backhilfsmittels, pulverförmiger Dextrose mischt. (Schwz. P. 150 279 vom 29/7. 1930, ausg. 2/1. 1932.) M. F. MÜLLER.

William Thornton Comer, Atlanta, V. St. A., *Konservieren frischer Früchte*. Man läßt die Früchte bis —50° u. darunter gefrieren, so daß der Saft Eiskristalle bildet, ohne daß ein Zerreißen der Zellwandung eintritt. Die Früchte werden dann in Gefäßen bei unter 0° aufbewahrt. (E. P. 368 013 vom 26/1. 1931, ausg. 24/3. 1932. A. Prior. 27/1. 1930.) SCHÜTZ.

California Fruit Growers Exchange, Los Angeles, V. St. A., übert. von: **James A. Finley**, Claremont, und **Clarence P. Wilson**, Ontario, *Trockenpulver aus Frucht-saft und Milch, das in einer Flüssigkeit gelöst als Getränk zu verwenden ist*, dad. gek., daß man das Gemisch von Fruchtsaft u. Milch mit Pektin versetzt, durch kräftiges Schütteln oder Rühren ein inniges Gemisch herstellt u. dieses dann zur Trockne verdampft. (D. R. P. 546 542 Kl. 53 k vom 1/1. 1928, ausg. 14/3. 1932. A. Prior. 27/1. 1927. Can. P. 290 984 vom 27/12. 1927, ausg. 2/7. 1929.) SCHÜTZ.

Andrea Scalvini, New York, *Fermentieren von Tabak*. Der Tabak wird mit W. befeuchtet, bis er z. B. etwa 45% W. aufgenommen hat; dann wird er mit einer 3%ig. H₂O₂-Lsg. bespritzt, zweckmäßig in einer Vakuumkammer, u. fermentiert. (A. P. 1 843 304 vom 1/12. 1930, ausg. 2/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

Thompson & Co., Inc., Florida, übert. von: **Clarence W. Andrews**, Burlington, North Carolina, *Verfahren zum Bleichen von Tabak*, insbesondere von natürlichen Tabakblättern, die in einer geräumigen Kammer in gereihten Bündeln aufgehängt werden u. dann mittels Streudüsen befeuchtet u. der Einw. von Bleichmitteln ausgesetzt werden. Als Bleichmittel dient ein Gemisch von SO₂ u. Benzoylsuperoxyd, sowie eine Lsg. von KNO₃. Die Zirkulation innerhalb der Kammer wird durch Ventilatoren geregelt. (A. P. 1 847 162 vom 14/11. 1930, ausg. 1/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Absorbo-Holding A.-G., Glarus, *Verfahren zur Herstellung eines Mittels, das geeignet ist, dem Tabakrauch die giftigen Bestandteile zu entziehen*, dad. gek., daß man ein akt. Adsorptionsmittel, z. B. akt. Kohle oder Silicagel, mit flüchtigen Stoffen, z. B. äth. Ölen, beladet, die ein Niederschlagen der beim Rauchen entstehenden Aromastoffe auf das Adsorptionsmittel verhindern, jedoch selbst von den stickstoffhaltigen Anteilen des Tabakrauches wieder aus dem Adsorptionsmittel verdrängt werden können. (Schwz. P. 149 390 vom 23/11. 1929, ausg. 16/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

Joh. A. Benckiser und **Fritz Draibach**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Schmelzkäse* nach D. R. P. 545 255, 1. gek. durch die Verwendung von Alkalisalzen der Pyrophosphorsäure für sich allein oder in Mischung mit Alkaliorthophosphaten. — 2. dad. gek., daß die Mischung der Salze der Pyrophosphorsäure allein oder mit Alkaliorthophosphaten eine pH = 6,5 bis 7,5 aufweist. (D. R. P. 546 626 Kl. 53 e vom 7/10. 1930, ausg. 14/3. 1932. Zus. zu D. R. P. 545 255; C. 1932. I. 2400.) SCHÜTZ.

Voinienti-Osuusliike Valio R. L. (Konsumverein m. b. H.) und **Artturi I. Virtanen**, Helsingfors (Finnl.), *Frischhalten von Viehfutter*. In die Futterstoffe werden bei deren Einlagern in Verwahrungsräume saure Stoffe, z. B. eine Mischung einer Säure mit einem sauren Salz, die die Futterstoffe für Tiere nicht gesundheitsschädlich machen, gleichmäßig hineingemischt in einer solchen Menge, daß die Acidität der M. gleich einer pH = 3—5 ist. (Schwz. P. 148 391 vom 21/1. 1930, ausg. 1/10. 1931. Finn. Prior. 16/2. 1929.) SCHÜTZ.

Conrad Schlotterhose und **Hermann Brandt**, Wesermünde-G., *Trocknen von Fischen und Schlachthausabfällen zur Herstellung von Futtermitteln*. Man sterilisiert die Fische u. dgl. durch Erhitzen u. unterwirft das noch feuchte Prod. einem wiederholten Kühl- u. Wiedererhitzungsverf., bis es seine klebrige Eigg. verloren hat. (E. P. 365 308 vom 9/1. 1931, ausg. 11/2. 1932.) SCHÜTZ.

André Philippou, Alexandrien, Ägypten, *Futtermittel aus Ölsamenkuchen*. Man vermahlt die getrockneten Kuchen, worauf das Mehl abgeseibt u. der Stärke u. Cellulose enthaltende Rückstand in bekannter Weise durch Erhitzen mit Säuren verzuckert wird. (E. P. 367 751 vom 19/8. 1930, ausg. 24/3. 1932. D. Prior. 19/8. 1929.) SCHÜTZ.

Paul Stemann Voigt, Hillerød, Dänemark, *Futtermittel*. Man versetzt Leinsamenkuchen mit A- u. C-Vitamin-haltigen Prodd., z. B. aus Fruchtteilen u. dgl. der Citrusarten, wie Citronenschalen. (E. P. 364 113 vom 24/9. 1930, ausg. 28/1. 1932.) SCHÜTZ.

Ministry of agriculture and fisheries, Bulletins. 43, Cheesemaking. London: H. M. S. O. 1932. 1 s. net.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Thomas Percy Hilditch und Edwin Charles Jones, *Die zusammengesetzten Glyceride von teilweise hydrierten Fetten*. Teil 1. *Die während der progressiven Hydrierung von Oliven- und Baumwollsaatöl eingetretenen Änderungen in der Glyceridstruktur*. (Vgl. C. 1932. I. 2400.) Diese Unters. der Glyceridstruktur hydrierter Fette zeigte nachdrücklich, daß die zahlreichen Phasen der Hydrierung von fetten Ölen großenteils selektiv u. unabhängig voneinander verlaufen. — Das untersuchte *Olivenöl* hatte SZ. 2,2, VZ. 294,2, JZ. 83,6, Unverseifbares 0,8. Es enthielt ca. 14 Mol-% gesätt. Säuren in seinen gemischten Fettsäuren u. 2% an ganzgesätt. Glyceriden entsprechend seiner Herkunft als Mesocarpfett. — Das untersuchte *Baumwollsaamenöl* ergab SZ. 0,4, VZ. 288,5, JZ. 103,4, Unverseifbares 0,8. Bei ihm fanden sich unter den Gesamtfettsäuren 27 Mol-% gesätt. Säuren, es enthielt aber als Samenfett (HILDITCH u. LEA, C. 1928. I. 1339) weniger als 1% ganzgesätt. Glyceride. Bei beiden Ölen bilden alle übrigen gesätt. Säuren gemischte Glyceride mit den ungesätt. Säuren. Aus dem bekannten Geh. eines Fettes an ganzgesätt. Glyceriden kann man die Grenzen ermitteln, zwischen denen die Anteile an einfachengesätt.-doppeltgesätt., doppelungesätt.-einfachgesätt. u. dreifachgesätt. Glyceriden liegen müssen. Demzufolge müssen sich in dem bei diesen Verss. verwendeten *Olivenöl* zwischen 63 u. 80% u. in dem *Baumwollsaamenöl* zwischen 21 u. 60% an dreifachgesätt. Glyceriden finden. Der tatsächliche Wert wird beide Male viel näher am unteren als am oberen Wert liegen, da äußerst wahrscheinlich starke Tendenz zur „Gleichmäßigverteilung“ der Glyceride besteht, d. h. daß entsprechend den Ausführungen von COLLIN u. HILDITCH (C. 1930. I. 2931) die Tendenz besteht (soweit es die verschieden großen Anteile an einzelnen Fettsäuren in den Gesamtfettsäuren zulassen), Mischungen von gemischten Glyceriden in einer Zus. zu bilden, bei der ca. 4 Glyceridmoll. R_2r auf eines von Rr_2 kommen, wobei R u. r entsprechend die in größerer u. die in kleinerer Menge überschießenden Acyle bedeuten.

Die über die Pb-Salze u. die fraktionierte Vakuumdest. bestimmte Zus. der Fettsäuren ergab für das verwendete *Olivenöl* der JZ. 83,6 Myristinsäure 1,1% (1,4%), Palmitinsäure 9,7% (10,6%), Stearinsäure 1,0% (1,0%), Arachinsäure 0,9% (0,8%), Öl- u. Isoölsäure 79,8% (78,7%), Linolsäure 7,5% (7,5%); für das verwendete *Baumwollsaatöl* der JZ. 103,4 Myristinsäure 3,3% (4%), Palmitinsäure 19,9% (21,4%), Stearinsäure 1,3% (1,2%), Arachinsäure 0,6% (0,5%), Öl- u. Isoölsäure 29,6% (28,7%), Linolsäure 45,3% (44,2%), wobei die nicht eingeklammerten Zahlen Gewichts- u. die eingeklammerten Molprozente bedeuten. Bei der mittels Ni-Kieselgurkatalysator bei 180° durchgeführten u. stufenweise verfolgten Hydrierung (Tabellen) trat zunächst nur geringe Zunahme in der Gesamtmenge an gesätt. Säuren ein, da erst die Linolsäure- in Öl- oder Isoölsäuregruppen umgewandelt werden, ehe letztere sich weiter reduzieren. Sind die Linoleoglyceride verschwunden, so fand eine stetige Zunahme der gesätt. Säuren statt. Die Menge an ganzgesätt. Glyceriden wächst aber bis zu den Endstadien der Hydrierung nur langsam, u. es verschwinden die Trioleine viel schneller als die ganzgesätt. Glyceride zunehmen, d. h. die vorwiegende Wrkg. ist die Überführung der Trioleine in Oleostearine. Dies enthüllt die Tatsache, daß das durch Ni adsorbierte Trioleinmol. desorbiert wird, sobald eine einzige Ölsäuregruppe Hydrierung erfahren hat, so daß die Hydrierung vorzugsweise in der Reihenfolge verläuft: Triolein, Diolooverbb. u. Monooleoverbb. Diese Erscheinung wurde auch auf einem zweiten Wege durch Ermittlung der Zus. der ganzgesätt. in Aceton bei 0° unl. Glyceride bestätigt, die in den stark hydrierten Ölen vorhanden waren. — Weiterhin ergab sich, daß Oleostearine nicht in nennenswerter Menge in Tristearin übergehen, bevor alle ursprünglich vorhandenen Palmitooleine gesätt. sind. Es übt also die Ggw. einer Palmitin- statt einer Stearinsäuregruppe einen bemerkenswerten Einfluß auf die Hydrierungsempfindlichkeit einer Ölsäuregruppe im selben Mol. aus.

Es werden also in den ersten Stadien der Hydrierung vorwiegend Trioleine u. Diologlyceride stufenweise reduziert; dann folgt vorzugsweise Red. der Monooleoglyceride, die Palmitinsäuregruppen enthalten, wobei schnellere Bldg. ganzgesätt. Glyceride (fast nur Palmitostearine) einsetzt; u. schließlich werden die Oleostearine, die sich durch Red. der Trioleine u. während der Sättigung der Palmitoologlyceride angesammelt haben, in Tristearin übergeführt. — Die Best. der Glyceride wurde

mittels KMnO_4 nach HILDITCH u. LEA (C. 1928. I. 1339) durchgeführt, wobei bei Ölen, die viel einfachungesätt.-doppeltgesätt. Glyceride enthielten, von der Tatsache Gebrauch gemacht wurde, daß die bei der KMnO_4 -Oxydation entstandenen sauren (Monoazela-) Glyceride leicht Na-Salze liefern, die aus Ä. krystallisierbar sind. (Journ. chem. Soc., London 1932. 805—20. März. Liverpool, Univ.) BEHRLE.

Hellmuth Jahn, *Zur Frage der organisch gebundenen Schwefelsäure in sulfonierten Ölen und diesen verwandten Produkten*. Diskussion der Zusammenhänge zwischen organ. gebundener H_2SO_4 u. den Eigg. von Türkischrotölen. Für die Beurteilung eines sulfonierten Öles ist die Best. der organ. gebundenen H_2SO_4 ein wichtiger Anhaltspunkt; eine strenge Gesetzmäßigkeit läßt sich aber aus der Beziehung von Analysenwerten zu Netzfähigkeit nicht ableiten. (Seifensieder-Ztg. 59. 45—47. 27/1. 1932.) SCHÖNFELD.

G. Petrow und T. Kasterina, *Die Oxydation trocknender Öle*. Vff. untersuchen die Oxydation trocknender Öle (Leinöl, Leinölfettsäuren, Sojaöl, Sonnenblumenöl) bei Einw. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbCrO_4 u. BaCrO_4 . Bei der Behandlung von Leinöl u. Leinölfettsäuren mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}$ wurden die maximalen A.-ZZ. von 21,1 bzw. 39,7 erreicht, die JZ. sank von 179,8 auf 177,5 bzw. 152,5. Bei Einw. von PbCrO_4 oder $\text{BaCrO}_4 + \text{HCl}$ fand eine merkliche Änderung der Konstanten nur bei Leinölfettsäuren statt, nicht aber bei Leinöl, Sonnenblumen- u. Sojaöl. Die mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ behandelten Öle zeigen einen grünen Schimmer; bei den mit PbCrO_4 oder BaCrO_4 behandelten Ölen fehlt dieser. Sonnenblumenöl läßt sich vollständig entfärben. Die mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxydierten Öle zeigen besseres Trockenvermögen u. lassen sich leichter verseifen. Die bei der Oxydation der Leinölfettsäuren gebildeten Oxysäuren lösen sich in Bzn. Ein Vergleich der JZZ. der mit Chromaten, Luft u. O_2 oxydierten Öle zeigt, daß zwischen JZ. u. der Ausbeute an Oxyfettsäuren keine strenge Beziehung besteht, wohl aber zwischen Oxysäuregeh. u. AZ. Bei der Unters. oxydierter Öle u. Fettsäuren sollten stets die AZ. u. die Oxysäuren bestimmt werden. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1931. Nr. 10 (75). 30—37. Moskau.) SCHÖNFELD.

K. H. Bauer und G. Umbach, *Über den Kohlenwasserstoff des unverseifbaren Anteils der Sheabutter*. (Vgl. HOPKINS u. YOUNG, C. 1932. I. 2401.) Der KW-stoff des Unverseifbaren der Sheabutter erwies sich nach Eigg. u. Rkk. als ein Kautschuk-KW-stoff, vielleicht Karité-Kautschuk. Vff. bezeichnen ihn als *Kariten* u. halten ihn für ident. mit *Illipen* (TSUJIMOTO, C. 1930. I. 1398). Er wurde erhalten aus dem beim Verseifen der Sheabutter mit alkoh. KOH an der Kolbenwand anhaftenden Teil des Unverseifbaren durch Herauslösen mit Chlf. u. stellt nach Umlösen aus Ä. u. Auskochen mit Propylalkohol ein weißes Pulver vom F. 63° dar. Seine Zus. entspricht $[\text{C}_5\text{H}_8]_x$, die Mol.-Gew.-Best. in Campher nach RAST ergibt 1355—1416, was für $[\text{C}_5\text{H}_8]_{20-21}$ spricht. Dieses Verh. ähnelt dem Kautschuk wie auch die Zunahme der Löslichkeit mit zunehmender Reinheit, die leichte Oxydierbarkeit, das Quellen beim Auflösen in aromat. KW-stoffen, die Bldg. eines Nitrosits A u. eines Nitrosits C mit HNO_2 u. die durch Addition von Br erfolgende Bldg. eines auf $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ stimmenden Bromids. Die zers. Dest. unter gewöhnlichem Druck lieferte *Isopren* u. *Dipenten*, die bei 5 mm Druck sehr reines Dipenten. Die Spaltung des Ozonids des Karitens mit sd. W. ergab hauptsächlich Lävulinsäure neben Lävulinaledehyd, Essigsäure u. Harz. Oxydation des Karitens mit HNO_3 (D. 1,4) auf dem W.-Bad lieferte in Analogie zum Kautschuk einen gelben N-haltigen Nd. u. Oxalsäure. Kariten ließ sich mit Pd-Kieselgurkatalysator nur unvollständig hydrieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65. 859—62. 4/5. 1932. Leipzig, Univ.) BEHRLE.

M. Castellá Goday, *Die raffinierten Olivenöle in der Ernährungswirtschaft*. Vf. verteidigt die Ölraffinerien gegen den in Spanien häufigen Vorwurf, daß deren Prodd. gesundheitsschädlich seien. (Afinidad 12. 390—91. Jan. 1932.) WILLSTAEDT.

Georges Wolff, *Raffination von Schweineschmalz und analytische Prüfung der erhaltenen Produkte*. Vf. tritt für die Zulassung der Raffination von Schweineschmalz für Speisewecke ein, jedoch sollen Schmalzsorten mit über 5% freier Fettsäuren nicht mehr verarbeitet werden. Auch Zusatz von Schmalzstearin zwecks F.-Erhöhung sollte zugelassen werden. Der BÖMERSche Ausdruck für $(Fg + 2d) = 71$, als unterste Grenze für Schweinefett, scheint nur dann zulässig zu sein, wenn die aus Ä. krystallisierten Glyceride den F. ca. 61° haben; ist der F. 63°, so genügt die Mindestzahl 71° nicht zum Nachweis einer Verfälschung. Schmalzstearin ergab $(Fg + 2d) = 75,8^\circ$, Schweinefett 73,4, ein verfälschtes Schmalz 71,0, bei Fg entsprechend 64,2, 63,4 u. 62,6°. Nach der Methode von MUTTELET u. VITTOUX analysiert, erscheint dagegen das gleiche ver-

fälschte Schweinefett verdächtig. Die Differenzzahl von MUTTELET u. VITTOUX variierte in weniger empfindlichen Grenzen. Ein Zusatz von 10% Talg zu Schweinefett ließ sich nach dem BÖMERSchen Verf. nicht nachweisen ($Fg + 2d =$ über 71), nach MUTTELET u. VITTOUX erschien das Prod. verdächtig. Für französ. Schweinefette muß der BÖMERSche Ausdruck ($Fg + 2d$) mindestens 72 betragen (beim F. der Glyceride von 63%). (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 576—79. März 1932.) SCHÖNFELD.

S. Strishakow, *Wachsgewinnung aus den Preßrückständen*. Ergebnisse der Bzn.-Extraktion der Preßrückstände in MERZ-Extraktoren. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1931. Nr. 12 (77). 14—17.) SCHÖNFELD.

James J. Deeney, *Die Löslichkeit von Bienenwachs*. Zur Best. der Löslichkeit von Bienenwachs in organ. Mitteln bei 25° wird empfohlen, das zerkleinerte Wachs mit dem Lösungsm. 2 Tage im Temperierbade unter zeitweisem Schütteln stehen zu lassen, oder das Gemisch von Wachs u. Lösungsm. bis zur Lsg. zu kochen u. abzukühlen u. die Menge Wachs u. Lösungsm. zu bestimmen, die bei 25° eine klare Lsg., bei 24° aber bereits Abscheidungen ergibt. Die Löslichkeit des Wachses in Chlf., CCl₄, Bzl., PAc., A., Leinol, Rosmarinol u. Terpentinol ist in einer Tabelle angegeben. (Amer. Journ. Pharmac. 104. 19—21. Jan. 1932.) SCHÖNFELD.

Richard Hueter, *Die neueren Wasch- und Textilhilfsmittel. Ein Beitrag zur Geschichte der saure-, kalk- und magnesiabeständigen Seifen*. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39. 25—28. 27/2. 1932.) SCHÖNFELD.

G. Petrov und S. Dimakov, *Verwertung der Proteine aus Ölsamen als Waschmittel*. Sonnenblumenschrot zeigt insbesondere nach Hydrolyse in Ggw. von freiem Alkali Waschvermögen. Der hydrolysierte Schrot läßt sich in Ggw. von Soda als Waschmittel verwenden; dem nicht hydrolysierten müssen Fettsäuren oder Naphthensäuren u. Antiseptica zugesetzt werden. Vor der Hydrolyse muß der Schrot sorgfältig von Hülsen u. Schmutz befreit werden. Alkalihydrolyse ergibt ein sehr dunkles, HCl-Hydrolyse u. nachträgliche Neutralisation ein helleres Prod. (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1931. Nr. 12 (77). 36—40.) SCHÖNFELD.

Darwin Harris, *Empfindlicher Nachweis von Baumwollsamölen*. 5 cem des Öls werden in 5 cem Amylalkohol gel., mit 5 cem CS₂, der 1% Schwefelblume enthält, versetzt u. im W.-Bad erhitzt. Nach 5—20 Min., je nach dem Geh. an Baumwollsamölen, erscheint eine tiefrote Färbung. Die Farbintensität ist direkt proportional dem Geh. an Baumwollsamölen. Geblasene oder gekochte Öle geben die Rk. nicht, wenn ihre Zus. dadurch verändert wurde. (Chemist-Analyst 21. Nr. 2. 15. März 1932. Grand Rapids, Mich.) ECKSTEIN.

G. Turbin, *Fettsäurebestimmung in tongefüllten Seifen*. 5 g Seife werden in h. W. gel., im Scheidetrichter mit 10 cem H₂SO₄ (1:3) zerlegt, 100 cem gesätt. NaCl-Lsg. zur Trennung der Schichten zugegeben, die Fettsäuren mit NaCl-Lsg. ausgewaschen; die Fettsäuren werden in A. gel., die Lsg. mitsamt den Tonteilchen abgossen. Die Salzlsg. wird filtriert, mit W., dann mit neutralem A. ausgewaschen (zur Entfernung der vom Ton adsorbierten Fettsäuren). Die alkoh. Lsg. der Fettsäuren wird mit 1/2-n. KOH titriert. Die in der alkoh. Fettsäurelsg. suspendierten Tonteilchen sind ohne Einfluß auf die Titration, insbesondere bei langsamem Zutropfen der Lauge. Aus dem mittleren Mol.-Gew. der Fettsäure *M*, den cem 1/2-n. KOH *K* u. der Einwaage *N* wird der Fettsäuregeh. nach $X = (M \cdot K) : 20 N$ berechnet. Vor dem Tonzusatz sind zu bestimmen: 1. freies Alkali, 2. Fettsäuregeh., 3. Titer, 4. mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren. Nach Zusatz des Tones werden bestimmt: 1. Fettsäuregeh., 2. freies Alkali, u. 3. nötigenfalls Tongeh. (unl. Rückstand). (Oel-Fett-Ind. [russ.: Masloboino-Shirowoje Djelo] 1931. Nr. 10 (75). 20—21. Woronesh.) SCHÖNFELD.

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

William G. Chase, *Einführende Studie über Textilmikrobiologie*. V. (IV. vgl. C. 1932. I. 2111.) Anleitung zur Anlage von Bakterienreinkulturen. (Amer. Dyestuff Reporter 21. 101—03. 1/2. 1932.) FRIEDEMANN.

Fuchs, *Das Schlichten von Eisengarn*. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 192—93. 13/4. 1932.) FRIEDEMANN.

Arthur E. Kimberly, *Zerstörender Einfluß von Schwefeldioxyd auf Papier in einer Atmosphäre von konstanter Feuchtigkeit und Temperatur*. Vf. hat die Einw. von SO₂ auf Papier bei 30° u. 65% relativer Feuchtigkeit studiert, um ein Bild über den

schädlichen Einfluß an Industriegasen reicher Luft auf Buch- u. Aktenpapier zu erhalten. Er benutzte Konz. von 2—9 Teilen SO₂ in 1000000 Teilen Luft bei einer Einwirkungsdauer von 240 Stdn. u. fand eine erhebliche Abnahme der Falzfestigkeit bei starker Zunahme der Acidität u. der Cu-Zahl. Die Papierqualität hatte keinen gleichmäßigen Einfluß auf diese Werte: oft waren geringwertige Papiere widerstandsfähiger als gute. (Bureau Standards Journ. Res. 8. 159—69. Febr. 1932.) FRIEDEMANN.

Herman W. Richter, *Verringerung der Betriebsverluste durch Chlorierung*. Alle lederverarbeitenden Industrien haben mit Schädigungen der Häute u. des Leders durch Schimmel u. Bakterien zu kämpfen. In der Industrie der *Lederpappen* konnten die Fabrikationsverluste durch Chloren des Fabrikationswassers sehr verringert werden. Vor allem wurde durch Cl die schädliche Schlammbldg. verhindert; die Papiermaschinenfilze leiden bei guter Entfernung der Cl-Rückstände nicht. (Paper Trade Journ. 94. Nr. 4. 39—40. 28/2. 1932.) FRIEDEMANN.

Percy Waentig, *Verwendung von elementarem Chlor bei der Stufenbleiche von Sulfizellstoff*. Krit. Bemerkungen u. Ergänzungen zu der Arbeit von RUNKEL (C. 1932. I. 1460). (Papierfabrikant 30. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 269—70. 17/4. 1932.) FRIEDEMANN.

Sedlacek, *Kunstschwämme aus regenerierter Cellulose*. Übersicht der Patentliteratur. (Gummi-Ztg. 46. 893—94. 25/3. 1932.) H. SCHMIDT.

M. M. Tschilikin, *Die chemische Prüfung der Pflanzenfasern. Systematische Analysenmethode*. (Boll. Assoc. Ital. Chimica Tessile e Coloristica 7. 379—82. 1931. — C. 1931. II. 935.) HELLRIEGEL.

Rudolf Buchheim, *Porös-wasserdichte Imprägnierung*. (Vgl. C. 1932. I. 468.) Empfehlung der *Tropfprobe* für wasserdichte Gewebe, Ablehnung der *Muldenprobe* für andere Stoffe als Planen, Zeltbahnen u. ähnliche, steif appretierte Stoffe. (Ztschr. ges. Textilind. 35. 76. 10/2. 1932.) FRIEDEMANN.

M. Fort, *Anwendung einer Wärmeprobe auf geschwächte Baumwoll- und Leinenstoffe*. Vf. hat gefunden, daß Pflanzenfaser, die Oxydations-, nicht Säureschäden — erlitten hat, bei geringerer Temp. braun wird, als ungeschwächte Faser. Während Baumwolle erst bei rund 250° braun wird, geschieht dies mit oxydierter Baumwolle schon zwischen 150 u. 190°, je nach dem Grad des Angriffs. Vf. hat seine Vers. in einem Ofen durchgeführt, der in 10—15 Min. auf 200° zu bringen war, u. konnte durch den Grad der Bräunung z. B. Bleichschäden schnell nachweisen. (Journ. Soc. Dyers Colourists 48. 94—96. April 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Analyse von Rohmaterialien. V. Harz*. (IV. vgl. C. 1932. I. 2403.) Die *Harzanalyse* wird besprochen, u. zwar folgende Einzeloperationen: Musternahme, Farbprüfung, spezif. Gewicht, Schmelzpunkt, Verunreinigungen, flüchtige Substanzen, VZ., SZ., Unverseifbares. (Paper-Maker 83. Transact. 115—16. 1/3. 1932.) FRIEDEMANN.

Jonas, *Beiträge zur Festlegung der Trocknungs- und Aushängebedingungen von Zellstoffprüfbogen*. Beziehungen zwischen Mahlung, Trocknung u. Festigkeit von Zellstoffen. Vf. mahlt den Stoff in einer „*Jokro*“-Mühle, formt das Blatt in einem „*Jokro*“-Blattbildner, trocknet 25 Min. bei 45° in einem *Haas-Umlufttrockner* u. befeuchtet mindestens 24 Stdn. im Klimaraum bei 20° u. 65% relativer Feuchtigkeit. Die Arbeitsweise der „*Jokro*“-Mühle im Vergleich zum *Holländer* wird an Mikroaufnahmen von Zellstoffen verschiedener Mahlungsgrade gezeigt. (Papierfabrikant 30. 170—79. 27/3. 1932.) FRIEDEMANN.

—, *Der Elmendorf-Prüfer*. Der App. dient zur Prüfung der Festigkeit von Papier- oder Zellstoffblättern (Hersteller: F. R. POLLER, Leipzig). Er kann bis 16 gleichzeitig eingespannte Musterstreifen reißen, u. ergibt somit in einer Operation einen Durchschnittswert. Die Messungen zeigen höchstens 10% Streuung. (Wchbl. Papierfabr. 63. 286—87. 9/4. 1932.) FRIEDEMANN.

Th. Folin, *Reißlänge und Berstdruck bei Zellstoffprüfungen*. Aus den vom Vf. vorgenommenen Vergleichsvers. mit POLLERS Reißlängenprüfer u. Mullenester geht hervor, daß Berstdruck u. Reißlänge, auch wenn die Bersthöhe bekannt ist, auseinander nicht berechnet werden können; daß das Verhältnis zwischen den beiden Größen bei verschiedenen Zellstoffen, auch bei derselben Reißlänge, variieren kann, bei durch Mahlung erhöhter Reißlänge sinkt u. bei höheren Mahlgraden, besonders bei leicht bleichbaren Zellstoffen wieder steigt. Kurvenbilder im Original. (Svensk Pappers-Tidning 35. 83—94. 15/2. 1932.) E. MAYER.

B. Rassow und A. Reckeler, *Über die Dolchsche Feuchtigkeitsbestimmungsmethode*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung von M. DOLCH, daß sich ein Gemisch von A. u. Petroleum bei einem bestimmten W.-Geh. entmischt u. daß die Entmischungstemp. eine Funktion des W.-Geh. des A. ist. Zur Ausführung des Verf. wurden 50 ccm eines 99,3^o/₁₀₀ig. A. mit 5, 10, 15 usw. Tropfen dest. W. versetzt u. jeweils 20 ccm dieses verd. A. mit 20 ccm Petroleum zusammengebracht. Die Entmischungspunkte wurden im DOLCHSchen Apparat bestimmt u. in ein Koordinatensystem eingetragen. Für die eigentliche Best. wurden etwa 15 g Substanz, z. B. Zellstoff, im Erlenmeyer mit 100 g = 127,7 ccm A. kurz gekocht u. 25 ccm des erkalteten A.-W.-Gemisches mit 25 ccm Petroleum im DOLCHSchen Apparat auf Entmischungstemp. geprüft. Die erhaltenen Werte werden mit der oben beschriebenen Eichkurve verglichen u. unter Berücksichtigung der Mustereinwaage auf H₂O-Geh. umgerechnet. (Angew. Chem. 45. 266—67. 2/4. 1932.)

FRIEDEMANN.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl L. Vieweg**, Frankfurt a. M.), *Verfahren zum Bleichen von Textilien, insbesondere Rohbaumwolle*, dad. gek., daß der Bleichvorgang mit dünner Bleichlsg. eingeleitet u. mit der Maßgabe fortgeführt wird, daß die Bleichlauge entsprechend dem Verbrauch an Bleichmitteln durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe weiteren Bleichmittels ergänzt wird. (D. R. P. 548 710 Kl. 8i vom 23/11. 1927, ausg. 20/4. 1932.)

BEIERSDORF.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges., Elberfeld, *Verfahren zum Waschen und Nachbehandeln von Kunstseide*, dad. gek., daß die Spinnkuchen flach gedrückt werden u. in weitmaschigen Netzen oder Textilien eingewickelt, in größerer Zahl in einer Zentrifuge verpackt werden, die mit einem in der Mitte des Deckels eingelassenen Sprührohr versehen ist. (E. P. 357 919 vom 14/2. 1931, ausg. 22/10. 1931.) ENG.

Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H., Köln-Merheim (Erfinder: **Fritz Paschke**, Köln, **Walter Kallinich**, Bergisch Gladbach, und **Peter Franzen**, Köln-Nippes), *Verfahren zur Naßbehandlung von Kunstseide-Fadenwickeln*, die auf Spulenmaschinen auf Spinnspulen gesponnen u. von diesen abgenommen wurden, dad. gek., daß die Behandlungsl. in das Innere der auf einer festen Unterlage ruhenden Fadenwickel eingeführt wird, wobei die durch die Strömung der zugeführten Fl. nach oben eintretende Ausdehnung der Wickel durch in einem Abstand über deren oberen Stirnflächen angebrachte Anstoßflächen begrenzt wird, so daß die Fl. weiterhin nur durch den gelockerten Wickel dringt (vgl. D. R. PP. 531 018 u. 531 019; C. 1931. II. 3060). (D. R. P. 546 521 Kl. 29a vom 26/11. 1930, ausg. 30/3. 1932.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Kurt Hess** und **Carl Trogus**, Berlin-Dahlem), *Verfahren zum Veredeln von Cellulosefasern* durch Behandeln mit einer *Kupferoxydammoniakalkalilösung* bzw. *Kupferalkalilösung*, dad. gek., daß man die Cellulosefasern mit solchen Lsgg. der genannten Art behandelt, deren Geh. an freiem Alkali mindestens 1,5—2% beträgt, jedoch unterhalb 17,5^o/₁₀₀, d. h. der Mercerisierungsgrenze liegt, worauf man die kupferhaltigen Fasern, gegebenenfalls nach Behandlung mit verd. Alkali in bekannter Weise entkupfert. — Man verleiht den Fasern durch diese Behandlung größere u. egalere Anfärbbarkeit, leichtere Bleichbarkeit, erhöhten Glanz u. größere Reaktionsfähigkeit für event. beabsichtigte Vesterung. (D. R. P. 547 331 Kl. 8k vom 17/1. 1930, ausg. 1/4. 1932.)

BEIERSDORF.

Hunter Products Ltd., übert. von: **Duncan Hunter**, England, *Herstellung eines leinenähnlichen Garns aus Baumwolle u. andern Pflanzenfasern*. Man läßt den Faden mit einer Geschwindigkeit von 75 m in der Minute durch eine *Kupferoxydammoniak-celluloselsg.* laufen, wodurch eine Verkittung der Oberfläche erfolgt. Das nachfolgende alkal. Fällbad kann gleichzeitig zum Mercerisieren des Fadens dienen. (F. P. 713 725 vom 19/2. 1931, ausg. 31/10. 1931. E. Prior. 25/3. 1930.)

ENGEROFF.

Milton S. Erlanger, New York, übert. von: **Edgar Raymond Clark**, Pittsburgh, V. St. A., *Flachs röste*. In einem geschlossenen Behälter verpacktes Flachsstroh wird nach vorübergehendem Auswaschen mit k. W. mit 30° w. W. behandelt, das durch ständiges Kreisen u. Erwärmen außerhalb des Behälters eine intensive Röste verursacht. Man wäscht mit k. W. nach, trocknet bei 60°, geht mit den Stengeln durch verschiedene, besonders ausgebildete Brech- u. Hechelvorr. u. kardiert. Das Verf. wird an Hand von Zeichnungen näher erläutert. (A. P. 1 808 593 vom 17/8. 1927, ausg. 2/6. 1931.)

ENGEROFF.

A. Deleu und J. A. M. Faut, Furnes, Rosten von Leinenfaser. Die Fasern werden eine Zeitlang bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in sd. W. gebracht oder mit W.-Dampf behandelt, worauf sie in eine schwach alkal. Lsg. von Fettstoffen gebracht werden. Vgl. F. P. 686 904; C. 1931. I. 1856. (Belg. P. 362 856 vom 7/8. 1929, Auszug veröff. 17/2. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Gaston Averseng, Algerien, Sterilisiertes pflanzliches Roßhaar und Textilfasern aus Alfagras, das mit einem 2—5% Alkali, insbesondere NaF enthaltenden Bade bei 90—130° unter Druck behandelt wird. (F. P. 709 495 vom 19/4. 1930, ausg. 7/8. 1931.)

ENGEROFF.

Papeteries Navarre Soc. Anon., Frankreich, Undurchlässigmachen von Papier und Karton durch Imprägnieren mit einer Lsg. von Alkalicaseinat, der Formaldehyd zugesetzt worden ist, u. Erhitzen auf 120°, worauf das Prod. mit einer Formaldehyd enthaltenden Lsg. von Al-Acetat behandelt u. wieder getrocknet wird. (F. P. 720 333 vom 20/10. 1930, ausg. 18/2. 1932.)

M. F. MÜLLER.

Henri Baas, Frankreich, Verfahren zum Undurchlässigmachen von Pappschachteln und -kartons, insbesondere für Schmierseifen, darin bestehend, daß die Pappgegenstände in eine Lsg. von Na- oder K-Wasserglas oder eines l. kieselsäurehaltigen Salzes eingetaucht werden. (F. P. 720 161 vom 18/7. 1931, ausg. 16/2. 1932.)

M. F. MÜ.

William Taylor Webster, Pelham, New York, und Charles Linden Wagner, Boonton, New Jersey, Verfahren zur Schaumbekämpfung in der Sulfatzellstofffabrikation. Der Schaum wird in einer Vorr. tangential eingblasenen Feuerungsgasen entgegengeführt. Harzsaures Alkali wird hierbei durch die CO₂-haltigen Gase in Soda übergeführt. Das Na₂CO₃ wird durch W. aus den Gasen ausgewaschen. (A. P. 1 836 563 vom 25/3. 1930, ausg. 15/12. 1931.)

JOHOW.

Papeteries Navarre (Soc. An.), Frankreich, Veredelung von Papiercellulose zwecks Herst. einer auf Celluloseäther weiter zu verarbeitenden reinen Cellulose. Die Behandlung des Rohmaterials mittels Na₂CO₃-Lauge erfolgt planmäßig in einer Reihe von Behältern; die Behandlungsfl. enthält 8% Na₂CO₃. Ihre Temp. ist 90—100°. Behandlungsdauer beträgt 70 Stdn. Auf 100 kg Cellulose gelangen 16 kg Na₂CO₃ zur Einw. Das Verf.-Prod. hat einen Geh. von 96—98% Alphacellulose. (F. P. 716 302 vom 4/9. 1930, ausg. 18/12. 1931.)

ENGEROFF.

Henry Conrad Heide, London, Herstellung von Nitrocellulose. Cellulose wird feucht mit einem Nitriergemisch, welches beträchtlich weniger HNO₃ zu enthalten braucht als die übliche Nitriersäure enthält, nitriert. Die Nitrierung findet nach der Härtung zweckmäßig in einer Zentrifuge statt. — Z. B. wird Cellulose durch Mischung mit der gleichen Menge W. u. nachfolgende Behandlung mit 10% NaOH u. 5% CS₂ (ber. auf das Cellulosegewicht) teilweise gelatiniert. Sie wird dann in ein Härtungsbad, das 2% H₂SO₄ enthält, getaucht u. 2—3 Mal gewaschen, wobei das letzte Washw. eine Temp. bis zu 60° hat. Das Prod., welches 20% Feuchtigkeit enthält, wird nun mit einem Nitriergemisch aus 37% HNO₃, 57% H₂SO₄ u. 6% W. nitriert. Es wird eine acetone. Nitrocellulose mit 12,7% N₂ erhalten. (Aust. P. 30 369/1930 vom 25/11. 1930, ausg. 6/8. 1931. E. Prior. 14/12. 1929.)

EBEN.

Ruth-Aldo Co., Inc., V. St. A. und Henry Louis Barthelemy, Mailand, Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetat, dad. gek., daß die Acetylierung in mehreren, mindestens 5 Stufen durchgeführt wird. Man geht von einer mit Essigsäure vorbehandelten Cellulose aus u. acetyliert fortlaufend, indem man der M. portionsweise neue Acetylierungsfl. bei langsam, fortgesetzt steigender Temp. (von 8—40°) zugibt. Für die drei ersten Stufen werden 2—5% H₂SO₄ als Katalysator verwendet, in der 4. u. 5. Stufe gibt man die Wrkg. des Katalysators hemmende Stoffe zu, z. B. Na-, K-Acetat, Na-Lactat, Na-Benzolat u. dgl. Das Acetylierungsgemisch wird erst dann mit dem Verseifungsbad zusammengebracht, wenn es eine ganz bestimmte, der Viscosität der gewünschten Acetonlsg. entsprechende Viscosität besitzt. (E. P. 358 881 vom 16/6. 1930, ausg. 12/11. 1931. F. P. 713 467 vom 18/3. 1931, ausg. 28/10. 1931. A. Prior. 3/4. 1930.)

ENGEROFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Oxyalkylcelluloseestern organischer Säuren. Man läßt zweckmäßig bei erhöhter Temp. auf Oxalkylcellulose in Abwesenheit eines Katalysators u. eines Verdünnungsmittels ein Anhydrid einer organ. Säure einwirken. (E. P. 365 250 vom 19/11. 1930, ausg. 11/2. 1932. D. Prior. 19/11. 1929.)

ENGEROFF.

William Mendel, New Jersey, V. St. A., Verfahren zum Beschleunigen der Reifung von Viscose. Man fügt zur Viscose vor Beginn der Reifung oder während des

Reifungsprozesses *Trinatriumphosphat* oder wirkungsgleiche Phosphationen. (E. P. 361 405 vom 20/8. 1930, ausg. 17/12. 1931.) ENGEROFF.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Gebilden aus Viscose*, die einen weichen Griff u. einen schönen Mattglanz besitzen, dad. gek., daß man Viscose aus solchen Lsgg. ausfällt, welche wasserunl. Äther von mehrwertigen Alkoholen enthalten. Man verwendet z. B. solche Viscoselsgg., die mit Alkalilauge, welche Aryl-äther oder Aralkyl-äther von mehrwertigen Alkoholen enthalten, hergestellt wurden, oder fertige Lsgg. von Viscose, denen vor der Ausfällung der Viscose Aryl- oder Aralkyl-äther von mehrwertigen Alkoholen zugesetzt wurden. (Schwz. P. 150 872 vom 1/12. 1930, ausg. 1/2. 1932.) ENGEROFF.

Du Pont Rayon Co., New York, übert. von: **Thomas F. Banigan**, Buffalo, New York, *Waschen frisch gesponnener Kunstseide*, die in einem Säurebad koaguliert wurde. Die Seide wird so lange mit W. gewaschen, als eine sparsame Entfernung der Säure gerechtfertigt erscheint. Danach wird mit einer Fl. gewaschen, die eine Verb. enthält, welche flüchtig ist u. mit der Säure wasserl. Salze bildet. Besonders geeignet ist zum Nachwaschen eine 0,015%ig. Lsg. von NH₄OH. (A. P. 1 802 935 vom 22/5. 1929, ausg. 28/4. 1931.) ENGEROFF.

J. P. Bemberg Akt.-Ges., Wuppertal-Oberbarmen, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung dünner Häutchen* aus Lsgg. von Cellulose oder Celluloseabkömmlingen, dad. gek., daß eine Mehrzahl von Häutchen getrennt gefällt u. nachbehandelt wird, jedoch gemeinsam übereinanderliegend über die einzelnen Umlenkvorr. geführt wird. — Weitere Ansprüche betreffen die Gießvorr. (D. R. P. 545 936 Kl. 39a vom 1/3. 1931, ausg. 7/3. 1932.) ENGEROFF.

Wolff & Co., Komm.-Ges. auf Aktien und Franz Achilles, Walsrode, *Flächenhaftes oder fadenförmiges Gebilde aus Cellulosehydrat*, 1., das ganz oder teilweise mit aufgeklebtem kurzfasrigem Material bedeckt ist. — 2. Gebilde nach Anspruch 1, bei dem dem kurzfasrigen Material noch opt. wirkende Stoffe, z. B. Metall- oder Glimmerpulver beigemischt sind. — Als Bindemittel für das aufzustäubende Material dient Kollodiumlack. Event. werden mit Schablonen besondere Muster aufgestäubt. (D. R. P. 547 409 Kl. 75b vom 14/2. 1929, ausg. 26/3. 1932.) BRAUNS.

Wolff & Co., Komm.-Ges. auf Aktien, Richard Weingand und Franz Achilles, Walsrode, *Verfahren zur Herstellung eines Seidenglanzes auf flächenartigen Cellulosegebilden aus regenerierter Cellulose od. dgl.*, 1. dad. gek., daß Celluloseflächen, die nicht auf einer Unterlage befestigt sind, mittels rotierender Walzen mit Schmirgel- oder Sandsteinauflage fein aufgerauht werden. — 2. Flächenartige Cellulosegebilde aus regenerierter Cellulose od. dgl., dad. gek., daß sie nach dem Verf. des Anspruches 1 beidseitig aufgerauht sind. — Nach dem oben gek. Verf. entstehen Gebilde von weichem, seidensartigem Glanz, die sich nachträglich oberflächlich gut anfärben lassen. (D. R. P. 548 120 Kl. 75d vom 4/4. 1928, ausg. 9/4. 1932.) BRAUNS.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

A. Gillet, *Übersicht über einige neue Arbeiten betreffend die Chemie der Kohlen*. Mkr. Unters., Zerlegung mit Hilfe von Lösungsm., Einw. chem., insbesondere oxydierend wirkender Reagenzien. (Rev. universelle Mines, Metallurgie, Travaux publics etc. [8] 7. 401—04. 15/4. 1932. Liege.) SCHUSTER.

H. A. J. Pieters und G. Smeets, *Porositätsbestimmungen von Koks*. (Het Gas 52. 165—66. 15/4. 1932.) SCHUSTER.

G. Simek und Robert Kassler, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Art der Wasserbindung in den Kohlen*. Im Gegensatz zu bisher üblichem isothermem Arbeiten wurde eine isobare Methode zur Aufnahme von Entwässerungskurven von Kohlen mit Hilfe des Tensieidiometers nach HÜTTIG benutzt. Torfe, grubenfeuchte Braunkohlen u. verkockbare Steinkohlen ergeben Entwässerungskurven, wie sie rein kolloiden Bindungen entsprechen. An der Luft vorgetrocknete Braunkohlen von huminösem Charakter zeigen Kurven, die bei 10 mm Hg W.-Druck u. 20—27° eingeknickt sind, was vermutlich einen gewissen Haltepunkt bei der Alterung des Systems Huminsäure-W. darstellt u. das Vorhandensein einer chem. Verb. zwischen W. u. Huminsäure annehmen läßt, was jedoch durch Debyediagramme nicht bestätigt werden konnte. Die Entwässerungskurve nicht verkockbarer Steinkohle zeigt ebenfalls den bei Braunkohle auftretenden Knick, was auf den noch vorhandenen huminösen Charakter der Steinkohle hinweist. Auch bei Verss. nach der angegebenen Methode zeigt sich die bekannte

Irreversibilität der Torfentwässerung. (Brennstoff-Chem. 13. 121—26. 1/4. 1932. Prag, Kohlenforschungsinst.) BENTHIN.

H. Lefebvre, *Über das Studium einer Kohle mit Hilfe von Lösungsmitteln*. Besprechung der bisher bekannt gewordenen Arbeiten. Eigene Verss.: Eine Steinkohle von Bruay mit hohem Geh. an flüchtigen Bestandteilen (37,4% in der Reinkohle) wurde in rohem u. oxydiertem Zustand mit verschiedenen Lösungsmitteln, bei deren jeweiligem Kp. erschöpfend extrahiert. Bei der oxydierten Kohle betrug die Extraktmenge etwa die Hälfte von dem entsprechenden Wert der rohen Kohle. Geringe Extraktmengen lieferten o-Xylol u. Dekalin, während mit Naphthalin, Phenolen u. organ. Basen etwa die 10-fachen Mengen extrahiert werden konnten. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 229—33. März 1932. Lille.) SCHUSTER.

Gladys E. Finn, *Die Mikrostruktur bituminöser Kohlen*. Mkr. Beobachtung dünner Schnitte mit besonderer Berücksichtigung der petrograph. Einheiten. (Gas World 96. Nr. 2487. Coking Sect. 44—48. 2/4. 1932.) SCHUSTER.

Joseph D. Davis und W. D. Pohle, *Einfluß inerte Stoffe in feinem Zustand auf die Backfähigkeit von Pittsburgh-Kohle*. Als inerte Stoffe werden alle Substanzen bezeichnet, die sich von der Kohle mit mechan. Mitteln trennen lassen u. bei der trockenen Dest. keinen Koks bilden. Pittsburgh-Kohle u. Fusain aus solcher wurden nach der Methode von MARSHALL u. BIRD untersucht; als inerte Zusätze dienten neben Sand u. Elektrodenkohle Pyrit, Gips u. Calcit. (Ind. engin. Chem. 23. 1427—31. 1931. Pittsburgh, Pa.) SCHUSTER.

H. A. J. Pieters und G. Smeets, *Das Backvermögen von Steinkohlen*. (Vgl. C. 1931. II. 1660, 2538; 1932. I. 1180.) Unters. des Einflusses von Korngröße u. Temp. bei der Methode nach CAMPREDON-GRAY. Vergleich mit den Methoden von MARSHALL u. BIRD sowie von BURDEKIN, die als ungeeignet bezeichnet werden. (Het Gas 52. 153—55. 15/4. 1932.) SCHUSTER.

M. Meurisse, *Beitrag zum Studium der Benzolwaschöle für Koksofengas*. Veränderung der Waschöle während des Gebrauchs (Alterung), Ursachen, Folgeerscheinungen. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3 bis. 249—54. März 1932. Bruxelles.) SCHUSTER.

H. Weittenhiller, *Ammoniak- und Benzolgewinnung aus Koksofengasen mit dem Feldwäscher*. Vergleich mit Hordenwäschern auf Grund eines 3 $\frac{1}{2}$ -jährigen Betriebes auf einer Großkokerie. Verbesserungsvorschläge für den prakt. Betrieb. (Glückauf 68. 313—19. 343—49. 9/4. 1932. Essen-Altessen.) SCHUSTER.

Torahiko Terada, Morisō Hirata und Tyokurō Utigasaki, *Die Wirkung von vulkanischen Aschen auf Öle, ein Hinweis auf den Ursprung des japanischen Erdöls*. Vff. dest. pflanzliche u. tier. Öle über vulkan. Aschen. Zum Vergleich ziehen sie Bimssteinpulver heran u. führen ebenfalls Dest. von Gasöl unter denselben Bedingungen durch. Von den erhaltenen Destst. maßen sie die D., n_D , Mol.-Größe durch Röntgenbild, Viscosität, Flammpunkt u. Farbe u. stellen Ergebnisse tabellar. u. kurvenmäßig zusammen. Aus den Unters. ist zu ersehen, daß die erhaltenen Destst., was die physikal. Konstanten betrifft, denen der Erdöldest. sehr gleichen, die chem. Eigg. zeigen dagegen einen markanten Unterschied. Bei der Behandlung mit konz. H₂SO₄ zeigt sich der stark ungesätt. Charakter der erhaltenen Dest. im Gegensatz zu den Erdölfractionen. Vff. schließen daraus, daß die Wrkg. von vulkan. Aschen oder Bimsstein bei hoher Temp. auf einem Zerreißen der Kohlenstoffketten beruht. Die CH₄-Bldg. wird auf dieselbe Wrkg. zurückgeführt. Die physikal. Eigg. werden durch die Länge u. Form der Kohlenstoffketten sowie auch durch deren Ende bestimmt, während die chem. Eigg. durch die Verteilung der Wasserstoffatome an der Kohlenstoffkette beeinflußt werden u. auch von den Vers.-Bedingungen, wie Temp., Druck u. Erhitzungsgeschwindigkeit usw. abhängen. Bei langer Kontaktdauer der Öle mit den katalyt. Substanzen unter günstigen Bedingungen ergeben sich Öle mit anderen chem. Eigg. u. es zeigte sich auch, daß Dest. ihre physikal. Eigg. nach kurzer Zeit änderte, weil nicht stabile ungesätt. Verbb. plötzliche Veränderungen erlitten. Vff. gründen darauf eine Hypothese über den Ursprung des japan. Erdöls in der tertiären japan. Formation u. finden eine Übereinstimmung mit den bisherigen geophysikal. u. geolog. Befunden. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 17. 265—93. Jan. 1932.) K. O. MÜLLER.

Karl Krejci-Graf, *Radium und Helium in Erdöllagerstätten*. Der Radiumgeh. der Lagerstättenwässer ist von derselben Größenordnung (zehnmilliardstel %) wie der Ra-Geh. der meisten Gesteine der Erdkruste; er kann durch Auslaugen erklärt werden. Gewöhnliches W. führt Sulfationen u. fällt daher Ra aus, es ist also mehr oder weniger Ra-frei, Lagerstättenwässer sind charakteristischerweise sulfatfrei u.

halten daher Ra in Lsg. Ra u. U werden von Pflanzenorganismen gespeichert, doch ist diese Speicherung ohne ögeolog. Bedeutung. Emanation wird von Erdöl stark adsorbiert u. in diesem angereichert, aus seinem Zerfall entsteht Helium. Das Helium der Erdöl- u. Erdgaslagerstätten stammt von Emanation, die aus radioakt. Mineralien in Sedimenten oder Eruptiven abgegeben wird. (Petroleum 28. Nr. 14. 12—14. 6/4. 1932.)

K. O. MÜLLER.

C. J. Pratt, *Toppen, Cracken und Umwandlung in einem Ofen*. Beschreibung der Arbeitsweise einer PRATT-Dampfphasen Crackanlage, die von der AUTOMOTIVE DESTILLATE CORPORATION entwickelt wurde u. in einem Arbeitsgang aus Rohöl einen handelsüblichen hochklopfesten Kraftstoff liefert. Anlageplan mit allen Rohrleitungen (durch verschiedene Farben gekennzeichnet) im Original. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. Nr. 3. 244—50. März 1932.)

K. O. MÜLLER.

C. R. Payne und Alexander Lowy, *Stark gecracktes Benzin. Untersuchung über die Zusammensetzung vor und nach der Wärmebehandlung*. Benzine aus der Dampfphasen Crackung wurden in Fraktionen von 6,5° geschnitten u. die physikal. u. chem. Konst. der einzelnen Fraktionen bestimmt. Eine Probe desselben Benzins wurde bei 300° u. 68 atü während 6 Stdn. in einer Stahlbombe erhitzt u. dann genau so fraktioniert u. die Konstanten gemessen. Die Vergleichsresultate sind graph. u. tabellar. wiedergegeben u. zeigen, daß der %-Geh. an ungesätt. KW-stoffen durch die Hitze- u. Druckbehandlung in allen isolierten Fraktionen gefallen ist. Der Naphthengeh. im Gesamtdest. bis 201,5° stieg durch die Behandlung von 25,9 auf 34,2%. Veränderungen, die auf die durch die Druck-Wärmebehandlung hervorgerufene Polymerisation zurückzuführen sind, sind 1. Ansteigen der über 201,5° sd. Fraktion von 15,8 auf 20,5%; 2. Verschwinden der wahrscheinlich anwesenden Cycloalkene; 3. Bldg. von KW-stoffen, die Wasserstoffatome besitzen, die leicht durch Halogene substituiert werden können. Was die Zus. der Crackbenzine anbetrifft, so wurde 1. Bzl. u. Toluol in Fraktionen identifiziert, 2. die Anwesenheit von Methylcyclobutan in der von 29,4—35,0° sd. Fraktion gefunden, 3. die ungesätt. KW-stoffe verminderten sich in dem Maße, wie der Kp. stieg, 4. ist noch aus den Tabellen zu ersehen, daß im allgemeinen die Paraffin-KW-stoffe abnehmen u. der %-Geh. an Naphthenen u. Aromaten steigt in dem Maße, wie der Kp. ansteigt. Genaue Arbeitsweise u. Ausführung der Best. sowie reichhaltige Literaturübersicht im Original. (Ind. engin. Chem. 24. 432—36. April 1932.)

K. O. MÜ.

M. B. Markowitsch und W. W. Pigulewski, *Gasgewinnung durch Ölcrackung in der Dampfphase*. I. Vff. besprechen 1. die fixen Gase mit einer krit. Temp. unter 0° u. 2. die Blaugasfraktion, die bei 100 at u. 15° noch fl. ist, u. die beide bei der Dampfphasen Crackung von Ölen entstehen, als Quelle der Ausgangsmaterialien für die Synthese von einer großen Anzahl von chem. Prodd. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 11. 256—62. März 1932.)

K. O. MÜLLER.

—, *Das Cracken von Kohlenteeren*. Die im Laboratorium der UNIVERSAL OIL CO. von M. FISHER der WESTERN SOC. OF ENG. durchgeführten Crackverss. von rohen Kohlenteeren u. Teerdest. von Tieftemperaturteeren werden tabellar. wiedergegeben. Bei einer Ausbeute von 56% wird ein hochklopfestes Benzin mit dem Siedendpunkt von 225° erhalten, das einen Octanwert von 97 hat. Dieses Bzn. eignet sich zum Verschneiden von Kraftstoffen mit niedriger Octanzahl. So steigt die Octanzahl von 29 eines Kraftstoffes beim Mischen im Verhältnis 1:1 auf 66. (Revue Pétrolière 1932. 458. 16/4.)

K. O. MÜLLER.

W. F. Faragher, Gustav Egloff und J. C. Morrell, *Das Cracken von Fischöl*. Vff. eracken Menhadenöl bei 402 u. 482° bei einem Druck von 60 u. 100 Pfund u. erhielten Bzn.-Ausbeuten von 37,5 bis 47,5%. Das Entfernen der verseifbaren Substanzen durch Behandlung mit Alkali erhöhte die Octanzahl des Kraftstoffes aus Fischöl von 0 auf 31. Nach Ansicht der Vff. kann die Herst. von Motorkraftstoffen, Diesellole, Koks u. Gas aus Fischölen für manche Länder von wirtschaftlicher Bedeutung sein. (Ind. engin. Chem. 24. 440—41. April 1932.)

K. O. MÜLLER.

F. R. Staley, *Fortschritte im Bau von Raffinerien*. (Vgl. C. 1932. I. 2119.) Vff. schildert die konstruktiven Fortschritte in der Wärmetechnik, Röhrenkesselbau, Kondensationsanlagen, Raffinationsaggregaten, die bei den Neubauten der GULF REFINING CO., der PURE OIL CO. u. der REPUBLIC OIL CO. erzielt wurden, um ein hochwertiges, klopfestes u. stabiles Bzn. zu gewinnen. (Petroleum Engineer 2. Nr. 9. 46—50. 1931.)

K. O. MÜLLER.

Sidney Born, *Verbrennung in der Erdölraffinationsindustrie*. I. Um Brennstoff in den großen Raffinationsbetrieben zu sparen u. ihn besser auszunutzen, gibt Vf.

ein Verf. an, um durch Elementaranalyse u. Best. des C u. H die zur Verbrennung erforderliche Luft evtl. Dampfmenge zu berechnen. Beschreibung eines kombinierten — LIEBIG — Verbrennungsofens u. Beispiel der Umrechnung der gefundenen H- u. C-Mengen auf die unteren Heizwerte der verbrannten Substanz. (Petroleum Engineer 3. Nr. 1. 140—41. 1931.) K. O. MÜLLER.

Sidney Born, *Verbrennung in der Erdölraffinationsindustrie*. II. Vf. beschreibt die Best. des Schwefels in Kraft- u. Brennstoffen nach der *A. S. T. M.-Methode D 129—27* sowie die verschiedenen Methoden der Wasserbest. (Xyloledestillation u. Trocknen bei 105° im Trockenschrank). Zur Beurteilung von gasförmigen Brennstoffen gibt Vf. eine genaue Beschreibung eines Orsatapparates u. den Gang der Gasanalyse. Umrechnungsformeln zur Best. des Heizwertes werden angeführt. (Petroleum Engineer 3. Nr. 4. 70—76. Jan. 1932.) K. O. MÜLLER.

H. J. Klotz, *Verbrennen von Raffinerieabfällen*. VI. bespricht Brenneranordnungen u. -konstruktionen zum Verbrennen von Schmieröl-Säureschlamm, Säureteeren u. Crack-Residuum aus Dubbs-Anlagen mit u. ohne H₂O-Dampf. (Petroleum Times 27. 325—26. 19/3. 1932.) K. O. MÜLLER.

J. Manheimer, *Die Eigenschaften der paraffinarmen und paraffinreichen Bitumina*. Bitumina verschiedener Herkunft, von den paraffinarmsten bis zu den paraffinreichsten, wurden auf ihre chem. u. physikal. Eigg. geprüft u. die Resultate in Kurven, Tabellen u. Mikrophotographien niedergelegt. (Petroleum 28. Nr. 16. 1—9. 20/4. 1932. Harburg.) CONSOLATI.

H. Mallison, *Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Trinidad-asphalt*. (Vgl. C. 1926. I. 2272.) Als mittlerer kub. Ausdehnungskoeffizient zwischen 15 u. 60° wurde für Trinidadasphalt der Wert von 0,000 46 (theoret. berechnet 0,00042) erhalten. (Teer u. Bitumen 30. 161—62. 20/4. 1932. Berlin.) CONSOLATI.

Elsa Pechmann, *Über die Ursachen der Veränderung von Isolieröl beim Kochprozeß des Transformators*. (Vgl. C. 1932. I. 1184.) Vf. stellt fest, daß durch den Kochprozeß von mit Leinölack getränkten Transformatoren im Isolieröl charakterist. Veränderungen eintreten. Neben Farbverdunkelung tritt eine Erhöhung von SZ., VZ. u. Teerzahl auf. Während die Verdunkelung der Farbe während des Kochprozesses dauernd fortschreitet, nähern sich SZ., VZ. u. Teerzahl einem Endwert. Nach Ansicht des Vf. ist aber weder die Erwärmung noch der vorhandene O₂ die wesentliche Ursache der starken Verschlechterung des Transformatoröls während des Kochprozesses, was durch Vergleichsverss. festgestellt wird. Als Hauptursache erkennt Vf. den Tränklack. Selbst gut getrocknete Lackfilme enthalten noch öllösliche saure u. esterartige Bestandteile, die beim Kochprozeß sich im Isolieröl lösen u. dessen vorzeitige Alterung hervorufen. Bewiesen wurde es noch dadurch, daß sich das Öl beim Kochprozeß ungetränkter Transformatoren im Gegensatz zum Verh. beim Kochen getränkter nur in sehr geringem Maße verändert. (Arch. Elektrotechnik 26. 6—17. 1932. Dresden, Techn. Hochsch. Sep.) K. O. MÜLLER.

Typke, *Versuche in Ölalterungstransformatoren*. Vf. vergleicht die erhaltenen Werte der Verteerungszahl nach der Schiedsmethode, der Verteerungszahl nach 600-std. Erhitzung, der Cu-VZ. nach BAADER sowie der ungesätt. Bestandteile mittels Lsg. in H₂SO₄ u. mittels der HÜBLschen JZ. mit den Ergebnissen von Verss. im Ölalterungs-transformator. Die Übereinstimmung bei den wenigen Verss. war nicht günstig u. die Ergebnisse der künstlichen Alterung von Transformatorölen reichen nicht aus zur Beurteilung des späteren Verh. der Öle im Betrieb. Aus dem zahlreichen Zahlenmaterial ist zu entnehmen, daß man mit der Bewertung von Ölen nach einer einzelnen Prüfmethode sehr vorsichtig sein muß. Die Prüfung der Öle in Vers.-Transformatoren erfordert nach Ansicht des Vf. viel zu lange Zeit, als daß sie für die Abnahme von Ölen in Frage kommt, sie ist auch für eine allgemeine Anwendung zu kostspielig. (Erdöl u. Teer 8. 170—72. 186—88. 25/4. 1932.) K. O. MÜLLER.

Richard Levi, *Über die Untersuchung von Automobil-Schmierölen*. Polemik gegen die Arbeit von EHLERS (C. 1932. I. 772). Vf. stellt fest, daß die komplizierten organ. O₂-Verbb. u. Polymerisationsprodd. mit Säurecharakter nicht notwendig schmierhindernd sind u. stützt seine Theorie durch Vergleichsverss. mit compoundierten Markenölen (Castrol u. Voltol), wobei er Verteerungszahlen u. Verkokungszahlen (nach EHLERS) findet, die sehr hoch liegen u. die von EHLERS gesetzten Grenzwerte überschreiten. (Petroleum 28. Nr. 15. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. 5. Nr. 4. 2—3. 13/4. 1932.) K. O. MÜLLER.

M. Roegiers, *Ist der Viscositätsverlust der Schmieröle bei der Verdünnung ein Merkmal für die Schmierfähigkeit?* Vf. stellt fest, daß die von TAUZS u. STAAB (C. 1931. II. 168) aufgestellte Gleichung η^x unverdünnt = η verdünnt sehr verschiedene Werte liefert, je nachdem im C. G. S.-System oder in Dezimalwerten der C. G. S.-Einheiten ausgedrückt wird. Auch muß nach Ansicht des Vf. bei Berechnungen der Viscositäten von Mischungen darauf geachtet werden, daß die Mischungen immer in Vol.-% u. nicht in Gewichts-% ausgeführt werden. Weiterhin stellt Vf. fest, daß die Viscosität einer Mischung von 2 Fl. eine Funktion der Viscosität jedes der beiden Grundbestandteile ist, u. stellt eine neue Gleichung für den Wert x auf, die dieser Feststellung Rechnung trägt. Bei dieser Gleichung:

$$\left(\frac{\eta_{\text{unverdünnt}}}{\eta_{\text{Verdünnungsmittel}}} \right)^x = \frac{\eta_{\text{verdünnt}}}{\eta_{\text{Verdünnungsmittel}}}$$

bleibt der Wert x für eine gegebene Mischung derselbe, einerlei, in welchen Dezimalwerten der C. G. S.-Einheiten die absolute Viscosität η ausgedrückt wird. Zum Vergleich zieht Vf. die Gleichung von LEES heran u. beweist an experimentell gefundenen Werten, daß die Mischungen von TAUZS u. STAAB nicht der Gleichung von LEES gehorchen. Weiterhin findet Vf., daß die Erhöhung des Schmierwertes eines Öles (dem 0,1—1% bestimmter Fettsäuren zugemischt wurden) bestimmt durch die Verminderung des Reibungskoeffizienten, ohne prakt. Wrkg. auf den Wert x ist, u. daß dadurch die Hypothese von TAUZS u. STAAB in den Vers.-Ergebnissen keine Stütze findet. Zum Schluß prüft Vf. noch den Zusammenhang zwischen dem Wert des Faktors x u. der Viscositätstemperaturkurve u. beweist an Hand eines Diagrammes, daß der Faktor x nicht als Merkmal für die Viscositätstemperaturkurve dienen kann. (Angew. Chem. 45. 320—23. 30/4. 1932. Revue Pétrolifère 1932. 67—72. 16/1. 1932.)

K. O. MÜLLER.

P. J. Carlisle und **A. A. Levine**, *Entparaffinieren von Schmierölen mit Methylenchlorid*. Methylenchlorid (vgl. auch C. 1932. I. 2303) erfüllt alle Erfordernisse eines idealen Entparaffinierungsmittels. Vff. fanden, daß es bei tiefen Temp. ein hohes selektives Lösungsvermögen besitzt u. ein Öl liefert, dessen Stockpunkt bei der Gefrier-temp. liegt. Bei Zimmertemp. ist Methylenchlorid mit einem Öl mischbar, das 27% Paraffin enthält. Die H₂O-Löslichkeit von Methylenchlorid ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Es ist der stabilste aller chlorierten KW-stoffe u. greift weder das herausgefällte Paraffin noch das Öl an. Durch Filtration oder Zentrifugieren kann das ausgefallte Paraffin aus der Öl-Methylenchloridlg. restlos entfernt werden, ein kristallines, fast ölfreies Paraffin wird dabei erhalten. Aus dem Öl kann das Dichlormethan durch H₂O-Dampfdest. oder durch Durchblasen von auf 80° erhitzte Luft abgetrieben werden. Durch Kondensation oder Waschen des Luft-Lösungsm.-Gemisches mit Öl, das entparaffiniert werden soll, oder durch Kondensation u. Gegenstromwaschen kann das Methylenchlorid wieder gewonnen werden. Vff. geben tabellar. ihre Versuchsergebnisse wieder, aus denen zu ersehen ist, daß das Mischungsverhältnis Öl-Methylenchlorid in weiten Grenzen unabhängig ist vom Erstarrungspunkt des entparaffinierten Öles. Versuchsapparatur sowie genaue Beschreibung u. Eigg. u. Menge der abgetriebenen Paraffine sowie erhaltenen Öle, sowie ausführliche Literaturangaben im Original. (Ind. engin. Chem. 24. 384—87. April 1932.)

K. O. MÜLLER.

E. G. Boden und **O. L. Maag**, *Schmiermittelprüfung*. Vff. beschreiben eine Maschine zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit von Schmiermitteln gegenüber hohen Drucken u. großen Reibungsgeschwindigkeiten. Die Untersuchungsergebnisse werden durch Wiedergabe der Photographien von Versuchsblöcken beschrieben, auf denen die Wrkg. des Druckes u. der Geschwindigkeit bei Anwendung von Ölen verschiedener Viscosität u. verschiedener Zus. zu sehen ist. Die kleine Standardmaschine eignet sich zur Best. des Belastungsvermögens von Zahnradern besonders unter hohen Drucken. Die Wrkg. der Reibungsgeschwindigkeit u. Oberflächentemp. wird besonders beachtet, ebenso die Menge des über die belasteten Teile fließenden Öls. Aus den Vers.-Ergebnissen ist zu ersehen, daß ein Schmieröl für Hochdrucklager u. Zahnräder ungefähr folgende Eigg. aufweisen soll: Es soll sowohl beim Stehen als auch im Betrieb keine Abscheidungen u. keinen Abrieb bilden, bei festgesetzter Geschwindigkeit hohe Drucke aushalten, bei tiefen Temp. die Ölleitungen nicht verstopfen, nicht korrodierend u. kratzend wirken u. sich im Lager nicht entfärben. — Genaue Vers.-Beschreibung mit Bildern u. Tabellen im Original. (Trans. A. S. M. E. Petroleum mechan. Engin. 54. Nr. 6. 1—9. 30/3. 1932.)

K. O. MÜLLER.

Karl Frey, *Zur Bestimmung des benzolunlöslichen freien Kohlenstoffs im Steinkohlenteerpech*. 10 g gepulvertes Steinkohlenteerpech werden mit 10 g Anthracenöl (300—360°) 4—5 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird von dem so erhaltenen Teer 1 g mit 200 ccm Reinenzol in der Kälte gelöst, über einen gewogenen Jenaer Glasfiltertiegel abgenutscht, mit 100 ccm Bzl. nachgewaschen, bei 100° getrocknet u. gewogen. Die Analysendifferenz bei Parallelbest. überschreitet nicht 0,5%, die Differenz von der üblichen Extraktionsmethode im Soxhlet beträgt ca. 2%. (Asphalt u. Teer 32. 358. 27/4. 1932. Charkow, Kohlenchem. Inst.) CONSOL.

H. A. J. Pieters und **G. Smeets**, *Naphthalinbestimmung im Gas, Teer und Teeröl*. I. Nachprüfung der Methoden von RUTTEN u. KNUBLAUCH für Gas u. des Verf. von GLASER-MEZGER für Teer u. Teeröle. (HetGas 52. 134—36. 1/4. 1932.) SCHUSTER.

Joseph Malette, *Methoden zur Bestimmung des Brechungsvermögens und der Stabilität von Bitumenemulsionen*. Beschreibung von Verss. zur Best. des Brechungsvermögens an verschiedenen Gesteinsorten, der Stabilität während der Lagerung u. bei tiefen Temp. (Chim. et Ind. 27. Sond.-Nr. 3bis 469—70. März 1932.) CONS.

Hermann Oberth, Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur schnellen Verbrennung von Brennstoffen*, die nicht wie Explosivstoffe Sauerstoffe enthalten, dad. gek., daß Sauerstoff u. Brennstoff so gegeneinander gespritzt werden, daß fl. Brennstoffteile in den fl. Sauerstoff oder fl. Sauerstoffträger und umgekehrt Teile des fl. Sauerstoffes oder Sauerstoffträgers in den fl. Brennstoff eindringen. — Einer der beiden Rk.-Teilnehmer kann im großen Überschuß vorhanden sein, auch können beide so gegen eine Wand gespritzt werden, daß sich die Tropfen gegenseitig durchdringen. (D. R. P. 549 222 Kl. 46d vom 16/10. 1929, ausg. 25/4. 1932.) DERSIN.

Richard Feige, Berlin-Reinickendorf, *Verfahren zum Schwelen eines Gemisches aus feinkörnigem und größerem Material*, dad. gek., daß das Gemisch zunächst durch einen Staubofen geführt wird, wo der feinkörnige Anteil verschwelt, die größeren Anteile aber nur vorgetrocknet u. gegebenenfalls von den Ballaststoffen, wie H₂S u. CO₂ befreit werden, worauf nach Abscheidung des feinkörnigen Kokes die größeren Anteile in einem zur Verschmelzung von Grobgut geeigneten Ofen weiterbehandelt werden. — Die Schwelung des staubförmigen Anteiles kann auch bereits in der Förderleitung erfolgen, während die größeren Anteile des Gutes in der Leitung vorgetrocknet werden. (D. R. P. 548 362 Kl. 10a vom 10/7. 1926, ausg. 15/4. 1932.) DERSIN.

Gabriel Szigeth, Ungarn, *Verschmelzung von Braunkohle*. Die bei der Verschmelzung der Kohle in der ersten Erhitzungsperiode entstehenden Gase, wie W.-Dampf u. CO₂ werden durch eine auf 800—900° erhitzte Zone der Brennstoffsäule geleitet, wo sie in brennbare Gase zusammen mit den Teerdämpfen umgesetzt werden. Dadurch soll die Verdünnung des Schwelgases mit CO₂ vermieden werden. In die Retorte kann man O₂ u. W.-Dampf einblasen. (F. P. 718 497 vom 11/6. 1931, ausg. 25/1. 1932. Ungar. Priorr. 25/6. u. 10/7. 1930.) DERSIN.

Co. des Mines de Bruay, Frankreich, *Steinkohlenbrikett*. Man mischt gepulverte, bitumenreiche Kohle mit etwa der gleichen Menge Halbkoks oder magerer Kohle, brikettiert u. erhitzt die Preßlinge auf 700°, bis alle flüchtigen Bestandteile ausgetrieben sind. (F. P. 719 751 vom 2/10. 1930, ausg. 10/2. 1932.) DERSIN.

D. & I. Smokeless Fuels (1930) Ltd., England, *Herstellung von rauchlos verbrennenden Briketts*. Man erhitzt brikettierte Kohle in einer freien, O₂ enthaltenden Atmosphäre, indem man die Briketts in einen Ofen einlagert u. während der Erhitzung Luft durchleitet. Dadurch werden die flüchtigen Anteile ausgetrieben. Um bei der Verbrennung eine leuchtende Flamme zu erhalten, kann man auch Na-Salze, u., um eine schwere Asche zu erzeugen, Fe- oder Mn-Salze zusetzen. Man erhitzt auf 400—600° etwa 35—45 Min. (F. P. 719 467 vom 3/7. 1931, ausg. 5/2. 1932.) DERSIN.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum, *Verfahren zur Herstellung von metallurgischem Koks aus schlecht backender und gasreicher Kohle*, gek. durch die Kombination folgender an sich bekannter Merkmale: Aus der in üblicher Weise aufbereiteten Kohle wird der Anteil unter 1 mm Korngröße abgesiebt u. für sich getrennt entgast. Der hierbei entstehende Koksgrus wird auf gleiche Korngröße wie der restliche Teil der Kohle gebracht u. dieser gegebenenfalls nach vorhergehendem Waschen u. Trocknen vor der Verkokung zugesetzt. (D. R. P. 547 692 Kl. 10 a vom 27/3. 1928, ausg. 31/3. 1932.) DERSIN.

Franz Fischer und **Helmut Pichler**, Deutschland, *Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Man setzt KW-stoffe, wie Methan oder methanhaltige Gase, wie

Koksofengas, mit O_2 oder O_2 -haltigen Gasen bei einer so kurzen Rk.-Zeit von Bruchteilen einer Sekunde, z. B. $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$ sec um, daß eine Einw. des gebildeten W.-Dampfes auf die ungesätt. KW-stoffe vermieden wird. Die zur Rk. nötige Wärme wird teils durch Wärmerückgewinnung, teils durch die unvollständige Verbrennung erzeugt. Man erhitzt z. B. ein Gemisch von *Koksofengas* u. O_2 wie 5 : 1 auf 1000° mit einer Erhitzungsdauer von 0,0085 sec u. erhält eine Ausbeute von 6,2% *Acetylen*. Weitere Beispiele. (F. P. 719 035 vom 23/6. 1931, ausg. 1/2. 1932. D. Prior. 18/7. 1930.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verhinderung der Koks- und Rußbildung bei Verarbeitung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen*. Die Koksblgd. läßt sich vermindern, wenn man den metall. Kontakten Nichtmetalle zusetzt. Besonders geeignet ist B u. B-Verbb. So wird z. B. ein mit Cu beschicktes Rohr 2 Stdn. mit einer sd. $B(OH)_3$ -Lsg. behandelt u. getrocknet, dann mit Silicagel gefüllt, das mit Bzl.-Dampf bei 500° behandelt wurde u. mit einer C-Schicht bedeckt ist. Das Rohr wird auf $400\text{--}500^\circ$ erhitzt u. bei 40 at ein Gemisch von 80% C_2H_4 , 15% H_2 u. 5% CO durchgeleitet; man erhält ein Bzl.-reiches Kondensat. (Tschechosl. P. 32 349 vom 21/2. 1927, ausg. 10/5. 1930.)

SCHÖNFELD.

Union Chimique Belge Soc. An., Brüssel, und **Frits Adolphe François Pallemaerts**, *Herstellung von Generatorgas mit 1000—3000 W.-E.* Man bläst in einem Generator in das Brennstoffbett ein Gemisch von O_2 -reicher Luft u. W.-Dampf, wobei der O_2 -Geh. des Gemisches automat. konstant gehalten wird. Der Dampf soll im Überschuß vorhanden sein, um die hohe Rk.-Temp. bis unter den Schmelzpunkt der Asche zu erniedrigen. (F. P. 720 307 vom 16/10. 1930, ausg. 18/2. 1932. E. P. 365 554 vom 20/10. 1930, ausg. 18/2. 1932.)

DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Acetylen*. Bei der Behandlung von CH_4 im elektr. Lichtbogen zwecks Gewinnung von C_2H_2 soll das Ausgangsgas dadurch vorerhitzt werden, daß man es einer Spaltung unter Bldg. von Ruß bei etwa 1200° unterwirft u. das noch etwa $500\text{--}700^\circ$ heiße, aus CH_4 u. H_2 bestehende Gasgemisch dem Lichtbogenofen zuführt, worauf das C_2H_2 -haltige Gas schnell abkühlt, z. B. im Wärmeaustausch mit kalten in den Prozeß eintretenden Gasen. (E. P. 363 375 vom 5/8. 1930, ausg. 14/1. 1932.)

DERSIN.

Rudi Hoffmann, Berlin, *Poröse Masse zum Aufspeichern von Flüssigkeiten oder Gasen und Dämpfen in verdichteter oder gelöster Form* in komprimiertem, verflüssigtem oder in einer Fl. gelöstem Zustand, wie *Acetylen* in *Aceton* gelöst, aus einer Hauptmasse u. porösen Zusatzstoffen, dad. gek., daß die Hauptmasse aus anorgan. Wolle, welche aus Glas- oder Schlackenschmelzen gewonnen ist, besteht u. die Zusätze aus Stoffen von hoher Aufsaugfähigkeit, wie z. B. *Torf*, Holzspäne, Holzschliff, *Kohle* oder *Bims Kies* oder ein Gemisch aus derartigen Stoffen. (D. R. P. 549 456 Kl. 26b vom 8/11. 1930, ausg. 28/4. 1932.)

DERSIN.

Standard Oil Development Co., New York, übert. von: **Frank A. Howard** und **Nathaniel E. Loomis**, *Crackverfahren*. Das Öl wird in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt u. tritt dann in eine wärmeisolierte, unbeheizte Spaltkammer, aus der die Crackprodd. in einen Verdampfer treten. Anschließend erfolgt die weitere Abtrennung der leichten KW-stoffe in einer Fraktionierkolonne. (Can. P. 288 119 vom 6/7. 1925, ausg. 19/3. 1929.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in einer engen Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt u. dann in eine Expansionskammer gebracht, in der ein Teil des Öles verdampft, während das Rückstandsöl erneut durch eine im heißeren Teil des Ofens liegende Rohrschlange geführt u. dann in eine 2. Expansionskammer geleitet wird, aus der das Rückstandsöl noch einmal durch eine Crackschlange, die im heißesten Teil des Ofens liegt, geleitet wird, ehe es in die gemeinsame Verdampfungskammer eintritt, in die bereits die Öldämpfe aus den Expansionskammern eingeführt sind. (A. P. 1 839 017 vom 18/10. 1920, ausg. 29/12. 1931.)

DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt u. dann in eine Expansionskammer gebracht, in der die Spaltung u. Ausscheidung von C beendet wird. Diese Kammer wird, sobald sich eine genügende Menge C abgesetzt hat, ausgeschaltet u. dient nun als Generator, indem durch Einblasen von Luft u. Dampf Wassergas erzeugt wird, das zusammen mit dem bei der Spaltung entstandenen Gas

teils zur Beheizung der Spaltschlange dient, teils in die Expansionskammer eingeleitet wird. (A. P. 1 839 018 vom 30/3. 1921, ausg. 29/12. 1931.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, V. St. A., *Crackverfahren*. Bei der aus Crackschlange, Expansionskammer, Dephlegmator u. Kühler bestehenden Anlage soll ein Teil des Dephlegmates vom Boden des Dephlegmators abgezogen u. nach Durchgang durch einen Kühler erneut in den Dephlegmator eingebracht werden, um dort zusammen mit dem eingeführten Rohöl die Rückflußkondensation zu bewirken. (A. P. 1 839 019 vom 31/7. 1922, ausg. 29/12. 1931.) DERS.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt u. dann in eine Spaltkammer geleitet, aus der die Dämpfe in einen Dephlegmator u. Kühler gehen. Der fl. gebliebene Anteil wird in einen 2. Kessel geleitet, in dem sich der abgeschiedene C absetzen kann u. von dem das fl. Öl in einen 3. Kessel tritt, wo es mit Rohöl gemischt wird. Das Gemisch dient als Dephlegmiermittel u. fließt dann zusammen mit dem Dephlegmat in die Crackschlange. (A. P. 1 839 020 vom 9/3. 1923, ausg. 29/12. 1931.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Lee J. Gary**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das zu spaltende Öl wird durch eine Reihe miteinander verbundener Spaltblasen geleitet, die auf Spalttemp. beheizt sind u. unter Druck stehen, deren Drucke aber von Blase zu Blase geringer gehalten werden. Von der letzten Blase tritt das Öl in einen Verdampfer, in dem die Dämpfe der Spaltprodd. u. das fl. Rückstandsöl getrennt werden. (A. P. 1 839 024 vom 21/10. 1920, ausg. 29/12. 1931.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Lyman C. Huff**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt u. dann in einen weiten, teilweise mit Öl gefüllten Spaltkessel geleitet, aus dem die gebildeten, hochsd. Pechanteile u. Koks abgezogen werden, während die Dämpfe in eine unter dem gleichen Druck u. derselben Temp. stehende 2. Kammer treten, aus der sie zu einem Dephlegmator u. Kühler gehen. Das Dephlegmat wird zusammen mit dem Rohöl der Crackschlange wieder zugeführt. (A. P. 1 839 031 vom 14/4. 1923, ausg. 29/12. 1931.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Robert T. Pollock**, V. St. A., *Crackverfahren*. Das Öl wird in einer Rohrschlange auf Spalttemp. erhitzt u. tritt dann in eine Expansionskammer, in der die Spaltung u. Abscheidung von C erfolgt. Diese Kammer ist gleichzeitig mit einer Vorr. zur Einführung von Luft versehen, so daß die abgeschiedene Kohle, sobald sie sich angereichert hat, verbrannt werden kann. Es sind 2 Kammern vorgesehen, die abwechselnd als Spalt- u. Verbrennungskammer dienen. Die heißen Verbrennungsgase werden dem Röhrenofen zugeführt. (A. P. 1 839 049 vom 9/5. 1921, ausg. 29/12. 1931.) DERSIN.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, übert. von: **Charles B. Buerger**, V. St. A., *Aufheizung des Öles bei der Crackdestillation*. Das unter Druck stehende Öl wird zuerst durch ein im kühlen Teil des Ofens liegendes Rohrbündel (Gastemp. 900—1200° F), dann durch Rohre, die der strahlenden Hitze ausgesetzt sind, geleitet, wodurch die Temp. um 100—150° F gesteigert wird, u. dann durch 2 Rohrbänke geführt, deren 2. direkt den Ofengasen bei 1500—1700° F ausgesetzt ist, während die 1. mit den Gasen in Berührung kommt, die einen Teil der Hitze schon an die 2. Bank abgegeben haben (Temp. 1400—1100° F). So soll eine gleichmäßige Erwärmung ohne Überhitzung erreicht werden. (A. P. 1 838 211 vom 26/6. 1927, ausg. 29/12. 1931.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Trennung von Ölen aus Gemischen mit festen Stoffen*. Die Trennung der Öle aus den Rückständen der Druckhydrierung, des Crackens usw. erfolgt (1. Beisp.) durch Behandeln mit einem oberflächenspannungserniedrigenden Stoffe, in welchem das Öl unl. oder wl. ist. Im 2. Beisp. werden die Rückstände der Druckhydrierung von Braunkohle bei 80° mit geringen Mengen *Isopropylmethylsulfonat* enthaltendem W. behandelt oder das Gemisch von Öl u. Kohle wird mit einer schwach alkal. wss. *Türkischrotöllsg.* behandelt. (Tschechosl. P. 32 059 vom 13/3. 1928, ausg. 25/4. 1930.) SCHÖNFELD.

Albert Jean Ducamp, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Schmierölen*. Animal-, vegetabil. oder Kohlenwasserstofföle werden zwecks Verhinderung der Oxydation bzw. der Crackung mit Hg-Verbb. mit Ausnahme von Hg-Cyaniden, vermischt, indem man Hg-Oxyd oder -Salze in Fettsäuren, z. B. Öl- oder Ricinusölsäure, oder Naphthensäure löst u. dann den Ölen zusetzt. (E. P. 368 025 vom 4/2. 1931, ausg. 24/3. 1932.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Michel**, Krefeld, **Wilhelm Pungs**, Ludwigshafen a. Rh., und **Ernst Galle**, Brünn), *Verfahren zur Verbesserung von Mineralschmierölen*, die keine arom. Bestandteile oder nur unwesentliche Mengen von solchen enthalten, durch Behandlung mit Olefinen in Ggw. von Katalysatoren, gek. durch die Verwendung von Gasen, die Äthylen u. (oder) seine Homologen enthalten. (D. R. P. 548 578 Kl. 23 c vom 2/2. 1927, ausg. 20/4. 1932.) RI.

J. Simon & Dürkheim, Offenbach a. M., *Verfahren zum Löslichmachen von Ricinusöl in Mineralöl* durch Erhitzen von Ricinusöl, dad. gek., daß das Erhitzen des Ricinusöls auf die Polymerisationstemp. im Gemisch mit solchen KW-stoffen oder indifferenten KW-stoffabkömmlingen, deren Kp. etwa bei dieser Polymerisationstemp. liegt, stattfindet, worauf Öl u. Zusatzfl. durch Dest. getrennt werden. (D. R. P. 548 716 Kl. 23 c vom 18/3. 1927, ausg. 18/4. 1932.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Pungs**, Ludwigshafen a. Rh., und **Hans Hartmann**, Mannheim-Feudenheim), *Verfahren zur Herstellung hochmolekularer organischer Produkte* durch Polymerisation ungesätt. KW-stoffe, dad. gek., daß man auf letztere Komplexsäuren einwirken läßt. — Z. B. werden 100 kg eines zwischen 225 u. 300° sd. Braunkohlenteeröls bei 100° mit 20 kg einer 30%ig. Lsg. von ZnCl₂ in Eg. 4 Stdn. lang gerührt. Hierbei steigt die Viscosität von 2,8 auf 4,5 Englergrade (bei 20°). Beim Erkalten trennt sich die Fl. in 2 Schichten, deren obere aus 94 kg eines Öls besteht, das durch Waschen mit W. von Eg. u. ZnCl₂ befreit wird u. aus dem durch fraktionierte Dest. ein niedrigviscöser Vorlauf auf 30% höherviscöse Anteile gewonnen werden können, die sich ihrerseits in Fraktionen von verschiedener Viscosität zerlegen lassen. Verwendungszweck: Schmieröle. (D. R. P. 544 292 Kl. 12o vom 29/3. 1929, ausg. 16/2. 1932.) EBEN.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

G. Powarnin und **N. Ssolowjew**, *Die Eigenschaften der einzelnen Lederschichten*. Muster aus Hals- u. Schwanzstück einer naßgesalzenen südruss. Ochsenhaut wurden nach der Weiche u. Enthaarung (durch Rasieren) der Dicke nach in 3 Schichten gespalten u. nach der asymm. Methode in 480 Streifen zerschnitten. Die Streifen wurden in 4 Serien geteilt. Die 1. Serie wurde im Rohzustand, die 2. nach der Behandlung mit A. u. hierauf mit Ä., die 3. nach der Chromgerbung u. die 4. nach der vegetabil. Gerbung der physikal. u. chem. Unters. unterzogen. Die Ausführung der Unters. wird ausführlich beschrieben. Tabellen, Diagramme. Vff. kommen zu folgenden Schlüssen: 1. Der Unterschied in der Durchgerbung einzelner Schichten liegt bei der Chrom- u. vegetabil. Gerbung in den Grenzen der Analysenfehler. 2. Die Streifen schwellen in der Rückgratlinie u. nehmen bei der vegetabil. Gerbung an Stärke zu. 3. Die Chromgerbung erniedrigt die Festigkeit des Leders (bei 18% W.-Geh.), die vegetabil. Gerbung kann sie auch erhöhen. Die Dehnung beim Zerreißen wird durch die Gerbung erniedrigt. 4. Die Elastizität der Narbenschicht ist größer als die der Lederschicht; die Elastizität der mit A.-Ä. behandelten Haut ist größer als die der gegerbten. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyshlennosti i Torgowli] 1930. 275—78.) KEIGUELOUKIS.

Max Bergmann und **Wilhelm Vogel**, *Über den Einfluß des Äscherverfahrens auf die Wasserdurchlässigkeit*. Unter Mitarbeit von **Arthur Miekeley**, **Gertrud Schuck** und **Theodor Wieschebrink**. Unter Verwendung einheitlichen Vers.-Materials wurden die einen Hälften der Kernstücke in einem Dreitageäscher (Stinkäscher, gebrauchter — frischer Weißkalkäscher), die anderen Hälften teils 7 Tage in einem Weißkalkgrubenäscher, teils 4 Tage in einem etwa 0,18%ig. Na₂S-Äscher, teils 1 Tag im 1,8%ig. Na₂S-Faßäscher (°/o auf die angewandte W.-Menge bezogen) geäschert; alle Hälften wurden dann gleichartig enthaart, entkälkt, in einer Farbangang-Faßgerbung ausgegerbt, etwas ausgewaschen, abgewelkt u. getrocknet. Im Blößen- u. Lederrendement wurden nur geringe Unterschiede gefunden. Das niedrigere Lederrendement, auf Blöße bezogen, bei den sulfidgescherten Stücken ist der bei diesem Äscherverf. besonders starken Blößenschwellung zuzuschreiben. Weiterhin wurde die W.-Aufnahme nach BERGMANN u. MIEKELEY (C. 1932. I. 2801) u. die W.-Durchlässigkeit im Dresdener App. (C. 1928. I. 1605) bei Vergleich verschieden geäschelter Hälften derselben Häute bei den Kalkäschern am höchsten, bei den Sulfidäschern, meist beim Sulfidfaßäscher, am niedrigsten gefunden. Bzgl. der W.-Aufnahme ergab sich, daß das W. von den seitlichen Schnittflächen stets am raschesten, von der Fleisch-

seite am langsamsten eindringt. Tabellen, Diagramme. (Leder techn. Rdsch. 24. 13—18. Febr. 1932. Dresden, Inst. f. Lederforschung, Freiberg, Deutsche Gerberschule.) SELIGS.

P. Kopeliowitsch, *Wesen der Beizung*. Ausführliche Besprechung an Hand des Schrifttums. Vf. kommt zu der Schlußfolgerung, daß auf Grund unserer heutigen Kenntnisse die Beizung als ein Komplex folgender physikal.-chem. Prozesse zu betrachten ist: 1. Entkalkung; 2. Entquellung; 3. Auflösung vom Gneist, Haarzwiebel- u. Haarschaftresten sowie eines Teils der Epidermis; 4. Auflösung koagulierter Eiweißstoffe; 5. Entfernung der Retikulargewebe; 6. Auflockerung der Kollagenfasern; 7. Anfangsstadium der Peptisation u. 8. Hydrolyse u. Emulgierung der natürlichen Hautfette. (Ztschr. Leder-Ind. Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931. 462—68.) KEIGUELOUKIS.

Dysskin, Leschtschinski und Feldman, *Die Fäbgerbung vom Fahlleder*. Ausführliche Beschreibung aller Herst.-Prozesse u. der Zurichtung auf schwarzen Juchtenleder. (Ztschr. Leder-Ind Handel [russ.: Westnik Koshewennoi Promyschlennosti i Torgowli] 1931 376—77) KEIGUELOUKIS.

T. Callan und N. Strafford, *Die Prüfung farbiger Leder in Dermatitisfällen*. Die durch Schweißleder (Hutfutterleder) verursachte Dermatitis kann entweder auf einen Geh. an löslichen Chromaten bzw. Chromsäure oder auf einen Geh. an Spuren von m- oder p-Diaminen zurückgeführt werden. Der Cr-Geh. rührt von der Nachbehandlung des gefärbten Leders mit Bichromat her, die zur Verbesserung der Färbung dient. Die Diamin-spuren rühren von den zum Färben von Schweißleder viel benutzten Diamin-farbstoffen, wie Chrysoidin u. Bismarckbraun her. Vf. haben Verss. angestellt, um Spuren von m- u. p-Diaminen in gefärbten Ledern durch Farbrkk. nachzuweisen. Unter anderem benutzen sie die Rkk. von H. COX (C. 1930. I. 1543) zum Nachweis von Diaminen in Pelzen. Zur Unters. wurde herangezogen: 1. ungefärbtes vegetabil. Leder, 2. zugerichtetes, mit Chrysoidin gefärbtes vegetabil. Leder, 3. zugerichtetes vegetabil. Leder, das unter Ausschluß von Diamin-farbstoffen gefärbt war u. 4. vegetabil., mit Bismarckbraun gefärbtes Leder. Die Farbrkk. wurden mit Extrakten durchgeführt, die durch 48-std. Extraktion von je 10 g fettfreiem Leder mit 40 ccm k. 1%ig. CH₃COOH gewonnen waren. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei vielen Farbrkk. der Gerbstoffgeh. stört. Bei den Rkk. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. mit Anilinchlorhydrat u. Bichromat tritt der störende Einfluß des Gerbstoffs zurück. Vergleicht man die Rkk. mit entsprechenden Rkk., bei denen zum Extrakt etwas Diamin zugesetzt ist, so lassen sich Schlüsse auf Ggw. oder Abwesenheit von Diamin-spuren ziehen. Jedoch konnte bei allen drei gefärbten Ledern ein exakter Diaminnachweis nicht erbracht werden. (Analyst 56. 625—35. 1931.) GIERTH.

D. Jordan Lloyd und R. H. Marriott, *Die Erklärung von Mikrophotographien*. An Hand einer großen Anzahl von Abbildungen wird eine Systematik der mkr. Befunde über die Faserstruktur der in verschiedenen Stadien der Gerbung befindlichen Haut u. des Leders gegeben. Den Beispielen gemäß können die Faserbündel senkrecht oder waagrecht zur Lederoberfläche, in spitzem, stumpfem oder rechtem Winkel zu ihr verlaufen. Sie können regelmäßig oder regellos angeordnet sein u. ein kompaktes oder loses Gewebe bilden. Lockeres Gewebe deutet außer bei Handschuhleder auf geringere Qualität. Die Fibrillen können dick oder dünn u. ihre Begrenzung scharf oder verwachsen sein. In letzterem Fall können method. Fehler bei der Gerbung vorliegen. Im allgemeinen ist die Aufspaltung der Fasern in Fibrillen wünschenswert, wenn dagegen bei vollkommener Trennung u. guter Sichtbarkeit der Fibrillen die Konturen der Faserbündel nicht mehr hervortreten, ist das Leder gewöhnlich flach u. leer. Dünnschnitte verschiedener Lederarten mit den geschilderten Merkmalen vgl. Original. (Journ. Int. Soc. Leather Trades' Chemists 16. 57—93. Febr. 1932.) SELIGS.

D. Jordan Lloyd, *Die Prüfung von farbigem Bekleidungsleder auf die Gegenwart von Reizstoffen*. (Vgl. vorvorst. Ref.) Wenn gefärbtes Leder oder Pelzwerk Dermatitis erzeugen, so liegen oft Farbstoffe vor, an deren Aufbau vor allem p-Phenylendiamin, ferner die m-Verb. u. m-Toluylendiamin beteiligt sind. Tox. wirken die halboxydierten Zwischenstufen derselben in Verb. mit anderen Farbstoffkomponenten. Verff. zu ihrer Erkennung wurden von COX (C. 1930. I. 1543) u. von CALLAN u. STRAFFORD entwickelt. Diese Arbeiten wurden von Vf. gemeinsam mit **Phillips** u. **Humphrey** fortgesetzt. Die Ggw. tox. Stoffe wurde durch Applikationen auf menschlicher Haut festgestellt. Hierauf wurden die zu prüfenden Leder meist mit sehr starker HCl behandelt, wodurch die Diamine u. Aminophenole in Salze übergeführt wurden, zur Entfernung der vegetabil. Gerbstoffe mit Bzl. ausgezogen, alkal. gemacht, hierdurch

auch die N-Basen mit Bzl. extrahiert u. diese sodann in verd. HCl klar u. farblos gel. Aus Chrom- u. Semichromleder konnten stets Spuren von Chromaten extrahiert werden; doch sind weniger als 0,14 mg/qcm im Hinblick auf eine Hautreizung als harmlos anzusehen. Bei diesen Verss. wurde festgestellt, daß vegetabil. u. Semichromleder Chromate fester binden u. nach längerem Lagern vor der Extraktion stärker zurückhalten als Chromleder. (*Leather World* 24. 20—22. 98—100. 11/2. 1932.) SELIGS.

L. Meunier und Khoa Le Viet, *Über eine neue Reaktion der Sulfitecelluloseextrakte*. Beim Bestrahlen eines mit Sulfitablauge getränkten Filtrierpapierstreifens mit der Quarzlampe erhält man eine violette oder blaue Fluoreszenz je nach der verwendeten Sulfitablauge. Durch Vorbehandlung des mit Sulfitablauge getränkten Streifens mit n. HCl wird die Fluoreszenz bedeutend erhöht. Durch Vorbehandlung mit n. NaOH erhält man eine gelbe Fluoreszenz. Dieselben Fluoreszenzen erhält man bei Anwendung von Acetat- oder Viscoseseide anstatt Filtrierpapier. Durch diese Best. kann man noch 5% Sulfitecelluloseextrakt in Kastanien-, sulfitiertem Quebrachoextrakt oder Gemischen derselben auch bei Zusatz verschiedener synthet. Gerbstoffe nachweisen. (*Cuir techn.* 24. 312. 1931.) MECKE.

Louis Meunier, *Zum Nachweis von Sulfitecelluloseextrakt in Quebrachoextrakten*. Beim Bestrahlen von 2 Porzellanschalen mit ultraviolettem Licht, von denen die eine Schale n. Sodalsg. + Quebrachoextrakt (rein oder sulfitiert), die andere Schale n. Sodalsg. + Quebracho + 5% Sulfitecelluloseextrakt enthält, bleibt die Schale mit dem Quebrachoextrakt undurchsichtig. Die Schale mit Quebracho + Sulfitecelluloseextrakt ergibt eine deutliche gelbliche Fluoreszenz. Beleuchtet man die beiden Schalen während der Bestrahlung von der Seite mit einer elektr. Birne u. stellt zwischen Birne u. Schalen ein Blatt gewöhnliches weißes Papier, so erscheint die Schale mit dem Quebrachoextrakt allein braun; die andere Schale dagegen durchsichtig u. grünlich. Der Gerbstoff in der Schale, die nur Quebracho enthält, wird beim Bestrahlen bedeutend rascher oxydiert als in der Schale, die Quebracho + Sulfitecelluloseextrakt enthält. (*Cuir techn.* 25. 38. 1/2. 1932.) MECKE.

A. Goldberger, *Die Untersuchung von gefärbtem Pelzwerk mit ultravioletten Strahlen*. Vf. untersuchte eine Anzahl Ursolfarbstoffe in festem Zustand, in Lsgg. u. an Filtrierpapier adsorbiert. In festem Zustand ergeben Ursol D, DB, DBB, RH, NZ eine intensive Fluoreszenz, Ursol P, P bas., Al, SA, olive 3 G überhaupt keine Fluoreszenz. In alkoh. u. wss. Lsg. ergeben alle Ursolfarbstoffe eine Fluoreszenz. Dabei ergeben sich jedoch Unterschiede in der Farbe u. Intensität, je nachdem, ob die Lsgg. neutral, alkal. oder sauer sind. In wss. saurer Lsg. ergeben alle Ursolfarbstoffe keine Fluoreszenz. Die gefärbten Pelze dagegen kann man nicht direkt prüfen, da die Haut an u. für sich schon eine Fluoreszenz ergibt. Man muß die Haare abschneiden, den Farbstoff aus den abgeschnittenen Haaren extrahieren u. mit dem Extrakt die Prüfungen auf Fluoreszenz anstellen. (*Cuir techn.* 25. 98—99. 15/3. 1932.) MECKE.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

R. Krings, *Reinigungsmittel für stark verschmutzte Hände*. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 368—70. 25/11. 1931.) SCHÖNFELD.

Frank B. Cooney, Sandusky, Ohio, *Herstellung von Tinte* zunächst in Pastenform, die dann vor dem Gebrauch entsprechend verdünnt wird, aus Gerbsäure, Gallussäure, FeSO₄, Kartoffelstärkedextrin u. W., ferner aus HCl, Phenol, Glycerin, blauen Anilin-farbstoffen u. etwas Essigsäure. Die Mengen sind angegeben. (A. P. 1 843 661 vom 24/12. 1928, ausg. 2/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

General Motors Corp., übert. von: **Werden D. Huffman**, Detroit, Michigan, *Herstellung von Tinte* aus in W. I. Eosin, W., Ameisensäure, NH₃ u. Glycerin. (A. P. 1 848 077 vom 11/5. 1929, ausg. 1/3. 1932.) M. F. MÜLLER.

Paul Meyer und Heinz Gockel, Deutschland, *Herstellung von Farben für Kopier- und Durchschreibzwecke*. (F. P. 682 943 vom 9/10. 1929, ausg. 4/6. 1930. — C. 1931. I. 1867 [E. P. 338 673].) GROTE.

Paul Meyer, Heinz Gockel und Josef Hiller, Deutschland, *Herstellung von Farben für Kopier- und Durchschreibzwecke*. Der nach F. P. 682 943; vorst. Ref. hergestellten Farbmischung werden Wachse zugesetzt, die durch die Seife der Farbmischung in Hydrossole umgewandelt werden. Die Mischung besteht z. B. aus 10 Tln. Seife, 2 Tln.

Farbstoff, 2 Tln. Wachs u. 1 Teil Öl. (F. P. 718 328 vom 6/6. 1931, ausg. 23/1. 1932. D. Priorr. 6/6. u. 6/9. 1930.) GROTE.

I. A. Chochrenkow und A. G. Chochrenkow, U. S. S. R., *Verfahren zum Vielfältigen von Zeichnungen*. Auf eine Metallplatte wird eine Schicht, bestehend aus Gelatine, Schwermetallsalzen u. Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure oder Galle, aufgetragen u. getrocknet. Hierauf wird auf diese Schicht die unentwickelte Kopie der Zeichnung auf lichtempfindliches Ferronitroprussidpapier aufgelegt. Nach Entfernung der Kopie wird auf die Platte eine lithograph. Farbe aufgetragen. (Russ. P. 22 614 vom 24/5. u. 13/6. 1930, ausg. 31/8. 1931.) RICHTER.

Emil Kundert, Zürich, *Flüssiges Putzmittel*, bestehend aus Salmiak, Kreide u. einem fl. Bindemittel, z. B. einem verseiften Öl. Z. B. werden benutzt 14 Teile Salmiak, 5 Teile Kreide u. 1 Teil fl. Bindemittel. (Schwz. P. 151 246 vom 27/12. 1930, ausg. 16/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

British Celanese Ltd., London, *Poliermasse* für Oberflächen, die aus einer Mischung eines Cellulosederiv. u. Kunstharz zusammengesetzt sind, bestehend aus einem Poliermittel, wie Bimsstein, Carborundum, Al-Silicat oder Kaolin u. einem für beide Stoffe gemeinsamen Lösungsm., z. B. Äthyltoluol- oder Monomethylxyloisulfonamid, Diäthylphthalat, Diphenylpropan oder Triacetin. Gegebenenfalls empfiehlt sich Vorpolieren mit Bimsstein u. Öl. (E. P. 352 547 vom 12/4. 1930, ausg. 6/8. 1931. A. Prior. 26/4. 1929.) ENGEROFF.

Gaston Roelandts, Belgien, *Überzüge aus Nitrocellulose und Poliermittel*. Die mit einem Nitrocelluloselack überzogenen Gegenstände werden mit einem Wattebausch abgerieben, der mit einer Mischung, bestehend aus einem Lösungsm., wie Butyl-, Amyl- oder Äthylacetat oder Ketonen u. 9 Tln. eines Verdünnungsmittels, z. B. A., Butyl- oder Propylalkohol, getränkt ist. Dieser Lsg. können außerdem kleine Mengen Harz u. Vaseline zugegeben werden. (F. P. 37 088 vom 9/3. 1929, ausg. 30/9. 1930. Zus. zu F. P. 652 410; C. 1929. II. 2114.) ENGEROFF.

Archie E. Cromer und Albert R. Jones, Christiansburg, übert. von: **Charles C. Costigan**, Virginia, V. St. A., *Politur für Furniere*, bestehend aus 23,36% Paraffinöl, 23,35% Terpentin, 23,36% Weinessig, 17,52% A., 4,38% NH₄OH, 0,46% (COOH)₂, 5,48% Seifenwasser, 1,46% japan. Trockenstoff u. 0,27% Citronensaft. (A. P. 1 819 736 vom 17/4. 1929, ausg. 18/8. 1931.) ENGEROFF.

Soc. Anon. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Frankreich, *Behandlung von Glaspolierfilz*. Die Polierfläche des Filzes wird mit einer Schicht von Pech überzogen, u. um die hart gewordene Oberfläche zu erweichen, wird bei Beginn des Polierens der Filz in eine Lsg. eines Gemisches von W. u. eines Pechlösungsm., wie A., Bzn., Terpentinöl etc. getaucht, wodurch das Poliermittel besser aufgenommen u. das alte Poliermittel leichter vorher entfernt wird. (F. P. 717 752 vom 19/9. 1930, ausg. 14/1. 1932.) M. F. MÜLLER.

Mary Cyganick, Detroit, Mich., *Glasreinigungs- und Poliermittel*, bestehend aus gepulvertem blauem Ton u. etwas NaHCO₃. Das Prod. wird entweder in W. gel. oder direkt aufgetragen. (A. P. 1 844 933 vom 19/7. 1928, ausg. 16/2. 1932.) M. F. MÜLLER.

Karl Erdin und Eugen Erdin, Basel, *Mittel zum Reinigen von Fußböden*, bestehend aus einem Gemisch von 99% Petroleumdestillat u. 1% Eucalyptusöl. (Schwz. P. 150 253 vom 3/10. 1930, ausg. 16/12. 1931.) M. F. MÜLLER.

F. Held, Berlin, *Reinigungsmittel für Decken, Wände, Tapeten etc.*, bestehend aus Weizenmehl, CuSO₄, Bzn. u. Formalin. (Belg. P. 362 890 vom 8/8. 1929, Auszug veröff. 17/2. 1930, Schwz. Prior. 8/8. 1928.) M. F. MÜLLER.

Franz Otto Hörler, Zürich, *Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels* für Gegenstände aller Art, insbesondere zum Reinigen von Fußböden, Maschinentheilen, Aborten, dad. gek., daß Holzmehl mit in organ. Fl. gel. höheren organ. Säuren, z. B. Ölsäure, Stearinsäure, Tranfettsäuren, Abietinsäure, imprägniert wird u. daß evtl. nachher die Säuren mit gasförmigem NH₃ ohne Zusatz von W. in der Kälte verseift werden. Evtl. wird eine Mischung von 3 Teilen mit W.-Dampf behandeltem Sägemehl u. 1 Teil Lehmschlamm imprägniert. Dazu mehrere Beispiele. (Schwz. P. 150 252 vom 21/8. 1930, ausg. 2/1. 1932.) M. F. MÜLLER.