

# Chemisches Zentralblatt.

1931 Band II.

Nr. 25.

23. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**K. Heller und C. L. Wagner**, *Zur Anreicherung von Kaliumisotopen in Pflanzen*. Durch genau durchgeführte At.-Gew.-Bestst. konnte nachgewiesen werden, daß eine Anreicherung des K-Isotopes 41 in dem Umfange, wie sie von LORING u. DRUCE (C. 1930. II. 693) bei Kartoffelblättern gefunden wurde, in ausgereiften Zuckerrübenblättern u. auch in Schlempekohle nicht erfolgt, so daß man, um einen direkten Widerspruch zu vermeiden, annehmen muß, daß nach beendetem Wachstum die weitere Speicherung aufhört, das etwa angereicherte Isotop die Zelle verläßt u. so das n. Isotopenverhältnis wieder hergestellt wird; oder auch, daß das K-Isotop 41 von Zuckerrüben nicht, von Kartoffelkraut aber sehr stark angereichert wird. (Ztschr. organ. allg. Chem. 200. 105—12. 28/8. 1931. Prag, Deutsche Univ., Physikal.-chem. u. Chem. Inst.) KLEVER.

**W. R. van Wijk**, *Das Mengenverhältnis der Lithiumisotope*. Es werden die Fehlerquellen der neuesten Bestst. des Mengenverhältnisses der Li-Isotope, insbesondere der Best. von SCHÜLER (C. 1931. I. 1067) besprochen; wobei Vf. zum Schluß kommt, daß die SCHÜLERSche Schlußfolgerung insofern abgeändert werden müßte, als aus der Hyperfeinstruktur der Li II-Linie 5485 Å hervorgeht, daß das Mengenverhältnis der Li-Isotope sicher unterhalb 10,5 liegt, wobei der Wert 7,2 nicht ohne weiteres auszuschließen ist. (Naturwiss. 19. 894—95. 30/10. 1931. Utrecht, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

**Harold S. King**, *Versuche, die Isotopen des Quecksilbers durch chemische Methoden zu trennen*. Vf. untersucht, ob die Isotopen des Hg mit Hilfe folgender Rkk. getrennt werden können:

1.  $\text{Hg}_2\text{J}_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HgJ}_2$ ; 2.  $\text{Hg}_2(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Hg}(\text{CN})_2$ ;
3.  $\text{Hg}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HgO}$ ; 4.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HgCl}_2$ ;
5.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} = \text{Hg} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg} + \text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2$ .

Bei der Durchführung der 1. Rk. wird zu einer Paste von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  langsam eine KJ-Lsg. zugesetzt; das zunächst gebildete  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  wird bei KJ-Überschuß in  $\text{Hg} + \text{K}_2\text{HgJ}_4$  zers., das Hg wird abfiltriert, beide Rk.-Prodd. getrennt auf  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  aufgearbeitet u. nun die 2. Rk. durchgeführt. Bei dieser wird  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  zu einer überschüssigen KCN-Lsg. zugesetzt. 3. Bei der Fraktionierung über das Oxyd mußte man  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit einer NaOH-Lsg. längere Zeit stehen lassen, das gebildete  $\text{Hg}_2\text{O}$  abfiltrieren u. langsam therm. zu  $\text{Hg} + \text{HgO}$  zersetzen. Die 4. Rk. wurde durch Umsetzung mit wss.  $\text{NH}_3$  durchgeführt u. das Gemenge von  $\text{HgCl}_2$  u. Hg mit h. konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. getrennt. Zwischen den einzelnen Fraktionierungen wurden die Rk.-Prodd. immer sorgfältig gereinigt; bei der 5. Rk. ist wegen der großen Giftigkeit der Rk.-Prodd. größte Vorsicht erforderlich. Eine etwaige Anreicherung eines Isotopes sollte durch D.-Messungen festgestellt werden. Die Verss. zeigen, daß durch die angewandten Methoden keine D.-Änderungen von mehr als 2 Teilen in  $10^6$  hervorgerufen wird. (Proceed. Trans. Nova Scotian Inst. Science 17. 28—45. Sept. 1927. Halifax, N. S., Dalhousie Univ.) JUZA.

**R. D. Kleeman**, *Die Einwirkung eines Kraftfeldes auf ein Gas*. Aus der Betrachtung des Verh. eines verd. Gases in einem Kraftfelde meint Vf. besondere Eigg. der Moll. herleiten zu können. (Science 74. 291. 18/9. 1931. Schenectady.) EISENSCH.

**Chujiro Matano**, *Einfluß der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten fester Metalle*. Der Diffusionskoeff. wird bestimmt aus dem elektr. Widerstand bei verschiedenen Temp. von Folien, die aus dünnen Schichten zweier Metalle zusammengesetzt sind. Untersucht werden Systeme aus Ag-Au u. Ni-Cu. Die Temp.-Abhängigkeit des Diffusionskoeff. wird sowohl durch die von FRENKEL, wie durch die von

BRAUNBEK gegebene Theorie befriedigend dargestellt. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 14. 123—30. Mai 1931. Osaka, Univ.) TRÖMEL.

**G. Tammann** und **E. Brauns**, *Das Verhalten von Gold und seinen Legierungen mit Silber und Kupfer gegen Salpetersäure und Schwefelsäure*. Von konz.  $H_2SO_4$  wird Au bis zu Temp. von  $200^\circ$  prakt. nicht angegriffen, wohl aber findet bei höheren Temp. eine merkliche Auflösung von Au statt. Wird die  $H_2SO_4$  vorher aufgeköcht, so nehmen die Gewichtsverluste mit zunehmender Zeitdauer des Aufkochen ab.  $HNO_3$  von der D. 1,3 wirkt weder bei  $20^\circ$ , noch bei  $100^\circ$  merklich auf Au-Plättchen ein; dagegen löst  $HNO_3$  von der D. 1,5 schon bei  $20^\circ$  nachweisbare Mengen Au auf. Die Gewichtsverluste nehmen mit der Zahl der Behandlungen in derselben Säure ab. In der Diskussion wird angenommen, daß in der Salpetersäure ein Stickoxyd mit einem so hohen Oxydationspotential vorhanden ist, daß es Au zu lösen vermag. Es werden die Gewichtsverluste von harten Au-Ag-Legierungen u. von (durch 12-std. Erhitzen auf  $910^\circ$ ) in den weichen Zustand übergeführten Au-Ag-Legierungen mit  $\frac{6}{8}$ ,  $\frac{4}{8}$  u.  $\frac{2}{8}$  Mol Au in gekochter u. ungekochter  $H_2SO_4$  untersucht. Für die Au-Ag-Legierungen konnte nachgewiesen werden, daß sie bei einem Au-Geh. von mehr als 0,50 Mol beim Behandeln in  $H_2SO_4$  von  $150^\circ$  keine nachweisbaren Gewichtsverluste erleiden, daß aber schon die Legierungen mit 0,49 Mol Au merklich von der Säure angegriffen werden. Analog verhält sich die Einw. von  $HNO_3$  (D. 1,3) bei  $100^\circ$ . Bei  $250$  u.  $300^\circ$  konnte gezeigt werden, daß die an die Oberfläche diffundierenden Ag-Mengen u. entsprechend die Gew.-Verluste proportional den in den Legierungen enthaltenen Ag-Mengen sind. Auf harte Au-Cu-Legierungen mit  $\frac{2}{8}$ ,  $\frac{4}{8}$  u.  $\frac{6}{8}$  Mol Au wirkt ungekochte  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  schon merklich ein. Die Gewichtsabnahme nimmt auch hier mit der Zahl der Behandlungen ab, ist aber bei  $100^\circ$  von dem Au-Geh. der Legierungen noch weitgehend unabhängig. Dagegen nehmen mit steigender Temp. ( $150$  u.  $200^\circ$ ) die Gew.-Verluste mit wachsenden Cu-Geh. deutlich zu. Aus der Abnahme der Gew.-Verluste mit der Zahl der Behandlungen wird auf die Bldg. einer schützenden, dünnen Au-Schicht auf der Oberfläche geschlossen. Betrachtungen über die Diffusionsgeschwindigkeit des Cu durch diese Au-Schicht führen zu der Gleichung  $y^2 = 2pz$ , wo  $y$  die Gewichtsabnahme u.  $z$  die Zeit bedeuten. Die Gültigkeit dieses Ausdrucks konnte bei  $200^\circ$  an Plättchen mit  $\frac{6}{8}$  u.  $\frac{4}{8}$  Mol Au bestätigt werden. Der Proportionalitätsfaktor  $2p$  erweist sich dabei erwartungsgemäß als annähernd proportional den Molenbrüchen des Cu in den Legierungen. Bei Umwandlung der harten Au-Cu-Legierungen mit weniger als  $\frac{4}{8}$  Mol Au in weiche Legierungen (durch 15-std. Erhitzen im  $H_2$ -Strom bei  $800^\circ$ ) treten Spaltbildungen an der Oberfläche auf, so daß beim Behandeln mit  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$  durch Eindringen der Säuren bzw. durch Bldg. von  $Cu(NO_3)_2$  in den Fugen Gew.-Zunahmen auftreten können. Es läßt sich zeigen, daß auch für die Au-Cu-Legierungen die Einw.-Grenze der  $HNO_3$  (D. 1,3) bei  $90^\circ$  zwischen 0,49 u. 0,50 Mol Au liegt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 200. 209—31. 29/9. 1931.) COHN.

**G. Grube**, **G. Schönmann**, **F. Vaupel** und **W. Weber**, *Das Zustandsdiagramm der Kupfer-Goldlegierungen*. Der elektr. Widerstand u. die therm. Ausdehnung der Cu-Au-Legierungen wurde von Zimmertemp. bis  $460^\circ$  gemessen. — Die Temp. der Umwandlungen im festen Zustand im Konz.-Gebiet  $17$ — $85\%$  Au wurden festgelegt. Durch Umwandlung der aus dem Schmelzfluß ausgeschiedenen  $\alpha$ -Mischkristalle entstehen 3 neue Mischkristallreihen:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . In den  $\beta$ -Mischkristallen tritt als ausgezeichnete Mischung mit geordneter Verteilung  $Cu_2Au$ , in den  $\gamma$ -Mischkristallen  $CuAu$  auf. In den  $\gamma$ -Mischkristallen tritt eine solche ausgezeichnete Konz. nicht auf. Zwischen den  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Mischkristallen liegt bei  $34$ — $38\%$  Au u. zwischen den  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Mischkristallen zwischen  $62$ — $64,5\%$  Au ein heterogenes Gebiet, in dem die angrenzenden Krystallarten miteinander im Gleichgewicht sind. — Aus dem Verlauf der Temp.-Widerstandskurven der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Mischkristalle wird der Schluß gezogen, daß beim Erwärmen der Legierungen die Umwandlung in zwei Stufen verläuft. Auf der ersten Stufe tritt eine mit der Temp. langsam zunehmende Störung der bei niedriger Temp. stabilen geordneten Verteilung der Atome im Gitter ein, auf der zweiten Stufe erfolgt der Übergang der noch teilweise geordneten in die völlig regellose Verteilung der bei höherer Temp. beständigen Mischkristalle. Die Temp.-Grenzen beider Stufen wurden festgelegt. — Das vollständige Zustandsdiagramm wurde auf Grund dieser u. anderer Unters. aufgestellt. Seine Angaben wurden durch mkr. Unters. bestätigt. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201. 41—74. 28/10. 1931. Stuttgart, Lab. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. der T. H.) SKALIKS.

**P. M. Ginnings und Zok Tsung Chen**, *Ternäre Systeme: Wasser, Isopropanol und Salze bei 25°*. Vff. untersuchen zunächst qualitativ, wie sich Isopropylalkohol aus W. durch 75 anorgan. Salze aussalzen läßt. Es ergibt sich, daß dieser Alkohol eine Mittelstellung zwischen  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. A. einerseits, u. n-Propylalkohol u. tert. Butylalkohol andererseits einnimmt. Für eine quantitative Unters. werden 10 Salze ausgesucht, u. zwar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ . — Die Ergebnisse lassen sich durch eine Gleichung  $y = a + b(10)^{-cx}$  ( $y$  bzw.  $x$  Gew.-% Isopropylalkohol bzw. Salz;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  Konstanten, von denen  $a$  oft gleich 0 wird) wiedergeben. Daraus folgt  $-d(y-a)/dx = cy$  oder die Abnahme der Gew.-% Isopropylalkohol bezogen auf Gew.-% Salz ist eine direkte Funktion der Gew.-% Isopropylalkohol. Wenn die Gew.-% Isopropylalkohol in der salzreichen Phase am Sättigungspunkt als Maß der Aussalzwirkg. des Salzes angesehen werden, dann sind  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{KF}$  am wirksamsten. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3765—69. Okt. 1931. Greensboro, North Carolina, Greensboro Coll. Dept. of Chem.) LORENZ.

**William Albert Noyes**, *Die Reaktion zwischen Stickstofftrichlorid und Stickoxydul bei -150°*. III. *Reaktion zwischen Stickoxydul und Chlor bei -80 und -150°*. Zur Bestätigung der in II. (vgl. C. 1931. I. 913) gezogenen Schlüsse wird zunächst die Rk. zwischen  $\text{NO}$  u.  $\text{Cl}_2$  in einem Gefäß untersucht, an dessen Wandungen  $\text{CCl}_4$  ausgefroren ist; bei  $-80^\circ$  geht die Rk. rasch vor sich, bei  $-150^\circ$  langsam, bei  $-180^\circ$  (bei Abwesenheit von  $\text{CCl}_4$ ) sehr langsam. — Weitere Verss. mit  $\text{NCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  bestätigen, daß die Rk. mit  $\text{NO}$  primär zu  $\text{NOCl}$  u.  $\text{NCl}_2$  führt;  $\text{NCl}_2$  verbindet sich mit  $\text{NO}$  zu  $\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , das sich bei  $-80^\circ$  rasch zers., aber bei  $-150^\circ$  stabil genug ist, um an weiteres  $\text{NO}$  ein  $\text{Cl}$  abzugeben.  $\text{NO}_2$ , das nach  $\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O} + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{N}_2 + \text{Cl}_2$  entstehen könnte, wird nicht gefunden. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 2137—43. Juni 1931. Illinois, Univ., Chem. Lab.) LORENZ.

**B. Topley und M. L. Smith**, *Die Funktion des Wasserdampfes bei der Dissoziation eines Salzhydrates*. Vff. untersuchen den Einfluß des vorgelegten  $\text{H}_2\text{O}$ -Druckes auf die Geschwindigkeit der Dissoziation  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  bei  $76^\circ$ . Bei dieser Temp. geht die Dissoziation im Vakuum mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich, der Gleichgewichtsdruck ist etwa 135 mm. Die Rk.-Geschwindigkeit wird durch sehr kleine Konz. von W.-Dampf in der Gasphase stark beeinflusst. Der Quotient: (Rk.-Geschwindigkeit im Vakuum)/(Rk.-Geschwindigkeit bei dem Druck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ) aufgetragen gegen  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , fällt zuerst stark ab; bei  $10^{-1}$  mm hat die Kurve jedoch ein Minimum u. steigt dann wieder an bis auf einen Wert von der gleichen Größenordnung wie bei der Zers. im Vakuum. Bei noch höherem  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  fällt die Kurve dann wieder langsam ab. Vff. geben eine Erklärung für diese Erscheinung, indem sie folgenden Rk.-Mechanismus annehmen: Salzhydrat  $\rightleftharpoons$  (Salzanhydrit +  $\text{H}_2\text{O}$  an der Phasengrenzfläche adsorbiert)  $\rightleftharpoons$  Salzanhydrit +  $\text{H}_2\text{O}$ -Gas u. berücksichtigen, daß der W.-Dampf in der Gasphase ein Adsorptionsgleichgewicht mit großer Einstellungsgeschwindigkeit in der Phasengrenzfläche bedingt, das die Zers.-Geschwindigkeit des Hydrates überlagert u. in der beschriebenen Weise beeinflusst. (Nature **128**. 302. 22/8. 1931. London, Sir W. RAMSAY Lab. of Inorgan. and Physic. Chem. Univ. Coll.) JUZA.

**John Mason und Thomas Sherlock Wheeler**, *Thermische Chlorierungsreaktionen in der Gasphase mit kurzen Heizperioden*. Vff. untersuchen die Chlorierung von Methan u. Propan, indem sie  $\text{CH}_4$ - bzw.  $\text{C}_3\text{H}_8$ - $\text{Cl}_2$ -Gemische rasch durch eine hoch erhitze Kammer strömen lassen. Eine erste Reihe von Verss. wird bei Temp. von  $12$ — $1400^\circ$  mit 1,5—7-fachem Überschuß des KW-stoffes durchgeführt. Es werden vorwiegend die  $\text{Cl}_2$ -Deriv. des  $\text{CH}_4$  gebildet u. zwar am meisten  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; es wird aber auch Äthan, Äthylen u. Acetylen in dem ausströmenden Gas festgestellt. — Verss. bei  $8$ — $900^\circ$  mit etwas kleinerer Strömungsgeschwindigkeit geben eine größere  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Ausbeute, sie steigt bis auf 80%, bezogen auf die Menge des umgesetzten  $\text{Cl}_2$ . Der gefundene Umsetzungsgrad stimmt mit den Werten überein, die nach der von MARTIN u. FUCHS (C. 1921. III. 717) für das System angegebenen Gleichung berechnet werden. Bei den mit Propan durchgeführten Verss. herrscht unter den Rk.-Prodd. das n.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  vor. Vff. untersuchen dann noch die Einw. von  $\text{Cl}_2$  auf  $\text{CH}_3\text{Cl}$  bei  $600^\circ$ ; das Hauptpr.-Prod. ist  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Es wird schließlich die Pyrolyse von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  bei  $600^\circ$  bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit gemessen, sie ist sehr klein bei dieser Temp. u. variiert bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit zwischen 0,05 u.  $0,2\%$ . (Journ. chem. Soc., London **1931**. 2282—93. Sept.) JUZA.

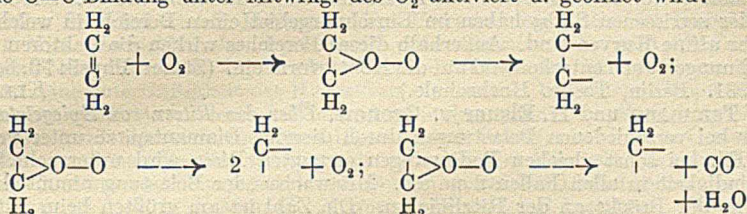
**Arnold Weissberger und Julius Högen**, *Die Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Diazoessigester in Kohlenwasserstoffen und ihre Beeinflussung durch Zusätze*.

I. *Über die Wirkungsweise von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen.* In der leicht abgeänderten Apparatur von HANTZSCH u. WEISSBERGER (C. 1927. I. 2501) wird die Geschwindigkeit der Einw. von Trichloressigsäure auf Diazoessigester in Hexan, Toluol, Bzl. unter Zusatz von 0,1 Mol./l Äther, Alkohole, Ketone u. Ester untersucht. Die Rk. liefert als Hauptprod. Trichloracetylglykolsäureäthylester. Durch Vergleich der azotomet. Messung mit der Rücktitration der Säure kann der Anteil der Haupttrk. an der Gesamtrk. ermittelt werden. Der Temp.-Koeff. der Rk. zwischen 0 u. 10° ist 1,7. Die Berechnung der Verss. mit äquivalenten Mengen Säure u. Ester scheint einen Rk.-Verlauf nach der II. Ordnung zu ergeben. Wenn die Komponenten im nichtäquivalenten Verhältnis zur Rk. gebracht werden, zeigt sich, daß der wirkliche Rk.-Verlauf nicht II. Ordnung ist. Die Rk.-Geschwindigkeit hängt von dem Verhältnis der Konz. von Säure u. Ester ab; sie steigt mit dem Quotienten Säurekonz./Esterkonz. beträchtlich, solange dieser kleiner als 1 ist, u. bleibt beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes prakt. konstant. — Da Trichloressigsäure mit O- u. N-haltigen Verb. recht beständige Verb. bildet, so wird angenommen: Beim Überschuß von Säure (*S*) ist der Diazoessigester (*D*) prakt. vollständig in Form einer Mol.-Verb. (*DS*) vorhanden; beim Überschuß von *D* ist *S* im wesentlichen als Mol.-Verb. *DS* vorhanden. Es besteht ein Gleichgewicht:  $DS \rightleftharpoons S + D$ . Geschwindigkeitsbestimmend für die Haupttrk. ist eine Rk. von *DS* mit *S*:  $dx/dt = K [DS] [S]$ . Der gebildete Trichloracetylxyessigester ist, wie experimentell nachweisbar, ohne Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. Die Konstanz von *K* zeigt, daß die Annahmen richtig sind; die Rk. verläuft also über einen trimolekularen Komplex mit 2 Moll. Säure. — Von den Zusätzen (0,1 Mol./l, 0,1 Mol. Säure, 0,1 Mol. Ester) wirkt Ä. am stärksten inaktivierend; fast ebenso stark hemmen Heptyl-, Octyl- u. Äthylalkohol, sowie Menthon u. Aceton, weniger Acetophenon u. Benzophenon; Anisol, Diphenyläther u. Bzl., sowie Triphenylamin u. Tribromanilin sind ohne Einfluß, während Diphenylamin die Rk.-Geschwindigkeit fast so stark wie Menthon herabsetzt. Der Einfluß der Zusätze dürfte an ihrer Einw. auf die Trichloressigsäure liegen; es wird angenommen, daß die hemmende Wrkg. auf Bldg. unwirksamer Verb. zwischen den Zusätzen u. einem Teil der Säure beruht. Die Verringerung der Rk.-Geschwindigkeit kann angenähert als Maß für die Affinitäten der Zusätze zur Trichloressigsäure angesehen werden. — *Trichloracetylglykolsäureäthylester*, Kp.<sub>11</sub> 120°, aus Trichloressigsäure u. Diazoessigester. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 156. 321—51. Okt. 1931. Leipzig, Univ., Chem. Inst.) LORENZ.

**Samuel Lenher**, *Die Reaktion zwischen Sauerstoff und Äthylen*. I. Ausführliche Mitt. zu C. 1931. II. 2270. — Die Verss. werden in kleinen Pyrexgläsern u. in 1-l-Gefäßen aus Glas, Quarz, Pyrex bedeckt mit K-Silicat u. KCl, Stahl oder Al durchgeführt. Die Rk.-Prodd. sind HCHO, Äthylenoxyd, HCOOH, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, Glyoxal (nur bei den Verss. in kleinen Gefäßen) u. Dioxymethylperoxyd (Hauptprod. bei den Verss. in den großen Pyrexgefäßen); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ließ sich nachweisen. Bei Füllung der Rk.-Gefäße mit Pyrexscheiben kommt die Rk. unterhalb 450° zum Stillstand; oberhalb 450° führt die heterogene Rk. zu CO<sub>2</sub>, CO u. W. Die homogene Rk. läuft in Ketten ab; einige Stufen der Rk. gehen an der Wand vor sich, wie die Änderungen der Rk.-Geschwindigkeit u. der Menge der Rk.-Prodd. bei Änderung der Oberflächen beweist. Die Rk.-Geschwindigkeit ist proportional der 3. Potenz der Äthylenkonz., u. prakt. unabhängig von der O<sub>2</sub>-Konz. — Stickoxyde katalysieren die Rk. nicht. — Die Rk. zwischen O<sub>2</sub> u. Propylen scheint nach dem gleichen Mechanismus wie die Äthylenoxydation abzulaufen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3737—51. Okt. 1931. Wilmington, Delaware, Du Pont de Nemours & Co., Experimental Stat.) LORENZ.

**Samuel Lenher**, *Die Reaktion zwischen Sauerstoff und Äthylen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Rk. zwischen O<sub>2</sub> u. Äthylen wird nun bei kurzer Kontaktzeit (einige Sek.) in einem Umlaufsystem mit Rk.-Gefäß aus Pyrex bei Temp. über 410° untersucht. Die Rk.-Prodd. werden mit W. u. mit akt. Kohle abgefangen. Rk.-Prodd. sind: Äthylenoxyd, Acetaldehyd, HCHO, HCOOH, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. höhere Olefine, hauptsächlich Propylen u. (weniger) Butylen. Im großen u. ganzen fallen die Ausbeuten an den ersten beiden Stoffen mit steigender Temp., während besonders die Ausbeute an Olefinen zunimmt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Hochtemp.-Verss. mit niedrigerem O<sub>2</sub>-Zusatz angestellt wurden. Weitere Verss. der letzten Art zeigen, daß die Polymerisation hier die Oxydation überwiegt. Propylen, Butylen u. auch Amylen werden gefunden, bei einem Vers. bei 600° auch Methan. Die Polymerisation wird durch die Ggw. von O<sub>2</sub> aktiviert; ohne O<sub>2</sub> tritt bei 535° keine Polymerisation ein. — Die Bldg. von Propylen kann auf verschiedene Weise erklärt werden, am einfachsten durch die An-

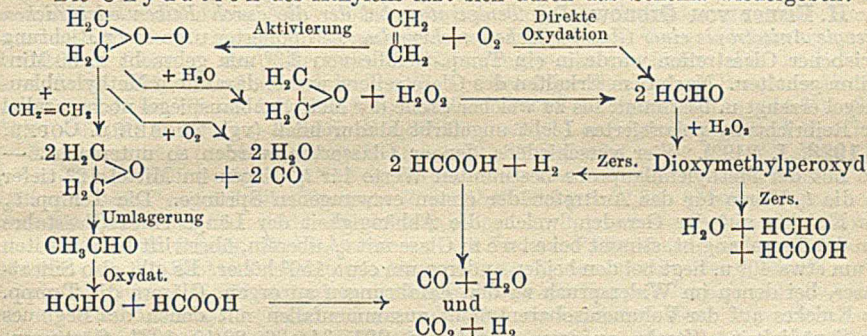
nahme, daß sich aus angeregtem Äthylen zwei Methylene Radikale bilden, die sich mit weiterem  $C_2H_4$  zu Propylen umsetzen. — Da die Bindungswärme der  $C=C$ -Bindung rund 125 kcal, die der olefin.  $CH$ -Bindung aber 92 kcal ist, wäre zu erwarten, daß eher Dehydrierung als Aufspaltung der Doppelbindung erfolgt. Um die Bevorzugung von Polymerisation vor Oxydation oder Dehydrierung zu erklären, muß angenommen werden, daß die  $C=C$ -Bindung unter Mitwrg. des  $O_2$  aktiviert u. geöffnet wird:



Da Propylen in größerer Ausbeute erhalten wird als Butylen, so ist anzunehmen, daß die Dissoziation in  $CH_2$ -Radikale der häufiger vorkommende Aktivierungsprozeß ist. Butylen wird wahrscheinlich durch Rk. zwischen  $H_2C=CH_2$  u.  $H_2C-CH_2$  gebildet, u. die Amylene, die bei  $600^\circ$  entstehen, stammen aus Rkk. zwischen Propylen u.

$H_2C-CH_2$  oder Propylen mit  $CH_2$ .

Die Oxydation des Äthylens läßt sich durch das Schema wiedergeben:



(Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3752—65. Okt. 1931. Wilmington, Delaware, Du Pont de Nemours & Co., Experimental Stat.)

LORENZ.

**Kenzo Tanaka und Keiichi Kamino**, *Druckzwillinge in weißem Zinn und Zink*. Mit Hilfe von LAUE-Aufnahmen werden die Zwillingsebenen für weißes Zinn u. für Zink als (331) bzw. (10 $\bar{1}$ 2) bestimmt. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 14. 79—83. Mai 1931. Kyoto.)

TRÖMEL.

**Yoshio Fukami**, *Die Anordnung der Mikrokrystalle in gepreßten Einkrystallplatten aus Aluminium*. III. (II. vgl. C. 1930. II. 3237.) Unter Berücksichtigung der anfänglichen Lage der kristallograph. Achsen in der Probe u. der Richtung des Materialflusses beim Pressen werden die auftretenden Anordnungen der Mikrokrystalle untersucht u. ihre Gesetzmäßigkeiten festgelegt. Die Beziehungen zwischen den Orientierungen in einer durch Pressen erhaltenen, rechteckigen Platte u. in gewalzten Folien wurden für Ein- u. Vielkrystallproben festgelegt, u. gezeigt, daß diese beiden Fälle nahezu übereinstimmen, wenn die Richtung des Materialflusses beim Pressen als Walzrichtung angesehen wird. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 14. 97—113. Mai 1931. Kyoto.)

TRÖMEL.

**Eberhard Schapitz**, *Versuche zur Analyse der Einschnürung an Zerreißstäben*. Die Zerreißvers. wurden an Stäben aus *Cu*, *Flußeisen*, *Mangansiliciumstahl* u. *Chromnickelstahl* ausgeführt. Die Verformung wird bei langen Stäben im wesentlichen durch das Formänderungsgesetz des Werkstoffes mit seinen örtlichen Verschiedenheiten bestimmt. Bei Stäben von n. Länge stört die Stabkopfsteifung diesen Verlauf. Die Einschnürung tritt dort ein, wo unter der Wrkg. beider Einflüsse die Fließlast zuerst konstant wird. Schiefe Einspannung vermag bei dehnbaren Metallen die Einschnürung nicht zu verlagern. Die Wrkg. der Stabkopfsteifung verstärkt sich vor der Höchstlast.

Im Übergangsbereich hängen Höchstlast u. zugehörige Drehung außer von den Eigg. der schwächsten Stelle auch vom Grade der Nachwrkg. u. der Geschwindigkeitsverteilung über die Stablänge ab. Die Restverformungen werden dabei durch die Nachwrkg. bestimmt. Der Übergang vom gleichmäßigen Dehnen zum Einschnüren ist stetig, daher ein exaktes Abgrenzen unmöglich. Während des Einschnürens nimmt der jeweils noch plast. verformbare Bereich mit fortschreitendem Einschnüren ab. Die Konturlinien der zerrissenen Stäbe haben im Einschnürgebiet einen Bereich, in welchem sie ungefähr affine Kurven sind. Außerhalb dieses Bereiches wirken die Faktoren für die Restdehnungen auch entscheidend auf die Konturform ein. (Ztschr. Physik 70. 641—61. 22/7. 1931. Berlin, Techn. Hochschule.) KLEVER.

**G. Tammann** und **H. Elsner v. Gronow**, *Über das Ritzen von Spiegelglas*. Die Art der bei verschiedenen Belastungen durch dieselbe Diamantspitze unter verschiedenen Fl. bei sonst gleichen Bedingungen erzeugten Risse wird untersucht. Ritzgeschwindigkeit in allen Fällen 2 cm/sec. Mit wachsender Belastung nimmt die Zahl u. Stärke der Brücke an der Ritzlinie zu. Die Zahl ist am größten beim Ritzen an der Luft, Fl. wirken verschieden stark bruchhindernd (Tabelle). — Deutung: Die Oberfläche des Glases ist durch die Luftfeuchtigkeit korrodiert. Berg u. Tal. Falls die ritzende Spitze die Täler der Oberfläche mit Fl. gefüllt vorfindet, muß sie diese komprimieren u. dringt nicht so tief in die Täler ein. — Das Glas wird in keinem Fall plast. verformt. Auch das Erscheinen der Politur beim *Polieren* von Gläsern darf nicht auf plast. Fließen kleiner Glasteilchen zurückgeführt werden. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201. 37—40. 28/10. 1931. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.) SKALIKS.

**H. Elsner** von **Gronow**, *Die Temperatur, bei der die durch Reiben oder Ziehen erzeugte Anisotropie einer Glasoberfläche verschwindet*. Ein polierter u. in einer Richtung geriebener Glasstreifen wurde in ein Temp.-Gefälle von 2,39°/mm gebracht u. 30 Min. in ihm gehalten. Nach dem Erkalten des Glasstreifens wurde darauf ein Methylenblauspiegel erzeugt u. bestimmt, bis zu welcher Stelle der Methylenblauspiegel noch parallel zur Reibrichtung polarisiertes Licht ungefärbt hindurchließ (vgl. ZOCHER u. COPER, C. 1928. I. 2492). Vier verschiedene Jenaer Glassorten wurden so untersucht. — Die mit der Methylenblauprobe bestimmten Werte für  $t'_g$  liegen im Mittel 12° tiefer als die  $t_g$ -Werte für das Auftreten der ersten erzwingenen Sprünge. Die Temp.  $t_w$  des Knickes auf der Geraden, welche die Abhängigkeit der Länge eines Glasstabes von der Temp. angibt, stimmt bei einem Glase mit  $t'_g$  überein, übertrifft beim zweiten  $t'_g$  um etwa 40° u. liegt bei den beiden anderen um etwa 150° höher. Es gibt also Silicatgläser, bei denen im Widerspruch zu den Erfahrungen an organ. Gläsern die Temp. des Knickes auf der Volumensobaren nicht zusammenfallen mit denen des Beginnes der Sprödigkeit. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201. 34—36. 28/10. 1931. Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie.) SKALIKS.

**H. Brandes** und **M. Volmer**, *Zur Theorie des Krystallwachstums*. Die Arbeiten zur Bldg. von verschieden angelegten Netzebenenkeimen auf der (001)-Fläche eines Steinsalzkrystalles werden aus den elast. Ionenkräften nach MADELUNG berechnet. Es ergeben sich für eine Übersättigung von 1%:  $2,3 \cdot 10^{-9}$  Erg inmitten der Fläche,  $1,07 \cdot 10^{-9}$  Erg an der Ecke,  $1,57 \cdot 10^{-9}$  Erg an der Kante. Die Keimbldg. wird also bei Zimmertemp. am leichtesten an der Ecke stattfinden. Dieses Resultat steht qualitativ im Einklang mit dem aus den Anlagerungsarbeiten von Einzelmolekülen nach KOSSEL u. STRANSKI berechneten; nur ist zu bedenken, daß diese Einzelarbeiten gegenüber dem Keimbildungsaufwand verschwindend klein sind. Worauf es bei der Bldg. neuer Keime ankommt, ist nicht das Einzelereignis der Anlagerung einzelner Moll., welche allermeist durch die Wärmebewegung nach kurzer Zeit wieder in die Lsg. zurückgeführt werden, sondern die erfolgreiche Wiederholung derartiger Vorgänge als Bedingung für die Bldg. wachstumsfähiger Keime. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 155: 466—70. Aug. 1931. Berlin, Techn. Hochschule.) CASSEL.

**Armin Tschermak**, *Krystallisationsströme und Bioaktionsströme*. (Vgl. C. 1931. II. 2564.) Die Krystallisationsströme gestatten eine gewisse Analogisierung mit Aktionsströmen von geringer Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Der Vergleich ist eingeschränkt durch die Gegensinnigkeit des Stromverlaufs. Auch sind die übersätt. Lsgg. „immun“ gegenüber elektr. Einww. (PFLÜGERS Arch. Physiol. 228. 225—33. 5/10. 1931. Prag, Physiolog. Inst. Deutsch. Univ.) TRÖMEL.

**M. Leontowitsch**, *Zur Kinetik der Schwankungen*. Es wird ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit einer Konz.-Verteilung in einer Lsg. bei einer bestimmten Anfangsverteilung gegeben. Die Methode für die Best. des Schwankungsspektrums, d. h. die

Best. der statist. Mittelwerte der Quadrate der Koeff. der raumzeitlichen FOURIER-Entw. der Schwankungen wird mitgeteilt. Die Methode wird auf Konz.- u. D.-Schwankungen in Fll. angewandt. Die Folgerungen der Theorie, welche die Feinstruktur der Linien des Streulichtes betreffen, werden im Zusammenhang mit vorliegenden Vers.-Ergebnissen diskutiert. (Ztschr. Physik **72**. 247—56. 14/10. 1931. Moskau, Physikal. Inst. d. Univ.)

SKALIKS.

**Bertha Sisskind und I. Kasarnowsky**, *Untersuchungen über die Löslichkeit der Gase. 1. Mitt. Löslichkeit des Argons unter hohen Drucken*. Es wird die Löslichkeit des Argons bei  $+0,2^{\circ}$  in W. für Drucke von 25—125 Atm. bestimmt. Bis zu 50 Atm. ergibt sich eine gute Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes, bei höheren Drucken wurde dagegen eine stark verminderte Löslichkeit gefunden. Auch bei Methylalkohol u. A. ergaben sich große Abweichungen vom HENRYschen Gesetz, aber hier in Gestalt einer Löslichkeitszunahme, die für den Druckbereich bis 100 Atm. ein Maximum in der Nähe von 50 Atm. zu haben scheint. Es werden weiter die Löslichkeiten des Argons bei  $+0,2^{\circ}$  u. 25 Atm. in Pentan, Ä., Aceton u. Benzaldehyd bestimmt. Dabei ist die Löslichkeit in Aceton um ca. 40% größer, als dem HENRYschen Gesetz entspricht. — Vff. diskutieren das entgegengesetzte Verh. von W. u. den beiden Alkoholen in bezug auf die Abweichungen vom HENRYschen Gesetz unter Berücksichtigung der Änderungen des Assoziationszustandes dieser Fll. unter dem Einfluß höherer Drucke. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. **200**. 279—86. 29/9. 1931.)

COHN.

**Philip C. Scherer jr.**, *Löslichkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak*. Die Best. wird so vorgenommen, daß eine bekannte Menge Salz in einem bekannten Vol.  $\text{NH}_3$  durch Kondensation von  $\text{NH}_3$  vollkommen gel. wird. Durch Erniedrigung der Temp. werden nun einige Krystalle ausgefrenen u. bei langsamer Temp.-Steigerung unter konstanter Rührung der Klärpunkt als Sättigungspunkt bestimmt. Die Löslichkeit in 100 ccm  $\text{NH}_3$  nimmt mit sinkender Temp. bei folgenden Salzen linear ab (in g):  $\text{NaCl}$  2,18 ( $-34,9^{\circ}$ ) auf 1,35 ( $-42,8^{\circ}$ );  $\text{NaBr}$  11,53 ( $-35,3^{\circ}$ ) auf 7,37 ( $-44,6^{\circ}$ );  $\text{NaJ}$  54,6 ( $-31,5^{\circ}$ ) auf 44,8 ( $-42,2^{\circ}$ );  $\text{NH}_4\text{Cl}$  9,6 ( $-34,6^{\circ}$ ) auf 5,2 ( $-49,6^{\circ}$ );  $\text{NH}_4\text{J}$  71,2 ( $-35,3^{\circ}$ ) auf 62,1 ( $-50,0^{\circ}$ );  $\text{NH}_4\text{Br}$  52,0 ( $-31,8^{\circ}$ ) auf 47,1 ( $-50,0^{\circ}$ );  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  77,9 ( $-34,0^{\circ}$ ) auf 70,1 ( $-50,6^{\circ}$ ).  $\text{NaNO}_3$  verhält sich anormal; die Löslichkeit steigt u. fällt von  $-47,5^{\circ}$  mit fallender Temp., z.B. bei  $48,0^{\circ}$  58,5 g u.  $52,3^{\circ}$  g. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3694—97. Okt. 1931. Blacksburg, Virginia, Polytechnic Inst.)

LORENZ.

**Sterling B. Smith**, *Gleichgewichte in dem System: Phthalsäure—Kaliumphthalat—Wasser*. Die Löslichkeitsbeziehungen im genannten System werden bei 0, 25, 35 u.  $60^{\circ}$  bestimmt. Bis zu  $36,67^{\circ}$  besteht in der festen Phase ein Doppelsalz,  $\text{K}_2\text{P} \cdot 4 \text{H}_2\text{P} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (P = Phthalsäureion). — Saures Kaliumphthalat als Urtitersubstanz sollte daher aus wss. Lsg. bei Temp. nicht unter  $35^{\circ}$  umkrystallisiert werden. (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3711—18. Okt. 1931. Hartford, Conn., Trinity Coll., Jarvis Chem. Lab.)

LORENZ.

**Wildor D. Bancroft und Avery B. George**, *Katalytische Wirkung eines Aluminiumoxydkatalysators*. Vff. wollen zwischen der Ansicht von ADKINS (C. 1923. I. 1267) u. der Theorie von TAYLOR entscheiden; untersucht wird die Zers. von Äthylacetat. Eine Best. des Verhältnisses der Gewichte von entstehendem  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{CO}_2$  (A : K) gibt ein Maß für den Rk.-Verlauf. —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren werden nun dargestellt durch Fällung von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_3$  (1), durch Einengen der Lsg. bis zur Trockne (2), durch Hydrolyse von  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (3); Bimsstein wird mit den 3 Katalysatoren imprägniert (4, 5, 6 entsprechend 1, 2, 3); schließlich wird Bimsstein allein als Katalysator verwendet. — Wenn die ADKINSSche Erklärung richtig ist, dann muß bei Sinterung eines weitporigen Katalysators, der die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung begünstigt, eine Bevorzugung der W.-Abspaltung eintreten. 1 u. 3 werden bei hoher Temp. geglüht; bei beiden steigt das Verhältnis A/K um rund 14% an. Die Differenz erscheint aber zu klein, als daß aus ihr Schlüsse gezogen werden könnten. — Da der Effekt der Sinterung nicht groß genug war, um die Erklärung der Katalysatoreigg. zu ermöglichen, wird der Einfluß adsorbierter Ionen untersucht. — Die Ergebnisse der Verss. sprechen zugunsten der Theorie von TAYLOR. (Journ. physical Chem. **35**. 2943—49. Okt. 1931. Cornell Univ.)

LORENZ.

**Curt Schuster**, *Über die Kinetik der katalytischen Hydrierung des Äthylens*. Die Kinetik der Äthylenhydrierung wurde durch Abreagierenlassen der Adsorptionsschicht an einem Kontakt aus akt. Kohle mit kleinen Mengen Fe u. Cu bei niedrigen Temp. untersucht. Die Geschwindigkeit der Hydrierung des adsorbierten Äthylens ist nach der ersten Ordnung abhängig vom  $\text{H}_2$ -Druck u. oberhalb einer gewissen Grenze unabhängig von der Äthylenkonz. in der Oberfläche; unterhalb dieser Grenze wird die

Geschwindigkeit von der Konz. abhängig. Diese Grenze ist abhängig vom gewählten Kontakt. Aus der Best. dieser Grenze ergibt sich die Möglichkeit, die Zahl der hydrierenden wirkenden akt. Stellen zu ermitteln. Sie ergibt sich von der Größenordnung  $10^{19}$  pro g Kontakt. — Die Temp.-Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit innerhalb des Gebietes von  $-84$  bis  $+50^\circ$  ist sehr klein u. beträgt etwa  $1,6$  für  $25^\circ$ , was einer „Aktivierungswärme“ von  $2000$  cal entsprechen würde. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. **14**. 249—64. Okt. 1931. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. d. I. G. Farbenind. A.-G.)

KLEVER.

**G. Hugel und Friess**, *Beitrag zum Studium über den Mechanismus der Hydrierungskatalyse mit Natriumhydrid*. Vff. stellen fest, daß NaH bei hohen H-Drucken die Hydrierung der Subst. (aromat. KW-stoffe u. Subst. mit Doppelbindungen) katalyt. begünstigt, bei denen die gleiche Wrkg. durch  $\text{NaNH}_2$  erzielt wird, u. die mit  $\text{NaNH}_2$  Anlagerungsverbb. bilden (vgl. WOOSTER u. SMITH, C. **1931**. I. 1756) u. nehmen an, daß im Falle des NaH ebenfalls intermediär Additionsverbb. entstehen. Es zeigte sich, daß die katalyt. Einw. bei der Temp. am größten ist, bei der das Na im Autoklaven am schnellsten H aufnimmt, während es bei höheren Temp. zu einem Katalysator für die Vererackung wird (Beispiele: Dibenzyl, Polystyrol). (Bull. Soc. chim. France [4] **49**. 1042—47. Juli 1931.)

ELSTNER.

**T. S. Wheeler**, *Eine vorläufige Betrachtung der Kinetik der Verbrennung von Methan mittels Kupferoxyds*. (Vgl. C. **1931**. II. 954.) Vf. will die Ergebnisse von CAMPBELL u. GRAY (C. **1931**. I. 2307) der Unters. der  $\text{CH}_4$ -Oxydation an CuO analyt. verwenden. Die Rk.-Hemmungen bei den stat. Verss. scheinen durch den Druck der gasförmigen Rk.-Prodd. bedingt zu sein. Die Ergebnisse der Verss. lassen sich durch die Gleichung  $\frac{dx}{dt} = A - Bx$  (1) ( $x$  die in der Zeit  $t$  oxydierte  $\text{CH}_4$ -Menge,  $A$  u.  $B$  Konstanten für jede Temp. u. jeden Reinheitsgrad des  $\text{CH}_4$ ). Da im abgeschlossenen System mit konstantem Anfangsdruck die Partialdrucke der gasförmigen Rk.-Prodd. proportional dem oxydierten Methananteil  $x$  u. der ursprünglichen Reinheit des Methans  $a$  sind, so zeigt Gleichung 1, die in der Form:  $\frac{dx}{dt} = k_1(1 - k_2ax)$  (2) geschrieben werden kann, an, daß die Verzögerung vom Partialdruck eines oder beider Rk.-Prodd. abhängt;  $k_1$  stellt die anfängliche Oxydationsgeschwindigkeit dar. 2 gibt die Vers.-Ergebnisse gut wieder. Die Aktivierungswärme beträgt  $32\,000$  cal. — Bei den Strömungsverss. kann die Rk. als bei konstantem Druck ablaufend angesehen werden, da der Druckabfall längs des Rk.-Rohres vernachlässigt werden kann. Da die Rk. in der Gasphase  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist, ist der Partialdruck der Prodd. proportional  $a/(1 + 2ax)$ , u. Gleichung 2 geht über in:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \{1 - [k_2 a x / (1 + 2ax)]\}.$$

Aus dieser Gleichung wird, daß  $t$  bei den Verss. nicht gemessen werden kann, nach einem Vorgang von PEASE (C. **1930**. I. 664) eine Gleichung abgeleitet, die an den experimentellen Werten geprüft u. bestätigt werden kann. Die Aktivierungswärme ergibt sich zu  $41\,000$  cal. Die Rk.-Geschwindigkeit ist etwa 10-mal größer, als aus der Rk.-Geschwindigkeit bei den stat. Verss. gleicher Temp. geschätzt werden kann. Die Werte für  $k_2$  stimmen in den beiden Vers.-Reihen nicht überein. — Es wird nun versucht, die Gleichung 2 zu interpretieren. Es wird angenommen, daß die Rk. an der Grenzfläche zwischen Cu u. CuO stattfindet, u. daß die Grenzfläche während der Rk. nach innen wandert; die Größe der Grenzfläche kann als konstant angenommen werden.  $\text{CH}_4$  kann durch die Cu-Haut, die sich nach den ersten Stadien der Rk. über dem CuO ausbildet, frei diffundieren, u. wird fest adsorbiert, so daß die Grenzfläche selbst bei niedrigen Drucken gesätt. ist. Die Rk. setzt gleichmäßig an der Grenzfläche ein mit einer Geschwindigkeit, die durch die Aktivierungswärme bestimmt ist. Die Rk.-Prodd. können  $\text{CH}_4$  von der Grenzfläche verdrängen; der von den Rk.-Prodd. eingenommene Teil der Grenzfläche ist proportional dem Druck. Dem kann entgegengehalten werden, daß nach der LANGMUIRSCHEN Theorie nur ein kleiner Teil der Oberfläche von einem Gase bedeckt wird, wenn die Adsorption druckabhängig ist. Die Gleichung 2 kann aber auch dahin ausgelegt werden, daß ein bestimmte Teil der Zusammenstöße eines oder beider Rk.-Prodd. die Rk. der aktivierten  $\text{CH}_4$ -Moll. verhindert. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**. 874—82. 15/7. 1931. Hartford, Northwick, Cheshire.)

LORENZ.

**Willis W. Floyd**, *Der Einfluß starker Elektrolyte auf die durch Salzsäure katalysierte Rohrzuckerinversion bei  $30^\circ$* . Die Geschwindigkeitskoeff. der Rohrzuckerinversion durch  $0,1$ -n. HCl in verschiedenen konz. Lsgg. von NaCl,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{MgSO}_4$  werden bei  $30^\circ$  bestimmt. Die Chloride beschleunigen die Rk. sehr stark; die Beschleunigung wird mit größerer Salzkonz. größer. Sie geben einen positiven primären



Salzeffekt (vgl. BRÖNSTED u. KING, C. 1926. I. 577; Änderung des Aktivitätskoeff. eines Rk.-Partners), der in verd. Lsg. linear, im gesamten Konz.-Bereich exponentiell von der Salzkonz. abhängt. Die Sulfate verzögern die Inversion beträchtlich; sie üben einen negativen sekundären Salzeffekt aus (Konz.-Änderung). Je höher hydratisiert die Ionen des zugesetzten Salzes sind, um so größer sind die positiven primären Effekte. Die von SCHMID u. OLSEN (C. 1927. I. 1262) gegebene Gleichung beschreibt nur die positiven Effekte der Chloride in mehr als 0,5-mol. Lsg. mit genügender Genauigkeit. — Der Temp.-Koeff. der Inversion ist in den Chloridlsgg. der gleiche, wie in salzfreier Lsg., in MgSO<sub>4</sub>-Lsg. niedriger. (Journ. physical Chem. 35. 2968—84. Okt. 1931.) LOR.

M. Chambon et R. Boulud, Travaux pratiques de 1re année. Chimie générale. Paris: J. Desvignes 1931. 8<sup>o</sup>. Br.: 18 fr.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**Enrique Gaviola**, *Dualität und Determinismus. Das Doppelsystem der in der Physik gebräuchlichen Begriffe und das Kausalitätsgesetz.* (Contrib. Estudio Ciencias fisic. mat., La Plata 5. 245—75. Sept. 1931. La Plata, Instituto de Física.) HARTN.

**Edward Mack jr.**, *Die Gestalt und Größe der Moleküle.* (Scient. Monthly 33. 365—74. Okt. 1931. Ohio State Univ.) SKALIKS.

**San-ichiro Mizushima**, *Streuung von Atomen.* Die Streuung eines Atoms durch ein anderes wird quantenmechan. behandelt und gefragt, ob es ein Maximum in der Winkelverteilung der gestreuten Atome gibt, wie das Maximum mit der Wellenlänge der DE BROGLIE-Wellen zusammenhängt u. wie dieses Maximum durch die MAXWELLSche Verteilung beeinflusst wird. (Physikal. Ztschr. 32. 798—803. 15/10. 1931. Leipzig, Phys. Inst.) RUPP.

**N. Fuchs**, *Über zweidimensionale Krystalle.* Die Oberflächenkrystallisation des Paraffins wird mittels der Taumethode festgestellt u. die Krystalldicke bei dem Paraffin C<sub>34</sub>H<sub>70</sub> bestimmt. Das Paraffin C<sub>34</sub>H<sub>70</sub> wurde mittels Elektrolyse von stearinsäurem K dargestellt u. besaß nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen scharfen F. bei 72,9°. Als Lösungsm. wurde farbloses Mineralöl (Paraffinum liquidum) verwendet. Die aus diesen Lsgg. auskrystallisierenden Oberflächenkrystalle erwiesen sich unter bestimmten Bedingungen als monomolekular, d. h. bestehen aus einer einzigen Schicht parallel gelagerter Moll., die als zweidimensionale Krystalle bezeichnet werden können. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 14. 285—89. Okt. 1931. Moskau, Techn. Hochsch., Lab. f. Kolloidchem.) KLEVER.

**N. H. Kolkmeijer** und **A. L. Th. Moesveld**, *Präzisionsbestimmung der Dimensionen von Krystallgittern.* Eine einfache DEBYE-SCHERRER-Kamera wird beschrieben, die genaue Zentrierung des Präparats erlaubt u. in welcher eine gut definierte u. meßbare Lage des Films gewährleistet ist. Alle wichtigen Korrekturen werden ausführlich untersucht. Anwendungsbeispiel: Steinsalz. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallechem. 80. 63—90. Sept. 1931. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) SKAL.

**M. C. Neuburger**, *Gitterkonstanten 1931.* Tabellar. Zusammenstellung der zurzeit besten Werte der Kantenlängen der Elementarzellen der chem. Elemente mit Angaben über Gittertypus, At.-Gew., Ordnungszahl, D., „Atomradius“, „Atomraum“, „Packungsdichte“, „Vol. pro Atom“ u. „At.-Vol.“. — Literatur. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallechem. 80. 103—31. Sept. 1931. Wien.) SKALIKS.

**H. E. Farnsworth**, *Elektronenbeugung an einem Silberkrystall.* Bei der Elektronenbeugung an Ag-Einkrystallen treten, ähnlich wie der Vf. für Cu gefunden hat, neben den Beugungsmaximis mit einem Brechungsindex Satelliten auf, die für eine verwinkelte Änderung des Gitterpotentials nahe der Metalloberfläche sprechen. (Physical Rev. [2] 37. 1017—18. 15/4. 1931.) RUPP.

**Sven Arrhenius** und **A. Westgren**, *Röntgenanalyse der Kupfer-Siliciumlegierungen.* Die Arbeit ist ein Glied der im unten genannten Institut ausgeführten Unterr. über Struktur analogien intermetall. Phasen. — Das von SMITH (Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., Inst. Met. Div. 1929. 414) aufgestellte Zustandsdiagramm konnte im wesentlichen als richtig bestätigt werden u. mußte nur in einigen Punkten etwas abgeändert werden. Im System treten wenigstens 5 verschiedene intermediäre Phasen auf. Von diesen sind 2,  $\beta$  u.  $\delta$ , nur bei hoher, u. 2,  $\gamma$  u.  $\epsilon$ , nur bei niedriger Temp. stabil, während die fünfte,  $\eta$ , sich bei der Erstarrung der Legierung bildet u. auch bei niedriger Temp. stabil ist. —  $\beta$  (etwa 14,5 At.-% Si) hat hexagonal dichteste Kugelpackung der Atome. Elementarzelle:  $a_1 = 2,588$ ;  $a_3 = 4,176$  Å. —  $\gamma$ , mit etwa 17 At.-% Si, hat dieselbe Struktur

wie  $\beta$ -Mn. Gitterparameter: 6,210 Å. 20 Atome im Elementarkubus. Die Stabilität des Gitters ist wahrscheinlich, wie bei der Verb.  $\text{Ag}_3\text{Al}$ , durch das Mengenverhältnis 3:2 zwischen Valenzelektronen u. Atomen bedingt. Die Phase dürfte demgemäß mit der Formel  $\text{Cu}_5\text{Si}$  bezeichnet werden können. —  $\delta$ , die bei etwa 18 At.-% Si homogen ist, hat wahrscheinlich eine Struktur von deformiertem  $\gamma$ -Messingtypus. —  $\epsilon$  hat 21 At.-% Si u. raumzentriert kub. Gitter. Gitterkonstante: 9,694 Å. 76 Atome in der Elementarzelle. Die Formel dürfte demgemäß  $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$  sein. —  $\eta$  mit etwa 25 At.-% Si hat wahrscheinlich hexagonale Gitter, das von einem kub. vom Typus des  $\beta$ -Messings wenig abweicht. — Die Gitterdimensionen variieren sehr wenig mit der Änderung der Konz. innerhalb der Homogenitätsgebiete. Das Vol. pro Atom steigt ein ganz wenig mit dem Si-Geh. Dieses bildet einen Gegensatz zu den Verhältnissen bei der  $\alpha$ -Fe-Si-Phase, die sich unter erheblicher Kontraktion bildet, was wahrscheinlich mit der unaufgefüllten Lücke im M-Niveau der Fe-Atome in Zusammenhang steht. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 14. 66–79. Sept. 1931. Stockholm, Inst. f. allgem. u. anorgan. Chemie d. Univ., Metallograph. Inst.) SKALIKS.

**E. Zintl und A. Harder, Über Alkalihydride.** Es werden Vorr. beschrieben zur Darst., volumetr. Analyse u. röntgenograph. Unters. der Alkalihydride unter Ausschluß von Luft. Die röntgenograph. Unters. nach der Pulvermethode ergab, daß sämtliche Alkalihydride NaCl-Struktur mit je 4 Atomen Metall u. H im Elementarkörper besitzen. Die Gitterkonstanten betragen:  $\text{LiH}$  4,084 Å (D.ber. 0,77, Mol.-Vol. 10,3),  $\text{NaH}$  4,880 Å (1,36, 17,6),  $\text{KH}$  5,700 Å (1,43, 28,1),  $\text{RbH}$  6,037 Å (2,59, 33,3) u.  $\text{CsH}$  6,376 Å (3,41, 39,3). Die Intensitätsabstufung der Interferenzen liefert keine Anhaltspunkte für die Annahme, daß die negativen H-Ionen im Gitter frei beweglich sind. Mit Hilfe der GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien ergibt sich ein Wirkungsradius des Hydridions von 1,26 in LiH bis 1,54 im CsH. Die Analogie der Alkalihydride mit den Alkalihalogeniden, insbesondere den Fluoriden, wird hinsichtlich des Grades der kristallochem. Verwandtschaft von LiH u. LiF geprüft, deren Gitterkonstante sich nur um 1,5% unterscheiden. Beide Salze sind im festen Zustand nicht vollständig mischbar. Eine geringe Linienverschiebung im Interferenzbild macht es wahrscheinlich, daß das Fluorid das Hydrid unter Mischkristallbildg. aufzunehmen vermag. Beide Salze scheiden sich aus der Mischschmelze mit gleicher kristallograph. Orientierung ab. Hydride u. Fluoride sind kristallochem. nicht weniger verwandt wie Fluoride u. Chloride. Während die Unterschiede im letzteren Fall auf der verschiedenen Größe des Anions beruhen, müssen sie im ersteren Fall auf die Unterschiede des peripheren Baues der negativen Ionen zurückgeführt werden. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B. 14. 265–84. Okt. 1931. Freiburg i. Br., Univ., Chem. Lab.) KLEVER.

**W. Laschkarew und A. Alichanian, Asterismus der Laueaufnahmen des Steinsalzes und innere Spannungen.** Der Zusammenhang zwischen den opt. wahrnehmbaren inneren Spannungen u. dem Asterismus wird untersucht, indem Proben gleichzeitig im polarisierten Licht u. mit Röntgenlicht geprüft werden. Der Kristall wird einer einseitigen Pressung in [1 0 0]-Richtung unterworfen, nach der Entlastung wird die LAUE-Aufnahme in derselben Richtung hergestellt. — Die Verss. zeigen, daß bei Steinsalz die Erscheinung des Asterismus von den inneren Spannungen unabhängig ist. Der Asterismus ist ein Kriterium für die Deformation des Kristallgitters, er hängt qualitativ u. quantitativ von der Belastung ab; über die Existenz latenter Spannungen läßt sich aus dem Nachweis des Asterismus nichts aussagen. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 80. 353. Okt. 1931. Leningrad, Physikal., Techn. Röntgen-Inst.) SKALIKS.

**L. Passerini und M. Baccaredda, Untersuchungen über Spinelle.** IV. Die Sulfochromite von Mangan und Cadmium. (III. vgl. C. 1931. I. 2017, vgl. auch folg. Ref.) Die durch Zusammenschmelzen der Hydroxyde mit S in  $\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre oder aus  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$  u. Chloridlsg. hergestellten Salze  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  u.  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  haben Spinellstruktur mit folgenden Dimensionen:  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$   $a = 10,045$  Å,  $v = 1013,56 \cdot 10^{-24}$  ccm, D. berechnet für 8 Moll. in der Elementarzelle 3,736, gefunden D. 22,344;  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$   $a = 10,190$  Å,  $v = 1058,09 \cdot 10^{-24}$  ccm, D. berechnet 4,295. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 33–37. 1931.) R. K. MÜLLER.

**G. Natta und L. Passerini, Sulfosalze mit Spinellstruktur.** (Vgl. vorst. Ref.) An Linnet von Littfeld werden folgende Elementardimensionen gemessen:  $a = 9,41$  Å,  $v = 833,2 \cdot 10^{-24}$  ccm, D. berechnet für 8 Moll.  $\text{Co}_3\text{S}_4$  in der Elementarzelle 4,87; die beobachtete Intensität stimmt mit der für Spinellstruktur berechneten befriedigend

überein. Dasselbe gilt für das aus  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$  u.  $\text{ZnCl}_2$ -Lsg. hergestellte  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  mit den Dimensionen  $a = 9,92 \text{ \AA}$ ,  $v = 976 \cdot 10^{-24} \text{ cm}$ , D. berechnet für 8 Moll. 4,05. Aus diesen u. den vorst. Unters. ergibt sich also, daß nicht nur Oxyde, sondern auch Sulfide vom Typus  $A B_2 X_4$  Spinellstruktur besitzen können. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 38—43. 1931. Mailand, Techn. Hochsch., Lab. f. allg. Chem.) R.K.M.

**W. H. Zachariasen**, *Die Struktur der Gruppen  $\text{XO}_3$  in Krystallen*. Die allgemeinen Ergebnisse über die Struktur werden zusammengestellt. Zwei Arten:

	Ebene Gruppen		Pyramidale Gruppen			
	a	r	a	r	h	
$\text{BO}_3^{-3}$ . . .	2,35 $\text{ \AA}$	1,35	$\text{SO}_3^{-2}$ . . .	2,24	1,39	0,51
$\text{CO}_3^{-2}$ . . .	2,13 $\text{ \AA}$	1,23	$\text{ClO}_3^-$ . . .	2,38	1,48	0,49
$\text{NO}_3^-$ . . .	2,14 $\text{ \AA}$	1,23	$\text{AsO}_3^{-3}$ . . .	3,28	2,01	0,67
			$\text{BrO}_3^-$ . . .	2,76	1,68	0,56
			$\text{SbO}_3^{-3}$ . . .	3,62	2,22	0,75

$a$  = Abstand O—O;  $r$  = Abstand Kation—O;  $h$  = Entfernung des Kations von der O-Ebene. — Es gilt die Beziehung  $h = a/12 \sqrt{6}$ . Diese gibt folgendes Bild der Pyramiden-gruppe: Tetraeder, mit O in 3 seiner Ecken, dem Kation im Zentrum u. 2 verlagerten Elektronen in der 4. Ecke. Ferner gilt: Eine Gruppe oder ein Mol.  $\begin{Bmatrix} XY_2 \\ XY_3 \end{Bmatrix}$  ist  $\begin{cases} \text{linear} \\ \text{planar} \end{cases}$ ,

wenn die Zahl der Valenzelektronen ( $\Sigma n$ ) gegeben ist durch  $\begin{cases} \Sigma n = 2p \\ \Sigma n = 3p \end{cases}$ , wobei  $p$  die Zahl der Valenzelektronen desjenigen Edelgases ist, welches auf  $Y$  im period. System folgt. Wenn die Anzahl Valenzelektronen in der Form  $\begin{cases} \Sigma n = 2p + \Delta \\ \Sigma n = 3p + \Delta \end{cases}$  geschrieben

werden kann, so ist die Gruppe oder das Mol.  $\begin{cases} \text{winklig} \\ \text{pyramidal} \end{cases}$ . (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 2123—30. Juni 1931. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Ryerson Physical Lab.) SKALIKS.

**T. N. White**, *Röntgenuntersuchung verschiedener Derivate des Cyclohexans: IV. i-Inosit-Dihydrat*. (III. vgl. C. 1931. II. 553.) Die Unters. bereitet Schwierigkeiten wegen der Verwitterung der Krystalle. Für jede Aufnahme wurden frische Krystalle benutzt. — Ergebnisse:  $a = 8,98$ ;  $b = 16,59$ ;  $c = 6,49 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 109,8^\circ$ . Translationsgruppe  $\Gamma_m$ . Wahrscheinlichste Raumgruppe  $C_{2h}^5 (C_{2h} p \alpha 2)$  mit 4 Moll. im Elementarkörper. — In der vorhergehenden Mitt. (I. c.) ist die Raumgruppe für *Inosit* unrichtig angegeben; es muß heißen:  $C_{2h} p 2$ . (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 80. 1—4. Sept. 1931. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Medical Res.) SKALIKS.

**T. N. White**, *Röntgenuntersuchung verschiedener Derivate des Cyclohexans: V.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Cyclohexandiol-1,2,  $\beta$ -Cyclohexandiol-1,4 (trans-Chinit) und  $\beta$ -Cyclohexandiacetat-1,4*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Unters.-Methodik war die gleiche wie bei den vorhergehenden Unters. In einigen Fällen wurden auch kristallograph. Messungen gemacht. —  $\alpha$ -Cyclohexandiol-1,2.  $a = 7,62$ ;  $b = 8,55$ ;  $c = 19,57 \text{ \AA}$ . Raumgruppe  $V_h^{15} (D_{2h} p \gamma \alpha \beta)$ . 8 Moll. im Elementarkörper. —  $\gamma$ -Cyclohexandiol-1,2.  $a = 19,13$ ;  $b = 9,92$ ;  $c = 7,23 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 103,9^\circ$ . Raumgruppe  $C_{2h}^6 (C_{2h} b \alpha 1)$ . 8 Moll. im Elementarkörper. —  $\beta$ -Cyclohexandiol-1,4.  $a = 6,32$ ;  $b = 21,2$ ;  $c = 7,27 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 96,0^\circ$ . Raumgruppe  $C_{2h}^5 (C_{2h} p \nu 2)$ . 6 Moll. im Elementarkörper. —  $\beta$ -Cyclohexandiacetat-1,4.  $a = 13,56$ ;  $b = 5,83$ ;  $c = 6,72 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 107,4^\circ$ . Raumgruppe  $C_{2h}^5 (C_{2h} p \alpha 2)$ . 2 Moll. im Elementarkörper. — Aus der Tatsache, daß FF. u. D.D. der Verb. nicht sehr differieren (obgleich sie wesentlich niedriger sind wie die höher substituierter Derivv.), wird geschlossen, daß die disubstituierten Derivv. eine mehr offene Struktur u. schwächere intermolekulare Anziehungskräfte besitzen. Die 1,2-Derivv. haben unsymm. Moll. (Mol.-Symmetrie verschieden von der kristallograph. Symmetrie), dagegen sind die 1,4-Verb. zentrosymm. Und zwar ist das Gitter des  $\beta$ -Cyclohexandiol-1,4 aus  $(C_6H_{12}O_2)_3$ -Gruppen aufgebaut, die als Ganze Symmetriezentren besitzen. (Also ist nur das zentrale  $C_6H_{12}O_2$  zentrosymm., während die beiden übrigen unsymm. sein können.) Im Diacetatgitter ist das einfache Mol. selbst zentrosymm. — Die Strukturen werden noch genauer diskutiert, ohne daß einstweilen endgültige Lsgg. angegeben werden. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 80. 5—17. Sept. 1931. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Res.) SKALIKS.

—, Die radioaktiven Konstanten. Bericht des Internationalen Radium-Standardkomitees. (Philos. Magazine 12. 609—32. Sept. 1931.) G. SCHMIDT.

**Gerhard Schmidt**, Über die Ionisierungsprozesse der  $\alpha$ -Strahlen und ihre Messung im Millikondensator. Vf. nimmt mit einer Apparatur, die im Prinzip ein MILLIKAN-scher Kondensator ist, die Ionisationskurve der Po- $\alpha$ -Strahlen auf, indem ein Öltröpfchen durch seine Umladungen pro Zeiteinheit die Ionisierungsstärke an verschiedenen Stellen der Reichweite mißt. Durch besondere Verss. wird geprüft, daß die Umladungshäufigkeit eines suspendierten Öltröpfchens tatsächlich der in seiner unmittelbaren Nähe erzeugten Ionendichte proportional ist. Die Messungen werden in Luft bei 15, 9 u. 5 cm Hg ausgeführt. Die Intensitäten der benutzten Po-Präparate lagen zwischen  $3 \cdot 10^{-2}$  bis  $2 \cdot 10^{-3}$  mg Radiumäquivalent. Die nach dieser Methode erhaltene Ionisationskurve der Po- $\alpha$ -Strahlen in Luft steht in guter Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen älteren Meßergebnissen. Der Streubereich am Ende der Reichweite beträgt maximal 5,5 mm. Die angegebene Methode bietet einen direkten Weg, durch exakte Messung der Umladungshäufigkeit an Öltröpfchen genau bekannter Größe die differentielle Ionisation  $k$  an verschiedenen Stellen der Reichweite des  $\alpha$ -Teilchens zu bestimmen. Aus der Zahl der Ladungsänderungen des Öltröpfchens um 2 Elementarquanten, die auf Einfangen eines doppelt geladenen Ions beruhen, ergibt sich für die betrachteten  $\alpha$ -Strahlen die relative Ionisierungswahrscheinlichkeit im  $K$ -Niveau für Luft. (Ztschr. Physik 72. 275—92. 21/10. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, physikal.-radioakt. Abt.) G. SCHMIDT.

**César Pawlowski**, Über die Eigenschaften der natürlichen H-Strahlen. Vf. untersucht den Einfluß folgender experimenteller Bedingungen auf die Zahl der emittierten H-Strahlen: 1. Kanalisation der  $\alpha$ -Strahlen, 2. Verkleinerung der Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen, 3. Dicke der H-Strahlen emittierenden Substanz u. 4. H<sub>2</sub>-Geh. der zur Erzeugung von H-Strahlen benutzten Substanz. Als  $\alpha$ -Strahlenquelle wird Po benutzt. Zuerst werden die H-Strahlen in reinem H<sub>2</sub> erzeugt. Die Unterss. werden hauptsächlich nach der Szintillations- u. nach der WILSONschen Nebelspurenmethode ausgeführt. Bei der Szintillationsmethode wird die Absorption der H-Strahlen in Al gemessen. Außerdem kann durch Best. des Verhältnisses  $n_H/n_\alpha$ , wo  $n_H$  die Anzahl der in einem bestimmten Reichweiteintervall endenden H-Teilchen u.  $n_\alpha$  die Zahl der auftreffenden  $\alpha$ -Teilchen bedeutet, die Verteilung der H-Teilchen als Funktion ihrer Reichweite angegeben werden. Bei den nach der WILSON-Methode ausgeführten Messungen war die Anzahl der photographierten H-Teilchen zu klein, um genaue Schlüsse ziehen zu können auf die Verteilung der H-Strahlen u. auf das Verhältnis der emittierten H-Strahlen zu den auftreffenden  $\alpha$ -Teilchen. Die weiteren Verss. des Vf. werden mit dünnen Paraffinschichten als H-Strahler ausgeführt, weil sie bessere geometr. Bedingungen für die Verteilungsmessung gestatten. — 1. Verss. ohne Kanalisation der  $\alpha$ -Strahlen. Bei den Verss. nach der WILSON-Methode hat der Paraffinstrahler eine viel größere H-Ausbeute ergeben als der H<sub>2</sub>-Strahler. Die Aufnahmen nach der WILSON-Methode werden nach der Szintillationsmethode geprüft. CO<sub>2</sub> als Absorber. Die Szintillationsmethode zeigt eine weit größere Zahl von H-Teilchen längerer Reichweite an als die WILSON-Methode; für die Anzahl von H-Teilchen kleiner Reichweiten besteht die umgekehrte Beziehung. Unterschied der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate wahrscheinlich durch die Ungenauigkeit der WILSON-Methode. 2. Verss. mit Kanalisation der  $\alpha$ -Strahlen. Absorptionsmessungen in Al. Vergleichende Messungen mit dem Spitzenzähler ergeben, daß bei  $\alpha$ -Strahlen die Anzahl der Szintillationen immer größer war als diejenige der Zählerausschläge. Die Differenz betrug ca. 10%. Die Resultate sämtlicher Messungen des Vf. bestätigen das Gesetz für die maximale Reichweite der natürlichen H-Strahlen:  $R_{H(\max)} = 4,1 R_\alpha$ . Die nicht kanalisiertem  $\alpha$ -Strahlen geben eine doppelt so große H-Strahlenausbeute als die kanalisiertem  $\alpha$ -Strahlen. Vf. untersucht weiter den Einfluß der Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Strahlen auf die H-Strahlenausbeute.  $\alpha$ -Strahlen mit 1,2 cm Reichweite sind noch fähig, natürliche H-Strahlen zu erzeugen. Die experimentellen Ergebnisse sind nicht in Übereinstimmung mit der Theorie. Aus Szintillationsbeobachtungen sowie aus WILSON-Aufnahmen geht hervor, daß die relative Anzahl  $n_H/n_\alpha$  der H-Teilchen bei Geschwindigkeitsabnahme der  $\alpha$ -Strahlen sich verringert. Vf. untersucht weiterhin den Einfluß des H<sub>2</sub>-Geh. auf die H-Strahlenausbeute. Der gleiche Wert der erhaltenen maximalen Reichweiten der H-Strahlen in Paraffin u. reinem H<sub>2</sub> läßt erkennen, daß die Energie der Protone nicht von der chem. Verb. des H<sub>2</sub> abhängt u. daß die Ggw. von C-Atomen in einem Paraffinmol. keinen Einfluß auf die Emission von H-Strahlen hat. (Ann. Physique 16. 150—95. Sept. 1931. Paris, Inst. du Radium.) G. SCHMIDT.

**Jean d'Espine**, *Beitrag zum Studium der  $\beta$ -Strahlen mit der Methode der magnetischen Spektren*. Die Messungen der magnet. Spektren der  $\beta$ -Strahlen von RaB + C u. RaE, MsTh<sub>2</sub> u. ThB + C wurden mit der Methode der direkten Ablenkung ausgeführt. Die Intensität der verwendeten radioakt. Präparate betrug 80—120 Millicuries. Der Hauptteil der Strahlung zeigt sich in einem kontinuierlichen Untergrund, der bei  $H \rho = 11\,000$ , was einer Energie von 2 800 000 V entspricht, beginnt.  $\rho$  bedeutet den Krümmungskreis im magnet. Felde  $H$ . Das Intensitätsmaximum des magnet. Spektrums liegt zwischen 400 000—300 000 Volt. Für die  $\beta$ -Strahlen großer Geschwindigkeit des RaB + C konnte eine schwache Bande, die zwischen den  $H \rho$ -Werten von 15 000—27 000 lag, gefunden werden. Die Resultate des Vfs. werden mit denen anderer Autoren verglichen. In dem Spektralbereich kleiner Geschwindigkeit erscheinen die Linien von RaB mit großer Intensität, u. zwar:  $H \rho = 1938, 1672$  u. 1398. Das magnet. Spektrum der  $\beta$ -Strahlen von RaE wurde mit der Apparatur der direkten Ablenkung bestimmt. Für die Hauptbande von RaE ergeben sich folgende  $H \rho$ -Werte: 4500, 2900, 2240 u. 1640. Außerdem konnte eine sehr schwache Bande schneller Strahlen zwischen  $H \rho = 7000$  u. 10 000 gefunden werden. Für das MsTh<sub>2</sub> ließ sich das Vorhandensein einer Strahlengruppe von 338 000 V angeben. Die Aufnahme des Spektrums der  $\beta$ -Strahlen von ThB + C wurde nach den beiden oben angegebenen Methoden vorgenommen. Die Intensität betrug 10 mg Ra-Äquivalent. Der kontinuierliche Untergrund des Spektrums erstreckt sich nach oben bis 2200 000 Volt. Für die Linien starker Intensität des ThB u. ThC + C'' werden folgende  $H \rho$ -Werte angegeben: 659, 1398, 1606, 1704, 1764 u. 1820. Für die  $\beta$ -Strahlen großer Geschwindigkeit lassen sich 3 Gruppen angeben, u. zwar bei  $H \rho = 11\,000, 18\,000$  u. bei 40 000 (schwach). Diese Resultate stehen mit denen anderer Autoren in guter Übereinstimmung. Die  $\beta$ -Strahlen mit  $H \rho = 40\,000$  besitzen die größte bis jetzt bekannte Geschwindigkeit von Materie; sie beträgt 0,999% der Lichtgeschwindigkeit. Zusammenfassend läßt sich über das Vorhandensein sehr schneller  $\beta$ -Strahlen sagen, daß die Energie gewisser dieser Strahlen von derselben Größe ist wie diejenige der  $\alpha$ -Strahlen, die sich auf 8 825 000 V für die  $\alpha$ -Strahlen des ThC beläuft. — Geschwindigkeitsverluste der  $\beta$ -Strahlen beim Durchgang durch Materie. Vf. findet für den sehr intensiven  $\beta$ -Strahl von RaB ( $H \rho = 1938$ ), daß die Verkleinerung seines  $H \rho$ -Wertes als Funktion der Dicke der absorbierenden Schicht eine Gerade ist. Das gleiche Resultat wird für die ThB- $\beta$ -Strahlen mit den  $H \rho$ -Werten 1398 u. 1764 gefunden. Als Absorber wird Al verwendet. Für die RaB- $\beta$ -Strahlung ( $H \rho = 1938$ ) wird außer Al auch Cu, Ag u. Au als Absorber benutzt. Die experimentellen Kurven für die Geschwindigkeitsverluste der  $\beta$ -Strahlen werden mit denen nach der Theorie von BOHR berechneten verglichen u. in guter Übereinstimmung gefunden. Vf. nimmt an, daß alle wichtigen Linien der Spektren der  $\beta$ -Strahlen von RaB + C, MsTh<sub>2</sub> u. ThB + C sekundären Ursprungs sind, die durch die Wechselwrg. der  $\gamma$ -Strahlen in den verschiedenen Elektronenniveaus nach der photoelektr. Gleichung von EINSTEIN entstanden sind. Die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Untergrundes im RaB + C-Spektrum entspricht ziemlich genau der Verteilung des Untergrundes des RaE-Spektrums. Dieser Energieverteilung wird eine durch den Comptoneffekt bedingte Intensitätsverteilung überlagert, die sich hauptsächlich für die sehr intensiven Strahlen der Linienpektren bemerkbar macht. Vf. erklärt die Bldg. des kontinuierlichen Untergrundes 1. durch Kernelektronenemission zwischen weit ausgedehnten Geschwindigkeitsgrenzen, u. 2. durch quantenhafte Abnahme der  $\gamma$ -Strahlung durch Comptoneffekt in der Nähe sehr intensiver Linien des Spektrums. Was die Geschwindigkeitsabnahme der  $\beta$ -Strahlen beim Durchgang durch Materie betrifft, so meint Vf., daß die Zahl der äußeren Elektronen für den Energieverlust der  $\beta$ -Strahlen nach der Theorie von BOHR ein wenig zu groß angegeben worden ist. Die experimentellen Ergebnisse sind mit der BOHR'schen Formel in guter Übereinstimmung, wenn letztere mit einem konstanten Faktor, der zwischen 0,7 u. 0,9 liegt, multipliziert wird. (Ann. Physique [10] 16. 5—70. Juli/Aug. 1931. Paris, Inst. du Radium.)

G. SCHMIDT.

**R. Arnoult**, *Beitrag zum Studium der weichen  $\gamma$ -Strahlung des aktiven Niederschlages von Thorium*. Die Absorptionsmessungen der stark absorbierbaren  $\gamma$ -Strahlung des akt. Nd. von Th werden mit einem Goldblattelektroskop, das gleichzeitig als Ionisationskammer diente, ausgeführt. Der Einfluß sekundärer Korpuskularstrahlung wird ausgeschaltet. Zur Vermeidung störender  $\beta$ -Strahlung wird ein magnet. Feld von 1800 Gauß eingeschaltet. Die Strahlenquellen wurden durch elektr. Aktivierung in Th Em auf Ni-, Cu- u. Au-Folien hergestellt. Die Intensitäten beliefen sich zwischen

1000 u. 4000 elektrostat. Einheiten. Als Absorber wurde Al u. Cellophan benutzt. Die Analyse der Absorptionskurven lieferte für die Massenabsorptionskoeffizienten in Al folgende Werte: 0,11, 12,9, 57,5 u. 890. Bei diesen Verss. bildete Cu die Unterlage der Strahlenquelle. Mit Au als Unterlage erhielt der Vf. die Massenabsorptionskoeff. von 0,11, 12,9, 60, 892. Diese Werte stehen mit den RUTHERFORDSchen Daten in guter Übereinstimmung. Vf. gibt schließlich eine Beziehung zwischen der Zahl der Quanten u. der Zahl der emittierten  $\alpha$ -Teilchen. Auf den Zerfall von 100 ThB-Atomen kommen 80 Strahlungsquanten mit einer Wellenlänge  $\lambda = 0,97 \text{ \AA}$ , 15 Quanten mit  $\lambda = 1,6 \text{ \AA}$ , u. 260 Quanten mit  $\lambda = 4,6 \text{ \AA}$ . (Ann. Physique **16**. 196—207. Sept. 1931. Paris, Inst. du Radium.)  
G. SCHMIDT.

**H. B. Wahlin**, *Die Emission positiver Ionen von Kupfer und Silber*. Mit einem empfindlichen Elektrometer ( $3 \cdot 10^{-16}$  Amp./mm) konnte gerade unterhalb des Schmelzpunkts von Cu bzw. von Ag die Abgabe von  $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Ag}^+$  festgestellt werden. Mit dem Massenspektrographen wurde die Natur der Ionen bestimmt. Die Drähte, die im Vakuum geheizt wurden, waren auf ein Porzellanrohr aufgewickelt. In der Größe des von den Drähten ausgehenden charakterist. Ionenstroms trat beim Durchgang durch den F. keine plötzliche Änderung ein. Beim F. war er für  $\text{Cu}^+$  von der Größenordnung  $5 \cdot 10^{-15}$  Amp. u. für  $\text{Ag}^+$  von der Größenordnung  $10^{-15}$  Amp. Der K-Ionenstrom war mehrere hundert Male größer u. nahm bei mehrstd. Erhitzen auf Schmelztemp. nicht merklich ab. Vf. nimmt an, daß sich K-Salze aus dem Porzellan in dem geschmolzenen Metall lösen. (Physical Rev. [2] **38**. 1074. 1/9. 1931. Univ. Wisconsin, Dep. of Physics.)  
SCHNURMANN.

**Gerhard Schneider**, *Auslösung von Sekundärelektronen durch Wasserstoffkanalstrahlen in Metallen*. Es wurden die Sekundärelektronen nach Zahl u. Geschwindigkeit untersucht, die beim Durchgang von H-Kanalstrahlen durch dünne Metallfolien aus Al u. Au annähernd in Stoßrichtung der Kanalstrahlen, also senkrecht zur Folie, austraten. — Ein großer Teil der beobachteten Sekundärelektronen besitzt die Geschwindigkeit, welche für den Zusammenstoß zwischen H-Teilchen u. Elektronen aus den elementaren stoßmechan. Überlegungen zu erwarten ist. Die Gründe für das Auftreten geringfügiger Abweichungen werden eingehend diskutiert. — Außerdem wurde die Zahl der Sekundärelektronen bestimmt, die bei einem auftretenden H-Atom aus einer massiven Metallplatte austraten. Diese Zahl blieb in dem untersuchten Bereich von 23 bis 46 KV unabhängig von der Energie der Kanalstrahlen u. dem untersuchten Material. (Ann. Physik [5]. **11**. 357—84. 29/9. 1931. Tübingen, Physikal. Inst. d. Univ.)  
SKALIKS.

**Erich Friedländer, Hartmut Kallmann und Boris Rosen**, *Neue Versuche über Ionen- und Elektronenstoß*. Die Entstehungsbedingungen u. die Stabilität mehrfach geladener Ionen wurden massenspektroskop. untersucht. Durch Elektronenstoß in  $\text{CO}_2$  entstehen bereits unterhalb 50 V.  $\text{CO}_2^{++}$ -Ionen. Es wird gezeigt, daß die bei dieser Spannung entstandenen Ionen eine relativ große Lebensdauer besitzen, obwohl sie energet. instabil sind u. unter Energieabgabe in 2 einfach geladene Ionen zerfallen können. Energet. stabil sind sie aber gegen den Zerfall in Atome u. doppelt geladene Ionen. Bei Elektronenstoß in CO entstehen  $\text{CO}^{++}$ -Ionen bei etwa 45 V. Diese Ionen sind ebenfalls metastabil, indem sie unter Energieabgabe in  $\text{C}^+$  u.  $\text{O}^+$  zerfallen können. Es wird der Ionenzerfall durch Stoß mit Gasmolekülen oder mit fester Oberfläche untersucht u. einige Folgerungen werden besprochen. Ausführliche Unters. der Stabilität u. des Stoßzerfalls mehrfach geladener Ionen werden angekündigt. (Naturwiss. **19**. 510—12. 5/6. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Phys. u. Elektrochemie.)  
BORIS ROSEN.

**Adolfo T. Williams**, *Die chemische Valenz und die Eigenschaften der Spektraltermine*. Ausgehend von der von LONDON u. HEISLER gefundenen Beziehung  $V = R - 1$  gelangt Vf. zu der Gleichung  $V_p + V_h$  (polare + heteropolare Valenz) =  $R - 1$ . Diese Gleichung ist für die in der Arbeit untersuchten Elemente (Cu, Au, Untergruppen des Al, des C, des O, des N u. der Halogene) streng erfüllt. Zwischen den numerischen Differenzen der Spektraltermine u. der Variabilität der Valenz scheint für bestimmte Gruppen von Elementen, deren Elektronenkonfigurationen analog sind, ein Zusammenhang zu bestehen. Vf. hat diese zuerst von NARAYAN u. RAO bei den Elementen der Al-Gruppe aufgefunden Beziehung innerhalb der Gruppen des C, N, O, Cu u. der Halogene weiter verfolgt u. dabei insbesondere in den Gruppen des C, N u. Cu interessante Zusammenhänge festgestellt. Bzgl. aller Einzelheiten muß auf das Original

verwiesen werden. (Contrib. Estudio Ciencias fisic. mat., La Plata 5. 379—90. Sept. 1931. La Plata, Instituto de Física.) HARTNER.

**J. Eggert**, *Vorschlag:  $1\text{ cm}^{-1} = 1\text{ Balmer}$* . Es wird vorgeschlagen, die Einheit der Wellenzahl mit I Balmer zu bezeichnen. (Naturwiss. 19. 860. 16/10. 1931.) Bo. Ro.

**Enrique Loedel Palumbo**, *Über die „quantifizierte Rotation der Atome“*. Vf. sucht mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu zeigen, daß die Hypothese von LOYARTE über die „quantifizierte Rotation der Atome“, die speziell am Ag, Tl u. K entwickelt worden ist (vgl. C. 1931. I. 2168) unbegründet ist, da sie auf zufälligen zahlenmäßigen Übereinstimmungen beruht, u. daß aus demselben Grunde auch dem sog. „Additions-Subtraktions-Potential“ von 1,4 V. bzw.  $11316\text{ cm}^{-1}$  für Hg u. den Konstanten 7571,8 u. 27441 für Tl u. K keine physikal. Bedeutung zukommt. Vf. zeigt, daß man mit beliebigen anderen Zahlen dieselbe Übereinstimmung mit den Beobachtungsdaten erhalten kann, wie mit den von LOYARTE errechneten. Er betrachtet infolgedessen auch die Messungen LOYARTES über die krit. Potentiale des Ag als wertlos. Im einzelnen kann nur auf das Original verwiesen werden. (Contrib. Estudio Ciencias fisic. mat., La Plata 5. 401—37. Sept. 1931. La Plata, Instituto de Física.) HARTNER.

**Ramón G. Loyarte**, *Über die Existenz des Additions-Subtraktionspotentials von 1,4 Volt beim Quecksilberatom. Kritische Auseinandersetzung. Die quantifizierte Rotation des Atoms. Die Beobachtungen von E. Loedel*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. sucht im ersten Teil nachzuweisen, daß das von ihm angegebene (vgl. C. 1926. II. 2386) Additions-Subtraktions-Potential von 1,4 V. beim Hg-Atom. dessen Realität von LOEDEL wiederholt angezweifelt worden ist, doch existiert; der zweite Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit den Ergebnissen LOEDEL'S. Nach Ansicht des Vf. hat LOEDEL das Problem in ein neues durchaus verschiedenartiges transformiert u. nur die Unrichtigkeit dieses letzteren nachgewiesen. Die Arbeit ist in Kürze u. ohne Tabellenmaterial nicht referierbar, u. es muß deshalb auf das Original verwiesen werden. (Contrib. Estudio Ciencias fisic. mat., La Plata 5. 441—75. Sept. 1931. La Plata, Instituto de Física.) HARTNER.

**Ramón G. Loyarte u. Adolfo T. Williams**, *Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Kupfer, Silber und Gold*. Bei Kupfer konnten Vff. die Ergebnisse der Messungen von DUFFENDACK u. BLACK (C. 1930. I. 641) bestätigen; bei Gold wurden zum ersten Male Linien beobachtet, die dem Niveau  $2D_3$  angehören, nämlich  $3122,78 (1^2D_3 - 1^2P_2)$  u.  $3029,22 (1^2D_3 - 1^2F_4)$ . Die Ergebnisse der Vff. sind mit der Gleichung  $N_1/N = e^{-E/RT}$  ( $N_1$  = Zahl der angeregten Atome,  $N$  = Gesamtzahl der Atome,  $E$  = Spannung in Volts) in Einklang u. bestätigen in jeder Hinsicht die gegenwärtig für die Spektren der genannten Metalle angenommene Struktur. (Contrib. Estudio Ciencias fisic. mat., La Plata 5. 393—98. Sept. 1931. La Plata, Instituto de Física.) HARTNER.

**Adolfo T. Williams**, *Die Anzahl der angeregten Atome und die Absorptionsspektren verschiedener Metaldämpfe*. (Vgl. vorst. Ref.) Ist in der Gleichung  $N_1/N = e^{-E/RT}$   $N_1/N \geq 1/10$ , so treten starke, mittlere u. schwache Linien auf; für  $N_1/N \geq 1/210$  beobachtet man mittlere u. schwache, für  $N_1/N \geq 1/1600$  nur schwache u. ganz schwache, für  $N_1/N \geq 1/28000$  nur mehr ganz schwache Linien. Wird  $N_1/N < 1/28000$ , so lassen sich keine Linien mehr auffinden. — Bei Tl, Ni u. Sb wurden Anomalien beobachtet. — Ferner wurde für die verschiedenen Intensitäten der in den Absorptionsspektren beobachteten Linien der Zusammenhang der Quantenzahlen  $l, j$  u.  $r$  untersucht; dabei ergab sich: In sehr vielen Fällen ist die Bedingung  $\Delta l = -1$  erfüllt; ist  $\Delta l = -1$ , so ist gewöhnlich  $\Delta j = 0$  oder  $-1$ ; für  $\Delta l = 0$  ist  $\Delta j = 0$  oder  $\pm 1$ , für  $\Delta l = +1$  ist auch  $\Delta j = +1$ . Nur sehr selten ist  $\Delta j = +1$  wenn  $\Delta l = -1$  ist. — Die Absorptionslinien sind nicht notwendigerweise „letzte“ Linien u. umgekehrt. (Contrib. Estudio Ciencias fisic. mat., La Plata 5. 501—13. Sept. 1931. La Plata, Instituto de Física.) HARTNER.

**W. Kessel**, *Über die Struktur des Resonanzspektrums des Selendampfs*. (Vgl. ROSEN, C. 1927. II. 782.) Die Resonanzspektre, erregt mit den Hg-Linien 4047 u. 4358 Å im Se-Dampf bestehen im wesentlichen aus Rotationsdoubletts mit  $\Delta v = 34,7$  bzw.  $29\text{ cm}^{-1}$ . (Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres. Serie A. 1931. 196—200. Warschau, Univ.) BORIS ROSEN.

**J. S. Townsend und F. Llewellyn Jones**, *Anregung des sichtbaren Heliumspektrums*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 14.) Die dort beschriebenen Verss. wurden fortgesetzt, indem statt des Gleichstroms hochfrequenter Wechselstrom (Wellenlänge 84 m) zur Erzeugung der Entladung benutzt wurde. Der Hochfrequenzstrom wurde

durch 2 hintereinander geschaltete zylindr. Entladungsröhren aus Quarz geschickt. Die Stromstärke wurde mit einem Thermokreuz zwischen den beiden Röhren gemessen. Das Licht aus der Mitte des von der Entladung gleichmäßig erfüllten Querschnitts der einen Röhre wurde durch ein Blenden- u. Filtersystem auf eine Photozelle gerichtet. 4 Filter wurden benutzt, der 1. ließ im wesentlichen nur die Linie 6678 Å durch, der 2. 5876 Å, der 3. 5016 Å (u. schwächer 5048 u. 4922 Å), der 4. 4713 u. 4471 Å. Der Druck wurde von 0,235 bis 38 mm variiert, bei jedem Druck wurde die Intensität des durch jeden der 4 Filter durchgelassenen Lichtes gemessen. Die Intensität war stets dem Strom proportional u. nahm regelmäßig mit der Druckabnahme zu. Die Druckabhängigkeit der Intensität ist für jede der gemessenen Linien (oder Liniengruppen) verschieden, die Intensitätszunahme ist stets größer als die Zunahme des für die mittlere Energie der Elektronen charakterist. Verhältnisses der Feldstärke zum Druck. Aus den berechneten Intensitäten wurde die Energie ausgerechnet, die nötig ist, um das von den einzelnen Filtern durchgelassene Licht zu erregen. Diese Energien sind stark druckabhängig u. für verschiedenes Licht stets verschieden. Die Resultate werden durch die Annahme erklärt, daß die Strahlung durch direkten Zusammenstoß von Elektronen u. Atomen verursacht wird, wobei die stoßenden Elektronen wesentlich größere Energie besitzen als die mittlere. Andere Entstehungsmöglichkeiten werden diskutiert. (Philos. Magazine [7] 12. 815—23. Okt. 1931. Oxford, Univ.) BORIS ROSEN.

**H. Magliano und E. Gaviola**, *Die Extinktion der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes und die Konzentration der metastabilen Atome  $2^3P_0$* . Ausgehend von den Messungen von STUART (C. 1925. II. 637) haben Vff. eine allgemeine Gleichung für die Extinktion aufgestellt, die mit den experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt. Ferner wird gezeigt, daß — entgegen den seitherigen Annahmen — die Aktivität von CO druckunabhängig ist u. daß der „Kollisionsradius“ des angeregten Hg-Atoms nicht wesentlich größer als der für  $H_2$  gefundene sein kann. Der Absorptionsfaktor von FOOTE (C. 1927. II. 2437) muß kleiner als 0,2 sein; dieses Resultat führt zu neuen Zahlenwerten für die Aktivitäten u. Kollisionsradien gegenüber den früher von FOOTE u. GAVIOLA angegebenen. — Die Arbeit geht nahezu ausschließlich von mathemat. Gesichtspunkten aus. (Contrib. Estudio Ciencias fisic. mat., La Plata 5. 479—98. Sept. 1931. La Plata, Instituto de Física y Departamentos de Matemáticas.) HARTN.

**E. Spiller**, *Die Abweichungen vom Lambertschen Cosinusgesetz bei glühendem Wolfram*. Nach Verss. des Vf. ist die Größe der Abweichung bei verschiedenen Emissionswinkeln abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit des Materials. (Ztschr. Physik 72. 215—17. 14/10. 1931. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) SKAL.

**J. C. Mc Lennan, C. E. Smith und J. O. Wilhelm**, *Der Einfluß der tiefen Temperatur auf das ultraviolette Durchlässigkeitsgebiet des Silbers*. Die Lage des Maximums des ultravioletten Durchlässigkeitsgebietes des Ag wurde mikrophotomet. bestimmt. Als Lichtquelle diente ein Kohlebogen. Bei der Temp. 20°, —182°, —251° u. —269° liegt das Maximum bei 3243, 3212, 3200 u. 3198 Å. — Die Verschiebung des Maximums wächst ungefähr linear mit der Temp. Die durchgelassene Intensität steigt bei Temp.-Erniedrigung. Es wird angenommen, daß die Zahl der Absorptionszentren mit abnehmender Temp. sinkt u. daß die Kräfte, die diese Zentren an die Gleichgewichtslage binden, sich dabei ändern. (Philos. Magazine [7] 12. 833—40. Okt. 1931. Toronto, Univ.) BORIS ROSEN.

**Max Haase**, *Die Dispersion des Ammoniumbromid*. Mkr. Bestst. an käuflichem  $NH_4Br$  (D. A.-B. 6) nach der BECKESchen Methode in Verb. mit einem Monochromator zwischen 480 u. 656 m  $\mu$ . (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 80. 132—33. Sept. 1931. Jena.) SKALIKS.

**Takeo Hori und Atuyosi Okazaki**, *Die magneto-optische Dispersion der  $CS_2$ -Lösung von Schwefel*. Die Brauchbarkeit der SAVART-Platte für die genaue Messung der n. opt. oder magnet. Rotationsdispersion wird diskutiert. Es wird dann die magnet-opt. Dispersion von  $CS_2$  u. der Lsgg. von S in  $CS_2$  im Bereich von 6445—4046 Å bestimmt. Die VERDET-Konstante für den gel. S wird nach der Formel von SCHÖNROCK ausgerechnet. Die Konstante erweist sich als unabhängig von der S-Konz. (Memoirs Ryojun College Engin. 4. 257—68. 1931.) SKALIKS.

**L. R. Ingersoll**, *Messung des Kerr-Effektes im ultraroten Spektrum*. Die Dispersion des Kerreffektes von  $CS_2$  wird im Gebiet zwischen 0,5—2  $\mu$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Formel von HAVELOCK:  $B = C(n^2 - 1)^2 / \lambda n$ . (Physical Rev. [2] 37. 1184—85. 1931. Univ. of Wisconsin, Physical Lab.) LORENZ.



**R. de Mallemann**, *Über die molekulare Theorie der elektrooptischen Erscheinungen.* Allgemeine Überlegungen führen Vf. zu den Schlüssen: Wenn ein Mol. zum mindesten 2 Symmetrieebenen aufweist, dann kann die molekulare Polarisation auf einen einzigen Vektor, der durch einen bestimmten Punkt hindurchgeht, zurückgeführt werden. Das „Polarisationszentrum“ des Mol. braucht nicht mit dem räumlichen Zentrum zusammenzufallen. — Wenn das Mol. unsymm. ist, setzt sich die molekulare Polarisation aus 2 Vektoren zusammen; die Zentralachse braucht nicht durch einen bestimmten Punkt hindurchzugehen. — Die molekulare Theorie der Polarisation u. ähnlicher Erscheinungen ist also eng mit der Geometrie geradliniger Systeme verbunden; insbesondere die Rolle des Tetraeders ist eine Konsequenz des Theorems von CHASLES. (Compt. rend. Acad. Sciences **193**. 523—26. 5/10. 1931.) LORENZ.

**Jean Becquerel und Louis Matout**, *Über die Kombinationseffekte des inneren elektrischen Feldes eines einachsigen Krystalls mit einem zur optischen Achse senkrechten Magnetfeld. Änderung der Komponenten der Absorptionsbanden des ordentlichen Spektrums mit der Schwingungsrichtung der einfallenden Strahlung relativ zu den zweizähligen Achsen und zum Magnetfeld. Zirkularpolarisation und magnetoelektrisches Drehvermögen.* Es wurde früher gezeigt (vgl. C. **1931**. I. 3540), daß gewisse einachsige Krystalle in einem Magnetfeld senkrecht zur opt. Achse u. in der Nähe der Absorptionsbanden ein mit der Orientierung der einfallenden Schwingung variables Rotationsvermögen haben. Es werden hier die Aufspaltungen u. der Polarisationszustand der Komponenten an *Xenotime* in fl. N<sub>2</sub> untersucht. Bei linear polarisiertem, einfallenden Licht wird folgendes beobachtet: 1. Die zu zirkularen Schwingungen entgegengesetzten Sinnes gehörenden Spektren sind voneinander verschieden, sie ändern sich nicht bei Feldumkehr. 2. Bei Änderung der Schwingungsrichtung der einfallenden Strahlung verändern sich die Spektren; ein u. dieselbe Komponente verschiebt sich zwischen zwei Grenzen, deren Abstand in erster Näherung der Feldstärke proportional scheint u. bisweilen 5 Å in einem Feld von 20000 Gauss erreicht. Außerdem ändert sich die Intensität. 3. Der allgemeine Typus der Aufspaltung ist ein sehr unsymm. Quadruplett, das sich indessen zu einem Triplett bzw. Dublett reduzieren kann. 4. Für eine bestimmte Stellung des Polarisors ändern sich die Spektren bei Rotation des Krystalls um seine opt. Achse. Die Frequenzen der absorbierten Zirkularschwingungen u. ihre Intensitäten hängen also von der Orientierung der zweizähligen Achsen (tetragonaler Krystall) relativ zum Feld ab u. von der Lage der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes relativ zu den zweizähligen Achsen u. zugleich relativ zum Feld. — Erklärung des Effektes: Das innere elektr. Feld des Krystalls erzeugt Zirkularpolarisation, das überlagerte magnet. Feld (gleich welchen Sinnes) trennt die Schwingungen von entgegengesetztem Sinne. Da der Effekt durch gleichzeitige Wrkg. zweier Felder entsteht, gehorcht er anderen Gesetzen als die übrigen Drehungsvermögen. Es ist eine neue Erscheinung, für welche die Bezeichnung *magnetoel. Drehvermögen* („pouvoir rotatoire magnéto-électrique“) vorgeschlagen wird. (Compt. rend. Acad. Sciences **192**. 1091—93. 4/5. 1931.) SKALIKS.

**Eligio Perucca und Romolo Deaglio**, *Ist der Sperrschichtphotoeffekt ein Hallwacheffekt?* Die Messungen von DEAGLIO (Atti R. Accad. Scienze Torino **66** [1931]. Heft 14a) haben einen klaren Beweis von der Existenz einer Sättigung der Leerlaufspannung  $e_{\infty}$  von Sperrschichtphotozellen mit zunehmender Belichtung erbracht. Vf. untersuchen nun die Konsequenzen, die sich ergeben, wenn man den Sperrschichtphotoeffekt als einen echten HALLWACHS-Effekt an der Oberfläche Oxydul-Sperrschicht betrachtet. Zur experimentellen Prüfung werden auf zweierlei Weise Zellen gebaut, deren Rückstrom vermutlich auf ein Minimum herabgesetzt ist. Vollständige Übereinstimmung ist nicht zu erwarten u. wurde auch nicht erreicht, doch ist sie ausreichend, um die genannte Hypothese als einfachste u. zur Erklärung genügende zu bestätigen. — Metall. gleichrichtende Kontakte (nach ROHMANN, PÉLABON) lieferten keinen Photostrom. (Ztschr. Physik **72**. 102—15. 5/10. 1931. Turin, Lab. di Fisica Sperim. della R. Scuola di Ingegneria.) SKALIKS.

**Pierre Auger und Charles Lopicque**, *Untersuchung des Empfindlichkeitsspektrums der Kupferoxydulzellen.* Die Zellen enthalten eine Cu-Platte, die mit einer Cu<sub>2</sub>O-Schicht bedeckt ist. Darüber zieht sich ein metall. durchscheinendes Häutchen, das durch Kathodenzerstäubung erzeugt wurde. Um ein Maß für die Empfindlichkeit zu haben, wird einmal die Zelle bestrahlt u. dann eine Thermosäule. Mit einem Kohlebogen als Lichtquelle wurde gefunden, daß die Empfindlichkeit, die im Ultraviolett schon beträchtlich ist (Größenordnung 100 Mikroamp./Watt) nach längeren Wellen stark

ansteigt, bei 5000 Å ein Maximum erreicht u. dann steil abfällt. Zwischen 5750 Å u. 6500 Å tritt ein entgegengesetzter Photoeffekt auf, der in der Grenzschicht zwischen Cu u. Oxyd entsteht, die von den gelbroten u. roten Strahlen durch das Cu<sub>2</sub>O hindurch erreicht wird. — Zellen, die eine aufgestäubte Au- oder Ag-Schicht haben, verhalten sich verschieden. Ihre Maxima sind um etwa 250 Å verschoben (Ag: 4750 Å, Au: 5000 Å). Die Au-Zellen sind überdies im Ultraviolett unempfindlicher. Die Vff. konnten zeigen, daß diese Unterschiede von dem Absorptionsvermögen der aufgestäubten Schichten abhängen. Durch Berücksichtigung dieser Unterschiede ergaben sich die „wahren“ Empfindlichkeitskurven, die sich für Ag u. Au deckten. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 319—21. 10/8. 1931.) SCHNURMANN.

**W. R. G. Atkins**, *Einige Versuche über die mit gasgefüllten Photozellen erreichbare Genauigkeit*. Die Spannungsempfindlichkeiten einer gasgefüllten CsH-Zelle u. einer gasgefüllten KH-Zelle wurden untersucht. — Die CsH-Zelle zeigte nach der Glimmentladung eine Empfindlichkeitsabnahme um etwa 29% in der Minute bei konstanter Belichtung u. einem konstanten Anodenpotential von 143 V. Der Abfall dauerte 5 Min. Dann blieb die Empfindlichkeit ungefähr 10 Min. lang konstant, um daraufhin wieder zuzunehmen u. zwar über den nach der Glimmentladung erreichten Empfindlichkeitswert. Die gesamte Empfindlichkeitsänderung lag innerhalb 33%. Mit der KH-Zelle wurden mit 166 V ähnliche Verhältnisse wie mit der CsH-Zelle mit 143 V gefunden. Der Anstieg erfolgte nach dem Empfindlichkeitsminimum langsamer. (Scient. Proceed. Roy. Dublin Soc. 20. 67—73. Juli 1931.) SCHNURMANN.

**Robert M. Bowie**, *Die Chemilumineszenz von festem Natrium*. Vf. untersucht die Lumineszenz von Na bei Rk. mit verschiedenen feuchten oder trockenen Gasen, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Halogenen, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Propionsäure. Die Entbindung von H<sub>2</sub> ist stets begleitet von dem Leuchten; Rkk. mit Halogenen geben keine Lumineszenz; das hellste Leuchten tritt bei Rk. mit einem Gemisch von H<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>S ein. Die Intensität des Leuchtens hängt nicht mit der Heftigkeit der Rk. zusammen. Das Spektrum der Lumineszenz besteht aus einem schmalen Band mit einem Maximum bei etwa 5100 Å. (Vgl. auch C. 1931. II. 3079.) (Journ. physical Chem. 35. 2964—67. Okt. 1931. Ames, Iowa, State Coll. Physics Lab.) LORENZ.

**D. H. Kabakjian**, *Lumineszenz durch Radioaktivität*. Ausführlichere Mitt. zu C. 1930. II. 2491. (Physical Rev. [2] 37. 1120—28. 1931. Univ. of Pennsylvania, RANDAL MORGAN Lab. of Physics.) LORENZ.

**Robert Livingston**, *Produkt der photochemischen Oxydation von Acetylen*. Wird C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemisch, gesätt. mit W.-Dampf, dem Licht eines h. Hg-Bogens ausgesetzt, so bildet sich Oxalsäure u. etwas Aldehyd. Nach MECKE (C. 1931. II. 2123) geht die photochem. Oxydation von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in folgenden Stufen vor sich: Anregung des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Anlagerung des angeregten C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> an ein n. O<sub>2</sub>-Mol., Umlagerung des Anlagerungsprod. in Glyoxal, Zers. des Glyoxals zu HCHO u. CO. Bei gewöhnlicher Temp. dürfte aber die Oxydation des Glyoxals rascher vor sich gehen als die Zers. — Es wäre auch möglich, daß sich 2 n. O<sub>2</sub>-Moll. an ein angeregtes C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> unter Bldg. eines Peroxyds anlagern, das sich nun zur Oxalsäure umlagert. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3909—10. Okt. 1931. Minneapolis, Minnesota, Univ. School of Chem.) LORENZ.

### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

**Edward S. Lamar** und **Karl T. Compton**, *Potentialfall und Ionisation an der Quecksilberbogenkathode*. Mittels beweglichen LANGMUIR-Kollektors wird der Kathodenfall zu 10 V bestimmt; die Ionenkonz. variiert nach Entfernung u. Stromstärke zwischen  $2 \cdot 10^{13}$  u.  $3 \cdot 10^{11}$  cm<sup>-3</sup>; die mittlere Elektronenenergie ist nahe der Kathode 1,4 V, u. fällt bei größerer Entfernung auf weniger als 1 Volt. Der Reflexionskoeff. für Elektronen an einer amalgamierten W.-Elektrode ist etwa 0,5. Die Dicke des Kathodenfallraumes ist geringer als  $1,76 \cdot 10^{-4}$  cm; das Feld an der Kathodenoberfläche ist größer als  $7,6 \cdot 10^4$  Volt·cm<sup>-1</sup>. (Physical Rev. [2] 37. 1069—76. Princeton, Univ., u. Mass., Inst. of Technology.) LORENZ.

**Karl T. Compton**, *Über die Theorie des Quecksilberbogens*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berechnet die therm. Effekte aller an der Kathode möglichen Prozesse; zusammen mit der Annahme eines Akkommodationskoeff. neutralisierter Ionen u. einer Annahme über die Wrkg. des Feldes auf die Neutralisationswärme der Ionen läßt sich nun zeigen, daß die Theorie von LANGMUIR (Science 58 [1923]. 290) des Wegsausgens von Elektronen durch das Feld an der Hg-Kathode mit der Theorie des Wärmegleichgewichts an der Kathode vereinbar ist. — Weiter wird gezeigt, daß die Temp. des Kathoden-

fleckes 200<sup>0</sup> nicht überschreitet, u. daß die Dicke des Kathodenfallraumes geringer als die mittlere freie Weglänge des Elektrons ist; die Ionisation gerade unterhalb des Kathodenfallraumes muß kumulativ in 2 Schnitten erfolgen. (Physical Rev. [2] 37. 1077—90. 1931. Mass., Inst. of Technology.) LORENZ.

**Bruno Claus**, *Über den Gleichrichtereffekt und über Leuchterscheinungen an Carborundkrystallen*. Die Gleichrichterwrkg. von SiC wird in Abhängigkeit vom Kontaktspitzenruck untersucht, dabei wird bei einem bestimmten Drucke ein starker Stromanstieg um mehrere Zehnerpotenzen festgestellt. Unters. mit abgeätzten SiC-Krystallen ergeben das Vorhandensein einer SiO<sub>2</sub>-Haut, welche durch Druck deformiert bzw. zerstört wird. — An SiC-Krystallen werden zweierlei Leuchterscheinungen beobachtet, eine gelbe flächenhafte, die vorzugsweise an der negativen Elektrode entsteht, u. eine blaue punktförmige, die sich in weitem Umkreis um die positive Stromzuführung erstreckt. Die erstere erscheint in der Regel bei etwa 4 V., die letztere bei etwa 12 Volt. Die Spektren beider Leuchterscheinungen sind strukturlos. Die Erscheinung an der Kathode ist in hohem Maße temperaturabhängig, gar nicht dagegen die blaue punktförmige. Im Vakuum sind beide Erscheinungen unverändert. Die Beziehungen zwischen Stromspannungscharakteristik u. den beiden Leuchterscheinungen werden untersucht. — Die Leuchterscheinungen werden mittels elektrost. Sonden untersucht, u. es wird festgestellt, daß aus den blauen Leuchtpunkten Elektronen austreten. Ferner werden mittels feiner Kontaktspitzen die Oberflächen von SiC-Krystallen auf ihre elektr. Leitfähigkeit untersucht. Auf der Oberfläche der Krystalle existieren Punkte besonders hoher Leitfähigkeit. Wird die Kontaktspitze auf einen solchen Punkt aufgesetzt, so treten die Leuchterscheinungen nicht auf (bei Verhältnissen, unter denen sonst beide Erscheinungen zu beobachten sind.) Die Leuchterscheinungen werden als Elektronenbremsstrahlung gedeutet. — Die Beziehungen zwischen den Leuchterscheinungen u. dem Gleichrichtereffekt werden erläutert. Es erscheint fraglich, ob die Erklärung des Gleichrichtereffektes durch eine einzige Theorie möglich ist. (Ann. Physik [5]. 11. 331—56. 29/9. 1931.) SKALIKS.

**J. C. McLennan**, *Supraleitfähigkeit ein Polarisationsphänomen*. Gemeinsam mit **A. C. Burton**, **A. Pitt** u. **J. O. Wilhelm** wurde ein Richtungseffekt der Supraleitfähigkeit in Pb-Drähten bei Hochfrequenz beobachtet. Es wurde gefunden, daß der Hochfrequenzwiderstand des Pb-Drahtes ständig mit fallender Temp. auch nach Erreichen der krit. Temp. des Pb (7,2 absol.) abnimmt. Die Verss. wurden bis auf 2<sup>0</sup> absol. ausgedehnt, ohne daß eine Diskontinuität der Supraleitfähigkeit beobachtet werden konnte. Es zeigte sich ferner, daß die „Relaxationszeit“ des Richtungsphänomens, verglichen mit der Zeit der Periode der längsten Oscillation (10<sup>-7</sup> sec) groß ist. Es ist daher wahrscheinlich, daß bei der Temp. des fl. He die Supraleitfähigkeit des Pb bei Anwendung elektr. Felder mit einer Frequenz zwischen etwa 12·10<sup>6</sup> pro sec u. 0 erscheinen muß. (Nature 128. 373. 29/8. 1931. Toronto, Univ., Phys. Lab.) KLEVER.

**Erik Larsson** und **Birger Adell**, *Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen*. I. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in den Lösungen einiger Alkali- und Erdalkalichloride. (Vgl. C. 1931. II. 815.) Aus den Potentialen von Chinhydronelektroden in 0,01-n. HCl bei 18<sup>0</sup> werden die Aktivitätskoeff. der H-Ionen in Ggw. von NaCl, KCl, SrCl<sub>2</sub> u. BaCl<sub>2</sub> ermittelt. Dieselben Bestst. werden an Lsgg. ausgeführt, in denen die HCl gegen Essigsäure-Na-Acetat vertauscht wurde. Aus den Messungen werden die Aktivitätsfunktionen —log f<sub>H</sub>, —log (f<sub>B</sub>/f<sub>HB</sub>) = —log ψ u. —log (f<sub>H</sub>f<sub>B</sub>/f<sub>HB</sub>) = —log φ bestimmt, wo f<sub>H</sub>, f<sub>B</sub> u. f<sub>HB</sub> die Aktivitätskoeff. der H-, der Acetationen- u. der Essigsäuremoll. sind. Unter der Annahme, daß der Aktivitätskoeff. des Acetations in Lsg. mit einer Ionenkonz. gleich oder kleiner als 0,01 Mol/l nach der einfachen DEBYE-HÜCKEL-Formel berechnet werden kann, u. daß f<sub>HB</sub> in so verd. Lsgg. gleich Eins gesetzt werden kann, wurde die für die Säure charakterist. Konstante zu —log K<sub>a</sub> = —log (α<sub>H</sub> α<sub>B</sub>/α<sub>HB</sub>) ermittelt. Es wird ferner die Konz.-Dissoziationskonstante berechnet, u. gezeigt, daß die Größe derselben bei Zusatz der Chloride wächst, bis die Lsg. etwa 0,5-mol. wird. Bei Zusatz von mehr Chlorid nimmt sie jedoch wieder ab. Durch Kombination der erwähnten Aktivitätsfunktionen mit aus Verteilungsmessungen bestimmten f<sub>HB</sub>-Werten wurden —log f<sub>B</sub> u. —log f<sub>H</sub>f<sub>B</sub> in den verschiedenen Salzlsgg. berechnet. Für alle Dissoziations- u. Aktivitätsfunktionen werden Formeln aufgestellt, die ihre Variation mit der Salzkonz. zeigen. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 156. 352—80. Okt. 1931. Lund, Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abt.) KLEVER.

**Erik Larsson und Birger Adell**, *Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. II. Die Dissoziationskonstanten einiger Fettsäuren und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen.* (I. Vgl. vorst. Ref.) In wesentlich derselben Weise wie vorstehend wurden die Dissoziations- u. Aktivitätsfunktionen für Ameisen-, Propion-, n-Butter-, Isobutter-, n-Valerian-, Isovalerian-, Trimethyllessig-, n-Capron-, Isocapron- u. Heptylsäure in NaCl- u. KCl-Lsgg. bestimmt. Die gefundenen Aktivitätsfunktionen werden in Interpolationsformeln zusammengefaßt u. ihre Größe bei einigen Ionenkonz. berechnet. Für alle untersuchten Säuren zeigen die Aktivitätsfunktionen etwa dieselbe Variation mit der Art u. Konz. des Salzes, nur bei den höchsten Konz. konnte ein Einfluß der Konst. der Säure beobachtet werden. Ist die Carboxylgruppe an einem C-Atom mit zwei oder drei H-Atomen gebunden, so sind die Werte für die Aktivitätsfunktionen in einer gegebenen Salzlsg. innerhalb der Vers.-Fehler von der Anzahl der C-Atome in der Kette unabhängig. Ist jedoch die Carboxylgruppe auf andere Weise gebunden, so werden die Werte dieser Aktivitätsfunktionen größer.  $-\log \varphi$  hat für alle Säuren ein Maximum in etwa 0,5-mol. Salzlsg. In NaCl-Lsg. ist  $-\log \varphi$  für alle Säuren etwas größer als in einer gleichkonz. KCl-Lsg. (Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 156. 381—96. Okt. 1931. Lund, Univ.)

KLEVER.

**Ch. Bedel**, *Über die elektromotorischen Kräfte zwischen Silicium und anderen Stoffen in Lösungen von Flußsäure, Schwefelsäure oder Soda.* Die EKK. von Elementen aus Si gegen Pt, Ag, C, Cu, Ni, Fe, Pb, Sn u. Zn in 13,7<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. werden bestimmt. Die Ergebnisse stimmen zum Teil recht schlecht miteinander überein. In H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> sind Pt, Ag, C, Cu u. Ni, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> C, Pt u. Ag, u. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> C, Ag, Pt, Ni, Fe u. Cu elektropositiver als Si. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 527—28. 5/10. 1931.)

LORENZ.

**Arne Ölander**, *Eine elektrochemische Untersuchung der festen Silber—Goldlegierungen.* Die EKK. von Ag | AgCl, KCl | (Ag, Au) werden über ein großes Konz.-Bereich zwischen 400 u. 625<sup>o</sup>, u. für die Legierungen mit 0,0625 u. 0,150 Molenbruch Au zwischen 840 u. 940<sup>o</sup> gemessen. Bei einem Geh. von weniger als 18 Atom-% Au besteht eine Diskontinuität u. Vorzeichenwechsel des Temp.-Koeff. bei 800<sup>o</sup>. Die gesamte Mischungsentropie wird berechnet. Unter 800<sup>o</sup> besteht eine Phase geringer Entropie zwischen 0 u. 18 Atom-% Au, u. eine zweite, weniger ausgeprägte oberhalb 50<sup>o</sup>/. — Röntgenaufnahmen zeigen keine Extralinien, die durch geordnete Verteilung bedingt sein könnten; aber der Lauestrukturfaktor ist so klein, daß eine teilweise geordnete Verteilung nicht ausgeschlossen ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3577—88. Okt. 1931. Berkeley, Ca., Univ. Chem. Inst.)

LORENZ.

**Frederick Karl Victor Koch**, *Eine elektrochemische Methode zur angenäherten Bestimmung der Konstitution von Komplexen in Lösung. Anwendung auf einige komplexe Ionen von Kupfer und Nickel.* In der Kette M | M S + Lösungsm. A : M S + Lösungsmittel A + Lösungsm. B | M, wo NS ein Salz u. M das Metall bedeutet, ist, wenn die Salzkonz. auf beiden Seiten gleich ist, u. die elektromotor. Aktivität des A-Komplexions vernachlässigt werden kann,  $E - e = (R T/n F) \cdot \lg K_m - x (R T/n F) \cdot \lg m$ , wobei  $e =$  Potential zwischen den beiden Fll.,  $K_m =$  Gleichgewichtskonst. zwischen dem A-Komplexion, dem B-solvatisierten Ion u. den beiden Lösungsm. A u. B,  $x =$  Anzahl der komplexbildenden Mol. A u.  $m =$  Konz. (Grammol./l) des freien Lösungsm. A. Wenn ein neues Salz ( $c$  Grammol./l) hinzugefügt wird, das ebenfalls mit A komplexe Ionen bildet, so daß nur  $m'$ -freies A bleibt u. zwischen den beiden Fll. sich  $e'$  einstellt, ist  $E' - e' = (R T/n F) \cdot \lg K_m - x (R T/n F) \lg m'$ . Die Zahl der Moll. A, die 1 Mol. des neu hinzugefügten Salzes bindet, ist  $z = (m - m')/c$  u. läßt sich aus der Gleichung  $-\Delta E + \Delta e = x (R T/n F) \lg (1 - c/z/m)$ , wenn  $c/z/m$  vernachlässigt werden kann, nach  $z = (n F/R T) \cdot (m/x c) \cdot (\Delta E - \Delta e)$  berechnen. Die Änderung des Fe-Potentials  $\Delta e$  wird vernachlässigt, da sie nicht experimentell bestimmt werden kann. Die Methode liefert daher nur angenäherte Ergebnisse, die aber bei den Probebeispielen, bei denen M = Ag, M S = AgNO<sub>3</sub>, B = H<sub>2</sub>O, A = NH<sub>3</sub> oder Pyridin u. die zugegebene Subst. = CuSO<sub>4</sub> oder NiSO<sub>4</sub> war, befriedigend sind. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1418—21. Juni. London, Imp. College of Science and Techn.)

ELSTNER.

**L. Tronstad**, *Optische Untersuchungen zur Frage der Passivität des Eisens und Stahls.* (Vgl. C. 1931. I. 3214.) Einleitung: Allgemeine Betrachtungen über die Passivität der Metalle, Bedeutung opt. Messungen. 2. Teil: Theorie der Metallreflexion. 3. Teil: Methoden der opt. Messungen. 4. Teil: Durchführung der elektr. Messungen, Art der benutzten Spiegel. — An Vers.-Materialien werden reine Eisensorten, ferner

C-Stähle mit C-Gehh. zwischen 0,4 u. 1,29% C, sowie ein Ni-Cr-Stahl u. 2 rostfreie Stähle (1 perlit.-martensit., 1 austenit. Stahl) verwendet. Die experimentellen Ergebnisse sind im 5. Teil zusammengestellt u. werden im 6. Teil zusammenfassend bewertet. — Folgende Ergebnisse werden hervorgehoben: Bei kathod. Polarisierung lassen sich opt. Änderungen der Spiegel nachweisen, die in alkal. Lsg. an Eisen u. Stahl dem etwaigen Entfernen der „luftpassiven“ Schicht entsprechen, während dagegen die an rostfreien Spiegeln vorhandenen Schichten beständiger sind. In neutraler Lsg. treten Verschlechterungen (mit Ausnahme der widerstandsfähigen austenit. rostfreien Stähle) im Sinne einer Verrostung auf. In sauren Lsgg. läßt sich ein teilweise Entfernung der Schicht feststellen. Beim erstmaligen Passivieren treten in allen Fällen opt. Änderungen ein, die im Sinne der FARADAYSchen Oxydhauptheorie einer oxyd. Schicht mit einem Brechungsexponent 3,0 u. einer Schichtdicke von 30 Å entsprechen. Bei andauernder Behandlung ändert sich diese Schicht wenig, was ein Zeichen ist, daß sie völlig passivierend wirkt. Beim Aktivieren lassen sich die Schichten in alkal. Lsg. bloß teilweise, in neutraler Lsg. vollständig entfernen. Bei wiederholtem abwechselndem Passivieren u. Aktivieren streben die Schichten viel größeren Dicken zu, so daß sie in alkal. Lsg. u. z. T. auch an rostfreien austenit. Stählen sichtbar werden. Durch anod. Polarisierung geringer Stromdichte in Säure lassen sich aber die Schichten ziemlich vollständig entfernen. Durch nachträgliche mkr. Unters. wird festgestellt, daß die Angriffsstellen hauptsächlich an gewissen Einschlüssen auftreten; die Zementit- oder Doppelcarbidkörner sind durch obige Behandlung durch Oxydbldg. dunkel gefärbt; in sauren Lsgg. treten außerdem die Korngrenzen des austenit. rostfreien Stahls hervor. Bzgl. des Zusammenhanges zwischen Passivierbarkeit u. anod. Korrodierbarkeit zeigt sich, daß die Spiegel um so leichter passivierbar u. um so weniger korrodierbar sind, je widerstandsfähiger die passivierende Schicht angenommen werden kann. Ein homogener Spiegel läßt sich unter sonst gleichen Bedingungen leichter passivieren als ein heterogener. Mit abnehmender pH der Lsg. sind immer höhere Stromdichten erforderlich, um einen Spiegel passiv zu machen. Alle Ergebnisse lassen sich eindeutig im Sinne der bloßen Oxydhauptheorie der Passivität erklären, während die opt. Tatsachen im Widerspruch stehen zu der Sauerstoff- oder der Metallumwandlungstheorie. (Kong. Norske Vidensk. Selskabs Skrifter 1931. 3—247. Sep.) EDENS.

**Paule Collet** und **G. Foëx**, *Magnetische Eigenschaften des Platins. Verschiedene Zustände. Einfluß des Feldes. Übergang eines Zustandes in einen anderen.* Ausführlicher Bericht über die C. 1931. II. 687 referierte Unters. (Journ. Physique Radium [7] 2. 290—308. Sept. 1931.) SKALIKS.

**Takesi Hayasi**, *Zur Theorie der Magnetostriktion.* Es wird bewiesen, daß die Gitterenergie des magnetisierten Krystals von der äußeren Form des Krystalstückes abhängt, u. die Abhängigkeit der Magnetostriktion von der Form des Krystalstückes wird durch ein Beispiel erläutert. (Ztschr. Physik 72. 177—90. 14/10. 1931. Sendai.) SKALIKS.

**A. v. Hippel** und **O. Stierstadt**, *Bemerkungen zu unserer Arbeit: „Elektrische und magnetische Effekte an Metalldrähten bei thermischer, magnetischer oder akustischer Beeinflussung der Struktur.“* Mit einem Nachtrag von **O. v. Auwers**. (Vgl. C. 1931. II. 1390.) Entgegen der früheren Beobachtung wurde der elektr. Effekt jetzt auch an Permalloy gefunden. Ob auch vollkommen ideales (magnetostruktionsfreies) Permalloy den Effekt zeigen würde, ist noch nicht festgestellt. — Es wurden neue Verss. über die Elektronenzentrifugierung durch longitudinale Schallwellen im freien Erdfeld vorgenommen; dabei zeigte sich ein definierter Einfluß der Stellung der Drahtachse zur Inklinationsrichtung. Verss. von **v. Auwers** ergaben, daß der im Lautsprecher erzeugte Ton nichtferromagnet. Saiten in erster Annäherung dem n. Induktionsvorgang im Erdfeld zuzuschreiben ist. Der Ton ferromagnet. Saiten bleibt auch im feldfreien Raum erhalten, solange die Saite remanenten Magnetismus aufweist. Wird die Saite entmagnetisiert, so verschwindet der Effekt; die Saite verhält sich dann genau wie eine nichtferromagnet., die im feldfreien Raum keinen Effekt zeigt. (Ztschr. Physik 72. 266—74. 14/10. 1931. Berlin-Siemensstadt, Forschungslab. d. Siemens-Konzerns.) SKAL.

**W. Lash Miller** und **A. R. Gordon**, *Numerische Ausrechnung unendlicher Reihen und Integrale, die in einigen Problemen der linearen Wärmeströmung, elektrochemischer Diffusion usw. vorkommen.* (Journ. physical Chem. 35. 2785—84. Okt. 1931. Univ. of Toronto, Elektrochem. Lab.) LORENZ.

**Richard H. Smith und Donald H. Andrews, Thermische Energiestudien.** I. *Phenyl-derivate des Methans, Äthans und einiger ähnlicher Verbindungen.* Mittels der früher beschriebenen (vgl. SOUTHARD u. ANDREWS, C. 1930. I. 3164) leicht veränderten Methode werden die *Molwärmen* sehr reiner Präparate von *Toluol, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Tetraphenylmethan, Äthylbenzol, 1,1- u. 1,2-Diphenyläthan, 1,1,1- u. 1,1,2-Triphenyläthan, 1,1,1,2- u. 1,1,2,2-Tetraphenyläthan, Pentaphenyläthan, Phenyläthylen, 1,1- u. 1,2-Diphenyläthylen, Tri- u. Tetraphenyläthylen, Phenylacetylen, Diphenylacetylen, Benzylchlorid, Di- u. Triphenylchlormethan, Benzylalkohol, Di- u. Triphenylcarbinol* im Temp.-Bereich von 101,9° absol. bis gegen 346° absol. bestimmt; die Fehlergrenze ist maximal 0,7%, Das Inkrement bei 220° absol. von rund 13 Cal/Mol für jede Phenylgruppe ist bei gegebener Temp. nahezu konstant, mit einer leichten Tendenz, für die höheren Glieder einer Reihe niedriger zu werden. — Die Kräftekonstanten der C—C-Bindung sind also nahezu unabhängig von der Natur der Atome, die an den C gebunden sind, wenn das At.-Gew. nicht höher als etwa 20 ist. Die n. homöopolare, chem. Bindung bildet also eine bestimmte Struktureinheit. Dies sagt aber noch nichts über die Aktivität der Bindung aus. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3644—60. Okt. 1931. Baltimore, Ma., John Hopkins Univ. Dept. of Chem.) LOR.

**Richard H. Smith und Donald H. Andrews, Thermische Energiestudien.** II. *Phenyl-derivate von Metallen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Nach der gleichen Methode wie in I. werden die *Molwärmen* zwischen 100° absol. u. 320° absol. reiner Präparate folgender Verbb. gemessen: Die *Triphenylverbb.* des N, P, As, Sb u. Bi, *Diphenyl-Hg, Di-p-tolyl-Hg, Tetraphenyl-Sn u. -Si, Diphenyloxyd, -sulfid, -sulfoxyd u. -sulfon.* Umwandlungen oder andere therm. Erscheinungen kommen nicht vor. Die *Molwärme* nimmt mit steigendem At.-Gew. des Zentralatoms zu, doch nicht regelmäßig; beim Übergang von Amin zu Phosphin, und beim Übergang von Sb zu Bi scheint die At.-Gew.-Zunahme ohne Einfluß zu sein. — Die Einflüsse der Änderung des Zentralatoms auf die *Molwärme* werden ausführlich diskutiert. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3661—67. Okt. 1931.) LORENZ.

**Joseph K. Cline und Donald H. Andrews, Thermische Energiestudien.** III. *Octanole.* (II. vgl. vorst. Ref.) Untersucht werden die Verbb.: *Octanol-1,2,3* bzw. -4 u. die *Methylheptanole* mit Methyl- u. OH in Stellung (erste Zahl: Stellung des Methyl) (6, 3); (2, 2); (4, 2); (4, 3); (4, 4); (5, 1); (5, 2); (3, 2); (2, 4); (2, 1); (6, 2) im Temp.-Bereich zwischen 100° u. 300° absol. Im Gebiet zwischen 120° u. 240°, also in dem Gebiet des Schmelzens oder Erweichens, bestehen aufeinanderfolgende Reihen von Kurven ausgehend von Octanol-1, bei dem die Entfernung zwischen CH<sub>3</sub> u. OH am größten ist, bis zu den Verbb., bei denen CH<sub>3</sub> u. OH gemeinsam in der Mitte des Mol. stehen. Oberhalb u. unterhalb dieses Temp.-Bereiches haben die *Molwärmen* aller Verbb. annähernd den gleichen Wert u. beginnen oberhalb 250° allmählich auseinanderzugehen. Da bei tieferer Temp. die inneren Schwingungen nur wenig zur Mol.-Wärme beitragen, ist es verständlich, daß die gegenseitige Stellung der CH<sub>3</sub>- u. OH-Gruppe erst bei höherer Temp. einen Unterschied bewirkt. — Die Form der *Molwärmekurve* hängt stark ab von der Neigung der Verb. ein Glas zu bilden; dies wird durch Überlegungen über die Vorgänge beim Krystallisieren symmetr. u. unsymmetr. Verbb. verständlich gemacht. Es besteht ein gradueller Übergang der Form des Mol. von der geraden Kette, die leicht krystallisiert, zu den unsymmetr. Moll., die nur Gläser bilden. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3668—73. Okt. 1931.) LORENZ.

**Robert F. Deese jr., Thermische Energiestudien.** IV. *Vergleich von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Meßmethoden der spezifischen Wärme. Molwärmen einiger aliphatischer Bromide.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die von ANDREWS, SMITH u. a. angegebene Methode ist nur relativ (vgl. I.); Vf. will sie daher mit einer absol. Methode vergleichen. Es wird ein Calorimeter gebaut, in dem Messungen nach der diskontinuierlichen u. kontinuierlichen Methode durchgeführt werden. Bzl. u. n-Butylbromid werden nach beiden Methoden gemessen. Die Genauigkeit der kontinuierlichen Methode ist ebenso groß wie die der diskontinuierlichen, aber erstere Methode gestattet raschere Messung über engere Temp.-Intervalle. — Gemessen werden die *Molwärmen, Schmelzwärmen u. FF.* von n-Butyl-, n-Amyl-, u. n-Hexylbromid. Im krystallisierten Zustand ist die *Molwärme* von n-Amylbromid nur wenig niedriger als die des n-Hexylbromids, während die des n-Butylbromids 5—6 cal niedriger ist. Im fl. Zustand besteht eine konstante Differenz von 6 cal zwischen den *Molwärmen* der drei Verbb. Die Entropiedifferenzen betragen 19,1 Einheiten zwischen n-Butyl- u. n-Amylbromid u. 11,0 zwischen n-Amyl- u. n-Hexylbromid.

	D <sub>4</sub> <sup>25</sup>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	F. absol.	Schmelzwärme
n-Butylbromid . . . . .	1,2689	—	160,4°	2208,6
n-Amylbromid . . . . .	1,2114	1,4417	185,1°	3435,3
n-Hexylbromid . . . . .	1,1690	1,4452	188,1°	4318,2

(Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3673—83. Okt. 1931. Baltimore, Ma., John Hopkins Univ. Dept. of Chem.) LORENZ.

**John Mc Graw jr.**, *Thermische Energiestudien. V. Die Wärmekapazität von Stickstoffpentoxid bei niedrigen Temperaturen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Zur Messung der spezif. Wärme bei tiefer Temp. geht Vf. so vor: das zu untersuchende Material wird auf eine bestimmte Temp. gebracht u. dann zu fl. O<sub>2</sub> gegeben; gemessen wird das Vol. des verdampften O<sub>2</sub>. Bestimmt wird Pyrex, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. NaCl. Die Werte für NaCl werden mit den NERNSTschen verglichen; die Werte für N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> korrigiert um die bei NaCl gefundenen Abweichungen, werden für den Temp.-Bereich zwischen 10° absol. bis 80° absol. extrapoliert u. bis 250° absol. mitgeteilt. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3683—93. Okt. 1931. Baltimore, Ma., John Hopkins Univ. Dept. of Chem.) LORENZ.

**Tosirô Kinbara**, *Fortpflanzung einer Verbrennung an der Oberfläche einer entzündbaren Flüssigkeit. I.* Die Verss. wurden ausgeführt mit Aceton, Bzl., Toluol, Methyl-, Äthyl-, n. Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol. Die Ergebnisse bzgl. des Einflusses der Wände, der Dicke der Fl.-Schicht, sowie der Temp. decken sich mit den im C. 1931. I. 909 referierten. Die Konz. des entzündbaren Fl.-Dampfes bei maximaler Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme zeigt keine sehr erheblichen Abweichungen von derjenigen der theoret. Gas-Luftgemische. Zur Prüfung des Einflusses von Beimengungen wurden Verss. mit Gemischen von W. mit Aceton bzw. Methyl-, Propyl-, Butylalkohol ausgeführt, welche ergaben, daß der Temp.-Einfluß annähernd derselbe ist wie bei Verbrennung der reinen Stoffe. Die Temp. der maximalen Fortpflanzungsgeschwindigkeit steigt mit fallender Konz., die maximale Geschwindigkeit steigt mit zunehmender Konz. des brennbaren Stoffes. Schließlich wurden die Erscheinungen an Methyl-Äthylalkohol-, Äthylalkohol-Bzl., Butyl-Methylalkohol- u. Amyl-Methylalkoholgemischen studiert. Die aufgenommenen Flammengeschwindigkeit-Temp.-Kurven liegen für Gemische im allgemeinen zwischen denjenigen für die Komponenten. — Aufnahmen des vorderen Flammanteils zeigen, daß je nach der Geschwindigkeit der Flammenrand eine nach außen konvexe, V-förmige oder senkrecht zu den Wänden gerichtete geradlinige Gestalt annimmt. Zum Schluß folgt die Besprechung der zahlreichen beigefügten Aufnahmen der Bzl.-Flammenausbreitung bei verschiedenen Temp. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 16. 91—108. Aug. 1931.) GURIAN.

**M. Prettre**, *Über die Entzündung von Gemischen von Acetaldehyd und Luft.* (Vgl. C. 1931. II. 2434.) Mit jedem Acetaldehyd-Luftgemisch beobachtet man wie bei Pentan-Luft zwei Temp.-Gebiete, wo Flammen auftreten; sie liegen um ca. 100° auseinander. Unterhalb der Flammpunkte tritt ein Leuchten auf. Das Entflammen bei der tiefen Temp. wird durch Antiklopfmittel verhindert, doch nicht so stark wie bei KW-stoffen. (Compt. rend. Acad. Sciences 193. 240—42. 27/7. 1931.) W. A. ROTH.

F. Bedeau, *Le quartz piezoélectrique, ses applications à la T. S. F.* Coll. Conférences d'actualités scientifiques et industrielles. Paris: Hermann et Cie. 1931. (31 S.) Br.: 5 fr.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau**, *Über die Thixotropie von Bentonit-suspensionen.* Der Einfluß von KOH- u. KCl-Zusätzen auf die Thixotropie von elektrodialysierten Bentonitsuspensionen wurde untersucht, indem die Erstarrungszeit (E. Z.) von 20%ig. Suspensionen mit variiertem Elektrolytgeh. gemessen wurde. Während eine rein wss. Suspension nicht thixotrop ist u. langsam sedimentiert, tritt schon bei geringen Elektrolytzusätzen Thixotropie auf. Mit steigender Elektrolytkonz. sinkt die E. Z. bis auf ein konstantes Minimum. Weitere Erhöhung der Elektrolytkonz. führt zum Verschwinden der Thixotropie u. zur Koagulation. Die Wrkg. von KOH ist erheblich stärker als diejenige von KCl. Der Elektrolytzusatz führt zu einem Basenaustausch (H-Ion des Tons gegen K-Ion), der mittels acidimetr. Messungen im Dispersionsmittel verfolgt wurde. Während die Rk. mit KOH momentan verläuft, ist die Rk. mit KCl zeitabhängig, es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das zugunsten des H-Tons verschoben

ist. Die gefundene Parallelität zwischen Basenaustausch u. Thixotropie führte zur Unters. der für die Thixotropie maßgebenden Faktoren: Veränderung der Quellbarkeit u. Teilchenladung. Es zeigt sich, daß die Maxima der Quellung u. Thixotropie zusammenfallen, u. daß für KOH die Quellung bedeutend stärker ist, als für KCl. Messungen der Sedimentvoll. ergaben ebenfalls Maxima bei Elektrolytkonz., die den Maximis von Quellung u. Thixotropie entsprechen. Zwischen Thixotropie u. Ladung konnte kein direkter Zusammenhang festgestellt werden. Den Ergebnissen zufolge, wird die W.-Bindung der Suspensionen als entscheidender Faktor für die Gelblg. betrachtet, u. das Auftreten der Thixotropie im wesentlichen durch den Basenaustausch u. die damit verbundene Quellung bedingt. — Der Bericht über die Unters. mit einer großen Anzahl von Elektrolyten bleibt einer ausführlichen Arbeit vorbehalten. (Ztschr. physikal. Chem. BODENSTEIN-Festband. 333—40. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) GURIAN.

**Shinjiro Ishii**, *Dispersoidologische Studien über Silbersalze in wässrigen Lösungen von Äthylalkohol, Aceton und Propion*. I. Über die komplexe Löslichkeit und die Dispergierung eines Silberjodid-Niederschlags in wässrigen Äthylalkohol- und Acetonlösungen von Kaliumjodid. Unter komplexer Löslichkeit wird in v. WEIMARNS Sinn die Löslichkeit einer Substanz *A B* in Lsgg. der Substanzen *A X* oder *B Y*, mit denen *A B* ein komplexes Mol. bildet, verstanden. Vf. bestimmt die komplexe Löslichkeit von sehr reinem AgJ in wss. alkoh. KJ-Lsgg. von verschiedener Konz., indem er das Präparat mit einer Lsg. zunächst schüttelt, die Emulsion stehen läßt, bis die überstehende Fl. keinen TYNDALL-Kegel mehr gibt u. dann filtriert. Die nun vorliegende Lsg., deren AgJ-Geh. bestimmt werden soll, wird erhitzt, um den A. zu vertreiben, dann wird W. zugesetzt u. das ausgefällte AgJ bestimmt. Unters. mit Lsgg. bis zu 99% A. zeigen, in welcher Weise die komplexe Löslichkeit mit dem %-Geh. an A. u. KJ der Lsg. steigt. — Aus einer Reihe von Dispergierungsverss. ist zu entnehmen, daß bei einer A.-Konz. der Lsg. von 45% nach einmonatlichem Stehen ein Maximum an AgJ in der Dispersion enthalten ist. Die analogen Verss. werden mit Acetonlsgg. durchgeführt. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 53—60. Febr. 1931. Osaka, Imp. Industr. Res. Inst., Dispersoidol. Dep.) JUZA.

**William F. Seyer**, *Dichte und Oberflächenspannung der Isomeren von 2-Penten und 2-Methyl-2-buten*. D. u. Oberflächenspannung der beiden 2-Pentene (vgl. SHERILL, C. 1930. I. 192; KHARASCH, C. 1929. I. 1889) der Darst. von CLARK u. HALLONQUIST (C. 1931. II. 409) u. von Trimethyläthylen werden dilatometr. bzw. nach der Differentialsteighöhenmethode über den Temp.-Bereich  $-70^{\circ}$  bis  $+80^{\circ}$  gemessen. Werte bei  $20^{\circ}$ :

	D.	$\gamma$ (Dyn/cm)	Parachor
Trimethyläthylen . . . . .	0,6578	17,34	218,0
2-Penten stabile Form . . . . .	0,6481	16,74	219,4
2-Penten instabile Form . . . . .	0,6503	16,93	219,2

Die EÖTVÖSSCHE Konstante ist bei allen drei Stoffen größer als n. (2,20 u. höher). Während die totale Oberflächenenergie der beiden Pentene n. aber in verschiedenem Maße mit steigender Temp. abnimmt, ist sie bei Trimethyläthylen fast konstant. — Das instabile 2-Penten war vielleicht bereits z. T. in die stabile Form umgewandelt; Messung der Oberflächenspannung über 124 Tage zeigt aber keine Änderung mehr. — Der gefundene Parachor stimmt leidlich mit dem berechneten (218,2) überein; ist aber temperaturabhängig. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3588—96. Okt. 1931. Vancouver, B. C. Canada. Univ. of British Columbia. Chem. Dept.) LORENZ.

**F. A. H. Schreinemakers**, *Membran und Osmose*. II. (I. vgl. C. 1931. I. 3221.) Die Betrachtungen werden nun auf permeable Membranen ausgedehnt; die Ergebnisse der Diskussion werden an Verss. von **Werre** (Weinsäure + W., Cellophanmembran, oder Schweinsblase) u. von **Lanzing** (Bernsteinsäure + W.; Cellophan- oder Pergamentmembran oder Schweinsblase; Oxalsäure + W., Schweinsblase) von **de Vries** ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + W., Schweinsblase) verwertet. Es ergibt sich, daß bei invarianten Membranen u. bei varianten Membranen, bei denen die Vorbehandlung nur einen geringen Einfluß auf die Adsorption hat, u. deren Zustand sich nur langsam ändert, der Diffusionstyp durch die W- u. X-Kurven (vgl. C. 1930. I. 2526) bestimmt werden kann. Bei den meisten varianten Membranen wird dies nicht möglich sein. — In Überein-



stimmung mit den früheren Aussagen ergibt sich, daß die Diffusionsrichtung des W. in verschiedenen Systemen von der Natur der Membran abhängt. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 883—99. 15/7. 1931. Leiden, Univ., Lab. f. anorgan. Chem.) LORENZ.

**Jitsusaburo Sameshima**, *Sorption von Gas durch Mineralien. III. Silicate.* (II. vgl. C. 1931. I. 913.) *Chalcedon, Opal, Diatomeenerde* u. *Kieselsinter* nehmen nach Trocknung bei 300° beträchtliche Mengen  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher Temp. auf. Die Sorptionsgeschwindigkeit kann durch eine zweikonstantige Formel wiedergegeben werden. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 165—73. Juli 1931. Tokyo, Imperial Univ., Chem. Inst.) LORENZ.

**Gustav F. Hüttig und Margarethe Kantor**, *Über die Veränderungen, welche die Sorptionsfähigkeit eines Zinkoxyds durch das Zerpulvern erleidet.* (Vorl. Mitt.) (Vgl. C. 1931. II. 2587.) Als Beispiel für die Änderungen von spez. Eigg., die durch ein Zerpulvern herbeigeführt werden, wurde die Sorptionsfähigkeit eines  $\text{ZnO}$ -Präparates, das aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  durch Erhitzen auf 1000° erhalten wurde, in gepulvertem u. un gepulvertem Zustande gegenüber wss. Lsgg. von *Kongorot*, *Bordeauxrot R* u. *Eosin* untersucht. Im Falle, daß beide Präparate sich lediglich durch die Größe der sorbierenden Oberflächen unterscheiden, mußte sich der „Quotient“, der das Verhältnis der Sorptionswerte zwischen beiden Präparaten angibt, gegenüber allen Farbstoffen untereinander gleich sein, was auch beim gepulverten u. un gepulverten Chromoxyd in erster Näherung zutrifft. Bei den  $\text{ZnO}$ -Präparaten wurde jedoch durch das Zerpulvern nicht nur eine quantitative Veränderung der Oberfläche bewirkt, sondern die im gepulverten Zustande vorhandenen Oberflächen verhalten sich auch qualitativ verschieden von den Oberflächen im nichtgepulverten Zustande. Es ist wahrscheinlich, daß beim Zerpulvern sich das Größenverhältnis der kristallograph. verschieden gekennzeichneten Krystallflächen verschiebt, wobei mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß eine durch mechan. Zerkleinerung entstandene Krystallfläche grundsätzlich andere Sorptionseigg. zeigt, als eine auf anderem Wege entstandene Begrenzungsfläche. Es muß dabei unterschieden werden zwischen solchen mechan. Einflüssen, bei welchen der Körper freie Energie aufnimmt (aktiviert wird), u. solchen, bei denen er freie Energie abgibt (stabilisiert wird). Es konnte festgestellt werden, daß ein bloßer mechan. Druck eine Stabilisierung bewirkt. Ein auf möglichste Aktivierung des Stoffes abzielendes Zerpulvern würde demnach in einer Anordnung vorzunehmen sein, welche die Abscheereffekte gegenüber den Druckeffekten möglichst bevorzugt. (Ztschr. analyt. Chem. 86. 95—98. 1931. Prag, Deutsche Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. u. analyt. Chem.) KLEVER.

**B. Bruns**, *Über den Einfluß des Vermahlungsgrades der Kohle auf die Adsorption von Fettsäuren.* (Journ. physical Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 1. 673—77. 1930. — C. 1931. I. 2325.) SCHÖNFELD.

**A. C. Chatterji und S. C. Varma**, *Adsorption von Ionen und Solen durch frisch hergestellte Niederschläge und ihr Einfluß auf die Bildung von Liesegang-Ringen: II.* Die Arbeit betrifft die Theorie der LIESEGANG-Ringe von BRADFORD (vgl. C. 1929. II. 274), welcher die Adsorption irgendeiner Rk.-Komponenten für die Bldg. der freien Räume verantwortlich macht. Die Vff. suchen am Beispiel des  $\text{PbCrO}_4$ , den experimentellen Nachweis zu erbringen, daß es sich hierbei nicht um Ionenadsorption, sondern nur um Adsorption des peptisierten  $\text{PbCrO}_4$ -Soles handeln kann. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196. 247—56. 5/3. 1931. Lucknow.) CASSEL.

**P. Reh binder**, *Verminderung der Ritzhärte bei Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe. Sklerometrie und Physik disperser Systeme.* Aufgabe der Arbeit ist es, die verschiedenen Ansichten, die sich Physiker, Physikochemiker u. Mineralogen über die Eigg. der Oberflächenschichten fester Körper gebildet haben, zu vereinigen u. zu zeigen, daß die Adsorption polarer Moll. stets eine Härteverminderung des Adsorbens zur Folge hat u. im Falle kleiner vollkommen spaltbarer Krystalle die Spaltbarkeit, d. h. die Reißbldg., erleichtert. — Die relative Härteverminderung  $\Delta H$  an verschiedenen Krystallen bei Benetzung mit verschiedenen Fl. wird nach der Methode der Dämpfung von Pendelschwingungen (vgl. KUSNETZOW, Journ. f. angew. Phys. [russ.] 6 [1930]. 33) mit einem etwas abgeänderten Sklerometer gemessen. — Die  $\Delta H$ -Konz.-Kurven verlaufen den entsprechenden Adsorptionsisothermen parallel.  $H$  erreicht einen Minimalwert bei Sättigung der Adsorptionsschicht mit orientierten polaren Moll. In einer homologen Reihe nimmt der „ $\Delta H$ -Effekt“ mit der Orientierungsfähigkeit der Moll. des „Härteherabsetzers“ zu (entsprechend der TRAUBESCHEN Adsorptionsregel) (Ztschr. Physik 72. 191—205. 14/10. 1931. Moskau, Inst. f. Physik u. Biophysik u. Industr.-Pädagog. Liebknecht-Inst.) SKALIKS.

## B. Anorganische Chemie.

**Basru Sanjiva Rao und M. R. Aswathnarayana Rao**, *Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd*. Vff. stellen fest, daß, während trockenes  $H_2S$  oder  $SO_2$  allein in Bzl. oder Tetrachlorkohlenstoff nicht mit Hg reagieren, bei einem Gemisch von  $H_2S + SO_2$  Rk. eintritt. Es wird angenommen, daß  $SO_2$  u.  $H_2S$  primär mit thioschwefliger Säure im Gleichgewicht stehen, u. daß diese, wo sie mit dem Hg in Berührung kommt, Sulfid u. Sulfoxylsäure liefert. (Nature 128. 413. 5/9. 1931. Bangalore, Central College [Nysore Univ.]) ELSTNER.

**Thomas Wallace Parker und Percy Lucock Robinson**, *Die Reaktion der Dioxide von Selen und Tellur mit den Halogensäuren*. Die Unters. der Rk. von  $SeO_2$  mit HCl im HCl-Strom führte bei  $107^\circ$  zu  $SeO_2 \cdot 2HCl$ , während bei  $100^\circ$  mehr, bei höherer Temp. weniger HCl gebunden wird. Es zeigte sich, daß für die Darst. des Oxychlorids  $SeOCl_2$  die Entwässerung von  $SeO_2 \cdot 2HCl$  am geeignetsten ist. Unters. über D., Oberflächenspannung u. Parachor bei verschiedenen Temp. bestätigen die Ergebnisse von SUGDEN (C. 1929. II. 827). —  $SeO_2 \cdot 2HBr$  wird bei  $30^\circ$  gebildet. Es wurden D. u. Oberflächenspannung bei 16 u.  $20^\circ$  bestimmt. Unterhalb  $30^\circ$  entstehen feste Prodd., bei höheren Temp. werden Fl. gebildet, die beim Abkühlen  $SeO_2$  abscheiden. Die Temp.-Zus.-Kurve zeigt zwischen 2 u.  $8^\circ$  ein Gebiet der Beständigkeit für  $SeO_2 \cdot 4,5 HBr$  an. — Die Unters. der Einw. von HBr auf  $TeO_2$  ergab keine endgültigen Resultate. Vff. bestimmten die Löslichkeit von  $TeO_2$  in HCl u. HBr. Während die Löslichkeitskurve bei HBr gerade verläuft, zeigt die in HCl einen Knick, so daß angenommen wird, daß Tetrachlorid u. Oxychlorid entstehen. — Vff. nehmen an, daß gasförmiges  $SeO_2$  teilweise dissoziiert ist u. daß die Farbe auf das Oxyd u. nicht auf freies Se zurückzuführen ist. (Vgl. C. 1929. I. 1200.) (Journ. chem. Soc., London 1931. 1314—24. Juni. New-castle-upon-Tyne, Univ. of Durham, Armstrong College.) ELSTNER.

**Keith Huestis Butler und Douglas Mc Intosh**, *Verbindungen der Halogene miteinander und mit den Halogenwasserstoffen*. Vff. untersuchen die F.-Erniedrigung des Systems  $Cl_2-Br_2$ . Die FF. gegen die Molfraktionen aufgetragen, geben einen Kurvenverlauf ohne Maximum; es existiert also keine Verb. zwischen den beiden Komponenten. (Proceed. Trans. Nova Scotian Inst. Sciences 17. 23—25. Halifax, N. S., Dalhousie Univ., Dept. of Chem.) JUZA.

**Vernon Ellis Cosslett**, *Darstellung und Eigenschaften von Fluorcyan*. Die Verb. FCN wurde durch Einw. von trockenem AgF auf JCN bei  $220^\circ$  gewonnen. Die Darst. ist beschrieben. Der Vers., FCN aus AgF u. BrCN darzustellen, mißlang, weil sich ein nicht einfach abzutrennendes Nebenprod. bildete. Die Identifizierung des FCN erfolgte durch Best. der DD.; daraus Mol.-Gew. 45 = dem theoret. Wert. Die Dampfdruckkurve wurde im Bereich von 0,5 bis 750 mm gemessen u. ergab als Sublimationspunkt  $-72^\circ$ . Außerdem wurde die innere Reibung u. die Löslichkeit in W. gemessen u. das Rk.-Vermögen mit Na-Dampf geprüft. — FCN ist bei Zimmertemp. ein farbloses Gas mit heftig zu Tränen reizendem Geruch. Es greift Hg nicht an, Glas erst bei wochenlangem Aufbewahren (Zers. im Licht, Bldg. von  $F_2$ ?). Bei tiefen Temp. ist es ein weißes Pulver; eine fl. Phase wurde nicht erhalten. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201. 75—80. 28/10. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) SKALIKS.

**Kurt Arndt und Alexander Pollack**, *Untersuchungen über Graphitierung*. Der Graphitierungsvorgang verschiedener Kohlenarten wurde durch Messung des elektr. Widerstandes verfolgt. 4 verschiedene Anthrazite, ferner Petrolkoks u. Holzkohle wurden in einem Silitmuffelofen auf Temp. bis  $1200^\circ$  erhitzt. Bei allen Kohlenarten setzte eine merkliche Abnahme des Widerstandes bei etwa  $500^\circ$  ein, blieb aber bis zu  $700-850^\circ$  gering. Von da ab fiel der Widerstand in einem Bereich von  $100-150^\circ$  sehr stark ab, um bei höheren Temp. wieder langsam zu sinken. Bei zwei Anthraziten wurden die entweichenden Gasmengen gemessen u. ihre Zus. bestimmt. Bei tieferen Temp. herrscht  $CH_4$  vor, bei höheren  $H_2$ . Die Abnahme des Widerstandes setzte etwa gleichzeitig mit der Gasentw. ein, u. ihr Höhepunkt fiel mit der stärksten Gasentw. zusammen. Die Ursache der starken Widerstandsabnahme bei diesen Temp. ist im wesentlichen die Zers. der organ. Kohlensubstanz unter Abscheidung von Graphit. — Für höhere Temp. bis  $2510^\circ$  wurden die Kohlen im Kohlewiderstandsrohr erhitzt oder selbst als Heizwiderstand benutzt. Die Temp. von  $2400-2450^\circ$  reichte bei geeigneten Rohstoffen aus, um sie vollständig zu graphitieren. Bei  $2000-2100^\circ$

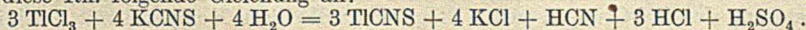
war die Graphitierung noch nicht vollständig, bei 1650° war sie noch wenig fortgeschritten. Die 4 Anthrazite ließen sich verschieden leicht graphitieren, u. zwar ordnete sich die Graphitierbarkeit nach dem geolog. Alter. Ferner wurden untersucht: (Petrol-, Gießerei- u. Gas-)Koks, Holzkohle, Retortenkohle. Schlecht graphitieren ließ sich Holzkohle, sehr leicht Retortenkohle. Während die anderen Kohlen sinterten, nahm das Vol. von Retortenkohle auf das zwei- bis dreifache zu. Es wurde metallglänzender, weicher, blättriger Graphit erhalten. — Die Unters. mit Röntgenstrahlen ergab, daß die techn. Graphitierung im wesentlichen auf einem Anwachsen schon vorgebildeter Graphitkrystalle von etwa  $10^{-5}$  cm bis zu  $10^{-4}$  cm beruht, vergleichbar der Rekristallisation der Metalle. Ein günstiger Einfluß großer Aschemengen (ACHESONS Theorie) konnte nicht gefunden werden. Das Verh. der verschiedenen Kohlenarten erkärt sich durch räumliche Hemmungen. (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201. 81—112. 28/10. 1931. Berlin-Charlottenburg, Inst. f. Techn. Elektrochemie d. Techn. Hochsch.)

SKALIKS.

**A. P. Rollet und L. Andrés**, Die Einwirkung von Borsäure auf die Alkalichloride und -nitrate. An Hand von einer Reihe von Verss., bei denen Lsg. von Alkalichloriden u. -nitratn u. Borsäure oder trockene Gemische (Pastillen) im  $H_2O$ -Dampfstrom erhitzt u. in den Destillaten die übergegangene HCl durch Titration mit NaOH bei Ggw. von Helianthin als Indicator u. die Borsäure aus dem Ergebnis der Titration mit Phenolphthalein als Indicator bestimmt wurde, ergab sich folgendes: Etwas über 110° beginnt die Borsäure, HCl u.  $HNO_3$  zu verdrängen, wobei die Borsäure in die Rk. einzutreten scheint u. in den meisten Fällen schließlich das Pentaborat entsteht. Mit  $NaNO_3$  entsteht das bis 200° beständige  $Na_2O \cdot 3 B_2O_3$  mit NaCl das Pentaborat, aber nur, wenn es noch durch NaCl stabilisiert werden kann, etwa in Form von  $(Na_2O \cdot 5 B_2O_3)_2 \cdot NaCl$ . Mit LiCl,  $LiNO_3$ , KCl,  $KNO_3$ , RbCl u. CsCl werden die Pentaborate erhalten. Die sauren Borate werden bei höheren Temp. durch  $H_2O$ -Dampf zers. u. liefern schließlich das Monoborat.  $K_2O \cdot 5 B_2O_3$  fängt bei 200° an, sich zu zersetzen u. zerfällt rasch bei 600°.  $Li_2O \cdot 5 B_2O_3$  wird schon unterhalb 150°, das  $Na_2O \cdot 5 B_2O_3$  scheint oberhalb 100° nur in Verb. mit NaCl stabil zu sein. Auf Grund der Verfolgung der Deu. Rehydratation von K-Pentaborat u. der Unters. des binären Systems  $H_2O$ - $K_2O \cdot 5 B_2O_3$  wird angenommen, daß es neben  $K_2O \cdot 5 B_2O_3 \cdot 8 H_2O$  das  $K_2O \cdot 5 B_2O_3 \cdot 2 H_2O$  gibt (vgl. ROSENHEIM u. LEYSER, C. 1921. III. 1393). Es wurde die Löslichkeit der Pentaborate von K, Rb u. Cs zwischen E. u. Kp. der gesätt. Lsg. bestimmt. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1065—92. Juli 1931. Straßburg, Univ.)

ELSTNER.

**I. K. Taimni**, Die Reaktion zwischen Thalliumchlorid und Kaliumthiocyanat. Wenn KCNS zu einer  $TlCl_3$ -Lsg. gegeben wird, wird  $Tl^{III}$  zu  $Tl^I$  reduziert. Vf. nimmt für diese Rk. folgende Gleichung an:



Quantitative Analysen der Rk.-Prodd. zeigen, daß die angegebene Gleichung weitgehend mit dem Rk.-Verlauf übereinstimmt. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2433—2435. Sept. Allahabad, India, Univ.)

JUZA.

**J. P. Sanders und J. T. Dobbins**, Das System: Lithiumsulfat—Aluminiumsulfat—Wasser. In diesem System bestehen zwischen 0 u. 50° nur  $Li_2SO_4$ ,  $H_2O$  u.  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  als stabile feste Phasen; Lithium-Alaun existiert nicht. — Temp.-Änderung beeinflusst die Löslichkeit von  $Li_2SO_4$  in Ggw. von  $Al_2(SO_4)_3$  kaum. — Mit wachsender Temp. verschiebt sich der Umwandlungspunkt nach höheren  $Al_2(SO_4)_3$  u. niedrigeren  $Li_2SO_4$ -Konz. (Journ. physical Chem. 35. 3086—89. Okt. 1931. Chapel Hill, North Carolina, Univ.)

LORENZ.

**Simon Freed**, Die Trennung der seltenen Erden durch fraktionierte Krystallisation. Zwecks voller Ausnutzung der Differenz der Ionenradien, die in wss. Lsg. durch Hydratation weitgehend vermischt ist, schlägt Vf. vor, die fraktionierte Krystallisation der seltenen Erdsalze in der Schmelze vorzunehmen, was vielleicht aber wegen des Ausgleichs der Eigg.-Differenzen bei hoher Temp. keinen Vorteil bringt, oder aus Lsgg. von solchen Salzen, die mit wenig Krystallwasser krystallisieren (Acetat) oder am besten aus alkoh. Lsg. nahe beim F., weil hier die Solvatation sehr gering ist. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3906—07. Okt. 1931. Cattolica-San Giovanni, Italien.)

LORENZ.

**Henry Vincent Aird Briscoe, Percy Lucock Robinson und Eric Maurice Stoddart**, Die Sulfide und Selenide des Rheniums. Vff. stellen fest, daß von dem Re ein Heptasulfid  $Re_7S_7$  u. das Disulfid  $ReS_2$  bestehen. Das erstere bildet sich in kolloider Form, wenn man in ammoniakal. Perrhenatlg.  $H_2S$  einleitet u. fällt beim Ansäuern

aus, wird auf diese Weise aber nicht quantitativ erhalten. Es wird angenommen, daß die Rkk.:

$KReO_4 + 4 H_2S \rightarrow KReS_4 + 4 H_2O$  u.  $2 KReS_4 + 2 HCl \rightarrow 2 KCl + H_2S + Re_2S_7$  ablaufen.  $Re_2S_7$  kann quantitativ gefällt werden, wenn die saure Perrhenatlsg. mit  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. versetzt u. gekocht wird. Schwarzes amorphes Pulver; vor dem F. Dissoziation; akt. Adsorbens besonders für organ. Lösungsmm. Mit H bei gewöhnlicher Temp. spontane Red. ohne Wärmetönung, was auf die Oberflächenaktivität zurückgeführt wird. — Wenn  $Re_2S_7$  im Vakuum auf Rotglut erhitzt wird, entsteht  $ReS_2$ , das auch beim Erhitzen von Re mit S im  $H_2S$ -Strom erhalten wird, ohne daß an Hand der zeitlichen Verfolgung der Gewichtsabnahme des  $Re_2S_7$  ein Zwischenprod. festgestellt werden kann. (Vgl. I. NODDACK, W. NODDACK, C. 1929. II. 1515, u. HÖNIGSCHMID, SACHTLEBEN, C. 1930. II. 2246.) Schwarzes Pulver. —  $Re_2Se_7$  wird beim Einleiten von  $H_2Se$  in alkal. Perrhenatlsg. erhalten. In seinen Eigg. dem  $Re_2S_7$  ähnlich, aber weniger akt. Wird von H bei gewöhnlicher Temp. reduziert. Im Vakuum auf 325–330° erhitzt, liefert es  $ReSe_2$ . (Journ. chem. Soc., London 1931. 1439–43. Juni. Newcastle-upon Tyne, Univ. of Durham, Armstrong Collège.) ELSTNER.

**Henry Vincent Aird Briscoe, Percy Lucock Robinson und Eric Maurice Stoddart**, *Rheniumtetrachlorid und Rheniumdoppelschloride*. Vff. bekommen beim Erhitzen von metall. Re im  $Cl_2$ -Strom bei 250° ein Sublimat von schwarzen Nadeln von der Zus.  $ReCl_4$ . Im Anfang der Chlorierung bildet sich eine kleine Menge einer braunen Substanz, die bei 21° schmilzt u. sich in  $Cl_2$ -Atmosphäre unzers. destillieren läßt. Vers., die Zus. dieser Verb., die möglicherweise ein höheres Chlorid des Re ist, aufzuklären, gaben kein eindeutiges Resultat. Es werden Eigg. u. Darst. der Doppelsalze von K, Ag, Hg, Tl mit Re von dem Typus  $X_2ReCl_6$  beschrieben. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2263–68. Sept. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, Armstrong Coll.) JUZA.

**Franz Hölzl**, *Hexacyanokobaltisäure und Äthylalkohol*. Nach Versuchen mit **Guido Schinko**.  $H_3[Co(CN)_6] \cdot 3 C_2H_5OH$  fällt als kristalliner Nd. aus, wenn man in eine absol. äthylalkoh. Lsg. von  $H_3[Co(CN)_6]$  HCl-Gas einleitet, u. entsteht außerdem als Bodenkörper in gesätt. Lsg. von  $H_3[Co(CN)_6]$  in A. u. erleidet dabei zwischen 0 u. 75° keine Umwandlung. Die Verb. kann gegen Phenolphthalein mit Lauge 3-bas. titriert werden. DD.-Messungen zeigen, daß beim Erwärmen unter A.-Abgabe  $H_3[Co(CN)_6] \cdot 2 C_2H_5OH$ ,  $H_3[Co(CN)_6] \cdot C_2H_5OH$  u.  $H_3[Co(CN)_6]$  entstehen. Die erhaltenen A.-Hexacyanokobaltisäuren werden als das tertiäre, sekundäre u. primäre Äthoxoniumhexacyanokobaltiat aufgefaßt, ebenso wie bei den entsprechenden Methylalkoholverbb. von  $H_3[Co(CN)_6]$ , vgl. C. 1931. II. 2135, wobei hier wegen der stärkeren Basizität des  $C_2H_5OH$  auch das tertiäre Salz bestehen kann. Beim Erhitzen findet wie bei den Methylalkoholverbb., während der Säuretitrierung zurückgeht, stufenweise Veresterung der CN-Gruppen unter Bldg. isonitrilhaltiger Komplexe mit 6-zähligen Co als Zentralatom statt. Zusatz geringer  $H_2O$ -Mengen wirkt beschleunigend. Bei größeren  $H_2O$ -Mengen wird die Titerabnahme weniger begünstigt, da Blausäure abgespalten u. Aquokomplexe gebildet werden. (Monatsh. Chem. 58. 249–67. Okt. 1931. Graz, Inst. f. theoret. u. physikal. Chem. d. Univ.) ELSTNER.

**W. T. L. Ten Broeck jr. und P. A. van der Meulen**, *Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Zink- und Cadmium-Tetrapyridin-Fluosilicate*. Die Carbonate der genannten Metalle werden in k. Kieselflußsäurelsg. gegeben; nach beendeter Rk. wird filtriert u. danach unter Zusatz von etwas  $H_2F_2$  auf dem W.-Bad eingengt. Es bilden sich Krystalle der Zus.  $Me^{II}(C_5H_4N)_4SiF_6$ ; das Cu-Salz besitzt 1 Mol. Krystallwasser, die übrigen Salze sind wasserfrei. Der Cd-Komplex kristallisiert im triklinen, die übrigen im rhomb. System.

Farbe	Cu dunkel-pur- purblau	Cd weiß	Zn weiß	Ni bläulich- grün	Co rosa
$D^{25}$ . . . .	2,108	2,282	2,197	2,307	2,215
n . . . .	1,72	1,545	1,540	1,571	1,601

Die therm. Zers. der Komplexe wird untersucht. Der Co-Komplex dissoziiert über Tripyridin- zum Dipyridinkomplex; die Dissoziationsdrucke werden gemessen. Bei höherer Temp. entweicht  $SiF_4$ . Die übrigen Komplexe geben keinen meßbaren Pyridindruck bis zu Temp., bei denen  $SiF_4$  abgegeben wird. (Journ. Amer. chem. Soc. 53.

3596—3600. Okt. 1931. New Brunswick, New Jersey, Rutgers Univ. Dept. of Chem.)

LORENZ.

**M. B. Rane** und **K. Kondiah**, *Ein Beitrag zu den Vanadaten der Schwermetalle*. Darst., Zus. u. Eig. von Vanadaten von Hg, Au, Th, Ce u. Zr. 2 HgO·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden grünlich wird dargestellt, indem eine alkoh. Lsg. von HgCl<sub>2</sub> oder eine wss. Lsg. von Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit NH<sub>4</sub>-Metavanadatlg. versetzt wird. L. in Mineralsäuren u. Alkalichloridlgg., unl. in Essigsäure u. Alkalinitratlg. Beim Erhitzen wird die Farbe dunkler, bis bei 250° Hg abdestilliert. Aus Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. K-Orthovanadat wird ein orangegelber Nd. von 3 HgO·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten; l. in Alkalichloridlgg. u. Mineralsäuren. — AuCl<sub>3</sub>-Lsgg. geben mit NH<sub>4</sub>-Metavanadat goldgelbe Ndd. von Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wenn bei Ggw. von A. oder Elektrolyten gearbeitet wird; unbeständig zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr. Bei Verwendung von K-Orthovanadatlg. wird ein Nd. der Zus. Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O erhalten. — Lsgg. von ThCl<sub>4</sub> u. überschüssiges Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> gaben beim Behandeln mit NH<sub>4</sub>-Metavanadat gelbe Ndd. von ThO<sub>2</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O bzw. 3 CeO<sub>2</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·9 H<sub>2</sub>O. Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> lieferte einen unbeständigen in Mineralsäuren l. Nd. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 289—92. April/Mai 1931. Benares, Benares Hindu Univ., Chem. Lab.)

ELSTNER.

**R. Charonnat**, *Untersuchungen über die komplexen Verbindungen des Rutheniums*.

Nach Schilderung der Darst. geeigneter Ru-Lsgg. u. der Analysenmethoden gibt Vf. eine zusammenfassende Aufstellung der bekannten Ru-Verbb., deren Reihe durch eigene Befunde ergänzt wird. Das in allen 8 Wertigkeitsstufen vorkommende Ru tritt meist koordinativ 6-wertig, aber auch koordinativ 8-wertig auf. Von den Chlorosalzen werden das rote u. braune Chlorosalz, [Ru(OH)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub>, u. das braune Chlorosalz, [Ru(OH<sub>2</sub>)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub>, näher untersucht, wobei sich zeigt, daß das eine stets Spuren von dem anderen enthält. Die Existenz der Chlorosalze 2 RuCl<sub>5</sub>·K<sub>2</sub>·3 H<sub>2</sub>O u. Ru<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>·K<sub>4</sub> ist zweifelhaft. Ferner werden die aus dem Peroxyd u. dem Hydroxyd mit HCl entstehenden Chloride behandelt. Eine Lsg. von RuCl<sub>3</sub> wird am besten beim Kochen einer Lsg. des aus dem Peroxyd erhaltenen RuCl<sub>4</sub> mit A. erhalten. Es kann die rote Säure RuCl<sub>3</sub>·HCl·2 H<sub>2</sub>O auskristallisiert werden, die als [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]H aufgefaßt wird. Beim Eindampfen der mit A. reduzierten RuCl<sub>3</sub>-Lsg. entsteht die isomere grüne Säure. Beide Verbb. geben beim Erhitzen H<sub>2</sub>O u. HCl ab; es wird angenommen, daß während das Ru koordinativ 6-wertig bleibt, über die Cl-Atome 2 Moll. sich miteinander verbinden. Die 6-Zähligkeit des Ru wird belegt durch die Darst. K<sub>3</sub>RuCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>RuCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>5</sub>·H<sub>3</sub>Py<sup>3</sup>·H<sub>2</sub>O, wobei auf die Analogie mit entsprechenden Os-, Ir-, Rh- u. Tl-Salzen hingewiesen wird u. damit, daß [Ru(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> mit [Fe(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> u. mit [Rh(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> isomorph kristallisiert. Verss., komplexe Ru-Tetrachloride mit 4-zähliger Ru zu erhalten, waren vergeblich. [Ru(OH)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> gibt beim Erhitzen bei 130—300° H<sub>2</sub>O u. ab 500° Cl ab, unter Bldg. von [RuCl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub>; es wird angenommen, daß vorübergehend aus 2 Moll. eine Verb.

der Formel [Cl<sub>4</sub>Ru<sup>IV</sup>—<sup>O</sup>—Ru<sup>III</sup>Cl<sup>I</sup>]K<sub>4</sub> mit 3- u. 4-wertigem Ru entsteht. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der therm. Zers. von [Ru<sup>IV</sup>(NO)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub>. Beim Erhitzen von [Ru<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> entsteht ebenfalls [RuCl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub>. Dieses adsorbiert schnell H<sub>2</sub>, scheint es aber nur langsam in den Komplex aufzunehmen. Cl wird unter Bldg. von [RuCl<sub>6</sub>]K<sub>2</sub> aufgenommen. Verss., bei denen [RuCl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> im Br-Strom erhitzt wird, führen zu einer stufenweisen Substitution des Cl durch Br. Zu ihrer Erklärung wird angenommen, daß zunächst, während Ru<sup>IV</sup> entsteht, Br aufgenommen u. dann ClBr abgespalten wird. Bei [Ru<sup>III</sup>Cl<sub>6</sub>]K<sub>2</sub> kann das Cl ebenfalls stufenweise durch Br ersetzt werden. In wss. Lsg. bleibt [RuCl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> einige Zeit beständig. Koordinativ 8-wertig ist das Ru in den Äthylendiamminsalzen [Ru<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>7</sub>]H<sub>4</sub>en<sup>2</sup>, [Ru<sup>IV</sup>(OH)Cl<sub>7</sub>]H<sub>4</sub>en<sup>2</sup>, [Ru(NO)Cl<sub>5</sub>]H<sub>2</sub>en, deren Darst. angegeben wird. Mit Pyridin liefert 4-wertiges [RuPy<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], 3-wertiges Ru [RuCl<sub>6</sub>]H<sub>3</sub>Py<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, [RuPyCl<sub>5</sub>]H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub> u. [RuPy<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]HPy. (Ann. Chim. 107) 16. 5—121. Juli-Aug. 1931.)

ELSTNER.

**E. Darmois**, L'hydrogène est un mélange ortho et parahydrogène. Coll. Conférences d'actualités scientifiques et industrielles. Paris: Hermann et Cie. 1931. (23 S.) Br.: 5 fr.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**M. Berek**, *Die Schmittkurven der komplexen Indikatrix absorbierender Krystalle mit ihren reellen Symmetrieebenen*. Mathemat. Ableitungen. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilage-Band. 123—36. 20/8. 1931.)

ENSZLIN.

**M. Berek**, *Die singulären optischen Richtungen (Windungsachsen) in beliebig stark absorbierenden Krystallen rhombischer Symmetrie.* Erstmalige Ableitung strenger Formeln. Aus Reflexionsmessungen von CISSARZ (C. 1931. II. 2441) wird ein Näherungswert für den komplexen dritten Hauptbrechungsindex des *Antimonglanzes* bestimmt u. die Schnittkurven der Indicatrix des *Antimonglanzes* für die 3 kristallograph. Hauptebenen sowie die Lage der Windungsachsen berechnet. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 80. 18—36. Sept. 1931. Wetzlar.) SKAL.

**N. H. Kolkmeijer** und **A. L. Th. Moesveld**, *Über die Dichte und Struktur des Millerits (rhomboedrischen Nickelsulfids).* 3 Pulveraufnahmen wurden hergestellt. Aus diesen wurde ein rhomboedr. Elementarkörper mit der Kantenlänge 5,636 Å u. dem Polkantenwinkel  $116^{\circ} 35'$  abgeleitet. 3 Moll. NiS Inhalt. Ni-Atome auf den Rhomboederkanten mit  $u = 0$ ,  $p = 0,264$ , S-Atome in den Symmetrieebenen mit  $r = 0,714$ ,  $t = 0,361$ . — Radius des „atomic domain“ für S: 1,6 Å, für Ni: 0,7 Å. D. des Millerits bei  $18^{\circ}$ : 5,348. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. 80. 91—102. Sept. 1931. Utrecht.) SKALIKS.

**F. Raaz**, *Röntgenographische Strukturuntersuchung und ihre Bedeutung für die Silicatechnik.* Synthet. Gehlenit  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  wurde röntgenograph. untersucht u. dabei ein tetragonales Prisma mit den Kantenlängen  $a_0 = 7,69$  Å u.  $c_0 = 5,10$  Å mit 2 Moll.  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  im Elementarkörper festgestellt. Als Raumgruppe wurde  $\mathcal{R}_d^3$  festgestellt, wonach der Gehlenit nicht, wie bisher angenommen wurde, tetragonal holoedr., sondern tetragonal skalenoeedr. ist. Si nimmt die Eckpunkte, n die Basismittelpunkte des Raumgitters ein u. ist tetraedr. von 40 Atomen umgeben (Abstand  $\text{O}-\text{O} = 2,70$  Å). Das ebenfalls tetraedr. von O-Atomen umgebene Al hat eine horizontale Tetraederbasis, gebildet von 20 Atomen in allgemeinsten Lage. Das Ca nimmt die Mitte des freien Raums ein, d. h. es ist von 8 O-Atomen umgeben. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. 42. 72—78. 1931.) ENSZLIN.

**F. A. Bannister**, *Chemische, optische und röntgenographische Studie über Nephelin und Kaliophilit.* Für Nepheline von 11 verschiedenen Vorkk. wird gezeigt, daß die Anzahl der O-Atome im Elementarkörper nahezu konstant ist. Die Größe der Elementarzelle u. die opt. Eigg. werden auf ihre Beziehungen zu der wechselnden chem. Zus. untersucht. Eine nicht näher bestimmte Struktur wird vorgeschlagen, die die Variation der Zus. befriedigend erklärt. Der Inhalt der Einheitszelle kann beschrieben werden als  $\text{Si}_{16-n}\text{Al}_n(\text{Na}, \text{K}, \frac{1}{2}\text{Ca})_n\text{O}_{32}$ , wobei n Werte von 6,6—8,2 annehmen kann. — *Kaliophilit*,  $\text{KAlSiO}_4$ , besitzt eine viel größere Elementarzelle, als Nephelin, u. das LAUE-Diagramm zeigt höhere Symmetrie. Der „Pseudonephelin“, der reich an K ist, zeigt ein wenig größeres Elementarkörpervolumen, als der n. Nephelin, u. sein LAUE-Diagramm ist nahezu ident. (Mineral. Magazine 22. 569—608. Sept. 1931. London, British Museum.) TRÖMEL.

**Heinz Ebert**, *Die Bestimmung der sauren Plagioklase mit Hilfe der Zonenmethode.* Die Zonenmethode von RITTMANN, welche die Best. des Anorthitgeh., die Erkennung der Art der Verwachsungsebenen u. der Zwillingsgesetze gestattet, wurde durch ein Drehtischverf. für Plagioklase mit 0—40% An. ausgearbeitet. Die neue Methode beruht auf dem Vergleich der Auslöschungskurven aller Individuen, die so verzwilligt sind, daß ihre (010)-Flächen parallel liegen. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. 42. 8—26. 1931.) ENSZLIN.

**Wilhelm Ahrens**, *Altersfolge und Kennzeichnung der verschiedenen Trachtytuffe des Laacher-See-Gebietes.* (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilage-Band. 517—47. 20/8. 1931. Berlin.) ENSZLIN.

**Ágoston Franzenau** und **Mária Vendl**, *Neuere Daten zur Kenntnis der ungarischen Calcite.* (Vgl. C. 1930. II. 2362.) Krystallograph. Messungen. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 47. 1—19. 1930. Budapest.) SAILER.

**Zsigmond Szentpétery**, *Oligoklasgesteine der Gegend von Szarvaskö.* Petrograph. u. petrochem. Unterss. Charakterist. ist die große Menge des  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  u. der *Eisenoxyde* u. die geringe Menge von  $\text{K}_2\text{O}$ . Analysen. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 47. 432—65. 1930.) SAILER.

**O. H. Erdmannsdörffer**, *Über Zoisit oligoklaspegmatit und seine Beziehung zu anorthositischen Magmen.* Der Zoisit oligoklaspegmatit von Weissenstein bei Stammbach verhält sich dadurch, daß an Stelle des Plagioklases ein Mineral der Zoisit-Epidotgruppe auftritt, zum Anorthosit wie der Helsingit zum Granit. Der Rk.-Verlauf in dem erstarrten Magma wird wiedergegeben. (Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1931. No. 4. 3—9. 26/6. Sep.) ENSZLIN.

**Murray Stuart**, *Ein Beitrag zur Salzdomgeochemie.* (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 338—45. Juni 1931.) ENSZLIN.

**Clarence N. Fenner**, *Die Restflüssigkeiten der kristallisierenden Magmen.* Beschreibung der Eigg, der Rückstände, die bei der Krystallisation der Magmen verbleiben, unter besonderer Berücksichtigung der Merkmale, aus denen geschlossen worden war, daß die Krystallisation allein die Differentiation verursacht. (Mineral. Magazine 22. 539—60. Sept. 1931. Washington, Geophys. Lab. CARNEGIE Inst.) TRÖMEL.

**E. Reuning**, *Der Ursprung der Küstendiamanten Süd- und Südwestafrikas.* Die Diamanten in den Küstengebieten stammen aus küstennahen bis küstenfernen primären Lagerstätten u. sind durch Flüsse verfrachtet u. in Meeresnähe oder im Meer selbst wieder abgesetzt worden. Dies gilt sowohl für die Flußsysteme älterer als auch jüngerer geolog. Perioden. Im Eingangsgebiet des Buffelsrivers mit seinen reichen Ablagerungen an der Mündung ergaben Unterss. eine ganze Anzahl von Kimberlitschlotten. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilageband. 775—828. 20/8. 1931. Gießen.) ENSZLIN.

**F. Bernauer**, *Zur Kenntnis der Brotkrustenbomben von Vulcano.* Die Entstehung der Brotkrustenbomben, welche aus einem bimssteinähnlichen Kern mit einer glasischen Hülle von Andesit bestehen, wird besprochen. (Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 64. Beilageband. 629—48. 20/8. 1931.) ENSZLIN.

**D. Serdjutschenko**, *Chemisch-mineralogische und morphologische Untersuchungen der Eisenerze aus dem Revier Sulin im Donez-Steinkohlenbecken.* Die Brauneisenerze des Sulingebiets sind hauptsächlich das Prod. einer metasomat. Verdrängung von den oberen Lagen eines Kalksteins, wobei jedoch nur einzelne Teile des letzteren der Vererzung unterlagen. Der Geh. der Eisenerze an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  u.  $\text{CaCO}_3$  schwankt sehr stark, z. T. aber gesetzmäßig. Das Erz bildet Nester von 10 m bis einige km Länge bei einer Mächtigkeit von 2—50 cm, selten bis 70—90 cm. Einen gewissen Zusammenhang mit der Vererzung des Kalksteins haben die Gipsblödg. u. die Kaolinisierung der angrenzenden Tonschiefer. (Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschr. Kristallogr. etc. 42. 27—47. 1931. Nowotscherkassk.) ENSZLIN.

**August Moos**, *Zur Bildung der europäischen Erdöllagerstätten.* Die Erdöllagerstätten Rumäniens, Polens u. Rußlands sind sekundärer Natur. Durch krit. Betrachtungen kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die elsäss. u. hannover. Lagerstätten ebenfalls sekundär sind, u. zwar dürfte die Einwanderung des Erdöls lange Zeit nach Absatz der Speichergesteine, in manchen Fällen erst im Tertiär oder noch später stattgefunden haben. (Petroleum 27. 711—24. 1/10. 1931.) ENSZLIN.

**P. Harteck**, *Die Schwankungen des Ozongehaltes der Atmosphäre.* Durch Betrachtung des ozonbildenden Prozesses  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$  (wirksam bei jedem Dreierstoß) u. des ozonzerstörenden Prozesses  $\text{O}_3 + \text{O} = 2\text{O}_2$  (wirksam bei Zimmertemp. bei jedem 2000. Stoß) kann man berechnen, daß bei 1 mm Druck des Ozon-Sauerstoffgemisches bei Hinzugabe von O-Atomen sich ein stationärer Zustand mit etwa  $1\frac{0}{100}$  Ozon einstellt. Die O-Konz. ist dabei prakt. gleichgültig, da die Atome proportional ihrer Konz.  $\text{O}_3$  bilden u. zerstören. Dies wurde geprüft, indem  $\text{O}_2$  unter 1 mm Druck durch eine Glimmentladung aktiviert wurde u. durch ein 3 m langes Absorptionsrohr mit solcher Geschwindigkeit gesaugt wurde, daß nach Durchlaufen des Rohres noch eine merkliche Menge O-Atome nachzuweisen war. Aus der Schwächung der Hg-Linie 2537 ergaben die Verss. tatsächlich bei Zimmertemp. einen  $\text{O}_3$ -Geh. von ca.  $1\frac{0}{100}$ . Bei Kühlung des Rohres auf  $-80^\circ$  stieg die  $\text{O}_3$ -Konz. auf  $20\frac{0}{100}$ . Dies wird dadurch erklärt, daß die  $\text{O}_3$ -bildende Rk. im wesentlichen temperaturunabhängig ist, die zerstörende dagegen stark von der Temp. abhängt. Es wird gezeigt, daß auch in der Atmosphäre der Ozongeh. ganz wesentlich durch die Temp. bedingt ist, u. daß eine Reihe von Beobachtungen über den Ozongeh. der Atmosphäre auf diese Weise befriedigend erklärt werden kann. Vor allem zeigt sich, daß in Höhen unterhalb 50 km die Ozonkonz. rasch absinkt, da keine O-Atome bildenden Ultraviolettstrahlen in diese Schichten eindringen, in Schichten wesentlich höher als 50 km verschwindet die  $\text{O}_3$ -bildende Rk. neben der  $\text{O}_3$ -zerstörenden, wegen der geringen Zahl der Dreierstöbe. Nach CHAPMAN (C. 1930. II. 3012) können die in diesen Höhen gebildeten O-Atome eine sehr große Lebensdauer besitzen u. könnten also doch bei den dort herrschenden tiefen Temp. sogar noch während der Polarnacht zur Bldg. von  $\text{O}_3$  Anlaß geben, oder durch Diffusion in tiefere Schichten zur Bldg. beitragen. (Naturwiss. 19. 858—60. 16/10. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Phys. u. Elektrochemie.) BORIS ROSEN.

**J. J. Nolan und P. J. Nolan**, *Beobachtungen über atmosphärische Ionisation bei Glencree, Co. Wicklow*. Die Zahl der Ionen ( $n^+$ ,  $n^-$ ) u. der Kondensationskerne ( $Z$ ) in Luft werden bestimmt.  $Z$  variiert von 40 bis 43 000 im ccm; Mittelwert von  $n^+$  ist 495 u. von  $n^-$  369. Regen vermindert  $n^+$  u. vermehrt  $n^-$ . (Proc. Roy. Irish Acad. **40**. Sect. A. No. 2. 11—59. Sept. 1931. Dublin, Univ. Coll.) LORENZ.

- [russ.] **A. E. Fersman und N. M. Prokopenko**, Geologie und Geochemie des Tjanj-Schanj. Bd. 2. Leningrad: Akad. der Wissenschaften 1931. (225 S.) Rbl. 5.—.
- [russ.] **Nikolaj Nikolajewitsch Padurow**, Krystallochemische Analyse u. Methoden der geometr. Krystallographie. Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (272 S.) Rbl. 4.—.
- [russ.] **A. A. Polkanow**, Metamorphismus der Erzlagerstätten. Leningrad: Kubutschverlag 1931. (200 S.) Rbl. 2.50.

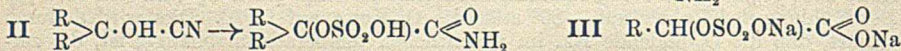
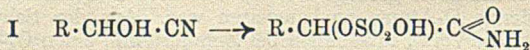
## D. Organische Chemie.

**J. P. Wibaut**, *Über die Addition von Bromwasserstoff an Vinylbromid*. Antwort an BURKHARD u. COCKER (C. 1931. II. 1996). (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**. 1021 bis 1022. 15/10. 1931. Amsterdam, Univ.) BERSIN.

**H. Shipley Fry, Jay J. Uber und J. Waide Price**, *Beobachtungen über einen möglichen Mechanismus der Cannizzaroschen Reaktion mit Formaldehyd*. Die CANNIZZAROSCHE Rk. des Formaldehyds verläuft nach BIRSTEIN u. LOBANOW (C. 1927. I. 2705) in 2 Stufen: a)  $\text{HCHO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{H}_2$ ; b)  $\text{HCHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ . Die Gleichung a) ist ein Beispiel einer allgemeinen Rk. der Alkalien, die von FRY u. Mitarbeitern (C. 1928. I. 2801 u. früher) untersucht worden ist. In Ggw. von CuO (vgl. LOEW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20** [1887]. 144) wird neben Formiat u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  auch  $\text{H}_2$  gebildet, sowie CuO zu Cu red. Durch Best. der gebildeten Ameisensäure, des Wasserstoffgases, des metall. Cu u. des  $\text{CH}_3\text{OH}$  konnte festgestellt werden, daß Na-Formiat u. Wasserstoff tatsächlich nach a) im stöchiometr. Verhältnis entstehen.

Versuche. Es wurde die zuerst von LIEBEN (Monatsh. Chem. **22** [1901]. 289) ohne Ggw. von CuO untersuchte Rk.  $2\text{HCHO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{CH}_3\text{OH}$  nachgeprüft. Dann wurden Gemische von eingestellten Lsgg. von Formaldehyd,  $\text{CuSO}_4$  u. NaOH unter Rückfluß erhitzt.  $\text{H}_2$  wurde gasvolumetr. bestimmt, die Reaktionsfl. nach Neutralisation mit  $\text{CO}_2$  vom Cu abfiltriert u. letzteres gewogen. Aus dem Filtrat wurde der  $\text{CH}_3\text{OH}$  abdest. u. mit  $\text{KMnO}_4$  bestimmt. Im Rückstand konnte das Formiat ebenfalls titriert werden. 76—83% des HCHO reagierten nach a), der Rest nach b). Tabellen im Original. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**. 1060—65. 15/10. 1931. Ohio [U. S. A.], Univ. of Cincinnati.) BERSIN.

**J. Verhulst**, *Die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Aldehydcyanhydrine*. In Fortsetzung der Verss. über die Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Ketocyanhydrine (C. 1931. I. 2036) werden die Zwischenprodd. der Verseifung von Aldehydcyanhydrinen beschrieben, die wesentlich beständiger sind. Die Konst.-Formeln werden wie folgt modifiziert:



II wird als Ester eines tert. Alkohols im Gegensatz zu I sehr rasch sauer verseift. Durch alkal. Verseifung von I konnten in einigen Fällen neutrale Salze von der Formel III erhalten werden. Die in der gleichen Art wie I. c. dargestellten Einw.-Prodd. der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Aldehydcyanhydrine wurden in die Na-Salze übergeführt, welche sämtlich 1 Mol Krystallwasser enthielten. Auch das erneut dargestellte Na-Salz des Zwischenprod. der Verseifung von Acetocyanhydrin enthielt 1 Mol Krystallwasser. — *Verb. aus:* 1. *Isobutyraldehydcyanhydrin*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{SNNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Daraus durch alkal. Verseifung das Na-Salz entsprechend III. 2. *Formaldehydcyanhydrin*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{SNNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle,  $a:b:c = 1,4434:1:0,7274$ ,  $\beta = 89^\circ 9'$ . 3. *Acetaldehydcyanhydrin*,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_5\text{SNNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 4. *Propionaldehydcyanhydrin*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5\text{SNNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 5. *n-Butyraldehydcyanhydrin*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5\text{SNNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle,  $a:b:c = 3,3545:1:1,0108$ ,  $\beta = 70^\circ 29'$ . 6. *n-Valeraldehydcyanhydrin*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{SNNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 7. *Isovaleraldehydcyanhydrin*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{SNNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle,  $a:b:c = 3,3894:1:$



1,0173,  $\beta = 71^\circ 47'$ . — Önanthaldehydecyanhydrin gab mit  $H_2SO_4$  direkt das entsprechende Oxyamid. — Die Angaben über saure u. alkal. Verseifung der dargestellten Verbb. sind im Original einzusehen. (Bull. Soc. chim. Belg. 40. 475—96. Aug./Sept. 1931. Louvain, Univ.)

BERSIN.

**Harry Gordon Reeves** und **Edward Tobias Renbom**, *Bemerkung über Dioxyaceton*. Dioxyaceton polymerisiert sich leicht u. existiert in 2 krystallinen. Modifikationen u. ist deshalb schwer in reinem Zustand zu erhalten; es wird beim Aufbewahren dickfl. u. enthält dann erhebliche Mengen Milchsäure. Zur Entfernung von Milchsäure u. Methylglyoxal schütteln Vff. 50 g Handelsprod. (Oxantin von MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING) mit 100 ccm absol. A. oder besser Aceton u. krystallisieren den Nd. nach Trocknen über  $CaCl_2$  aus A. um; bimolekulare  $\alpha$ -Form, F. 82—83,5 $^\circ$ ; geht durch Dest. bei 5—8 mm in die monomolekulare  $\beta$ -Form (F. 68—71,5 $^\circ$ ) über. (Biochemical Journ. 25. 412—13. 1931. London. St. Bartholomews Medical College.)

OSTERTAG.

**Irene Stephanie Neuberg**, *Monomethyläther und Monoäthyläther des Dioxyacetons*. Dioxyacetonmonomethyläther,  $CH_2OH-CO-CH_2OCH_3$  (I) u. Dioxyacetonmonoäthyläther (II) wurden nach einem chem. u. einem biochem. Verf. dargestellt. Das erstere besteht in der Oxydation des  $\alpha$ -Monomethyl- (III) bzw.  $\alpha$ -Monoäthyläthers (IV) des Glycerins durch Br-Sodalsg. Nach Ansäuern u. Beseitigen des überschüssigen Halogens können I bzw. II in der Kälte als 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt werden; schön krystallisierte Nadeln, F. 175 bzw. 171 $^\circ$ . Die biochem. Darst. von I u. II besteht in der Oxydation von III bzw. IV durch das Bact. xylinum oder Acetobacter suboxydans. Die Isolierung von I u. II erfolgt wieder als 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Durch Zerlegung der Hydrazone werden die freien Zucker erhalten; sie reduzieren FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte. Ausführliche Angaben folgen später. (Biochem. Ztschr. 238. 459—60. 17/8. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Biochemie.)

KOBEL.

**George Joseph Burrows** und **Kenneth Hugh Lauder**, *Aluminoxalate*. Vff. gelingt es nicht, die von ROSENHEIM (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 11 [1896]. 175) dargestellten Aluminoxalate bei der Einw. von Natriumoxalat zu gewinnen; es entsteht dabei stets  $Na_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$ . Durch Digerieren von Al-Äthylat mit alkoh. Oxalsäurelg. werden nun Verbb. des Typs 1.  $H_3[Al(C_2O_4)_3]$ , 2.  $H[Al(C_2O_4)_2]$  u. 3.  $H_2[Al(C_2O_4)_2] \cdot OH \cdot OH_2$  hergestellt. Die Salze des Typs 1 sind isomorph mit den entsprechenden Ferri- u. Chromioxalaten. In Typ 2 besitzt Al die Koordinationszahl 4, ähnelt also dem B. Der dritte Typ ähnelt den Al-Salicylaten (vgl. C. 1928. I. 1857). — Die d- u. l-Form des Al-Trioxalat-Strychninsalzes wird isoliert. — Die Darst. folgender Verbb. ist beschrieben:  $H_3Al[(C_2O_4)_3]$ , 9A. (ferner das Trinatrium- u. das Trianiliniumsalz).  $H[Al(C_2O_4)_2]$ , 4A.  $Na_2[Al(C_2O_4)_2 \cdot OH \cdot OH_2] \cdot H_2O$ .  $Na[Al(C_2O_4)_2] \cdot A$ . Strychnin-dl-Al-trioxalat. Strychnin-l-Al-trioxalat. Strychnin-d-Al-trioxalat. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3600—03. Okt. 1931. Sydney, Univ. Dept. of Chem.)

LORENZ.

**George Roger Clemo** und **Charles Robert Sydney Tenniswood**, *Alkylderivate des Äthylmalonats und Äthylcyanacetats*. Verss., *p-Toluolsulfonsäure- $\beta$ -chloräthylester* (aus  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$  u.  $CH_3Cl \cdot CH_2OH$ , Kp.<sub>21</sub> 210 $^\circ$ ) mit Na-Malonester oder Na-Cyanessigester umzusetzen, waren erfolglos. Dagegen kondensiert sich *p-Toluolsulfonsäure- $\beta$ -cyanäthylester* mit Na-Malonester glatt zu Mono- u. Bis-*p*-cyanäthylmalonester; in Ä. erhält man mehr Bisderv. als in A. Bei der Einw. auf Na-Cyanessigester erhält man ausschließlich das Bisderv. —  *$\beta$ -Cyanäthylmalonsäureäthylester*,  $C_{10}H_{15}O_4N$ , Kp.<sub>18</sub> 165 $^\circ$ , Kp.<sub>0,2</sub> 135 $^\circ$ . *Bis- $\beta$ -cyanäthylmalonsäureäthylester*,  $C_{12}H_{18}O_5N_2$ , F. 61,5 $^\circ$ , Kp.<sub>0,2</sub> 200—205 $^\circ$ . *Bis- $\beta$ -cyanäthylcyanessigsäureäthylester*,  $C_{11}H_{13}O_5N_3$ , gelbliche Kristalle, F. 38 $^\circ$ , Kp.<sub>0,2</sub> 197—202 $^\circ$ . Gibt mit alkoh. KOH *Pentan-1,3,3,5-tetracarbonsäure*,  $C_9H_{12}O_8$  (F. 184 $^\circ$  [Zers.]), mit alkoh. HCl deren *Tetraäthylester*, Kp.<sub>20</sub> 217—219 $^\circ$ . — *Propan-1,3,3-tricarbonsäureäthylester*, aus  $\beta$ -Cyanäthylmalonester u. alkoh. HCl, Kp.<sub>22</sub> 165—166 $^\circ$ . (Journ. chem. Soc., London 1931. 2549—51. Okt. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.)

OSTERTAG.

**Ralph W. Thomas**, **H. A. Schuette** und **Milford A. Cowley**, *Lävulinäure*. III. *Die Hydrierung einiger Alkylester in Gegenwart des Platinkatalysators*. (II. vgl. C. 1931. II. 2596.) Die Geschwindigkeit der Hydrierung von *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- u. Isobutylävulinat* durch  $H_2 + Pt$  bei 2—3 at u. 22—24 $^\circ$  nimmt mit der Größe des Alkylrestes ab; die Ester mit verzweigten Alkylen werden langsamer hydriert, als die mit unverzweigten. Die Unterschiede in den Rk.-Geschwindigkeiten sind wahrscheinlich auf ster. Ursachen zurückzuführen. Die Hydrierung führt zu  *$\gamma$ -Oxy-n-valeriansäureestern*, die bei einmaliger Dest. oder bei mehrmaliger Dest. im

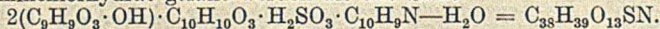
Vakuum in  $\gamma$ -Valerolacton u. den betreffenden Alkohol zerfallen. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3861—64. Okt. 1931. Madison [Wisconsin], Univ.) OSTERTAG.

**Wallace Windus und C. S. Marvel**, *Die optische Spaltung von synthetischem Methionin*. Erhitzen von d,l-Methionin (C. 1930. II. 1972) mit wasserfreier Ameisensäure ergab d,l-Formylmethionin,  $C_6H_{11}O_3NS$ . Es wurden die Salze mit d- $\alpha$ -Phenyläthylamin, Strychnin u. Brucin dargestellt u. die opt. Spaltung über das Brucinazal, durchgeführt. d-Formylmethionin (Formyl-d- $\gamma$ -Methylmercapto- $\alpha$ -amino-n-buttersäure),  $C_6H_{11}O_3NS$ , F. 99—100°,  $[\alpha]_D^{25} = +10,620 (\pm 0,5^{\circ})$ ; l-Formylmethionin,  $[\alpha]_D^{25} = -10,000 (\pm 0,5^{\circ})$ . Hieraus durch Erhitzen mit 10%<sub>0</sub>ig. HCl d-Methionin,  $C_6H_{11}O_2NS$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +8,760 (\pm 0,5^{\circ})$  bzw. l-Methionin,  $[\alpha]_D^{25} = -8,110 (\pm 0,5^{\circ})$ . Das l-Methionin wurde als das natürlich vorkommende Methionin (MUELLER, C. 1923. III. 298) erkannt, was auch durch Vergleich des Formyl-,  $\alpha$ -Naphthylharnstoff- (F. 187—188°) u. p-Tolylharnstoffderiv.,  $C_{13}H_{15}O_3N_2S$ , F. 157—158°, erhärtet wurde. — d,l-Benzoylmethionin,  $C_{12}H_{15}O_3NS$ , aus d,l-Methionin mit Benzoylchlorid u. Sodalsg., F. 143—145°. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3490—94. Sept. 1931. Urbana, Univ. of Illinois.) BEHRLE.

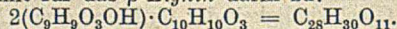
**Bror Holmberg und Allan Ohlsson**, *Das Verhalten der Kohlehydrate gegen Thioglykolsäure*. Der Thioglykolsäure-Verbrauch verschiedener Kohlehydrate beim Erhitzen in Ggw. von HCl im sd. W.-Bad in  $H_2$ -Atmosphäre wird zeitlich verfolgt. Die H<sup>-</sup>Konz. hat einen starken Einfluß. Arabinose u. Xylose reagieren schneller als die Hexosen. Bei den Hexosen nimmt die Rk.-Geschwindigkeit in der Reihenfolge: Mannose > Galaktose > Glucose ab. Filtrierpapier verhält sich fast ebenso wie Baumwolle, Maltose u. Kartoffelstärke reagieren ungefähr gleich schnell u. nur wenig langsamer als Glucose. Bei Baumwolle, die einmal mit Thioglykolsäure behandelt, mit W. gewaschen, mit 0,5-n. NaOH behandelt, gewaschen u. getrocknet worden ist, ist das Rk.-Vermögen gegen Thioglykolsäure herabgesetzt. Unters. des Verh. von Sulfitzellstoffen mit verschiedenem Ligningeh. weist darauf hin, daß anhaltende Behandlung von Nadelholz mit Bisulfit zu einer Cellulose mit denselben chem. Eig. führt wie die Thioglykolsäurebehandlung von Baumwolle, worauf sich vielleicht eine Qualitätsprüfung gründen läßt. (Svensk Pappers-Tidning 34. 647—52. 30/9. 1931.) KRÜGER.

**A. Ganguli und A. B. Malkani**, *Über den Mechanismus der Rohrzuckerinversion in Lösungsmittelgemischen*. Vfh. messen die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker in Gemischen von W. mit Methanol, A., Isopropylalkohol, Glykol, Glycerin u. Aceton bei 25,31 u. 44,5°. Die Best. der Inversionsgeschwindigkeit geschieht polarimetr. Die H-Ionenaktivität wurde elektrometr. gegen eine Calomelektrode gemessen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches ist komplizierter Natur. Glykol u. Aceton haben einen geringen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. Irgendwelche Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus dem Messungsergebnissen nicht ableiten. (Journ. physical Chem. 35. 2364—70. Aug. 1931. Benares, Univ.) OHLE.

**Peter Klason**, *Über die chemische Formel für Fichtenholzlignin*. Die  $\beta$ -Lignosulfonsäure nimmt leicht eine intensiv braune Farbe an; beim Konzentrieren bleiben die Lsgg. nur bei Anwendung gewöhnlicher Temp. oder im Vakuum durchsichtig klar. Zur Unters. der bei der Braunfärbung gebildeten Prodd. wurde die Lsg. bei ca. 80° fast bis zur Trockne eingedunstet u. die Lsg. des Rückstandes durch Pergamentpapier dialysiert, wobei die dunkelfarbige Säure nicht durchgelassen wurde. Die Säure, die eine polymere Form der  $\beta$ -Lignosulfonsäure, kein Zers.Prod. darstellt, kann jetzt mit Naphthylaminchlorhydrat gefällt werden als das Salz:



Die Aldehyd- oder Sulfongruppen bleiben anscheinend vom Polymerisationsverlauf unberührt; die ziemlich starken Carbonsäureeigg. der einfachen  $\beta$ -Säure treten jedoch bei der polymeren Säure nicht mehr hervor; vielleicht geht die polymere Säure in eine stark gefärbte desmotrope Form über. Vf. nennt das Lignin in der veränderten Säure „Melanolignin“, dessen Sulfonsäure „Melanoligninhydrosulfonsäure“. Aus der Zus. des Naphthylaminsalzes der polymeren  $\beta$ -Säure ergibt sich auch die Formel für die einfache  $\beta$ -Säure u. damit für das  $\beta$ -Lignin darin zu:



Durch Oxydation der  $\beta$ -Lignosulfonsäure mit  $H_2O_2$  u. Fällung mit Naphthylaminchlorhydrat wird ein Salz  $C_{10}H_{10}O_3 \cdot C_9H_8O_3 \cdot H_2SO_3 \cdot C_{10}H_9N \cdot H_2O$  erhalten. Die  $\alpha$ -Lignosulfonsäure ist gegen  $H_2O_2$  bei gewöhnlicher Temp. ziemlich beständig; anderes Verh., wenn, wie im Fall der  $\beta$ -Säure, Methoxyl zum größeren Teil durch OH ersetzt ist. Wird dann ein solcher Brenzcatechinkern wexoxydiert, so wird mit Naphthyl-

aminsalz vorstehende Fällung erhalten. Unter der Annahme, daß das Lignin aus 2 Moll.  $\alpha$ -Lignin u. 1 Mol.  $\beta$ -Lignin mit den Formeln  $3C_{10}H_{12}O_4$  bzw.  $2(C_9H_9O_4 \cdot COCH_3) \cdot C_{10}H_{12}O_4$  besteht, ergibt sich für das Lignin die Formel  $C_{92}H_{108}O_{38}$  mit  $M = 1820$ . Das Schwefelsäurelignin hat die Formel:  $6C_{10}H_{10}O_3 \cdot 2(C_9H_{10}O_4) \cdot C_{10}H_{12}O_4$  mit  $M = 1610$ . Best. des Ligningeh. in über 200 Holzproben aus verschiedenen Gegenden ergab im Mittel 28,1% Schwefelsäurelignin = 31,8% Lignin. Die  $\alpha$ -Lignosulfonsäure ist viel weniger säureempfindlich als die  $\beta$ -Säure, durch Erhitzen mit starker HCl scheint jedoch ihr Diffusionsvermögen abzunehmen. — Die aufgestellte Ligninformel stimmt mit allen in der Literatur mitgeteilten Daten überein.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Lignin sind im Holz wahrscheinlich zu einer einzigen Verb. vereinigt. Polemik gegen die Auffassung von HÄGGLUND. Die  $\alpha$ -Lignosulfonsäure kann bei der Sulfitkochung nicht in  $\beta$ -Lignosulfonsäure übergehen. Die unter Umständen in der Lauge gefundenen Aldonsäuren sind durch Oxydation der Zucker durch die Kochsäure entstanden. (Svensk Pappers-Tidning 34. 543—48. 578—81. Svensk. Kem. Tidskr. 43. 226—34. Sept. 1931.) KRÜGER.

**J. Reilly, M. Hayes und P. J. Drumm**, *Lichenin und Licheninnitrat*. Nach einem Überblick über die bisherigen Forschungsergebnisse untersuchen Vff. die Einw. von  $HNO_3$  auf sorgfältig gereinigtes Lichenin. Es wird ein Pentanitrat erhalten, daß in seinen allgemeinen Rkk. dem entsprechenden Cellulosenitrat sehr ähnlich zu sein scheint. — *Lichenin*,  $[C_6H_{10}O_5]_n$ . Sorgfältig ausgewähltes u. zerkleinertes Isländ. Moos wird mehrmals zwecks Entfernung des Tannins mit 2%ig. KOH-Lsg. behandelt, gründlich gewaschen, in wss. Aufschlammung mit Cl-Gas gebleicht, gewaschen, mit Na-Sulfitlsg. behandelt u. wieder mit k. W. gewaschen. Da so vorbereitete Material wird längere Zeit mit W. ausgekocht; aus dem Filtrat wird ein gelatinöses Prod. gewonnen, das solange mit k. W. zentrifugiert wird, bis das Waschwasser mit  $KJ \cdot J_2$ -Lsg. keine Färbung mehr gibt. (Abwesenheit von Isolichenin.) Die h. wss. Lsg. des Prod. wird dann in viel absol. A. eingegossen. Das ausfallende Lichenin wird mit A. u. Ä. gewaschen, im Vakuum getrocknet (Ausbeute 18—25%) u. weiter nach PRINGSHEIM u. ROTALA (C. 1927. I. 1151) über das Acetat gereinigt. Das so erhaltene Lichenin ist ll. in w. W., enthält aber noch kl. Mengen anorgan. Asche; es reduziert nicht FEHLINGSche Lsg., gibt mit  $KJ \cdot J_2$ -Lsg. keine Färbung; wird durch verd. Säure zu Glucose hydrolysiert. — *Licheninnitrat*.  $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ . Das mittels Nitriersäure aus dem vorigen erhaltene Prod. stellte nach gründlicher Reinigung von den ihm anhaftenden Säuren einen wohl definierten, in Aceton, Äthyl- u. Amylacetat ll., in Ä., Bzl. u. W. unl. Körper dar, der, bei Gelatinierung mit einem Lösungsm. ein hornähnliches Prod. ergab. In Analogie zum entsprechenden Cellulosenitrat ist es vollständig in A.-Ä.-Mischung l. u. zers. sich bei höheren Tempp. unter O- u. N-Abgabe. (Proc. Roy. Irish Acad. Section B. 40. 102—05. Sept. 1931. Cork, Univ. Coll.) PANG.

**Hermann Emde und Thor Hornemann**, *Cyan, Rhodan und Methylamin*. Allgemeines über Entgiftung der Blausäure im tier. Organismus; Vork., Bedeutung, Entstehung der Blausäure im pflanzlichen Organismus an Hand der vorhandenen Literatur. — Zur Klärung der Frage, ob ein biogenet. Zusammenhang zwischen Blausäure u. Methylamin im Sinne der Gleichung  $CH_3 \cdot NH_2 + O_2 \rightleftharpoons HCN + 2 H_2O$  besteht, werden Vers. zur Dehydrierung von Methylamin durchgeführt: Chromsäure-Schwefelsäure in der für feuchte Kohlenstoffbest. üblichen Konz. greift Methylaminsulfat an. Ein Überschuß von Chromsäure liefert dabei die n. Oxydationsprodd. Überwiegt Methylaminsulfat, so tritt nach Gleichung:

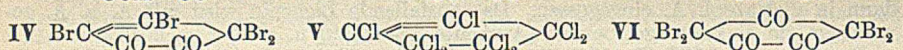
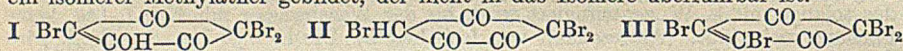


Blausäure zu etwa 10% der Theorie auf (vgl. Dissert. THOR HORNE MANN, Basel 1931, „Studien in der Einkohlenstoffreihe“). Bekannt ist, daß wss. Methylaminlsg. beim Schütteln mit Sauerstoff in Ggw. von Kupfer Formaldehyd u. Ammoniak liefert. Vff. nehmen an, daß dabei intermediär Blausäure gebildet wird; denn Blausäure gibt mit DEVARDA-Legierung gleichfalls Formaldehyd u. Ammoniak. — Die alte Beobachtung von TOLLENS, daß die beim Abbrennen einer wss. Lsg. von Methylamin hinterbleibende wss. Lsg. Blausäure enthält, wird zu einem Vorlesungsvers. über die Bldg. von Blausäure aus Methylamin benutzt (vgl. C. 1931. II. 373). — Obwohl diese Vers. die Möglichkeit eines biogenet. Zusammenhanges zwischen Blausäure u. Methylamin zulassen, liefern die bisherigen Ergebnisse der Pflanzenphysiologie keinen Beweis dafür. — Mit Schwefelwasserstoff gesätt. wss. Methylaminlsg. reagiert mit Schwefel oder Natriumthiosulfat bei 200° im Einschlußrohr unter Bldg. von Rhodanverbb. nach Gleichung  $CH_3 \cdot NH_2 + 3 S \longrightarrow HCNS + 2 H_2S$ . (Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269. 336—40. 30/5. 1931. Basel, Univ.) P. H. SCHULTZ.

**M. R. Thompson**, *Reinigung und Analyse von Alkalicyaniden*. Vf. bespricht die Darst. sehr reiner Alkalicyanide u. einige volumetr. Methoden zu ihrer Analyse. Die LIEBIGSCHE Titrationsmethode mit  $\text{AgNO}_3$ , die mit 0,1% Genauigkeit arbeitet, wird als die beste anerkannt. Es ist schwieriger, reines  $\text{NaCN}$  als reines  $\text{KCN}$  durch Zufügen von fl.  $\text{HCN}$  zu einer alkoh. Lsg. des Hydroxyds darzustellen. Bei der Darst. von reinem  $\text{NaCN}$  ist eine alkoh. Lsg. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  vorteilhafter als die von  $\text{NaOH}$ , insbesondere, wenn Carbonatfreiheit erreicht werden soll. (Bureau Standards Journ. Res. 6. 1051—59. Juni 1931.)

WILL.

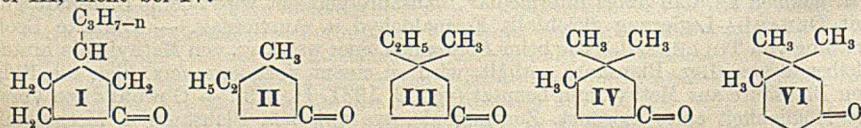
**A. Hantzsch und E. Strasser**, *Über die Isomerie der Verbindungen  $\text{C}_5\text{HO}_3\text{Br}_3$ , des sogenannten Tribromtriketopentamethylens und der Xanthogallolsäure*. Die isomeren Verbb. I u. II, Tribromtriketopentamethylen u. Xanthogallolsäure, werden von Vff. als fixierte, ineinander nicht überführbare Keto-Enolformen erwiesen. Die Konst. folgt aus ihrer Bldg. aus den gleichfalls isomeren Tetrabromdiketonen III u. IV, die als 2,3- bzw. 1,2-Diketone erkannt wurden. I entsteht durch vorsichtige Behandlung mit A. aus III u. wird durch  $\text{PBr}_5$  in dasselbe zurückverwandelt. II resultiert aus IV durch Schütteln mit Sodalg. u. kann nicht in IV zurückgeführt werden. — Daß alle Derivv. Fünfringe enthalten, wurde durch die Bldg. von Octochlorocyclopenten V aus aus III u. IV durch  $\text{PCl}_5$  gezeigt. Das verschiedenartige Verh. von I u. II gegenüber Bromwasser, wobei I in Hexabromaceton u. Oxalsäure, II aber in Pentabromaceton u. Oxalsäure gespalten wird, läßt nur Formel I u. II zu. Auch wird II als Keton im Gegensatz zu I durch Brom in Eg. zu VI bromiert. Mit  $\text{CH}_3\text{J}$  liefert das Ag-Salz von II den Methyläther, der auch durch Diazomethan u. II entsteht; aus I u. Diazomethan wird ein isomerer Methyläther gebildet, der nicht in das Isomere überführbar ist.



Versuche. Xanthogallol,  $\text{C}_5\text{O}_3\text{Br}_4$  III. F. 121°. — Xanthogallolsäure,  $\text{C}_5\text{HO}_3\text{Br}_3$ , II. F. 137° (Zers.). In Äthylendibromid merklich assoziiert. Durch  $\text{FeCl}_3$  dunkelgrün-schwarze M., die durch W. II regeneriert. Xanthogallolsäuremethyläther,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_3$ . Aus dem Ag-Salz von II u.  $\text{CH}_3\text{J}$  oder II u. Diazomethan. Aus Bzl.-A. umkrystallisiert. F. 109—111°. Gegen Brom indifferent; in Äthylbromid monomolar. Tetrabromtriketocyclopentan,  $\text{C}_5\text{O}_3\text{Br}_4$ . Aus II in Eg. u. Brom. Aus Toluol-Xylol umkrystallisierte, farblose Krystalle, F. 149° (Zers.), unl. in W. u. Lg. Pentabromaceton,  $\text{C}_3\text{HOBr}_5$ . Aus II u. h. Bromid. F. 71—72°. Octochlorocyclopenten,  $\text{C}_5\text{Cl}_8$ . 10 g IV, 40 g  $\text{PCl}_5$  im Bombenrohr 8 Stdn. auf 260—290° erhitzen. Kp. 183° bei 20 mm Hg. F. 40°. — Octobromocyclopenten konnte nicht dargestellt werden. — Tribromoxydiketocyclopenten (Tribromtriketopentamethylen)  $\text{C}_5\text{HO}_3\text{Br}_3$  I. Umkrystallisiert aus Bzl., lange, farblose Nadeln, F. 169°. Mit  $\text{FeCl}_3$  in A. Rotfärbung. — Tribromoxydiketocyclopentenmethyläther (Tribromtriketopentamethylenmethyläther),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_3$ . Aus reinstem in Ä. gel. I u. Diazomethan in absol. Ä. Aus Lg. umkrystallisiert, F. 88°. Unl. in W. Gegen Bromwasser beständig. Hexabromaceton,  $\text{C}_3\text{OBr}_6$ . Aus I u. Bromwasser. Aus Lg. umkrystallisiert, F. 110°. (LIEBIGS Ann. 488. 203—10. 6/8. 1931. Leipzig, Univ.)

STRASSER.

**Julius v. Braun, Werner Keller und Karl Weissbach**, *Synthese alkylierter Cyclopentanone*. Um das beim Abbau monocycl. Naphthensäuren  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  verschiedener Herkunft (vgl. C. 1931. II. 3692) zu fassende Keton  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ , das wahrscheinlich der 5-Ringreihe angehört u. die Gruppe  $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$  enthält, konstitutiv aufzuklären, wurde die Synthese der Verbb. I—IV versucht; sie gelang bei I u. II, weniger günstig bei III, nicht bei IV.



Das Cyanhydrin des n-Butyraldehyds gibt mit Na-Cyanessigester Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}(\text{CN}) - \text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ; Kp.<sub>12</sub> 173—177°. — Gibt mit sd. konz.  $\text{HCl}$  n-Propylbernsteinsäure, F. 96°. — Gibt über das Glykol u. das Dibromid vom Kp.<sub>12</sub> 110° mit  $\text{KCN}$  das Dinitril  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{CN})\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ; Kp.<sub>12</sub> 174—176°. Gibt mit konz.  $\text{HCl}$  β-n-Propyladipinsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ ; Kp.<sub>0,1</sub> 184—186°;

sintert von 45° ab, F. 49°. — Gibt, mit Ferrosulfat destilliert,  $\beta$ -*n*-Propylcyclopentanon  $C_8H_{14}O$  (I);  $D_4^{20}$  0,9041;  $n_D^{12}$  = 1,4456; minziger Geruch, ähnlich Menthon, aber süßlicher. — *Semicarbazon*, aus  $CH_3OH$ , F. 178—179°. — *p*-Nitrobenzalverb., aus Bzl., F. 222°. — *Oxim*,  $C_8H_{15}ON$ , Kp.<sub>12</sub> 121—122°. — Verb. I entsteht auch aus dem propylieren Dibrombutan  $C_3H_7CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  mit Mg u.  $CO_2$ . — *Dicyanester*,  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3CH(CN) - C(C_2H_5)(CN)CO_2C_2H_5$ , aus der Na-Verb. von  $CH_3CH(CN) - CH(CN)CO_2C_2H_5 + C_2H_5Br$ ; Kp.<sub>13</sub> 160—162°. — Gibt mit sd. konz. HCl *Methyläthylbernsteinsäure* als Gemisch ihrer raumisomeren Formen; F. 100° (unscharf). — *Diäthylester*,  $C_{11}H_{20}O_4$ , Kp.<sub>13</sub> 120°. — *Saurer Ester*, Kp. ca. 160°. — *Glykol*,  $C_7H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH(CH_2OH) \cdot CH(C_2H_5)CH_2OH$ , Kp.<sub>14</sub> 141—143°. — Gibt mit rauch. HBr bei 130° etwas *Methyläthyltetrahydrofuran* (?), Kp.<sub>13</sub> unterhalb 100° u. das *Dibromid*,  $C_7H_{14}Br_2$ , Kp. 114—116°. — *Dinitril der  $\beta$ -Methyl- $\beta'$ -äthyladipinsäure*,  $C_9H_{14}N_2$ , durch Ersatz von Br durch CN durch KCN; Kp. 164—166°. —  *$\beta$ -Methyl- $\beta'$ -äthyladipinsäure*,  $C_9H_{16}O_4$ , mit konz. HCl bei 120°; Kp.<sub>0,7</sub> 176—178°; F. 58—70° unscharf (geringe Anhydridbildg.?). — Gibt bei der Dest. mit Ferrosulfat  *$\beta$ -Methyl- $\beta'$ -äthylcyclopentanon*,  $C_8H_{14}O$  (II); Kp. 180°; riecht etwas nach Menthon;  $D_4^{18}$  0,9059. — *Semicarbazon*,  $C_9H_{17}ON_3$ , aus  $CH_3OH$ , F. 208—209°. — *Oxim*,  $C_8H_{15}ON$ , Kp.<sub>11</sub> 117—118°. — *Bis-p-nitrobenzalverb.*,  $C_{22}H_{24}O_5N_2$ ; hellgelbe Krystalle, aus Bzl., F. 192°. — *asymm. Methyläthylbernsteinsäure, saurer Äthylester*,  $C_9H_{16}O_4 = CH_3(C_2H_5) \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$  (?), Kp.<sub>12</sub> 154—156°. — *Neutraler Ester*,  $C_{11}H_{20}O_4$ , Kp.<sub>14</sub> 120—122°; riecht sehr angenehm. — *Glykol*,  $C_7H_{16}O_2 = CH_3(C_2H_5) \cdot C(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ ; Kp.<sub>14</sub> 142—144°. — Gibt mit BrH bei 130° neben wenig Tetrahydrofuranverb. (?) das *Dibromid*,  $C_7H_{14}Br_2$ ; Kp.<sub>14</sub> 114°; färbt sich beim Stehen grün. — Gibt mit Mg +  $CO_2$  in geringer Ausbeute  $\beta, \beta'$ -*Methyläthylcyclopentanon*,  $C_8H_{14}O$  (III); Kp. 174°;  $D_4^{18}$  0,9072; riecht etwas nach Campher. — *Semicarbazon*, F. 170°. — *p*-Nitrobenzaldehyd-Kondensationsprod., gelb, aus Bzl., F. 180°. — *Trimethylbernsteinsäure, Diäthylester*, Kp.<sub>14</sub> 111°. — *Saurer Ester*,  $(CH_3)_2 \cdot C(CO_2H) - CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$  (?), Kp.<sub>14</sub> 158°. — *Glykol*,  $C_7H_{16}O_2$ , Kp.<sub>12</sub> 134—136°; aus dem Rückstand der W.-Dampfdest. ist ein angenehm riechendes Öl, augenscheinlich das Lacton  $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 - O$  zu isolieren. — Das Glykol gibt mit



HBr wenig Tetrahydrofuranverb. u. das *Dibromid*,  $C_7H_{14}Br_2$ ; Kp.<sub>12</sub> 106°; färbt sich beim Stehen blau. — Gibt mit Mg +  $CO_2$  keine Spur von IV; seine Umsetzung mit KCN liefert neben unverbrauchtem Dibromid keine  $\beta, \beta'$ -Trimethyladipinsäure u. nur die gebromte Säure  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2C(CH_2Br) \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot CO_2H$ ; Kp.<sub>0,3</sub> 114 bis 116°; danach hat auch das  $-\text{CH}(CH_3)$  benachbarte Br seine Umsetzungsfähigkeit eingebüßt. Die gebromte Säure gibt mit HCl u. A. den *Äthylester*,  $C_{10}H_{19}O_2Br$ , Kp.<sub>12</sub> 122°; riecht angenehm; bleibt auch beim Erwärmen mit Piperidin intakt. — *Isocampherphoron* gibt in  $CH_3OH$  in Ggw. von Pd-Kohle mit  $H_2$  das *Keton*  $C_9H_{16}O$  (VI); Kp.<sub>11</sub> 70—75°, Kp. 184—188° (bei Atmosphärendruck). — *Oxim*, F. 100°. — *Semicarbazon*, F. 177°. — *Di-p-Nitrobenzalprod.*, hellgelb, F. 226°. — Die Oxydation mit 0,3%<sub>ig</sub> wss.  $KMnO_4$ -Lsg. bei 3—4° führte nicht zu einheitlichen Prodd. (LIEBIGS Ann. 490. 179—88. 15/10. 1931. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

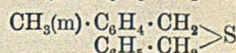
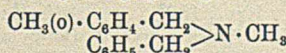
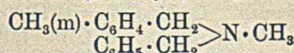
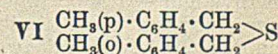
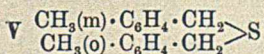
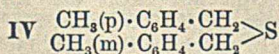
**Julius v. Braun, Wilhelm May und Robert Michaelis, Haftfestigkeit organischer Reste.** VIII. Mitt. (VII. vgl. C. 1930. II. 3393.) Unters. an den Verb. I—XIII

führten zu folgender Haftfestigkeitsreihe, in der die Bindungsfestigkeit in der Richtung von links nach rechts zunimmt:  $CH_3O$  (p)  $C_6H_4CH_2 - | C_6H_5$  (p)  $C_6H_4CH_2 - | C_6H_5$  (p)  $C_6H_4CH_2 - | CH_3$  (p)  $C_6H_4CH_2 - | CH_3$  (m)  $C_6H_4CH_2 - | C_6H_5CH_2 - | Cl$  (p)  $C_6H_4CH_2 - | Cl$  (m)  $C_6H_4CH_2 - | Cl$  (o)  $C_6H_4CH_2 - | FC_6H_4CH_2 - | Br$  (p)  $C_6H_4CH_2 - | J$  (p)  $C_6H_4CH_2 - | CH_3$  (p)  $\cdot C_6H_4 \cdot CH_2 > N \cdot CH_3$   $CH_3$  (m)  $\cdot C_6H_4 \cdot CH_2 > N \cdot CH_3$   $CH_3$  (p)  $\cdot C_6H_4 \cdot CH_2 > N \cdot CH_3$   $CH_3$  (o)  $\cdot C_6H_4 \cdot CH_2 > N \cdot CH_3$

I

II

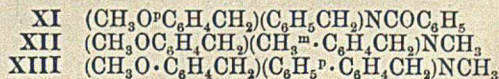
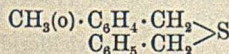
III



VII

VIII

IX



X

$\text{CH}_3$  (o)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  — |. Das Fluor nimmt als Substituent eine besondere Stellung ein (vgl. I. c.). — Das am lockersten gebundene Radikal ist der *p*-Phenylbenzylrest.

Versuche. I. Methylhaltige Benzylreste in tert. Aminen. Verb. I u. III aus *p*-Methylbenzylmethylamin u. *m*- bzw. *o*-Methylbenzylchlorid, VII u. VIII aus Benzylmethylamin u. *m*- bzw. *o*-Methylbenzylchlorid, II aus *m*-Methylbenzylmethylamin u. *o*-Methylbenzylchlorid; die im arom. Kern methylierten Benzylchloride wurden hergestellt aus Toluidinen über die Nitrile, deren katalyt. Red., Ersatz von  $\text{NH}_2$  durch OH, dann durch Cl, die methylbenzylhaltigen Methamine aus den Chloriden im Rohr mit 4 Moll. benzol.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . — *p*-Methylbenzylmethylamin,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ ; Kp.<sub>11</sub> 82—84°. — Pikrat, F. 145°. — Chlorhydrat, F. 174°. — *m*-Methylbenzylmethylamin,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ ; Kp.<sub>12</sub> 86—88°. — Pikrat, F. 133°. — Chlorhydrat, F. 149°. — Daneben entstehen die um 80° höher sd. tert. Basen  $(\text{CH}_3\text{p}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$  bzw.  $(\text{CH}_3\text{m}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{CH}_3$ . — *p*-Methylbenzyl-*m*-methylbenzylmethylamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$  (I); Kp.<sub>12</sub> 173 bis 175°. — Jodmethylat, F. 189°. — Mit BrCN spaltet I reines *p*-Methylbenzylbromid ab, das als *p*-Methylbenzyltrimethylammoniumbromid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrN}$  charakterisiert wurde; aus A.-Ä., F. 175°. — *m*-Methylbenzyl-*o*-methylbenzylmethylamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$  (II); Kp.<sub>11</sub> 173 bis 175°. — Jodmethylat, F. 175°. — Gibt mit BrCN u.  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  das *m*-Methylbenzyltrimethylammoniumbromid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrN}$ . — *p*-Methylbenzyl-*o*-methylbenzylmethylamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$  (III); Kp.<sub>14</sub> 178—180°. — Jodmethylat, F. 207°. — Spaltet mit BrCN *p*-Methylbenzylbromid ab. — Benzyl-*m*-methylbenzylmethylamin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}$  (VII); Kp.<sub>11</sub> 162—163°. — Gibt mit BrCN das Anlagerungsprod. mit *m*-Methylbenzylbromid  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NBr}$ , F. 183°, das Benzylmethylcyanamid,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2$ , Kp.<sub>10</sub> 138—140° u. das quartäre Bromid mit dem *m*-Methylbenzylrest  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NBr}$ . — Benzyl-*o*-methylbenzylmethylamin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}$  (VIII), Kp.<sub>10</sub> 164—166°. — Jodmethylat, F. 199°. — Spaltet im Gegensatz zu VII den Benzylrest ab. — Gibt bei der BrCN-Spaltung das Bromid  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{NBr}$ , aus W., F. 177° u. Benzyltrimethylammoniumbromid. — II. Methylhaltige Benzylreste in Sulfiden. Sulfide IV, V, VI, IX, X, aus Benzylbromid bzw. *o*-, *m*- u. *p*-Methylbenzylbromid + Benzylmercaptan bzw. im Bzl.-Kern methylierten Benzylmercaptanen u. Na-Äthylat in A. — Die Sulfdrylverb. entstehen durch Spaltung des nach Gleichung 1. gebildeten Thiourethans mit w. Lauge. — Die Umsetzung mit BrCN erfolgt bei 100° u. führt neben Spuren einer quartären Verb. nach z. B. Gleichung 2. zu einem Bromid (A) u. einem Rhodanid (B). — 1.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br} + \text{NH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{S})\text{NH}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{Br} + \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{S})\cdot\text{NH}_2$   
2.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{BrCN} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br} + \text{NCS}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .  
*p*-Methylbenzyl-*m*-methylbenzylsulfid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}$  (IV); das entsprechende geschwefelte Urethan  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NS}_2$ , F. 104°. — Sulfdrylverb.  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}$ , Kp.<sub>11</sub> 89—90°. — Verb. IV gibt mit BrCN *m*-Methylbenzylrhodanid,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$ , Kp.<sub>14</sub> 148—150° u. das *p*-Bromid A, Kp.<sub>14</sub> 96—98°, das mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  das quart. Bromid, F. 175°, gibt; gibt mit  $\beta$ -Naphthol *p*-Methylbenzyl- $\beta$ -naphthyläther,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ , aus Ä.-Pae., F. 92°. — *m*-Methylbenzyl-*o*-methylbenzylsulfid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}$  (V). — *m*-Methylbenzyläthiourethan,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NS}_2$ , F. 68°. — Mercaptan daraus  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}$ , Kp.<sub>12</sub> 90°. — Verb. V gibt mit BrCN ein Rhodanid, Kp.<sub>15</sub> 148—150°, gehört der *o*-Reihe an, u. *m*-Methylbenzylbromid, das das quart. Bromid u. mit  $\beta$ -Naphthol den Äther  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$  vom F. 85° gibt. — *o*-Methylbenzylbromid u.  $\beta$ -Naphthol gibt einen Äther vom F. 78°. — *p*-Methylbenzyl-*o*-methylbenzylsulfid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}$  (VI), gibt mit BrCN *p*-Methylbenzylbromid. — Benzyl-*m*-methylbenzylsulfid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}$  (IX), aus Benzylmercaptan + *m*-Methylbenzylbromid oder aus Benzylbromid + *m*-Methylbenzylmercaptan; gibt mit BrCN *m*-Methylbenzylbromid, Kp.<sub>14</sub> 95—97° u. Benzylrhodanid,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}$ , Kp.<sub>14</sub> 120—122°. — Benzyl-*o*-methylbenzylsulfid (X) gibt mit BrCN Benzylbromid [ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Anlagerungsprod., F. 229°] u. *o*-Methylbenzylrhodanid,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$ , Kp.<sub>14</sub> 148—150°. — III. Der *p*-methoxylierte Benzylrest. Benzyl-*p*-methoxybenzylmethylamin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}$ , aus 2 Moll. Benzylmethylamin + 1 Mol. Anisylchlorid, Kp.<sub>14</sub> 187—189°. — Gibt mit BrCN das Anlagerungsprod. von Anisylbromid an Benzylanisylmethylamin  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{NBr}$ , F. 205°, ein mit  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  Anisyltrimethylammoniumbromid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ONBr}$  gebendes Prod., F. 146° u. Benzylmethylcyanamid, Kp.<sub>13</sub> 150°. — Anisalbenzylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON} = \text{C}_6\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{N}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; aus Anisaldehyd + Benzylamin; Kp.<sub>12</sub> 216°. — Gibt mit Na-A. das Benzylanisylamin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$ , Kp.<sub>12</sub> 206°. — Chlorhydrat, F. 213°. — Pikrat, F. 120°. — Benzoylverb. (XI), F. 65°. — Die Benzoylverb. gibt mit  $\text{PCl}_5$  bei 115—120° Benzylcyanamid u. Anisylchlorid, das in Anisylnitrit, F. 65° übergeführt wurde. — *p*-Methylbenzyl-*p*-methoxybenzylmethylamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}$ , aus 1 Mol. Anisylchlorid + 2 Moll. *p*-Methylbenzylmethylamin; Kp.<sub>15</sub> 195—198°. — Gibt mit BrCN ein Prod. A

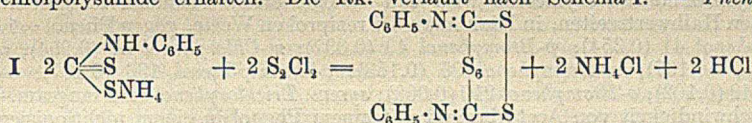
$C_{25}H_{30}O_2NBr$ , F. 100—105°, das auf Ablösung des Anisylrestes hinweist, das mit  $(CH_3)_3N$  erhaltene *Anisyltrimethylammoniumbromid* u. reines *p-Methylbenzylmethylcyanamid*, Kp.<sub>13</sub> 156—158°. — Daß der Anisylrest noch lockerer als der *p*-Phenylbenzylrest am N haftet, wird gezeigt am *p-Phenylbenzyl-p-methoxybenzylmethylamin*,  $C_{22}H_{23}ON$  (XIII), aus *p*-Phenylbenzylmethylamin + Anisylchlorid; Kp.<sub>0,6</sub> 222—224°. Gibt mit  $BrCN$  u.  $(CH_3)_3N$  *p-Anisyltrimethylammoniumbromid*,  $C_{11}H_{15}ONBr$ , F. 142°; das Cyanamid  $C_{15}H_{14}N_2$  ist fast reine Diphenylverb., Kp.<sub>11</sub> 218—220°. (LIEBIGS Ann. 490. 189—200. 15/10. 1931. Frankfurt a. M., Univ.)

BUSCH.

**Herbert Henry Hodgson** und **Joseph Nixon**, *Die Labilität des Fluors im 4-Fluor-3-nitroanilin*. Ein ungewöhnlicher Ersatz von Fluor durch die Äthoxygruppe in saurer Lösung. Während 4-Chlor-3-nitroanilin beim Diazotieren je nach der Acidität 4-Chlor-3-nitrobenzoldiazoniumsalz oder 2-Nitrobenzol-4-diazo-1-oxyl (I) liefert, gibt 4-Fluor-3-nitroanilin in verd.  $H_2SO_4$ , HCl oder HBr immer I (gelbe Tafeln, zers. sich heftig bei 178°). I liefert mit NaBr u.  $CuSO_4$  in verd.  $H_2SO_4$  4,6-Dibrom-2-nitrophenol (F. 119°), mit Br u. KBr in W. 6-Brom-2-nitrobenzol-4-diazo-1-oxyl,  $C_6H_3O_3N_3Br$  (gelbliche Tafeln, zers. sich heftig bei 185°); dieses gibt mit CuCl u. konz. HCl 4-Chlor-6-brom-2-nitrophenol (F. 125°), mit CuBr u. HBr 4,6-Dibrom-2-nitrophenol, mit KJ u. etwas  $CuSO_4$  in W. 6-Brom-4-jod-2-nitrophenol,  $C_6H_3O_3NBrJ$  (gelbe Nadeln, F. 85°), mit alkoh. KOH 6-Brom-2-nitrophenol (F. 68°). I gibt mit alkoh. KOH 2-Nitrophenol. — Diazotiert man 4-Fluor-3-nitroanilin in alkoh.-schwefelsaurer Lsg., so wird außer dem Ersatz von Diazo durch H F gegen  $OC_2H_5$  ausgetauscht; man erhält *o-Nitrophenetol* (Kp. 267°; Überführung in *o*-Phenetidinhydrochlorid, F. 202°). Offenbar entsteht in alkoh. Lsg. nicht das Diazoxyd I, sondern das 4-Fluor-3-nitrodiazoniumsalz, in dem das C-Atom 4 stark kationoid ist. — *o-Nitrosophenetol*  $C_8H_9O_2N$ , aus *o*-Phenetidinhydrochlorid u. CAROSCHER Säure in essigsaurer Lsg. Nadeln, F. 93°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2272—74. Supte. Huddersfield, Technical College.)

OSTERTAG.

**T. G. Levi**, *Polysulfide von Arylsenfölen*. (Vgl. C. 1931. II. 2145.) Vf. dehnt seine Unterss. auf die Salze monosubstituierter Dithiocarbaminsäuren aus. Es werden Arylsenfölpolysulfide erhalten. Die Rk. verläuft nach Schema I. — *Phenylsenfö-*



*hexasulfid*,  $C_{14}H_{10}N_2S_8$ , aus Ammoniumphenyldithiocarbamat mit  $S_2Cl_2$  in stark verd. äth. Lsg. unter Kühlung mit Eis-Kochsalz. Kanariengelbes Pulver. Die Analysenresultate schließen die Ggw. von *Phenylthiuramhexasulfid* nicht aus. In alkoh. Lsg. entsteht schon in der Kälte mit KCN *Phenylsenfölen* u. *Ammoniumthiocyanat*. Mit alkoh. Ammoniak wird in der Kälte Schwefel u. *Phenylthioharnstoff* erhalten. Liefert mit alkoh. Kali *Phenylthiourethan* (F. 71°). — *o-Tolylsenföhexasulfid*, wird analog der vorigen Verb. erhalten. Hellgelb, weniger beständig. — *p-Tolylsenföhexasulfid*, ähnlich dem vorigen. (Gazz. chim. Ital. 61. 619—22. Aug. 1931. Mailand, Lab. d. Soc. Italiana Pirelli.)

FIEDLER.

**Ernst Koenigs** und **Alfred Wylezich**, *Über einige p-Alkylsulfonphenylhydrazine*. Zur Synthese von Phenylhydrazinderivv. mit *p*-ständigen Alkylsulfonphenylgruppen setzten Vf. *p*-Bromphenylalkylsulfone, die sie durch Alkylieren u. Oxydieren von *p*-Bromthiophenol darstellten, mit alkoh. Hydrazinlsg. um. — Verss., den Rest des *p*-Sulfonphenylhydrazins zweimal mit einem Alkylen zu kombinieren, schlugen fehl. Nur die Alkylen-di-[*p*-bromphenylsulfone] wurden erhalten.

**Versuche**. *p-Bromphenylmethylsulfon*.  $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ . *p*-Bromthiophenol (vgl. ARNDT, C. 1926. I. 103) wird mit  $(CH_3)_2SO_4$  zu (*p*-Bromphenyl)-methylsulfid (F. 37,5°) umgesetzt u. dieses mittels  $H_2O_2$  in Eg. oxydiert. F. 102—103°. — *p-Methylsulfonphenylphenylhydrazin*.  $C_9H_{10}O_2N_2S$ . Aus vorigem u. alkoh. Hydrazinlsg. Aus P.-Ae. Nadelbüschel, F. 135—136°. — *Benzaldehyd-(p-methylsulfonphenyl)-hydrazon*.  $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ . Aus A. Blättchen, F. 206—208°. — *p-Bromphenyläthylsulfon*.  $C_8H_9O_2BrS$ . Darst. wie oben mit  $C_2H_5J$  ohne Isolierung des Sulfides. Aus PAe. Prismen, F. 56—57° nach vorherigem Sintern. — *p-Äthylsulfonphenylphenylhydrazin*.  $C_8H_{12}O_2N_2S$ . Darst. wie oben. Aus PAe. sechseckige Täfelchen, F. 112—113°. — *p-Bromphenyl-n-propylsulfon*.  $C_9H_{11}O_2BrS$ . Darst. wie beim Äthylderiv. oder mit techn. *n*-Propyl-*p*-toluolsulfonsäureester. Aus PAe. sechseckige Täfelchen, F. 52—53° nach vorherigem Sintern. — *p-n-Propylsulfonphenylphenylhydrazin*.  $C_9H_{14}O_2N_2S$ . Darst. analog. Aus A. Nadelbüschel,

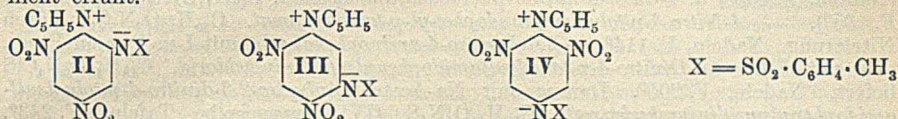
F. 104—105°. — *p*-Bromphenylisopropylsulfon. Aus A. oder PAe. rhomboedr. Krystalle, F. 66—67° (Sintern). — *p*-Isopropylsulfonphenylhydrazin. Aus A. Blättchen. F. 110 bis 111° (Sintern). — *p*-Bromphenyl-*n*-butylsulfon.  $C_{10}H_{13}O_2BrS$ . Einführung der Butylgruppe wie beim Propylderiv. mittels *p*-Toluolsulfonsäure-*n*-butylester. Aus PAe. Nadeln, F. 61° (Sintern). — *p*-*n*-Butylsulfonphenylhydrazin.  $C_{10}H_{16}O_2N_2S$ . Aus PAe. Nadeln, F. 139—140° (Sintern). — *p*-Bromphenylisobutylsulfon. Aus PAe. Blättchen, F. 49° (Sintern). — *p*-Isobutylsulfonphenylhydrazin. Nadeln vom F. 127 bis 128°. — *p*-Isoamylsulfonphenylhydrazin.  $C_{11}H_{18}O_2N_2S$ . Das *p*-Bromphenylisobutylsulfon, eine wachswartige gelbliche M., konnte durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden u. wurde deshalb als Rohprod. weiterverarbeitet. Blättchen, F. 143° (Sintern). — *p*-Bromphenyl-*n*-hexylsulfon.  $C_{12}H_{17}O_2BrS$ . Aus Lg. Blättchen, F. 49° (Sintern). — *p*-*n*-Hexylsulfonphenylhydrazin.  $C_{12}H_{20}O_2N_2S$ . Blättchen, F. 125—126°. — *p*-Phenylsulfonphenylhydrazin.  $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ . Aus *o*-Dichlorbenzol sechseckige Täfelchen, F. 202—203° (Sintern). — *p*-Bromphenylbenzylsulfon.  $C_{13}H_{11}O_2BrS$ . Aus absol. A. viereckige Blättchen, F. 159°. — *p*-Benzylsulfonphenylhydrazin.  $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ . Aus A. Nadelbüschel (F. nicht angegeben). — *p*-Bromphenylphenyläthylsulfon.  $C_{14}H_{13}O_2BrS$ . Aus Lg. Nadelbüschel, F. 86—87°. — *p*-Phenyläthylsulfonphenylhydrazin.  $C_{14}H_{16}O_2N_2S$ . Aus absol. A. Nadeln, F. 144—145°. — *Methylendi*-(*p*-bromphenylsulfid).  $C_{13}H_{10}Br_2S_2$ . Aus *p*-Bromthiophenol u. Methylenjodid. Aus A. rechteckige Blättchen, F. 77°. Oxydation führt zum Disulfon  $C_{13}H_{10}O_4Br_2S_2$ , aus Eg. Nadeln, F. 209—210°. — *Äthylendi*-(*p*-bromphenylsulfid).  $C_{14}H_{12}Br_2S_2$ . Aus A. sechseckige Blättchen, F. 177°. Das entsprechende Disulfon  $C_{14}H_{12}O_4Br_2S_2$ , aus Eg. Nadeln, hat F. 271—272°. — *Pentamethylendi*-(*p*-bromphenylsulfid).  $C_{17}H_{18}Br_2S_2$ . Aus Lg. Täfelchen, F. 70—71°. Disulfon  $C_{17}H_{18}O_4Br_2S_2$ . Aus A. Nadeln, F. 151. — Verss., die Disulfone mit Hydrazinhydrat zu krystallisierten Prodd. umzusetzen, hatten keinen Erfolg. (Journ. prakt. Chem. [2]. 132. 24—38. Nov. 1931. Breslau, Univ.) PANGRITZ.

**Harold Llewelyn Bassett**, *Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von aromatischen Hydroxylgruppen*. Teil II. (I. vgl. C. 1930. II. 3020.) Die Unters. der Rk. mit Acetylbromid in Äthylacetat wird mit halogenierten Phenolen fortgesetzt. Die erhaltenen Halbwertszeiten, in Klammern die reziproken Werte, gegen Phenol = 1, sind: *p*-Chlorphenol 41 (0,354); *p*-Bromphenol 43 (0,337); *m*-Chlorphenol 57 (0,254); *m*-Jodphenol 87 (0,167); *m*-Bromphenol 95 (0,153); *o*-Brom-*p*-kresol 136 (0,107); *o*-Chlorphenol 142 (0,102); *o*-Bromphenol 210 (0,069); *symm.* Trichlorphenol sehr langsam. — Die Rk.-Geschwindigkeit von Acetylbromid mit einem Phenol in einem nichtionisierenden Lösungsm. wächst mit dem Säuregrad des Phenols; die *o*-substituierten Phenole reagieren anormal langsam, wohl infolge ster. Hinderung; die *p*-substituierten reagieren schneller, als ihre *m*-Isomeren. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2516—18. Okt. Cardiff, Univ. Coll. Tatem Lab.) BUSCH.

**Frank Bell**, *Die Umsetzung von Nitroaminophenolen mit Sulfochloriden*. (Vgl. C. 1931. I. 3352.) Es ist früher gezeigt worden, daß manche Nitroamine, wenn auch schwierig, mit *p*-Toluolsulfochlorid (I) reagieren, u. daß Nitrophenole mit I in Py. (= Pyridin) Arylpyridiniumsulfonate liefern, die leicht in die entsprechenden Chloride u. gelegentlich auch in Chlorbenzole übergeführt werden können. Es war daher von Interesse, Nitroaminophenole auf ihr Verh. gegen I zu untersuchen. *Pikraminsäure*, in der die  $NO_2$ -Gruppen das OH aktivieren, gibt in Py. mit 1 Mol I das Py.-Salz des 4,6-Dinitro-2-*p*-toluolsulfamidophenols, mit 2 Mol I eine orangefarbene unl. Verb., die mit verd. Säuren farblose Salze liefert u. als Anhydro-2,4-dinitro-6-*p*-toluolsulfamidophenylpyridiniumhydroxyd (II) anzusehen ist. Ein ähnlicher *o*-Dipol ist von FRIES u. SCHIMMELSMIDT (C. 1931. I. 934) beschrieben worden; ein entsprechender *m*-Dipol (III) entsteht aus 2,4-Dinitro-5-*p*-toluolsulfamidodiphenyl-*p*-toluolsulfonat oder 1-Chlor-2,4-dinitro-5-*p*-toluolsulfamidobenzol u. Py., ein *p*-Dipol (IV) aus Isopikraminsäure u. 2 Mol I in Py. Während demnach die Deriv. von *o*-Nitrophenolen leicht Arylpyridiniumverbb. liefern, sind die Deriv. von *m*- u. *p*-Nitrophenolen gegen Py. beständig. — Vf. untersuchte sodann das Verh. von Verbb. mit  $NO_2$  in *o*- u. *p*-zum  $NH_2$  gegen I. 5-Nitro-2-aminophenol gibt 5-Nitro-2-*p*-toluolsulfaminophenyl-*p*-toluolsulfonat, 3-Nitro-2-aminophenol nimmt aber nur einen Toluolsulfonrest auf u. liefert 3-Nitro-2-aminophenyl-*p*-toluolsulfonat. In dieser Verb. ist das  $NH_2$  so gut geschützt, daß man sie direkt zum 3,5-Dinitroderiv. nitrieren kann. Die mangelnde Rk.-Fähigkeit des  $NH_2$  ist wahrscheinlich auf Bldg. eines in alkal. u. neutraler Lsg. beständigen Chelattrings zwischen  $NH_2$  u.  $NO_2$  zurückzuführen; es steht damit im Einklang, daß 3-Nitro- u. 3,5-Dinitro-2-aminophenyl-*p*-toluolsulfonat durch Acetanhydrid allein



nicht verändert, bei Ggw. von  $H_2SO_4$  aber sofort acetyliert werden. — Die *p*-Toluolsulfonate der Nitroaminophenole sind gegen hydrolyt. Agenzien sehr beständig; ihre *N*-Acetylverb. spalten bei Einw. von Säuren nur das Acetyl ab. Dieses Ausbleiben der Acylwanderung vom O nach N gilt aber nur für *p*-Toluolsulfosäureester; 5-Nitro- u. 3-Nitro-2-acetaminophenol geben mit  $\beta$ -Naphthoylechlorid Diacylderiv., aus denen man bei der Hydrolyse 5- u. 3-Nitro-2- $\beta$ -naphthoyleaminophenol erhält; es geht daraus hervor, daß für die Acylwanderung Bedingungen nötig sind, die die Arylsulfo-Gruppe nicht erfüllt.



Versuche. 2,4-Dinitro-6-*p*-toluolsulfamidophenol,  $C_{13}H_{11}O_7N_3S$ , aus Pikraminsäure u. 1 Mol I in Py. über das *Py.*-Salz,  $C_{18}H_{16}O_7N_4S$  (gelbe Nadeln, F. 203°), das mit  $NH_3$  zers. wird. Gelbe Nadeln, F. 191°. Das *Py.*-Salz gibt mit Acetanhydrid das *Py.*-Salz des 2,4-Dinitro-6-*p*-toluolsulfonacetaminophenols,  $C_{20}H_{18}O_8N_4S$  (F. 190°); dieses gibt mit  $NH_3$  2,4-Dinitro-6-*p*-toluolsulfamidophenol, das mit Acetanhydrid 2,4-Dinitro-6-*p*-toluolsulfonacetaminophenylacetat,  $C_{17}H_{15}O_9N_3S$  (Prismen, F. 174°) liefert. — Anhydro-2,4-dinitro-6-*p*-toluolsulfamidophenylpyridiniumhydroxyd,  $C_{18}H_{14}O_6N_4S$  (II), aus Pikraminsäure u. 2 Mol I in Py. Oranges Pulver, F. 249° (Zers.). 2,4-Dinitro-6-*p*-toluolsulfamidophenylpyridiniumsalze:  $C_{18}H_{15}O_6N_4S \cdot NO_2$ , Tafeln, F. 161° (Zers.).  $C_{18}H_{15}O_7N_4S \cdot Cl$ , Nadeln, F. 174°. — 2,4-Dinitro-6-*p*-toluolsulfamidophenol, aus 2-*p*-Toluolsulfamidophenol u.  $HNO_3$ . — 5-Nitro-2-*p*-toluolsulfamidophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{20}H_{18}O_8N_2S_2$ , aus 2-*p*-Toluolsulfamidophenyl-*p*-toluolsulfonat u.  $HNO_3$  oder aus dem Nitroaminophenol u. I in Py. F. 159°. Gibt mit  $H_2SO_4$  in 1 Stde. 5-Nitro-2-aminophenol, in  $\frac{1}{4}$  Stde. 5-Nitro-2-aminophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{15}H_{12}O_5N_2S$ , Nadeln, F. 188°. Acetylverb.,  $C_{15}H_{14}O_6N_2S$ , Nadeln, F. 189°. — 3,5-Dinitro-2-*p*-toluolsulfamidophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{20}H_{17}O_9N_3S_2$ , aus Toluolsulfamidophenyltoluolsulfonat u.  $HNO_3$ , Nadeln, F. 188°. Gibt mit  $H_2SO_4$  3,5-Dinitro-2-aminophenol,  $C_6H_5O_5N_3S$ , goldgelbe Nadeln, F. 218°. Daraus mit I in Py. 3,5-Dinitro-2-aminophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{13}H_{11}O_7N_3S$  (gelbliche Prismen, F. 186°). — 3-Nitro-2-aminophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{13}H_{12}O_5N_2S$ , aus 3-Nitro-2-aminophenol u. I in Py. Gelbliche Prismen, F. 136°. Gibt mit  $HNO_3$  die 3,5-Dinitroverb., mit Acetanhydrid u.  $H_2SO_4$  3-Nitro-2-diacetaminophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{17}H_{16}O_7N_2S$ , Prismen, F. 134°. — 3-Nitro-2-acetaminophenol liefert mit I in Py. 3-Nitro-2-acetaminophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{15}H_{14}O_6N_2S$  (Prismen, F. 120°), mit  $\beta$ - $C_{10}H_7 \cdot COCl$  in Py. 3-Nitro-2-acetaminophenyl- $\beta$ -naphthoat,  $C_{19}H_{14}O_5N_2$  (Nadeln, F. 177°), das mit  $NaOH$  3-Nitro-2- $\beta$ -naphthoyleaminophenol,  $C_{17}H_{12}O_4N_2$  (gelbe Nadeln, F. 140°) liefert. — 4-Nitro-2-*p*-toluolsulfamidophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{20}H_{18}O_8N_2S_2$ , aus 4-Nitro-2-aminophenol u. 1 oder 2 Mol I in Py. Prismen, F. 132°. Gibt mit  $HNO_3$  3(?), 4-Dinitro-2-*p*-toluolsulfamidophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{20}H_{17}O_9N_3S_2$  (Nadeln, F. 154°; *Py.*-Salz,  $C_{20}H_{17}O_9N_3S_2 + C_6H_5N$ , gelbe Prismen, F. 124°). 3(?), 4-Dinitro-2-aminophenol, gelbe Nadeln, F. 200°. *p*-Toluolsulfonat,  $C_{13}H_{11}O_7N_3S$ , Nadeln, F. 165°. — 4-Nitro-2- $\beta$ -naphthoyleaminophenyl- $\beta$ -naphthoat,  $C_{25}H_{18}O_5N_2$ , aus 4-Nitro-2-acetaminophenol u.  $\beta$ - $C_{10}H_7 \cdot COCl$  in Py. Nadeln, F. 242°. Hydrolyse liefert 4-Nitro-2- $\beta$ -naphthoyleaminophenol,  $C_{17}H_{12}O_4N_2$ , F. 290°. — 5-Nitro-2-acetaminophenyl- $\beta$ -naphthoat,  $C_{19}H_{14}O_5N_2$ , aus 5-Nitro-2-acetaminophenol. Nadeln, F. 167°. Gibt bei Hydrolyse das auch als Nebenprod. auftretende 5-Nitro-2- $\beta$ -naphthoyleaminophenol,  $C_{17}H_{12}O_4N_2$ , F. 282°. 5-Nitro-2- $\beta$ -naphthoyleaminophenyl- $\beta$ -naphthoat,  $C_{25}H_{18}O_5N_2$ , aus 5-Nitro-2-aminophenol u.  $\beta$ - $C_{10}H_7 \cdot COCl$ . F. 213°. Hydrolyse gibt überwiegend Nitroaminophenol. — 2-*p*-Toluolsulfamidophenylacetat gibt mit  $HNO_3$  in Acetanhydrid 5-Nitro-2-*p*-toluolsulfamidophenylacetat,  $C_{15}H_{14}O_6N_2S$  (Eg.-haltige Nadeln, F. 178° nach Trocknen bei 110°) u. 3-Nitro-2-*p*-toluolsulfamidophenylacetat (gelbliche Prismen, F. 122°). Aus ersterem 5-Nitro-2-*p*-toluolsulfamidophenol,  $C_{13}H_{12}O_5N_2S$  (gelbliche Nadeln mit 1  $H_2O$ , F. wasserfrei 188°).  $\beta$ -Naphthoat,  $C_{24}H_{16}O_6N_2S$ , Nadeln, F. 188°. — 3,5-Dinitro-2-acetaminophenylacetat,  $C_{10}H_9O_7N_3$ , aus Dinitroaminophenol u. Acetanhydrid. Nadeln, F. 190°. Gibt mit  $NH_3$  3,5-Dinitro-2-acetaminophenol,  $C_8H_7O_6N_3$ , gelbliche Nadeln, F. 171°. Dieses liefert mit I in Py. 3,5-Dinitro-2-acetaminophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{15}H_{13}O_8N_3S$  (Nadeln, F. 205°), mit  $\beta$ - $C_{10}H_7 \cdot COCl$  etwas 3,5-Dinitro-2- $\beta$ -naphthoyleaminophenyl- $\beta$ -naphthoat,  $C_{25}H_{17}O_5N_2$ , Nadeln, F. 185°. Daraus mit  $NH_3$  3,5-Dinitro-2- $\beta$ -naphthoyleaminophenol,  $C_{17}H_{11}O_6N_3$ , F. 200°. — 4,6-Dinitro-3-*p*-toluolsulfamido-

*phenyl-p-toluolsulfonat*,  $C_{20}H_{17}O_6N_3S_2$ , aus 3-*p*-Toluolsulfamidophenyl-*p*-toluolsulfonat u.  $HNO_3$ . Gelbliche Nadeln, F. 158°. Gibt mit  $H_2SO_4$  4,6-Dinitro-3-aminophenol (F. 227°), mit Py. in Bzl. *Anhydro-4,6-dinitro-3-p-toluolsulfamidophenylpyridiniumhydroxyd*,  $C_{18}H_{14}O_6N_4S$  (III), das auch aus 1-Chlor-4-nitro-5-*p*-toluolsulfamidobenzol u. Py. erhalten wurde. Gelb, F. 263°. Gibt mit Säuren unbeständige Pyridiniumsalze. — *p*-Toluolsulfon-3-chloranilid,  $C_{13}H_{12}O_2NClS$ , aus I u. 3-Chloranilin in Py. Nadeln, F. 135°. Gibt mit  $HNO_3$  1-Chlor-2,4-dinitro-5-*p*-toluolsulfamidobenzol,  $C_{13}H_{10}O_6N_3ClS$  (Nadeln, F. 158°) u. 1-Chlor-4-nitro-5-*p*-toluolsulfamidobenzol,  $C_{13}H_{11}O_4N_2ClS$  (Prismen, F. 135°). — 4-Nitro-3-*p*-toluolsulfamidophenyl-*p*-toluolsulfonat,  $C_{20}H_{18}O_7N_2S_2$ , durch Nitrierung. Nadeln, F. 114°. — 2,6-Dinitro-4-aminophenol gibt mit I u. Py. ein Prod., das mit HCl 2,6-Dinitro-4-*p*-toluolsulfamidophenylpyridiniumchlorid,  $C_{18}H_{15}O_6N_4ClS$  liefert. Nadeln, F. 205°. Daraus mit Na-Acetat *Anhydro-2,6-dinitro-4-p-toluolsulfamidophenylpyridiniumhydroxyd*,  $C_{18}H_{14}O_6N_4S$  (IV), orangefarbene Tafeln, F. 243° (Journ. chem. Soc., London 1931. 2343—53. Sept. Battersea Polytechnic, SW. 11.). OG.

**J. Reilly, P. J. Drumm und B. Daly, Orientierung in den aromatischen Ätherreihen.** (Vgl. REILLY u. Mitarbeiter, C. 1931. I. 452 u. früher.) Die Konst. der in der letzten Mitt. (l. c.) als 4,2'-Dinitrophenyl-*p*-tolyläther bezeichneten Verb. haben Vff. wie folgt bewiesen: 4-Nitrophenyl-*p*-tolyläther (dargestellt aus *p*-Nitrochlorbz. u. *p*-Kresol, aus A. gelbliche Prismen, F. 67,5°) u. 2'-Nitrophenyl-*p*-tolyläther (l. c.) ergeben nitriert die selbe Dinitroverb., die nach den l. c. angestellten theoret. Überlegungen (Äther-O dirigiert NO<sub>2</sub>-Gruppe nur in o-*p*-Stellung usw.) 4,2'-Dinitro-

*phenyl-p-tolyläther*,  $C_{13}H_{10}O_5N_2$ , gelbe Nadeln, F. 102—103°, sein un-, u. die weiter ident. ist mit der durch direkte Nitrierung von Phenyl-*p*-tolyläther erhaltenen Dinitroverb. — Die von COOK (Journ. Amer. chem. Soc. 1903. 25. 60—68) durch Nitrierung von 2-Nitrophenyl-*p*-tolyläther erhaltene Verb., deren Konst. er unbestimmt ließ, ist höchstwahrscheinlich 2,2'-Dinitrophenyl-*p*-tolyläther (COOK gibt den F. mit 100° an, Vff. fanden 106°), da die theoret. noch mögliche 2,4-Dinitroverb. mit dem F. 93° (l. c.) von ihr völlig verschieden ist u. daher ausscheidet. (Proceed. Roy. Irish Acad. Section B. 40. 90—93. Sept. 1931. Cork, Univ. Coll.)

PANGRITZ.  
**E. Raymond, Die Autoxydation von Benzaldehyd.** II. Mitt. *Wirkung von Katalysatoren.* (I. Mitt. vgl. C. 1931. II. 2866.) Die Salze des Mn, Fe, Co, Ni, Ag u. Cu beschleunigen die Autoxydation des Benzaldehyds im Dunkeln. Bei den Salzen anorgan. Säuren spielt auch das Anion eine Rolle ( $SO_4^{''}$  wirkt z. B. schwach anti-oxygen). Es wird deswegen die Schwermetallkatalyse an den Benzoaten untersucht, die zugleich den Vorzug genügender Löslichkeit im Benzaldehyd haben. — Konz. Lsgg. von Ni- oder Co-chlorid oder -sulfat gaben mit Na-benzoat unl. grüne bzw. rosafarbene Ndd. der basischen Salze, die nicht ganz frei von Oxyd erhalten werden konnten u. auch in Benzaldehyd unl. sind. (Das Co-Salz ist wasserfrei blau.) Die neutralen Salze wurden aus den Sulfaten mit Ba-benzoat gewonnen: Co-Salz lavendelfarben, Ni-Salz grün, Al-Salz, nicht ganz rein erhalten, unl. in W., bzw. mit Na-benzoat: Mn-, Cu-, Zn-, Ag- u. Pb-Salz, die in W. etwas l., aus h. W. umkrystallisierbar sind: Ferrobenzoat ist zu autoxydabel, Ferribenzoat zu leicht hydrolysierbar, um rein dargestellt zu werden. Mg-, Ba- u. auch das Co-Salz können aus den Metalloxyden u. Benzoesäure dargestellt werden. — Al-, Mg-, Zn-, Pb- u. Bi-Salz haben keine, Ag-, Cu-Salz schwache, Mn-, Co-, Ni- u. Fe-Salz starke katalyt. Wrkg. auf die Autoxydation des Benzaldehyds. Quantitativ untersucht wurden die Verhältnisse beim Mn-, Co-, Ni-, Ag- u. As-Salz. — Die Wrkg. des Ag- u. Cu-Salzes zeigt eine deutliche Induktionsperiode, in der die Geschwindigkeit der O<sub>2</sub>-Aufnahme rasch bis zu einem Maximum steigt, um dann infolge der antioxygenen Wrkg. der Perbenzoesäure abzufallen. Bei kleinen Konz. von Co- u. Mn-Salz (denen sich das Ni-Salz anschließt) sinkt die O<sub>2</sub>-Aufnahme von Anfang an, weil stets reichlich Perbenzoesäure da ist. Bei großen Konz. wird auch die Red. der Perbenzoesäure durch den Katalysator beschleunigt. Es wird gezeigt, daß primär der Aldehyd zur Persäure oxydiert wird, diese oxydiert den Katalysator, was bei Verwendung des indigoblauen Co<sup>II</sup>-Salzes am Farbumschlag nach tiefgrün kenntlich ist. Das so entstandene „Persalz“ oxydiert den Benzaldehyd schneller als die Persäure, deren beschleunigtes Verschwinden sich so erklärt. Die Geschwindigkeit der Autoxydation ist proportional der Konz. der Ionen, u. zwar der Konz. der Kationen, also der Quadratwurzel der Katalysatormenge, wie durch Leitfähigkeitsmessungen gezeigt wird. — Die festgestellte Tatsache, daß der Proportionalitätsfaktor zwischen Oxydationsgeschwindigkeit u. Leitfähigkeit nicht gleich bleibt u. ganz be-

sonders mit steigender Verdünnung steigt, wird darauf zurückgeführt, daß das Metallsalz außer der geschilderten Wrkg. noch die Fähigkeit hat, direkt die Oxydationsgeschwindigkeit herabzusetzen. Mit der Verd. bleibt letzterer (positiver) Effekt konstant, während der „negative“ Effekt nach einer Exponentialfunktion der Konz. abnimmt. Die Existenz eines positiven Effekt ergibt sich daraus, daß die Geschwindigkeit der katalysierten Oxydation im Licht niemals die Summe der Geschwindigkeiten der unkatalysierten Lichtrk. u. der katalysierten Dunkelrk. erreicht. (Journ. Chim. physique **28**. 421—41. 25/7. 1931.)

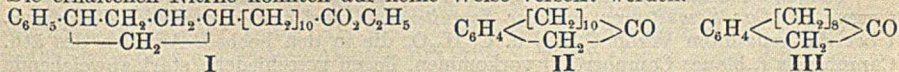
BERGMANN.

**Erich Benary**, *Über eine Bildungsweise ungesättigter Ketone aus substituierten Aminomethylenketonen*. Vf. behandelt N-substituierte Aminoketone vom Typ  $R \cdot CO \cdot C(R') : CH \cdot N(R'')$  mit GRIGNARD-Reagens in der Hoffnung, dabei durch Anlagerung in die Doppelbindung zu gesätt. Aminoketonen zu kommen, analog MAXIM u. JOANID (vgl. C. 1928. II. 754 u. 1929. II. 2162).  $\beta$ -Acetyl-N-dimethylvinylamin gab bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid im wesentlichen Benzalaceton, wobei vielleicht das Prod.  $CH_3 \cdot C(O \cdot MgBr) : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$  intermediär auftritt, das durch W. zers. wird.  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -acetyl-N-dimethylvinylamin lieferte mit Alkylmagnesiumbromiden hauptsächlich Alkylidenmethyläthylketon neben geringen Mengen bas. Prodd. Analog verliefen die Umsetzungen der Base, die statt des Dimethylaminrestes den Piperidinrest enthält, u. des  $\beta$ -Butyryl-N-diäthylvinylamins. Die Derivv. des Acetophenons, wie Benzoyl-N-dimethylvinylamin lieferten gänzlich N-freie Prodd., mit Äthylmagnesiumbromid z. B. Propylidenacetophenon, das auch aus N-Methyl-N-( $\beta$ -benzoylviny)-anilin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21** [1888]. 1137; C. 1923. I. 667) erhalten wurde. Der beschriebene Weg bietet eine leichte Darst.-Methode für Ketone.

Versuche. Benzalaceton,  $C_{10}H_{10}O$ , aus  $\beta$ -Acetyl-N-dimethylvinylamin u. Phenylmagnesiumbromid, gelbliches Öl, Kp.<sub>17</sub> 130—136°, erstarrt kristallin. —  $\alpha$ -Äthylidenmethyläthylketon,  $C_6H_{10}O$ , aus  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -acetyl-N-dimethylvinylamin u. Methylmagnesiumbromid, gelbliches Öl, Kp. 137°. —  $\alpha$ -Propylidenmethyläthylketon,  $C_7H_{12}O$ , aus  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -acetyl-N-dimethylvinylamin u. Äthylmagnesiumbromid, mentholartig riechendes Öl, Kp.<sub>14</sub> 55—60°; oder aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -(piperidinomethylen)-aceton u. Äthylmagnesiumbromid. —  $\alpha$ -Propylidenmethyl-n-propylketon,  $C_8H_{14}O$ , aus  $\beta$ -n-Butyryl-N-diäthylvinylamin u. Äthylmagnesiumbromid, petroleumartig riechendes Öl, Kp.<sub>25</sub> 68—72°. — Benzalacetophenon,  $C_{15}H_{12}O$ , aus  $\beta$ -Benzoyl-N-dimethylvinylamin u. Phenylmagnesiumbromid, neben Phenol u. Diphenyl. —  $\omega$ -Propylidenacetophenon,  $C_{11}H_{12}O$ , aus  $\beta$ -Benzoyl-N-dimethylvinylamin u. Äthylmagnesiumbromid; stark lichtbrechendes Öl von unangenehmem Geruch, Kp.<sub>22</sub> 130—131°, Kp.<sub>760</sub> 250—252°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 2543—45. 14/10. 1931.)

A. HOFFMANN.

**E. Fourneau** und **P. M. Baranger**, *Kondensation von Säuren der Äthylenreihe und Benzolkernen*. Vff. haben Undecylensäure- u. Hydnocarpsäureester mit Bzl. bzw. Anisol u.  $AlCl_3$  kondensiert. Der arom. Kern kann an das eine oder andere C-Atom der Äthylenbindung treten; auch ist Wanderung der Doppelbindung nicht ausgeschlossen. Tatsächlich entstehen immer Isomerengemische. Aus Undecylensäureester oder auch der Säure u. Bzl. wurden 2 Ester (Säuren) erhalten, welche Vff. als  $\omega$ - u.  $\omega^1$ -Phenylundecansäure(ester) ansehen. Anscheinend dieselben Ester entstehen aus  $\omega$ -Bromundecansäureester, Bzl. u.  $AlCl_3$ . Sämtliche Verbb. haben sich als therapeut. unwirksam erwiesen. — Die oben angewandte Rk. gibt um so bessere Ausbeute, je entfernter die Doppelbindung vom  $CO_2H$  ist. Die Ester sind den Säuren vorzuziehen. Mit Anisol werden höhere Ausbeuten erzielt als mit Bzl. — Ferner wurde Undecylensäureester mit Phenyllessigsäure u.  $\beta$ -Phenylpropionsäure zu langkettigen Dicarbonsäuren mit einem Benzolkern als Zwischenglied kondensiert. Die eine der so erhaltenen Säuren wurde nach dem Verf. von RŮZICKA cyclisiert. Aus dem Rk.-Gemisch wurden 2 Semicarbazone isoliert, welche wohl den Ketonen II u. III entsprechen. — Schließlich wurde noch Undecenylacetat u. Undecylensäure mit Benzylcyanid kondensiert. Die erhaltenen Nitrile konnten auf keine Weise verseift werden.



Versuche.  $\omega$ - u.  $\omega^1$ -Phenylundecansäureäthylester. 1. In Gemisch von 40 Moll. Bzl. u. 1 Mol.  $AlCl_3$  bei unter 35° 1 Mol. Undecylensäureester eintragen, nach beendeter Rk. (Probe mit Br) mit Eis zers. usw. Mehrfaches Fraktionieren ergab 2 Fraktionen von Kp.<sub>15</sub> 190—200° ( $\omega$ ) u. 205° ( $\omega^1$ ). — 2. Aus je 1 Mol.  $\omega$ -Bromundecansäureester (vgl. PERKINS u. CRUZ, C. 1927. I. 3065) u.  $AlCl_3$  in 10 Moll. Bzl. Kp.<sub>19</sub> 190

u. 208°. — *Freie Säuren*. Mit sd. alkoh. NaOH. Kp.<sub>15</sub> ca. 198° ( $\omega$ ) u. Kp.<sub>16</sub> 225° ( $\omega^1$ ). *Amide*, aus verd. A. u. Ä., F. 57° ( $\omega$ ) u. 79° ( $\omega^1$ ). Die Säuren wurden auch direkt aus Undecylensäure, Bzl. u. AlCl<sub>3</sub> dargestellt. Die  $\omega$ -Säure schied bei -10° Krystalle von F. 19—20° ab. — *Hydnocarpssäureäthylester*. Hydnocarpusöl in A. mit HCl-Gas 3 Stdn. kochen, mit W. fällen, ausäthern, mehrfach fraktionieren. Kp.<sub>13</sub> 214°. — *Phenyldihydrohydnocarpssäureäthylester (I)*. Aus vorigem u. AlCl<sub>3</sub> in Bzl. wie oben. Kp.<sub>1,5</sub> 195°. *Freie Säure*, F. 43—44°. — *p-Methoxyphenylundecansäureäthylester*. In Gemisch von 96 g Anisol u. 100 g PAe. 134 g AlCl<sub>3</sub> u. dann allmählich 53 g Undecylensäureester eintragen, weiter wie üblich. Kp.<sub>1,7</sub> ca. 193°. *Freie Säure*, Kp.<sub>0,9</sub> 220°, viscos. — *p-Oxyphenylundecansäure*. Vorige mit 15 Moll. HJ (D. 1,7) u. etwas Eg. im CO<sub>2</sub>-Strom 3 Stdn. kochen, so daß das CH<sub>3</sub>J entfernt wird, mit W. u. Ä. aufnehmen. Kp. 220 ± 8°, schwach antisept. — *p-Methoxyphenyldihydrohydnocarpssäureäthylester*. Analog vorvorig m. Kp.<sub>1,7</sub> ca. 220°, viscos. *Freie Säure*, Kp.<sub>1,5</sub> 220°, sehr viscos. — *p-Methoxyphenylpropylmalonsäureäthylester*. Aus 20 g Allylmalonester, 55 g Anisol, 85 g AlCl<sub>3</sub> u. 100 g PAe. (12 Stdn.). Kp.<sub>20</sub> 209°. *Freie Säure*, aus Bzl. Krystalle, F. 144,5°. — *p-Methoxyphenylvaleriansäure*. Aus voriger bei 160—170°. Aus verd. A. Krystalle, F. 65°. — *Phenylendundecansäurediäthylester*. 55 g Undecylensäureester in 40 g Bzl. + 40 g AlCl<sub>3</sub> eintragen, 3 Stdn. erhitzen usw. Kp.<sub>2</sub> ca. 245°. *Die freie Säure* wurde auch dargestellt. — *Phenylendekamethylendecarbonsäure-(1,4)-monoäthylester* ( $\omega$ -[4-(Carboxymethyl)-phenyl]- $\alpha$ -carbäthoxy-decan). In Gemisch von 200 g AlCl<sub>3</sub> u. 500 g CS<sub>2</sub> unter Kühlen u. Rühren 136 g Phenylessigsäure, dann 106 g Undecylensäureester eintragen, einige Stdn. kochen usw. Kp.<sub>2</sub> 220—230°. — Cyclisierung: Ester mit sd. alkoh. NaOH verseift, neutralisiert, ThCl<sub>4</sub> zugegeben, getrocknetes Th-Salz unter 45 mm dest. (Cu-Rohr, elektr. Ofen), Destillat getrocknet, mit Semicarbazidacetat in CH<sub>3</sub>OH stehen gelassen. Erhalten die *Semicarbazone* C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub> (von II), F. 226°, u. C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub> (von III), F. 205°. — *Phenyldimethylendekamethylendecarbonsäure-(1,4)-monoäthylester*, CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Wie oben mit  $\beta$ -Phenylpropionsäure. Kp.<sub>3</sub> ca. 270°, viscos. — *4-[ $\omega$ -Acetoxyundecyl]-phenylacetonitril*, NC·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>11</sub>·O·CO·CH<sub>3</sub>. 7 g AlCl<sub>3</sub> in 30 g Benzylcyanid lösen, 10 g Undecylacetat zugeben, 15 Stdn. auf 60° erwärmen usw. Dest.-Rückstand liefert aus Bzl. + PAe., dann verd. A. krystallines Pulver, F. 72°. — *Phenylacetonitril-4-undecansäure*, NC·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>·CO<sub>2</sub>H. Wie vorst. mit Undecylensäure; Rohprod. mit Ä. waschen. Aus verd. A., Bzl., Bzl.-PAe., PAe.-Essigester, F. 123—124°. Die Säure wurde mit X-Strahlen untersucht. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1161 bis 1172. Aug. 1931. Paris, Inst. PASTEUR.)

LINDENBAUM.

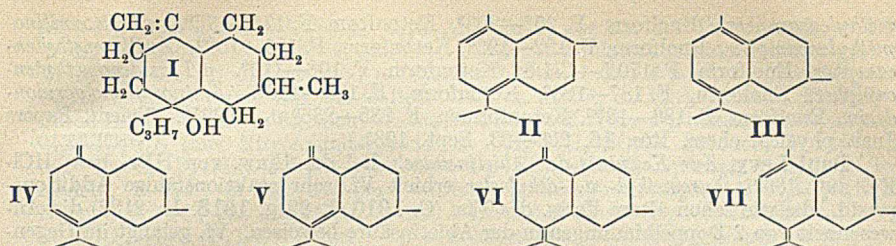
**W. Humnicki**, *Einwirkung von Phenylisocyanat auf aromatische Oxyssäuren*. Bei Einw. von Phenylisocyanat auf *Salicylsäure* bildet sich nicht das entsprechende Urethan, sondern ausschließlich *Diphenylharnstoff*; ebensowenig gelang die Darst. der Urethane aus p- u. m-Oxybenzoesäure. *Salol* lieferte dagegen mit Phenylisocyanat in Bzl. das *Urethan*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 111—112°; sehr unbeständig. (Roczniki Chemij 11. 674—77. 1931. Warschau, Zahnärztl. Inst.)

SCHÖNFELD.

**Shingo Ando**, *Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Phenol unter hohem Druck*. Phenol wurde mit H<sub>2</sub> 113 at Anfangsdruck u. Nickelkatalysator im Schüttelautoklaven bis 470° erhitzt. Bei 160° fiel der Druck von 185 at auf 110 at u. stieg dann wieder. Bei 335° wurde plötzliche Temp.-Steigerung um 25° beobachtet. Diese soll, da die Temp.-Steigerung auch mit N<sub>2</sub> statt H<sub>2</sub> auftritt, auf physikal. Vorgängen beruhen. Vf. folgert als Red.-Mechanismus: *Phenol* → *Cyclohexanon* (instabiles Zwischenprod.) → *Cyclohexanol* → *1,2-Cyclohexen* (instabiles Zwischenprod.) → *Cyclohexan*, der durch vorzeitigen Abbruch der Verss., sowie durch analoge Hydrierung der Zwischenprod. bewiesen wird. Bei 200—250° wird Cyclohexanol aus Phenol in guter Ausbeute erhalten. Ohne H<sub>2</sub> wird Cyclohexanon erhalten. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 320B—322B. Sept. 1931. Imp. Full. Res. Inst.)

J. SCHMIDT.

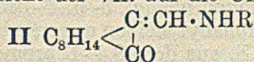
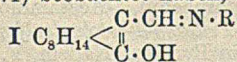
**Shigeru Komatsu, Haruki Fujimoto und Shozo Tanaka**, *Studien über Sesquiterpene*. I. *Das Sesquiterpen und der Sesquiterpenalkohol aus japanischem Campheröl*. Über die genannten Verbb C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> u. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O, die in den hochsd. Anteilen des äth. Campheröls („blaues Campheröl“) vorkommen, liegen verschiedene, stark abweichende Angaben vor (aus neuerer Zeit Ruzicka u. Stoll, C. 1924. I. 2685). Nach Ansicht der Vf. sind die Abweichungen wohl auf verschiedene chem. Behandlung des Öls zurückzuführen. — Der Alkohol C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (I) liefert mit S Cadalin, mit H<sub>2</sub> + Pd einen Alkohol C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O; bei der Einw. von Phenylisocyanat, Acetanhydrid u. japan. saurem Ton wird W. abgespalten; die entstehenden KW-stoffe sind verschieden; wahrschein-



lich erhält man mit Phenylisocyanat II oder III, mit Acetanhydrid IV oder V, mit saurem Ton VI oder VII oder Gemische dieser Isomerenpaare. Ozonisierung von I liefert Formaldehyd, Ameisensäure u. einen Ketonalkohol  $C_{14}H_{24}O_2$ ; Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert Oxalsäure u.  $\beta$ -Methyladipinsäure (F. ca.  $80^\circ$  [Zers.]). Ozonisierung des Alkohols  $C_{15}H_{28}O$  gibt Aceton u. ein Keton  $C_{12}H_{20}O$ . — Das im Campheröl enthaltene Sesquiterpen stimmt weitgehend mit dem aus I durch Behandlung mit saurem Ton erhaltenen überein; es liegt wie dort ein Gemisch von VI u. VII vor. Vff. neigen zu der Ansicht, daß der natürliche KW-stoff die Konst. VI hat u. bei der Aufarbeitung teilweise in VII übergeht. — Alkohol u. Sesquiterpen wurden aus den bei  $140-180^\circ$  (12 mm) sd. Anteilen von blauem Campheröl aus Formosa gewonnen. Abtrennung des Alkohols  $C_{15}H_{26}O$  (I) durch Erhitzen mit Na u. Zers. der Na-Verb. mit feuchtem Ä. Kp.<sub>12</sub>  $157-160^\circ$ .  $D_4^{25}$  0,9501.  $n_D^{25} = 1,5040$ .  $[\alpha]_D = +35,5^\circ$ . — *Cadalin*, aus I u. S bei  $180-230^\circ$ .  $D_4^{25}$  0,9561 u.  $n_D^{25} = 1,5408$ . *Pikrat*, F.  $113^\circ$ . — *Alkohol*  $C_{15}H_{26}O$ , aus I u.  $H_2$  mit Pd-Koll. bei  $40-50^\circ$  (2 at) oder mit Ni bei  $150-160^\circ$  (80 at). Kp.<sub>12</sub>  $145$  bis  $150^\circ$ ;  $D_4^{25}$  0,9388;  $n_D^{25} = 1,4901$ ;  $[\alpha]_D = +7,5^\circ$  (Pd-Präparat); die Ni-Präparate drehen bis  $+20,7^\circ$ . Liefert mit saurem Ton *KW-stoff*  $C_{15}H_{26}$ . Kp.<sub>12</sub>  $123-125^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,888–0,890,  $n_D^{25} = 1,487-1,489$ ,  $[\alpha] = -12,2^\circ$ . — *Ketonalkohol*  $C_{14}H_{24}O_2$ , aus I u. Ozon in  $CCl_4$ . Liefert mit Na u. A. den *Alkohol*  $C_{14}H_{26}O$  (Kp.<sub>5</sub>  $137-140^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,9735,  $n_D^{25} = 1,5029$ ), der mit Phenylisocyanat oder saurem Ton in einen *KW-stoff*  $C_{14}H_{24}$  (Kp.<sub>30</sub>  $143-145^\circ$ ;  $D_4^{25}$  0,9321,  $n_D^{25} = 1,5058$ ) übergeht; dieser gibt mit Ozon Aceton u. eine Carbonylverb.,  $C_{14}H_{24}O_3$ . — *Alkohol*  $C_{12}H_{22}O$ , durch Red. des bei der Ozonisierung des KW-stoffs  $C_{15}H_{26}$  neben Aceton entstehenden Ketons mit Na u. A. Kp.<sub>4</sub>  $120-130^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,9163,  $n_D^{25} = 1,4789$ .  $[\alpha]_D = -7,2^\circ$ . Liefert mit saurem Ton den *KW-stoff*  $C_{12}H_{20}$ , Kp.<sub>25</sub>  $145-155^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,8934,  $n_D^{25} = 1,4894$ . — *KW-stoffe*  $C_{15}H_{24}$  aus I: II + III, mit Phenylisocyanat, Kp.<sub>18</sub>  $134-139^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,9026,  $n_D^{25} = 1,4993$ ,  $[\alpha]_D = +46,6^\circ$ . Gibt ein Dihydrochlorid, F.  $191^\circ$  u. eine amorphe Mercuriverb. u. liefert mit Ozon eine Oxoverb., deren Semicarbazon bei  $90-93^\circ$  schm. IV + V, mit Acetanhydrid bei  $150-160^\circ$ . Kp.<sub>16</sub>  $136-142^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,9058,  $n_D^{25} = 1,4999$ ,  $[\alpha]_D = +51,4^\circ$ . Gibt kein Hydrochlorid, aber eine Mercuriverb.; Ozon liefert eine Verb.  $C_{14}H_{22}O_4$  (Semicarbazon, F.  $63-65^\circ$ ). VI + VII, durch Dest. mit saurem Ton. Fraktion 1: Kp.<sub>14</sub>  $131-134^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,9060,  $n_D^{25} = 1,5011$ ,  $[\alpha]_D = +22,1^\circ$ . Fraktion 2: Kp.<sub>14</sub>  $137-140^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,9162,  $n_D^{25} = 1,5066$ ,  $[\alpha]_D = -23,7^\circ$ . Gibt kein Hydrochlorid u. keine Mercuriverb. Mit Ozon liefert I. Aceton u. Verb.  $C_{12}H_{18}O_4$  (Semicarbazon, F.  $55-57^\circ$ ); 2. gibt Aceton u. eine Verb.  $C_{11}H_{18}O_3$ . — *KW-stoff*  $C_{15}H_{24}$ , aus dem blauen Campheröl durch Behandlung mit  $NaNH_2$ . Kp.<sub>8</sub>  $121-124^\circ$ ,  $D_4^{25}$  0,9100,  $n_D^{25} = 1,5046$ ,  $[\alpha]_D = +17,7^\circ$ . Gibt kein Hydrochlorid, Nitrosat oder Nitroschlorid, mit Br ein *Tetrabromid*,  $C_{15}H_{24}Br_4$ , mit S bei  $180-200^\circ$  *Cadalin*. Wird durch Na + Amylalkohol nicht reduziert. Gibt mit  $KMnO_4$  in verd. Aceton Oxalsäure u. *Isophthalsäure*, F.  $228,5^\circ$  (?; F. nach Literatur  $348^\circ$ ), mit  $MnO_2$  u.  $H_2SO_4$  *Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure* (*Dimethylester*, F.  $172^\circ$ ), mit Ozon Formaldehyd, Aceton u. ein Keton  $C_{11}H_{22}O_2$  (*Disemicarbazon*,  $C_{11}H_{22}O_2N_6$ , F.  $219^\circ$ ). (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 14. 149–71. 1931.)

OSTERTAG.

**Taro Hayashi**, *Über den Mechanismus der Mutarotation der d-Methylenampherbindungen primärer Amine*. Die Mutarotation der Kondensationsprodd. aus d-Oxy-methylenampher u. primären Aminen, die POPE u. READ (Journ. chem. Soc., London 95 [1909]. 171) beobachtet haben, ist nach Ansicht der Vff. auf die Umlagerung der



Enole I in die Ketone II zurückzuführen. Aus den Aceton- oder Bzl.-Lsgg. konnte Vf. nach Einstellung der Enddrehung die Ketonformen isolieren. —  $\beta$ -Naphthylamino-

*methylencampher*, Enolform F. 202—203°, Ketonform F. 171—173°. *p-Nitroanilino-methylencampher*, Enolform, F. 192—193°, Ketonform, F. 151—152°. *Anilinomethylencampher*, Enolform, F. 170,5—171,5°, Ketonform, F. 108—110°. *p-Toluidinomethylencampher*, Enolform, F. 187—188°, Ketonform, F. 125—126°. *Aminocarbazolacridonderiv.*, Enolform, F. 186—187°, Ketonformen, F. 235—236° u. > 295°. (Scienc. Papers Inst. physical chem. Res. 16. 200—03. Sept. 1931.)

OSTERTAG.

**Paul Levy**, *Zur Kenntnis der Abietinsäure*. Bei der Einw. von HBr- bzw. HCl-Eg. auf *Abietinsäuremethyl- u. -äthylester* erhielt Vf. sehr reaktionsfähige Additionsprodd., die wie schon ältere Verss. des Vfs. (C. 1910. I. 29 u. 1913. II. 2122) die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen in der Abietinsäure beweisen. Vf. gelangt im Gegensatz zu RAU u. SIMONSEN (Indian Forest Records 11 [1924]. 211) erst durch Erwärmen der *Dihydrodichlorabietinsäure* mit Eg. zur *Monohydrochlorabietinsäure*,  $C_{20}H_{31}ClO_2$ , die durch Kochen mit  $Ag_2O$  in die schon von RAU u. SIMONSEN (l. c.) beschriebene *Monohydromonoxyabietinsäure* übergeführt werden konnte. Auch aus den Estern der *Dihydrodichlorabietinsäure* konnte mittels Eg. 1 Mol. HCl abgespalten werden, wobei gut kristallisierende Prodd. erhalten wurden.

**Versuche**. (Mitarbeitet von **H. Tillmanns**.) *Dihydrodibromabietinsäure*,  $C_{20}H_{32}Br_2O_2$  (I), aus Abietinsäure (F. 164—166°,  $[\alpha]_D^{15} = -85,6$ ) u. Eg.-HBr, F. 175 bis 176°. — *Dihydrodichlorabietinsäure* (II), aus der in Eg. gel. Abietinsäure durch Einleiten von trockenem HCl; Nadeln aus Essigester, F. 190—192°. — *Verb.*  $C_{20}H_{32}O_3$ , (*Monohydromonoxyabietinsäure?*, nicht ident. mit der von RAU u. SIMONSEN [l. c.] beschriebenen), aus I u. methylalkoh. KOH durch Kochen am Rückflußkühler unter Durchleiten von  $N_2$  (nach ASCHAN, C. 1930. IV. 3142) Krystalle aus Methanol, F. 154° (unscharf). — *Monohydromonochlorabietinsäure*,  $C_{20}H_{31}ClO_2$ , aus II durch Erhitzen mit Eg.; F. 192—197°. — *Abietinsäure*,  $C_{20}H_{30}O_2$ , aus II durch Erhitzen; Krystalle aus Methanol, F. 181—182°. — *Verb.*,  $C_{20}H_{30}O_2$ , aus II durch Erwärmen mit Chinolin unter Durchleiten von  $CO_2$  (nach RUZICKA, C. 1922. III. 363); Krystalle aus Methanol, F. 187°;  $[\alpha]_D^{15} = -73,17$ °. — *Monohydromonoxyabietinsäure*,  $C_{20}H_{32}O_3$ , aus Monohydromonochlorabietinsäure durch Erhitzen mit  $Ag_2O$  in Methanol am Rückflußkühler. Krystalle aus Aceton, F. 225—227°. — *Methylester* von I,  $C_{21}H_{34}Br_2O_2$ , aus Abietinsäuremethylester (C. 1905. II. 1795), nach RUZICKA (l. c.) aus K-Abietinat u. Dimethylsulfat gewonnen, u. HBr-Eg., F. des gereinigten Prodd.: 137—139°, des aus Essigester umkristallisierten: 148°. — *Abietinsäureäthylester*,  $C_{22}H_{34}O_2$ , analog der Methylverb., Kp.<sub>0,08</sub> 178°. — *Methylester* von I,  $C_{22}H_{36}Br_2O_2$ , analog der Methylverb., F. 138—140°. — *Methylester* von II,  $C_{21}H_{34}Cl_2O_2$ ; aus Methylabietinat in Eg. durch Einleiten von HCl; Krystalle, F. 163—164°. — *Äthylester* von II,  $C_{22}H_{36}Cl_2O_2$ ; analog vorst. Verb.; F. 143 bis 145°. — *Monohydromonochlormethylabietinat*,  $C_{21}H_{33}ClO_2$ , aus der Dihydrodichlorverb. bei kurzem Erwärmen mit Eg.; Krystalle aus Methanol, F. 126°. — *Monohydromonochloräthylabietinat*,  $C_{22}H_{35}ClO_2$ , analog vorst. Verb., Nadeln, F. 82—84°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2441—46. 14/10. 1931. Aachen, Techn. Hochschule.) A. HOFFM.

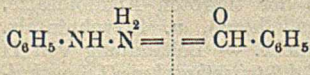
**Frank Bell**, *Untersuchungen in der Diphenylreihe. X. Die Bromierung von 4-p-Toluolsulfamidodiphenyl*. (IX vgl. C. 1930. II. 559.) In den früheren Unterr. ist gezeigt worden, daß die p-Toluolsulfamidgruppe bei der Nitrierung eine im Vergleich zu  $CH_3 \cdot CO \cdot NH$  hohe Orientierungswrgk. aufweist; nach Verss. von ORTON, BRADFIELD u. JONES (C. 1927. II. 686; 1929. I. 745) ergibt sich bei der Halogenierung von Acetanilid u. p-Toluolsulfamid ein umgekehrtes Verhältnis. Es wurde nun untersucht, ob auch bei anderen Toluolsulfamiden derartige Verschiedenheiten bestehen. Aus den Verss. muß der Schluß gezogen werden, daß die Natur der eintretenden Gruppe neben den Substitutionsbedingungen u. der Stärke der orientierenden Gruppe immerhin noch in Betracht gezogen werden muß. Theoret. Einzelheiten s. Original. — 4-p-Toluolsulfamidodiphenyl gibt mit  $HNO_3$  das 3-Nitroderiv., mit Br in Chlf. neben anderen Prodd. das 3,4'-Dibromderiv., in Pyridin infolge der durch Salzbdg. (Wegnahme der ionisierten H-Atome) erhöhten Aktivierung das 3,5-Dibromderiv. (F. 196°). Ähnlich verhalten sich substituierte 4-p-Toluolsulfamidodiphenyle. Br in k. Pyridin ist nicht als Bromierungsmittel brauchbar, wenn keine Aktivierung durch Salzbdg. bewirkt wird; 3,5-Dibrom- u. 3,5-Dinitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl, 3,5-Dibrom-2-p-toluolsulfamidodiphenyl, 3- u. 4'-Brom-4-methoxydiphenyl, 4-Acetamino- u. 4'-Brom-4-acetaminodiphenyl bleiben unverändert. — 3,5,4'-Tribrom-4-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{19}H_{14}O_2NBr_3S$ , aus dem 3,4'-Dibromderiv. u. Br in Pyridin. Nadeln, F. 218°. 3,5,4'-Tribrom-4-di-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{20}H_{16}O_4NBr_3S_2$ , aus der vorigen Verb. oder dem freien Amin u.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$  in Pyridin. Nadeln, F. 274°. 3,4'-Dibrom-5-

*nitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl*,  $C_{19}H_{14}O_4N_2Br_2S$ , aus der 3,4'-Dibromverb. u.  $HNO_3$  in Eg. Gelbliche Nadeln, F. 229°. — 3-Nitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl gibt mit Br in Eg. die 5,4'-Dibromverb., in Pyridin 3-Brom-5-nitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{19}H_{15}O_4N_2BrS$  (auch aus der 3-Bromverb. u.  $HNO_3$  in Eg.), Nadeln, F. 191°, das durch  $HNO_3$  oder Br in Eg. nicht verändert wird. — 4'-Nitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{19}H_{16}O_4N_2S$  (aus Nitroaminodiphenyl u.  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ , Prismen, F. 144°), gibt mit Br in Pyridin 3,5-Dibrom-4'-nitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{19}H_{14}O_4N_2Br_2S$ , Nadeln, F. 274°, in Eg. 3-Brom-4'-nitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{19}H_{15}O_4N_2BrS$ , Nadeln, F. 144°, das mit  $HNO_3$  in Eg. 3-Brom-5,4'-dinitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{19}H_{14}O_6N_3BrS$  (F. 250°) liefert. — 2-p-Toluolsulfamidodiphenyl gibt mit Br in Pyridin 3,5-Dibrom-2-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{19}H_{15}O_2NBr_2S$ . Prismen, F. 118°, liefert mit  $H_2SO_4$  das Amin (F. 53°). — 4'-Brom-3,5-dinitro-4-p-toluolsulfamidodiphenyl,  $C_{19}H_{14}O_6N_3BrS$ , aus der 4'-Bromverb. u.  $HNO_3$ , Nadeln, F. 233°. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2338—43. Sept. Battersea Polytechnic, SW. 11.) OSTERTAG.

**A. Angeletti**, Untersuchungen in der Ditolyreihe. II. Mitt. Spaltung des 2-Amino-2'-nitro-6,6'-ditolyls in die optischen Antipoden. (I. vgl. C. 1931. I. 2197.) Vf. erhält durch partielle Red. von 2,2'-Dimethyl-6,6'-dinitrodiphenyl mit  $(NH_4)_2S$  2,2'-Dimethyl-6-amino-6'-nitrodiphenyl u. spaltet letzteres mittels d-Weinsäure in die opt. Antipoden. — 1-Methyl-2-amino-3-nitrobenzol wird wie üblich in 2-Jod-3-nitrotoluol überführt u. aus diesem nach ULLMANN u. FRENZEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 727) 2,2'-Dimethyl-6,6'-dinitrodiphenyl erhalten. Gelbe Nadeln, F. 110°. — d,l-2,2'-Dimethyl-6-amino-6'-nitrodiphenyl,  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , aus der Dinitroverb. in alkoh. Lsg. mit 20% ig. Ammoniak u. Einleiten eines langsamen Stromes von  $H_2S$ . Durch Zusatz von HCl wird das Rk.-Prod. von unveränderter Dinitroverb. getrennt. Die freie Base, gelbe Blättchen, F. 122—123°. d-Tartrat des l-2,2'-Dimethyl-6-amino-6'-nitrodiphenyls, durch Behandeln einer Lsg. der d,l-Verb. in sd. absol. A. mit d-Weinsäure. Die Verb. ist durch Krystallisieren nicht rein zu erhalten; F. 148° (einmal wurde F. 151° erhalten). l-2,2'-Dimethyl-6-amino-6'-nitrodiphenyl,  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , durch Hydrolyse des d-Tartrats. Gelbliche Blättchen, F. 122—123°.  $[\alpha]_D^{20} = -40^\circ$ ,  $[M]_D = -96,8^\circ$ . d-Tartrat des d-2,2'-Dimethyl-6-amino-6'-nitrodiphenyls, aus den Mutterlaugen des d-Tartrats der l-Base; konnte ebenfalls nicht rein erhalten werden; F. 141°. d-2,2'-Dimethyl-6-amino-6'-nitrodiphenyl,  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , durch Spaltung des weinsäuren Salzes wie vorher; F. 122 bis 123°.  $[\alpha]_D^{20} = +40^\circ$ ,  $[M]_D = 96,8^\circ$ . Die akt. Basen haben keine Tendenz, sich zu racemisieren. (Gazz. chim. Ital. 61. 651—56. Aug. 1931. Turin, Univ.) FIEDLER.

**Antonino Giacalone**, Kondensationszwischen Aldehyden und Hydrazonen. V. Mitt. Kondensation von Benzaldehyd mit den Phenylhydrazonen des Anisaldehyds und des p-Dimethylaminobenzaldehyds. (IV. vgl. C. 1931. II. 1138.) 4,4'-Bis-[p-methoxybenzylidenhydrazino]-triphenylmethan,  $C_{35}H_{32}O_2N_4$ , durch Kondensation von Anisaldehydphenylhydrazon mit Benzaldehyd mit verd. Schwefelsäure. Gelbliche Klümpchen, F. 166—167°. Dasselbe Prod. wurde durch Kondensation von 4,4'-Dihydrazinotriphenylmethan mit Anisaldehyd erhalten. — 4,4'-Bis-[p-dimethylaminobenzylidenhydrazino]-triphenylmethan,  $C_{37}H_{38}N_6$ , durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehydphenylhydrazon mit Benzaldehyd in Ggw. von  $ZnCl_2$ . Rötlichgelbe Kristalle, F. 213—214°. Dasselbe Prod. entsteht durch Kondensation von 4,4'-Dihydrazinotriphenylmethan mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Benzaldehyd kondensiert sich unter den üblichen Bedingungen nicht mit dem Phenylhydrazon des Vanillins; das Kondensationsprod. 4,4'-Bis-[4-oxy-3-methoxybenzylidenhydrazino]-triphenylmethan,  $C_{35}H_{32}O_4N_4$ , wurde nur durch Kondensation von 4,4'-Dihydrazinotriphenylmethan mit Vanillin erhalten. Krystallin, hellgelb, F. 154°. (Gazz. chim. Ital. 61. 639—42. Aug. 1931. Palermo, Univ.) FIEDLER.

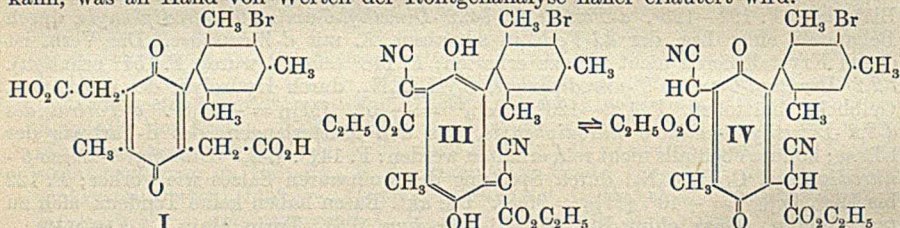
**Antonino Giacalone**, Über das Verhalten von Phenylhydrazonen gegen Kondensationsmittel. I. Mitt. Wenn Benzaldehydphenylhydrazon in Ggw. von  $ZnCl_2$  oder in  $H_2SO_4$  gel. auf dem W.-Bade erhitzt wird, so wird ein Teil des Phenylhydrazons hydrolysiert (nebensteh. Formel). Der in Freiheit gesetzte Aldehyd reagiert mit dem nicht-hydrolysierten Teil des Phenylhydrazons unter Kondensation zu 4,4'-Bis-[benzylidenhydrazino]-triphenylmethan (vgl. C. 1930. I. 1126). Das freigewordene Phenylhydrazin wird durch Salzbdg. mit dem Kondensationsmittel gebunden. Die angewandten Kondensationsmittel sind  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$  u. Orthoform. — Benzaldehydphenylhydrazon wird mit zerstoßenem  $ZnCl_2$  auf dem W.-Bade einige Stdn. erhitzt. Das Rk.-Prod. wird mit W. ausgekocht u. filtriert. Aus dem Filtrat scheidet



sich beim Aufbewahren das Doppelsalz aus  $ZnCl_2$  u. Phenylhydrazin aus. Als Rk.-Prod. wird das schon (vgl. C. 1930. I. 1126) beschriebene 4,4'-Bis-[benzylidenhydrazino]-triphenylmethan, F. 196°, erhalten. Dieselbe Verb. entsteht, wenn  $H_2SO_4$  als Kondensationsmittel genommen wird. — Aus Anisaldehydphenylhydrazon entsteht in Ggw. von  $ZnCl_2$  oder von Orthoform u. verd. Schwefelsäure 4,4'-Bis-[4-methoxybenzylidenhydrazino]-4'-methoxytriphenylmethan (vgl. C. 1931. I. 1275) vom F. 215°. — Salicylaldehydphenylhydrazon liefert in Ggw. von  $ZnCl_2$  nicht aber mit  $H_2SO_4$  4,4'-Bis-[2-oxybenzylidenhydrazino]-2'-oxytriphenylmethan, F. 240° (vgl. C. 1931. I. 1275). (Gazz. chim. Ital. 61. 642—45. Aug. 1931. Palermo, Univ.) FIEDLER.

P. Carré und P. Maucière, Über die Darstellung des Hydrobenzoin und über das System Benzoin-Hydrobenzoin. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1148—50. Aug. 1931. — C. 1931. II. 846.) LINDENBAUM.

D. W. Hill und Roger Adams, Stereochemie von Phenylchinonen. Die Darstellung und optische Spaltung von 2-[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-5-methylbenzochinon-3,6-diessigsäure. XVIII. (XVII. vgl. C. 1931. II. 2459.) Nach mehreren Anläufen zur Herst. eines opt. spaltbaren Chinonderiv. durch Einführung einer salzbildenden Gruppe gelang die Synthese der 2-[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-5-methylbenzochinon-3,6-diessigsäure,  $C_{20}H_{19}O_6Br$  (I), F. 220—223° (korr.), die mit den Alkaloiden gut Salze bildet u. deren opt. Spaltung über das Morphinsalz vorgenommen wurde. d-Form von I,  $C_{20}H_{19}O_6Br$ , F. 198—200° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = +34,7^\circ$ . Die l-Form,  $C_{20}H_{19}O_6Br$ , wurde aus dem löslicheren Morphinsalz in geringerer Reinheit erhalten. — Es ergibt sich daraus, daß auch die Verknüpfung eines Chinonringes mit einem Benzolring bei geeigneter Substitution zu beschränkter Drehungsfähigkeit der Ringe führen kann, was an Hand von Werten der Röntgenanalyse näher erläutert wird.



Kondensation von Toluchinon mit Mesitylen (+  $AlCl_3$ ) ergab 2-[2,4,6-Trimethylphenyl]-5-methylhydrochinon,  $C_{16}H_{18}O_2$ , Nadeln aus PAe., F. 134—135° (korr.), das sich leicht in das Diacetat,  $C_{20}H_{22}O_4$ , F. 138—139° (korr.) u. in das 2-[2,4,6-Trimethylphenyl]-5-methylbenzochinon,  $C_{16}H_{16}O_2$ , tiefgelbe Nadeln aus 95%ig. A., F. 129° (korr.); überführen ließ. Bromierung des Hydrochinons mit  $Br_2$  in  $CCl_4$  lieferte 2-[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-3,6-dibrom-5-methylhydrochinon,  $C_{16}H_{15}O_2Br_2$ , F. 148—149° (korr.) Diacetat,  $C_{20}H_{19}O_4Br_2$ , F. 137—138° (korr.). 2-[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-3,6-dibrom-5-methylbenzochinon,  $C_{16}H_{13}O_2Br_2$  (II), orangefarbene Nadeln aus 95%ig. A., F. 137 bis 138° (korr.). Nitrierung von II mit rauchender  $HNO_3$  ergab 2-[3-Brom-5-nitro-2,4,6-trimethylphenyl]-3,6-dibrom-5-methylbenzochinon,  $C_{16}H_{12}O_4NBr_2$ , F. 205—206° (korr.), dessen katalyt. Red. mit Pt-PtO<sub>2</sub> nur zu 2-[3-Brom-5-nitro-2,4,6-trimethylphenyl]-3,6-dibrom-5-methylhydrochinon,  $C_{16}H_{14}O_4NBr_2 \cdot H_2O$ , F. 178—179°, führte, weshalb letzteres mit  $Sn + HCl$  zu 2-[3-Brom-5-amino-2,4,6-trimethylphenyl]-3,6-dibrom-5-methylhydrochinon,  $C_{16}H_{16}O_2NBr_2$ , F. 223° (korr.), weiterreduziert wurde. Dieses lieferte bei Rk. mit Benzochinon 2-[3-Brom-5-amino-2,4,6-trimethylphenyl]-3,6-dibrom-5-methylbenzochinon,  $C_{16}H_{14}O_4NBr_2$ , ziegelrotes Pulver, das sich bei 135—140° (korr.) zu zers. begann. — Erhitzen von II mit wss. NaOH führte zu 2-[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-3,6-dioxy-5-methylbenzochinon,  $C_{16}H_{15}O_4Br$ , orangefarbene Nadeln aus Amylalkohol, F. 282° (Zers., korr.). Opt. Spaltung mittels der tiefroten Alkaloidsalze, Brucinsalz,  $C_{16}H_{15}O_4Br$ ,  $C_{22}H_{25}O_4N_2$ , F. 185—190° (Zers., korr.), u. Strychninsalz,  $C_{16}H_{15}O_4Br$ ,  $C_{21}H_{22}O_2N_2$ , F. 195° (Zers., korr.), gelang nicht. — Behandlung von II mit Na-Cyanessigsäureäthylester in A. ergab 2-[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-5-methylbenzochinon-3,6-bis-[cyanessigsäureäthylester],  $C_{26}H_{25}O_6N_2Br$ , cremefarbene Nadeln aus  $CH_3OH$  u. A., F. 205—206° (korr.). Infolge der hellen Farbe wird der Verb. im festen Zustand die Struktur III zugeschrieben u. die tief orangefarbene Lsg. in organ. Lösungsmitteln als ein Gleichgewicht der 2 Formen III u. IV angesehen. Verseifung von III mit 2%ig. KOH bei Zimmertemp. ergab 2-[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-5-methyl-



benzochinon-3,6-dimalonsäure,  $C_{22}H_{10}O_{10}Br$ , F. 160—165° (Zers., korr.), die beim Erhitzen auf 160° in I übergang. I entstand auch aus III beim Verseifen mit sd. 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. KOH. Opt. Spaltung von I siehe oben. Katalyt. Red. von I mittels  $PtO_2$  ergab 2-[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-5-methylhydrochinon-3,6-diessigsäure,  $C_{20}H_{21}O_6Br$ , F. 242—245° (Zers., korr.). (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3453—61. Sept. 1931. Urbana, Univ. of Illinois.)

BEHRLE.

L. H. Bock und Roger Adams, Stereochemie von Phenylpyrrolen. XIX. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) *N*-[4-Carboxyphenyl]-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäure,  $C_{14}H_{13}O_4N$ , durch Verseifen des aus 3-Carbäthoxy-2,5-hexandion u. *p*-Aminobenzoessäure erhaltenen Esters mit NaOH, Krystalle aus 95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. A., F. 277—280°, korr. Opt. Spaltung über das Brucinsalz,  $C_{37}H_{39}O_8N_3$ , u. Strychninsalz,  $C_{35}H_{35}O_6N_3$ , gelang nicht. — Ebenso wenig gelang die opt. Spaltung der entsprechend dargestellten *N*-[3-Carboxyphenyl]-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäure,  $C_{14}H_{13}O_4N$ , F. 229—233°, korr., über das Brucinsalz,  $C_{37}H_{39}O_8N_3$ , u. Strychninsalz,  $C_{35}H_{35}O_6N_3$ . — Auch die aus Diacetylbernsteinsäureester u. Anthranilsäure erhaltene *N*-[2-Carboxyphenyl]-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbon-säure,  $C_{15}H_{13}O_6N$ , F. 237—238°, war weder über das Strychninsalz,  $C_{35}H_{35}O_6N_3$ , noch über das Cinchoninsalz,  $C_{34}H_{35}O_7N_3$ , opt. spaltbar. — *N*-o-Tolyl-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäure,  $C_{14}H_{15}O_4N$ , durch Erhitzen von 3-Carbäthoxy-2,5-hexandion u. o-Toluidin auf 130—150° (2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn.) u. Verseifen des entstehenden Esters mit alkoh. KOH, F. 184,5—185,5°. — *N*-[2-Methyl-6-methoxyphenyl]-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäure,  $C_{15}H_{17}O_5N$ , F. 198—199°, korr. (Journ. Amer. chem. Soc. 53. 3519—22. Sept. 1931. Urbana, Univ. of Illinois.)

BEHRLE.

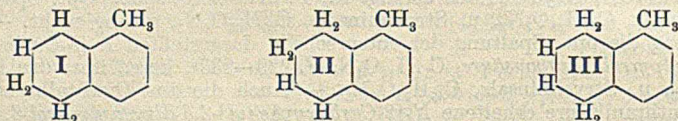
V. Veselý und A. Medvedeva, Über die Darstellung von 2,8-Dimethylnaphthalin. 2-Methyl-5,7-dinitro-8-naphthol,  $C_{11}H_8O_5N_2$ , wird aus 2-Methyl-8-naphthol (nach VESELY u. PÄČ. C. 1930. II. 1546) durch Nitrieren mit  $NaNO_2$  u.  $HNO_3$  erhalten, Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 166—166,5°. — 2-Methyl-5,7-dinitro-8-chlornaphthalin,  $C_{11}H_7O_5N_2Cl$ , aus dem vorigen durch Chlorieren mit *p*-Toluolsulfochlorid u. Dimethyläthyl- (oder Diäthylanilin), F. 155,5—156°. — 2-Methyl-5,7-dinitro-8-naphthylmalonsäureäthylester,  $C_{13}H_{13}O_5N_2$ , aus dem vorigen durch Kochen mit Natriummalonsäureäthylester in  $H_2O$ -freiem Äther, F. 103—106°. — 2-Methyl-5,7-dinitro-8-naphthylessigsäure,  $C_{13}H_{10}O_6N_2$ , aus dem vorigen durch Behandlung mit  $H_2SO_4$  u. Eg., F., unter  $CO_2$ -Entw. 160—176°. — 2,8-Dimethyl-5,7-dinitronaphthalin,  $C_{12}H_{10}O_4N_2$ , aus dem vorigen durch Erwärmen mit Pyridin auf 40°, Nadeln, F. 163—165°. — 2,8-Dimethyl-5,7-diamino-naphthalin,  $C_{12}H_{14}N_2$ , aus dem vorigen durch Red. mit  $SnCl_2$  u. Spaltung mit sehr verd. NaOH, Krystalle, F. 114—116°. — 2,8-Dimethylnaphthalin,  $C_{12}H_{12}$ , aus dem vorigen über die Diazoverb. Gereinigt durch Wasserdampfdest. Krystalle aus PAe., F. 84—85°. Pikrat, F. 114—117°. — Durch teilweise Red. von 2,8-Dimethyl-5,7-dinitronaphthalin mit einer nur zur Red. einer  $NO_2$ -Gruppe ausreichenden Menge  $SnCl_2$  wird ein Gemisch zweier Nitramine erhalten, aus dem 2,8-Dimethyl-5-amino-7-nitronaphthalin,  $C_{12}H_{12}O_2N_2$  isoliert wurde. Rote Nadeln, F. 151—153°. Acetylderiv., F. 220—222°. — 2,8-Dimethyl-7-nitronaphthalin,  $C_{12}H_{11}O_2N$ , aus dem vorigen über die Diazoverb., Nadeln, F. 56—58°. — 2,8-Dimethyl-7-aminonaphthalin,  $C_{12}H_{13}N$ , durch Red. aus dem vorigen, Öl. Acetyl-deriv., Nadeln aus A., F. 207—208°. — Durch Abspaltung der Aminogruppe wird ein 2,8-Dimethylnaphthalin,  $C_{12}H_{12}$ , F. 42—43°, gewonnen, das aber mit dem oben beschriebenen nicht ident. ist. — 2,8-Dimethyl-7-oxynaphthalin,  $C_{12}H_{12}O$ , aus 2,8-Dimethyl-7-aminonaphthalin über die Diazoverb., F. 138—140°, gibt mit *p*-Nitranilin keinen Farbstoff. — 2-Methyl-8-aminonaphthalin,  $C_{11}H_{11}N$  (vgl. VESELY u. PÄČ. C. 1930. II. 1546) aus 2-Methyl-8-naphthol durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 270° (8 Stdn.) mit Natriumacetat,  $NH_4Cl$  u. Essigsäureanhydrid. Das Prod. wird mit verd.  $H_2SO_4$  verseift, F. 52—54° (früher F. 57—58°). (Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 3. 440—47. Aug./Sept. 1931. Brünn, Techn. Hochschule.)

J. SCHMIDT.

V. Veselý und F. Stursa, Über die Darstellung von 1,5- und 1,8-Dimethylnaphthalin. (Vgl. vorst. Ref.) 1,5-Dimethylnaphthalin. Darst. analog MEYER u. SIEGLITZ (C. 1922. III. 612.). Man läßt Magnesium auf  $H_2O$ -freien Ä. unter Durchleiten von Stickstoff einwirken u. gibt, sobald die Rk. lebhaft wird, 1-Methyl-5-bromnaphthalin tropfenweise zu, erwärmt gegen Ende etwas, läßt erkalten u. versetzt unter Rühren tropfenweise mit 12 g Dimethylsulfat in Ä. Die Rk. verläuft fast momentan. Aus dem durch Ansäuern des Reaktionsprod. gewonnenen Öl scheiden sich nach 1 Tag Krystalle ab, die durch Wasserdampfdest. u. Umkrystallisation aus  $CH_3OH$  gereinigt werden. Perlmutterartig glänzende Plättchen, F. 77—78°. — Pikrat, Nadeln, F. 137 bis 138°. — 1,8-Dimethylnaphthalin in analoger Weise aus 1-Methyl-8-bromnaphthalin.

Öl, bei  $-20^{\circ}$  noch fl. — *Pikrat*, Nadelchen, F. 143—144 $^{\circ}$ , nicht ident. mit dem Pikrat des 1-Methylnaphthalins. (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 430—31. Aug./Sept. 1931. Brünn, Techn. Hochschule.) J. SCHMIDT.

**V. Veselý und J. Kapp**, Über die Dihydroderivate des 1- und des 2-Methylnaphthalins. 1-Methylnaphthalin gibt bei Hydrierung mit Na u. A. ein Gemisch von Dihydronaphthalinen u. unverändertem Methylnaphthalin. Die hydrierten Anteile werden als Bromderivate abgetrennt u. liefern nach Debromierung bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  Hemimellitsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure. Es wurde also der Wasserstoff an den nichtmethylierten Ring angelagert. Für das Hydrierungsprod. sind drei Konst. möglich:



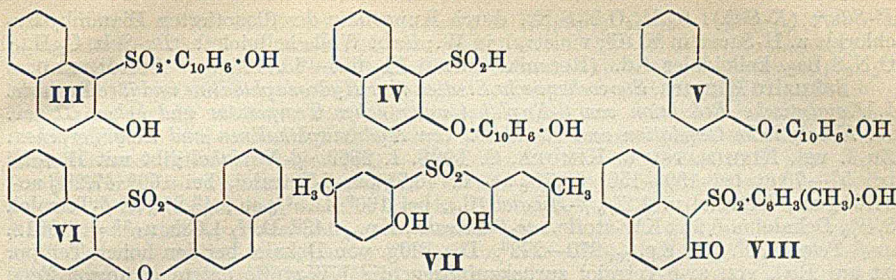
III ist nur in geringem Maße vorhanden, da nur 10% eines Additionsprod. mit Quecksilberacetat nach STRAUS u. LEMMEL (C. 1913. I. 1027) erhalten wurden. Eine Trennung der bei der Behandlung mit Quecksilberacetat erhaltenen Glykole (aus I u. II) gelang nicht. Aus dem Hydrierungsprod. von 2-Methylnaphthalin ließen sich 58% des Quecksilberacetatadditionsprod. isolieren. Ferner wurde 2-Methyl-1-amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin durch Hydrierung von 2-Methyl-1-aminonaphthalin dargestellt.

Versuche. 1-Methyldibromtetralin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ , aus 1-Methylnaphthalin durch Hydrierung u. anschließende Bromierung, Krystalle, F. 86—87 $^{\circ}$ . — 1-Methyldihydronaphthaline,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ , durch Entbromen aus dem vorigen, Kp.<sub>11</sub> 116—117 $^{\circ}$ . — Quecksilberacetatadditionsprod., F. 160—162 $^{\circ}$ . — Hemimellitsäure aus 1-Methyldihydronaphthalin durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ , F. 193—194 $^{\circ}$ . — Anhydrid, F. 193 $^{\circ}$ . — 2-Methyldibromtetralin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ , analog aus 2-Methylnaphthalin, Krystalle, F. 90—91 $^{\circ}$ . — 2-Methyldihydronaphthaline, aus dem vorigen, Öl, Kp.<sub>11</sub> 107—108 $^{\circ}$ . — Quecksilberacetatadditionsprod., F. 124—126 $^{\circ}$ . — 1,3,4-Benzoltricarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ , aus 2-Methyldihydronaphthalin durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ , F. 224—225 $^{\circ}$ . — 2-Methyl-1-amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ , aus 2-Methyl-1-aminonaphthalin nach BAMBERGER u. ALHAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1786), Öl, Kp.<sub>13</sub> 158—161 $^{\circ}$ . — Acetylderiv., F. 185—186 $^{\circ}$ . — 2-Methyl-1-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, über die Diazo-verb. Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 41—42 $^{\circ}$ . (Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 3. 448 bis 455. Aug./Sept. 1931. Brünn, Techn. Hochschule.) J. SCHMIDT.

**G. B. Kolhatkar und R. P. Ghaswalla**, Die Zersetzung von Phenol- und Naphtholäthern durch konzentrierte Salzsäure. In Fortsetzung der Unters. von KOLHATKAR (Journ. Indian Inst. Science 2 [1918]. 179) wurde der Einfluß von Substituenten auf die genannte Zers. untersucht. Meist wurden die Äther mit 19%ig. HCl 2 Stdn. auf 130 $^{\circ}$  erhitzt u. im Rk.-Prod. das entstandene Phenol bromomet. bestimmt. Die tabellar. zusammengestellten Resultate zeigen, daß *m*-Deriv. am langsamsten, *p*-Deriv. am schnellsten zers. werden, während die entsprechenden *o*-Deriv. eine Mittelstellung einnehmen. Saure Gruppen — Br, Cl,  $\text{NO}_2$ , auch  $\text{CH}_3$ , nicht aber  $\text{CH}_3\text{CO}$  — erhöhen die Stabilität der Äther. Äthyläther werden langsamer zers. als Methyläther. Eine Vermehrung negativer Gruppen steigert die Stabilität.  $\alpha$ -Naphtholmethylether ist weniger beständig als sein Tetrahydroderiv. Aminogruppen verringern die Stabilität der Äther. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 511—16. Aug. 1931. Poona, Fergusson College.) BERSIN.

**Leonard Arthur Warren und Samuel Smiles**, Die Umlagerung von 2-Naphthol-1-sulfon. (Vgl. C. 1931. I. 3682.) In 2-Naphthol-1-sulfon (III) sind die relativen Polari-täten des OH-Sauerstoffs u. S umgekehrt im Vergleich zu denen im 2-Naphthol-1-sulfid (II, vgl. l. c.), in dem der S durch Umwandlung in das Sulfon positiven Charakter angenommen hat. Dementsprechend ist das Sulfon III umsetzbar in das Isosulfon IV, das leicht  $\text{SO}_2$  abspaltet unter Bldg. von V (vgl. HINSBERG, Journ. prakt. Chem. 93 [1916]. 280). — Der Monomethyläther von III gibt mit Alkali VI, während der des entsprechenden Sulfids unter denselben Bedingungen unangegriffen bleibt. — Daß der Charakter des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms (vgl. l. c.) einen wichtigen Einfluß auf die Umlagerung hat, geht daraus hervor, daß Verb. VII bei 250 $^{\circ}$  unter den Bedingungen der Umwandlung von III unverändert bleibt.

Versuche. 2-Naphthol-1-sulfon (III) gibt bei 200 $^{\circ}$  mit 1 Mol. NaOH 2-Naphthol u. 2-Oxy-1,2'-dinaphthoxyd; niedrigere Temp. (150 $^{\circ}$ ) u. Ggw. von 2 Moll. NaOH



begünstigen die Umlagerung; Alkali im Überschuß verzögert die Umwandlung. Der Dimethyläther von III bleibt bei 150° (5 Stdn.) mit 4 Moll. NaOH unverändert, nur geringe Bldg. von 2-Methoxynaphthalin. — Monomethyläther von 2-Naphthol-1-sulfon  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ , aus dem entsprechenden Sulfid in Essigsäure mit Hyperol bei 100°; Platten, aus Essigsäure, F. 201° (Zers.); wl. in w. NaOH. — Acetylderiv.  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ , F. 211° (Zers.). —  $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -Dinaphthathioxyd (VI), aus dem Monomethyläther mit NaOH bei 100° bzw. 200°; F. 296°; entsteht nicht mit sd. Essigsäureanhydrid, sd. alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit W. bei 200°. — 6-Brom-2-naphthol-1-sulfon  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2\text{S}$ , aus dem Sulfid in Essigsäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 100°; Prismen, aus Essigsäure, F. 227° (Zers.). Gibt mit wss. NaOH bei 200° (4 Stdn.). 6,6'-Dibrom-2-oxo-1,2'-dinaphthylthioxyd  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$  (vgl. V), Nadeln, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 166°. — 2',4-Dioxy-m-tolyl-1-naphthylsulfon  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  (VIII), aus 2-Acetoxy-naphthalin-1-disulfid in Chlf. + Cl, Schütteln mit p-Kresol u. Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Essigsäure; Platten, aus Essigsäure, F. 203°. — Dibenzylderiv.  $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}$ , F. 249—250°. — Das Oxy-sulfon wird durch 2 Moll. NaOH bei 150° nicht verändert, bei 250° entsteht ein fl. Phenol u. Alkalisulfid. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2207—11. Aug. 1931. London, Kings Coll.) BUSCH.

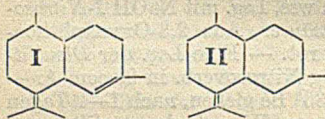
Robert Lantz und Georges Mingasson, *Untersuchungen über die Disulfidverbindungen der Naphthalinreihe. Anormale Wirkung des Natriumdisulfits auf gewisse Derivate der  $\beta$ -Oxynaphthoesäure*. Kurzes Ref. nach Compt. rend. Acad. Sciences vgl. C. 1931. II. 1566. Experimentell ist nachzutragen: 1-Nitroso-2-naphthol-3-carbonsäure. 150 g 2,3-Oxynaphthoesäure mit 33 g NaOH von 40° B $\acute{e}$  in 3 l W. lösen, 55 g  $\text{NaNO}_2$  zugeben, in eisgekühltes Gemisch von je 250 g 36°/ig. HCl u. W. gießen, event. noch etwas  $\text{NaNO}_2$  nachgeben (Dauer 3—4 Tage), Nd. mit W. u. A. waschen. Aus Eg. rote Prismen, bei langsamem Erhitzen ab 185° schwarz, bei schnellem Erhitzen Zers. gegen 210°. — Umsetzung mit  $\text{NaHSO}_3$  am besten durch Schütteln von 5 g mit je 10 cm W. u.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. von 35° B $\acute{e}$  bis zur Lösung. Gibt man jetzt 10 g 30°/ig. HCl zu u. erwärmt, so fällt allmählich 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure aus. Sättigt man die Disulfidlsg. mit NaCl, so fällt langsam ein Nd. aus, dessen wss. Lsg. mit NaOH 1-Nitroso-2-naphthol liefert. — 1-[Benzolazo]-2-naphthol-3-carbonsäure. Aus 2,3-Oxynaphthoesäure u.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ . Rot, F. 232° (korr.).  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rot. — Eine Lsg. der Disulfidverb. des Nitrosonaphthols AS wird wie folgt erhalten: 2 g Nitroverb. in 20 cm A. + 1 Mol. NaOH lösen, allmählich in 100 cm  $\text{NaHSO}_3$  von 35° B $\acute{e}$  gießen, nach 1—2 Tagen rotbraunen Nd. abfiltrieren, mit NaCl waschen, mit 50 cm W. aufnehmen, filtrieren, nach einiger Zeit gebildeten tiefgrünen Nd. abfiltrieren. (Bull. Soc. chim. France [4] 49. 1172—80. Aug. 1931. Soc. des Mat. Col. de Saint-Denis.) LINDENBAUM.

A. Korczyński und T. Tucholski, *Über einige Derivate des Dinaphthyls*. Das nach DIANIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 2453) dargestellte Dinaphthol enthält noch reichlich nicht gebundenes  $\beta$ -Naphthol; verwendet man bei der Kondensation 1°/ig. Naphthol, so erhält man reines  $\beta$ -Dinaphthol, F. 218°. —  $\beta, \beta$ -Dimethoxydinaphthyl,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3)_2$ , erhalten durch Methylieren des Dinaphthols in A. u. NaOH mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ; F. 190°. —  $\beta, \beta$ -Dimethoxydinitrodinaphthyl,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2(\text{OCH}_3)_2$ , durch Nitrieren der Dimethoxyverb. nach KONOWALOW (Compt. rend. Acad. Sciences 1893. 472. 1083); orange; F. 244° aus Essigsäure. Daneben entstehen Nitroverb. vom F. 115° (gelb), vom F. 183° (orange) u. vom F. 234°. Sämtliche Nitroverb. färben sich am Lichte dunkelorange. —  $\beta, \beta$ -Dimethoxydiaminodinaphthyl,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2(\text{OCH}_3)_2$ , Bldg. durch Red. der Dinitroverb. vom F. 244° nach NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 347); farblos, unbeständig. Hydrochlorid; weißes Krystallpulver; l. in W. u. A.; zers. sich an der Luft. Acetylverb.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{NHCOCH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ , aus dem Hydrochlorid u. Acetanhydrid; F. 256°; unl. in W. u. A. — Diazoverb. aus dem Diamin u.

*H-Säure (K-Salz)*:  $C_{42}H_{26}O_6N_6S_4K_6$ , durch Kuppelung des diazotierten Diaminhydrochlorids u. *H-Säure* in KOH; violett, l. in W.; färbt Wolle hellviolett. *Ba-Salz*,  $C_{42}H_{26}O_6N_6S_4Ba_3$ , kolloidaler Nd. (Roczniki Chemji 11. 655—63. 1931.) SCHÖNFELD.

**Sakuziro Kimura**, *Stereochemische Studien über Hydronaphthaline und ihre Derivate*. I. *Katalytische Reduktion von  $\beta$ -Naphthol unter hoher Temperatur und hohem Druck*. II. *Katalytische Oxydation und Reduktion von Hydronaphthalinen und Sesquiterpenen*. Zu I. vgl. NISHIMATSU u. KIMURA, C. 1928. I. 2369.  $\beta$ -Naphthol gibt mit H + Ni bei 57—70 at bei 130—150° 59,3% ac- u. 40,7% ar- $\beta$ -Tetralol, bei 160° 47,2% ac-, 51,6% ar- $\beta$ -Tetralol u. 1,2%  $\beta$ -Dekalol (fl.), bei 190° 41,5% ac-, 43,2% ar- $\beta$ -Tetralol, 8,4% Dekalol u. 6,9% KW-Stoffe. ac- $\beta$ -Tetralol, Kp.<sub>15</sub> 143°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,085, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5618. ar- $\beta$ -Tetralol, F. 59°, Kp.<sub>764</sub> 270—272°. Die Bldg. von Dekalol bei den hohen Temp. ist auf Red. von ar- $\beta$ -Tetralol zurückzuführen, die KW-Stoffe entstehen durch Zers. von ac- $\beta$ -Tetralol u. evtl. weitere Hydrierung. Dies ergibt sich daraus, daß ar- $\beta$ -Tetralol leichter hydriert wird als das ac-Isomere. ar- $\beta$ -Tetralol gibt bei 180° (58 at) ein Gemisch von ca. 2 Teilen cis-cis- $\beta$ -Dekalol (F. 104—105°) u. 3 Teilen fl.  $\beta$ -Dekalol, Kp.<sub>17</sub> 129 bis 132°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9989, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5012. Aus den Eigg. ergibt sich ein Geh. von 75% cis- u. 25% trans-Dekalol, ebenso aus der Oxydation mit CrO<sub>3</sub>, wobei ein  $\beta$ -Dekalol mit Kp.<sub>767</sub> 244—247°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9923, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4482 entsteht. ac- $\beta$ -Tetralol wird <200° nicht verändert; bei 270° entstehen 33,8% Dekalin, 3,2% Tetralin u. 67% fl.  $\beta$ -Dekalol, aus 24% cis- u. 76% trans-Verb. bestehend; Kp.<sub>17</sub> 129—132°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9833, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4944; zugehöriges  $\beta$ -Dekalon D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9778, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4829. — cis- $\beta$ -Dekalol (fl.) geht unter Druck bei Ggw. von Ni bei 240—260° teilweise in trans-cis- $\beta$ -Dekalol (F. 75°) über; daneben entsteht Dekalin (40,5% cis, 59,5% trans); das trans-cis- $\beta$ -Dekalol wurde zu trans- $\beta$ -Dekalon (D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9785, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4924) oxydiert.

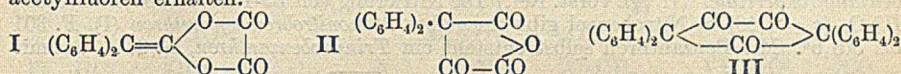
Dis bisherigen Unters. über die Struktur der bicycl. Sesquiterpene geben meistens keinen Aufschluß über die Lage der Doppelbindungen. Eine teilweise Entscheidung läßt sich durch katalyt. Oxydation u. Red. nach ZELINSKY herbeiführen. Vf. untersucht daher das Verh. von Hydronaphthalinen gegen Pd-Asbest.  $\Delta^1$ -Dihydronaphthalin liefert Naphthalin u. Tetralin (ZELINSKY u. PAWLOW, C. 1924. II. 838), ebenso verhält sich  $\Delta^1$ -Dihydronaphthalin bei 250—300°, cis-Octalin gibt bei 200—220° Tetralin u. trans-Dekalin. Es läßt sich daraus schließen, daß ein Hydronaphthalin, in dem 2 Doppelbindungen auf die beiden Ringe verteilt sind, in Naphthalin u. Dekalin übergeht, während ein Isomeres mit 2 Doppelbindungen in einem Ring Tetralin u. Dekalin liefern wird. Dasselbe muß sinngemäß auf Sesquiterpene vom Cadalintyp zutreffen. Das Sesquiterpen aus japan. Cedernöl (Sugirió, von Cryptomeria japonica; Kp.<sub>45</sub> 108—114°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9150, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5085;  $[\alpha]_D = -22,4^\circ$ ), gibt mit Pd-Asbest bei 280—300° Cadalin u. Dekahydrocadalin, mit H<sub>2</sub> + Ni unter Druck Dekahydrocadalin (Tetrahydrocadinen), Kp.<sub>3</sub> 92—95°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,8756, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4780. Vf. sieht das Sesquiterpen als I an. Das aus einem Sesquiterpenalkohol desselben Öls durch



Hydrierung u. W.-Abspaltung erhaltene Oktahydrocadalin (Kp.<sub>4</sub> 102—106°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,8944, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4915) gibt mit Pd-Asbest bei 300—320° Dekahydrocadalin u. Tetrahydrocadalin (D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,907, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,506) u. wird als II formuliert. —  $\Delta^1$ -Dihydronaphthalin, aus ac- $\beta$ -Tetralol u. KOH bei 200°. Kp.<sub>764</sub> 206,5—207°, F. —9°. D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9931, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5789. cis-Octalin, aus cis-cis- $\beta$ -Dekalol u. wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100—120°. Kp.<sub>760</sub> 191—192°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,9110, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4912. trans-Dekalin, Kp.<sub>760</sub> 186 bis 188°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 0,8723, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4719. (Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A. 14. 173—93. 1931.) OSTERTAG.

**R. Stollé und L. Ester**, *Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure*. Für den bei der Kondensation von Diphenylenessigsäure mit Oxalylchlorid entstehenden gelben Körper kommt neben der Formel eines Ketenhydratoxalats (I) (Diphenylenvinylidenglykoxalater) die des Diphenylenoxalaldehyds (II) in Frage. Die Bldg. von Bis-diphenylen(2,5)-trioxo(1,3,4)-cyclopentan (III) aus 2 Mol II (unter Einw. von Pyridin) findet statt unter Abspaltung von 2 Mol CO<sub>2</sub> u. 1 Mol CO. Sollte zuerst I entstanden sein, so müßte es zunächst durch Pyridin in II umgelagert worden sein. III entsteht auch durch direkte Einw. von Diphenylenessigsäure u. Pyridin auf Oxalylchlorid, wohl unter primärer Bldg. eines Tetraoxocyclohexans, das sekundär unter (auch beim Vers. beobachteter) CO-Abspaltung (Ringverengung) in III übergeht. Zuweilen entsteht neben III noch eine Verb. C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, deren Konst. nicht feststeht. Die Konst. von III wurde durch seine Spaltungsrrk. sichergestellt. Wss-

alkoh. NaOH spaltet in Diphenylenessigsäure u. Fluorenoxalsäure  $C_{15}H_{10}O_3$  (F. 148°); überschüssiges Anilin in Anilinofluorenoxalsäureanilid (IV) (F. 245°) u. Diphenylenessigsäureanilid,  $C_{20}H_{15}ON$ ; Phenylhydrazin in Fluorenoxalsäurephenylhydrazonphenylhydrazid (V) (F. 190°) u. Diphenylenessigsäurephenylhydrazid,  $C_{20}H_{16}O_2N_2$  (F. 236°). Die Darst. von IV u. V aus dem Äthylester u. Anilin bzw. Phenylhydrazin ist bisher nicht geglückt. Im ersteren Fall entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Anilinofluorenoxalsäureäthylester (VI). — Dibrom-2,7-fluorencarbonsäure-9 wird durch Oxalylchlorid + Pyridin offenbar in Bisdibromdiphenylen(2,5)-trioxo(1,3,4)-cyclopentan (VII) übergeführt. — Die zwecks Synthese von III versuchte Darst. von  $\alpha, \delta$ -Bisdiphenylen- $\beta, \gamma$ -dioxobutan nach verschiedenen Verff., so z. B. aus Oxalylchlorid u. K-diphenylenessigsäureäthylester (Verseifung des entstandenen  $\alpha, \alpha'$ -Bisdiphenylen- $\beta, \beta'$ -dioxoadipinsäureäthylesters (VIII) zur Säure u.  $CO_2$ -Abspaltung) gelang nicht. — Bei Einw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat auf Diphenylenessigsäure wurde statt des erwarteten Diphenylenvinylidenglycolacetats unter  $CO_2$ -Abspaltung Bisacetylfluoren erhalten.

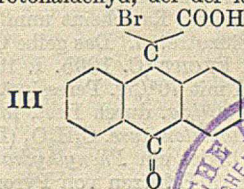
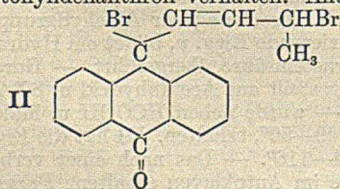


Versuche. *Diphenylenoxallessigsäureanhydrid* (II)  $C_{16}H_{12}O_4$ . Aus Diphenylenessigsäure u. Oxalylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß. Aus Bzl. gelbe Nadeln, die sich bei 230° rot färben u. unter Gasentw. bei 311° schm. Lagert kein Br an, entfärbt aber acet.  $KMnO_4$ -Lsg. sofort. Pyridin (auch Dimethylanilin) bewirkt Bldg. von III. — *Bisdiphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan*.  $C_{20}H_{16}O_3$  (III). Aus Diphenylenessigsäure (bei 100° getrocknet) in Pyridin u.  $CCl_4$  u. Oxalylchlorid in  $CCl_4$ . Aus Pentachloräthan rote Nadeln, F. etwa 345°. Unter bestimmten Bedingungen entstand nebenher eine Verb.  $C_{23}H_{16}O_3$  vom F. 283°, deren Unters. noch aussteht. — *Anilid des Fluorenoxalsäureäthylesters* (VI). Aus A. gelbes Krystallpulver, F. 138°. — *Dibrom-2,7-fluorencarbonsäure-9*.  $C_{14}H_8O_2Br$ . Durch Einw. von  $CO_2$  auf 2,7-Dibromfluorenmagnesiumbromidlg. in sehr schlechter Ausbeute. Aus A. Krystalle, F. 240° (Gasentw.). Geht mit Oxalylchlorid + Pyridin wahrscheinlich in VII über. — *Bisdiphenylenketipinsäurediäthylester*,  $C_{34}H_{26}O_6$  (VIII). Aus Kaliumdiphenylenessigsäureäthylester  $(C_6H_5)_2 \cdot CK \cdot COOC_2H_5$  u. Oxalylchlorid. Aus h. Bzl. gelbes Krystallpulver, F. 213°. Alkoh. NaOH spaltet den Ester in Oxalsäure u. Diphenylenessigsäure, auch  $NH_3$  verseift nicht. — *Bisdiphenylenacetondicarbonsäureäthylester*,  $C_{33}H_{26}O_5$ . Durch Einleiten von Phosgen in eine benzol. Lsg. von Kaliumdiphenylenessigester. Nadeln, F. 129°. — *Diacetylfluoren*. Darst. wie oben angegeben. Aus A. Nadeln, F. 97°. (Journ. prakt. Chem. [2]. 132. 1—14. Nov. 1931. Heidelberg, Univ.) PANGRITZ.

M. Goswami und H. N. Das-Gupta, *Die Mercurierung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Teil I. Die von den Vff. für therapeut. Zwecke nach DIMROTH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31 [1898]. 2154. 32 [1899]. 758) dargestellten Monomercurichloridverb. des *Acenaphthens* u. *Fluorens* ließen sich, im Gegensatz zu denen des *Anthracens* u. *Phenanthrens*, in die entsprechenden Mercurihydroxydverb. umwandeln, welche starke Basen darstellen.

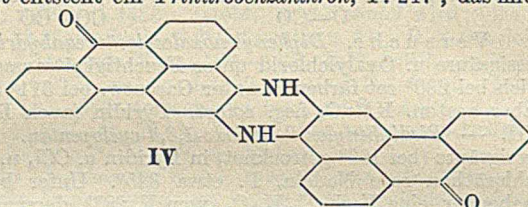
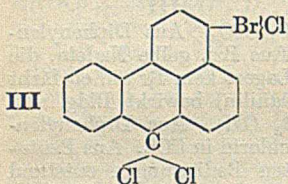
Versuche. *Mercurichloridverb.* des: *Acenaphthens*,  $C_{12}H_8HgCl$ , F. 148° (Zers.); *Anthracens*,  $C_{14}H_8HgCl$ , F. 181—183° (Zers.); *Phenanthrens*,  $C_{14}H_8HgCl$ , F. 155—157° (Zers.); *Fluorens*,  $C_{13}H_8HgCl$ , F. 130—132° (Zers.). — *Fluorenmcurihydroxyd*,  $C_{13}H_{10} \cdot OHg$ , Zers.-Punkt 145—147°. *Acenaphthenmercurihydroxyd*,  $C_{14}H_{10}OHg$ , F. 184°. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 475—78. Aug. 1931. Calcutta, Univ.) BERSIN.

Matao Nakanishi, *Untersuchungen über Benzanthronderivate*. I. Teil. *Eine neue Synthese von Benzanthronderivaten*. Wenn, wie BALLY annahm, die Benzanthronsynthese aus Anthron u. Glycerin mit  $H_2SO_4$  über Allylidenanthron (I) als Zwischenprod. verläuft, mußte sich Benzanthron aus I direkt darstellen lassen. Analog sollte sich Crotonylidenanthron verhalten. Anthron u. Crotonaldehyd, der der leichten Zu-



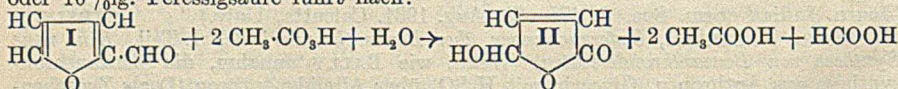
gänglichkeit wegen vorgezogen wurde, gaben nun bei der Kondensation eine gelbe Verb.  $C_{18}H_{16}O_2$ , F. 242°, u. eine hellgelbe  $C_{18}H_{14}O$ , F. 125—127°. Aus der letzteren entstand mit  $CrO_3$  in Eg. quantitativ Anthrachinon u. eine Spur Oxalsäure, mit  $Br_2$  in  $CS_2$  Verb.  $C_{18}H_{14}OBr_2$ , F. 136°, diese auch aus  $C_{18}H_{16}O_2$ . Mit  $KMnO_4$  in Aceton gab das Dibromid Oxalylsäure u. eine Säure  $C_{15}H_9O_3Br$  (III), F. 146°, die mit alkoh. KOH unter Br- u.  $CO_2$ -Abspaltung Anthrahydrochinon bildete. Das Dibromid entspricht demnach der Formel II. In Nitrobenzol u. in Ggw. von  $AlCl_3$  bei 200° entstehen aus ihm 2 gelbe Verb.,  $C_{18}H_9OBr$ , F. 173°, u.  $C_{18}H_8OBr_2$ , F. 258°, die von  $CrO_3$  in Eg. beide zu Anthrachinon u. Anthrachinon-1-carbonsäure oxydiert werden u. beim Kochen mit  $NaOCH_3$  in  $CH_3OH$  violette Farbstoffe geben. Crotonylidenanthron selbst war mit  $H_2SO_4$  von 62° Bé bei 120—130° niemals in Methylbenzanthron überzuführen. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 16. Nr. 328—29. Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 10. 77—79. Okt. 1931.) HELLRIEGEL.

**Matao Nakanishi**, *Untersuchungen über Benzanthronderivate*. II. Teil. *Brombenzanthronderivate*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Nitrierung von Bz-1-Brombenzanthron mit  $HNO_3$  (s = 1,48) in Nitrobenzol gibt ein gelbes *Mononitrobenzanthron* (I), F. 301 bis 301,5°. Mit Benzanthron selbst entsteht ein *Trinitrobenzanthron*, F. 247°, das mit



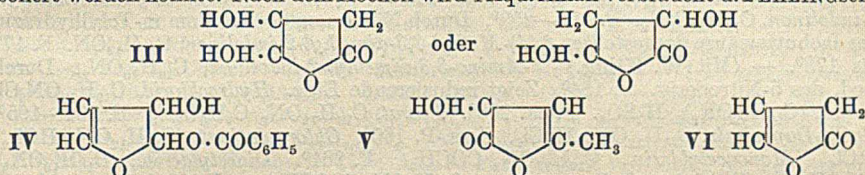
$CrO_3$  in Eg. nicht zu oxydieren war, aber mit  $H_2S$  u.  $NH_3$  in A. zu *Monoaminodinitrobenzanthron*, F. 236°, reduziert wurde. Aus letzterem entsteht nun bei der Oxydation 2,7 (3,6)-*Dinitroanthrachinon*, F. 281°. Eine Nitrogruppe im Bz-Ring des Benzanthrons verhindert also den Abbau dieses Ringes. Da I ebenfalls nicht oxydiert werden konnte, wurde es zum *Aminobrombenzanthron* (II, F. 248—250°; *Acetyllderiv.*, F. 278°) reduziert, u. aus diesem entstand dann Anthrachinon u. Anthrachinon-1-carbonsäure. I ist demnach im Bz-Ring nitriert. Es wird von  $PCl_5$  in eine in  $H_2SO_4$  erst in der Wärme l. Verb.  $C_{17}H_8Cl_3Br$  (III), F. 227°, übergeführt u. gibt mit Na-Äthylat in A. einen grünen Küpenfarbstoff, der eine blaue Küpe liefert u. Baumwolle glänzend grün färbt. Bei der Chinolinsynthese entsteht aus II ein *Isomeres* des *Benzanthronchinolins* von BALLY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 194),  $C_{20}H_{10}ONBr$ , F. 245°, das mit Na-Äthylat ein Baumwolle intensiv bräunlichrot färbendes *Isomeres* des *Cyananthrens* gibt. 2 Moll. von II kondensieren sich unter Einw. von KOH in A. zu einem rötlichbraunen Farbstoff, der eine violette Küpe bildet, Baumwolle u. Seide glänzend rötlichbraun färbt u. möglicherweise IV entspricht. Für das Kondensationsprod. aus I kommt eine Dibenzanthron- oder Isodibenzanthronformulierung in Betracht. (Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 16. Nr. 328—29; Bull. Inst. physical chem. Res. [Abstracts], Tokyo 10. 79—81. Okt. 1931.) HELLRIEGEL.

**J. Böeseken, C. O. G. Vermij, H. Bunge** und **C. van Meeuwen**, *Über die Oxydation einiger Furanide durch Persäuren*. Die Oxydation des *Furfurols* (I) mit 6 oder 10%ig. Peressigsäure führt nach:

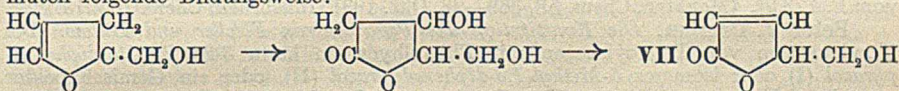


zur Abspaltung von *Ameisensäure*, wobei allerdings nur wenig *Aldehydomaleinsäure*,  $C_4H_4O_3$  (II), F. 52—53°, neben *Maleinsäure* u. einem nicht destillierbaren gelben dicken Öl gebildet wird. Es scheint unmittelbar nach Abspaltung der Aldehydgruppe Polymerisation einzutreten. Das gelbe Öl hat reduzierende Eigg. u. bildet ein Hydranz. II wurde nach FECHT (C. 1905. I. 1367) in Bernsteinsäure übergeführt. — Durch Oxydation von I mit 70%ig. Peressigsäure — dargestellt aus Acetanhydrid u. 80%ig. Perhydrol (aus 30%ig. durch Dest. mit Cymol) — wurde neben  $HCOOH$  u. *Maleinsäure* eine *Aldehydomalonsäure*,  $C_4H_4O_4$  (III), Kp.<sub>1,5</sub> 49—50°, erhalten. III hat die Eigg. eines Lactons u. bildet ein *Phenylhydranz*, F. 114—116°. — Das nach einer verbesserten Methode durch Erhitzen von Pyromuconsäure im Autoklaven erhaltene *Furan* (Kp.<sub>76</sub>

31,6%) gab mit 6 u. 10<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. Peressigsäure ein öliges *Prod.* C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> von polymerem Bau (Mol.-Gew. 780); *Phenylhydrazon*, F. 139°. Mit Perbenzoesäure wurde eine Verb. C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, F. 98—100°, von stark äth. Geruch erhalten, der auf Grund des Fehlens reduz. Eigg. die Konst. IV eines Benzoats des *Dioxy-2,3-dihydro-2,3-furans* — entstanden aus dem Oxyd durch Hydrolyse u. Veresterung — zugesprochen wurde. — Das nach REICHSTEIN (C. 1930. II. 399) dargestellte *Methyl-2-furan* gab mit 70<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. Peressigsäure neben ca. 90<sup>0</sup>/<sub>o</sub> Harz — vermutlich über das entsprechende Oxyd u. Glykol — *β-Acetylmilchsäureanhydrid*, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (V), F. 87—89°, welches leicht das *Phenylhydrazid eines Phenylhydrazons*, F. 109—110°, mit 17,45% N lieferte. — *Furfuralkohol* wird von 2 Moll. 70<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. Peressigsäure zu einem *Prod.* oxydiert, aus dem neben 80<sup>0</sup>/<sub>o</sub> Harz das *Anhydrid der enolisierten Aldehydobernsteinsäure*, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (VI), F. 150—153°, isoliert werden konnte. Nach dem Kochen wird 1 Äqu. Alkali verbraucht u. FEHLINGSche



Lsg. reduziert. Die Lsg. in Eg. liefert mit Phenylhydrazin weder ein Hydrazon, noch ein Hydrazid, sondern gibt nach 10 Min. Erwärmen auf 150° ein *Prod.* vom F. 188° (vgl. SUGASAWA, C. 1927. II. 1644). Neben VI konnte durch Dest. bei Kp.<sub>0,05</sub> 55° ein fl. *Prod.* C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> mit den Eigg. eines Lactons isoliert werden. Da weder mit FEHLINGScher Lsg., noch mit Phenylhydrazin Rk. eintritt, erteilen ihm die Vff. Formel VII u. vermuten folgende Bildungsweise:



(Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 1023—34. 15/10. 1931.)

BERSIN.

**Q. Mingoia**, *Über neue Indolverbindungen mit verschiedenen Funktionen.* Die in der vorigen Mitt. (vgl. C. 1929. I. 2646) mit 2-Methyl-3-chloracetylindol ausgeführten Verss. werden auf 3-Chloracetylindol u. 3-Methyl-2-chloracetylindol (*Chloracetylskatol*) übertragen. — Bei der Herst. des 3-Chloracetylindols aus *Chloracetylchlorid* u. *Indolylmagnesiumbromid* erhielt Vf. beim Umlösen des Rk.-*Prod.* eine geringe Menge des in A. unl. 2-Chloracetylindols, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONCl, Nadeln, F. 230°. — 3-Aminoacetylindol, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>, durch Erhitzen von 3-Chloracetylindol im Bombenrohr mit einer konz. wss. Lsg. von Ammoniak auf 95—100°. Gelbes Pulver, F. 237°. *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>, schwärzt sich bei 190°, F. 200° (Zers.). — 3-Methyl-2-chloracetylindol, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ONCl, aus *Skatylmagnesiumbromid* u. *Chloracetylchlorid*. Mkr. braungelbes Pulver, F. 118—120°. Reizt die Haut u. Schleimhaut. — [3-Methylindoyl-(2)]-carbinol, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus der vorigen Verb. durch Verseifen mit 2,5<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. KOH. Krystalle, F. 198—200°. Liefert eine *N-Ag-Verb.* — *Diacetylverb.*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 168°. — 3-Methyl-2-aminoacetylindol, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus *Chloracetylskatol* mit konz. wss. Ammoniak im Bombenrohr durch Erhitzen auf 95—100°; F. 250—252° (Zers.). Liefert eine *Ag-Verb.* *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>, F. 170°. (Gazz. chim. Ital. 61. 646—50. Aug. 1931. Pavia, Univ.) FEDLER.

**Karl Brunner**, *Neue Derivate von 3,3-Dimethylindolinonen.* I. Mitt. Ausgehend von 3,3-Dimethyl-2-indolinon (I) u. von dessen im Benzolkern methylierten Deriv. wurde eine Reihe von Substitutionsprodd. dargestellt. Das Ausgangsmaterial wurde aus den Phenyl- bzw. Tolylylhydraziden der Isobuttersäure durch NH<sub>3</sub>-Abspaltung gewonnen (vgl. Monatsh. Chem. 18 [1897]. 95; 27 [1906]. 1183).

Versuche. 3,3-Dimethylchlorindolinon, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>. Durch Chlorieren von I in Eg., F. 185,6° (korr.). Keine Cl-Abspaltung beim Kochen mit NaOH. Stellung der Cl-Atome im Bzl.-Kern wahrscheinlich wie die der Br-Atome beim folgenden. — 3,3-Dimethyl-5,7-dibrom-2-indolinon. Durch Bromierung von I (l. c.) oder durch Oxydation der aus dem Isobutyryl-2,4-dibromphenylhydrazon entstehenden Indoleninbase, F. 187,6°. 3,3-Dimethyl-4,7-dibromindolinon. Darst. über das Isobutyryl-2,5-dibromphenylhydrazon. F. 168°. — 3,3-Dimethylmonoiodindolinone, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ONJ. Aus I mit KJ + KJO<sub>3</sub> in Eg. F. 173,7° (korr.). Ein Isomeres vom F. 202° (korr.) entsteht neben dem vorigen aus I mit J + HgO in CCl<sub>4</sub>. — 5-Nitro-3,3-dimethyl-2-indolinon, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

Aus I mit  $\text{HNO}_3$  in Eg. oder durch Oxydation der aus dem *Isobutyryl-p-nitrophenylhydrazon* (F. 132—133°) dargestellten 5-Nitro-3,3-dimethylindoleninbase. F. 262° (korr.). *Ag-Salz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}$ . Die Nitrierung liefert daneben — Trennung durch fraktionierte Sublimation — 7-Nitro-3,3-dimethyl-2-indolinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , das wie vorhin auch über das *Isobutyryl-o-nitrophenylhydrazon* (F. 61—62°) dargestellt wurde. F. 194° (korr.). — Durch Oxydation der aus dem *Isobutyryl-m-nitrophenylhydrazon* (F. 96—97°) dargestellten Indoleninbase wurden zwei Mononitro-3,3-dimethylindolinone vom F. 167 u. F. 174—175° erhalten. — 5,7-Dinitro-3,3-dimethyl-2-indolinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$ . Aus I mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , aus dem 5-Nitroderiv. mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch energiereichere Nitrierung beider Mononitroderiv. — (Mit E. Wiedner.) 5(?)-Nitro-7-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 265—266°. Läßt sich nicht bromieren. 7(?)-Nitro-5-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 212—213°. 5(?)-Nitro-6(4)-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 252—253°. Durch Nitrierung des aus dem m-Tolylylhydrazid der Isobuttersäure dargestellten 6(4)-Methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$ : F. 177 bis 178°. — (Mit W. Kling.) 5-Amino-3,3-dimethyl-2-indolinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ . Durch Red. des 5-Nitroderiv. F. 184°. Zeigt reduzierende Eig. Hydrochlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Cl}$ . Sulfat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . F. ca. 268°. Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . F. 194—195°. *HgCl*<sub>2</sub>-Doppelsalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ . Zers.-P. 160°. Chloroplatinat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Monoacetylderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2 \cdot \text{COCH}_3$ . F. 261°. Diacetylderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot (\text{COCH}_3)_2$ . F. 164°. Triacetylderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2 \cdot (\text{COCH}_3)_3$ . F. 161°. Benzoylderiv.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ . F. 219°. Kupplungsprod. mit  $\beta$ -Naphthol,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . F. 249°. — Chinaldinbase,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ . Aus dem Aminoindolinon nach DÖBNER-MILLER. F. über 300°. Dichromat,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Chloroplatinat,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Pikrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . F. 239—240°. — 5-Jod-3,3-dimethyl-2-indolinon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ONJ}$ . Aus dem Aminoderiv. nach SANDMEYER. Ident. mit dem oben erwähnten Monojodderiv. vom F. 173,7°. (Monatsh. Chem. 58. 369—98. Okt. 1931. Innsbruck, Chem. Inst.) BERS.

Peter J. Drumm, Die Konstitution des Pyrazols von Fischer und Bülow. Bei Kondensation von Benzoylacetone mit Phenylhydrazin kann 3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol (I) oder isomeres 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol (II), oder ein Gemisch beider entstehen. FISCHER u. BÜLOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. [1885] 2135) identifizierten ihr auf diese Weise erhaltenes Pyrazol mit dem von KNORR u. BLANK (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. [1885] 311 u. 931) aus Benzoylacetessigester u. Phenylhydrazin dargestellten, obgleich letzteres Krystalle vom F. 63° bildete, ersteres nur als Öl erhalten wurde. Auf Grund der Ergebnisse von KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. [1887] 20. 1096) u. von AUWERS u. MAUSS (C. 1926. I. 3332) hat Vf. nach Wiederholung der Verss. von FISCHER u. BÜLOW deren Pyrazol als (I) vom F. 63° erkannt. Auch von der von KNORR (l. c.) dargestellten Monobromverb. seines obengenannten Pyrazols, die er als ein Deriv. von (II) ansah, hat Vf. festgestellt, daß es sich um 1,5-Diphenyl-4-brom-3-methylpyrazol handelt. Irgendeine Gewißheit über die Bldg. von II bei der eingangs genannten Kondensation konnte nicht erhalten werden.

Versuche. 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol (I). Wurde durch Kondensation von Benzoylacetone u. Phenylhydrazin in einer Ausbeute von 80% als ein bei 336° siedendes Öl erhalten, das zuerst allen Krystallisationsverss. widerstand. Erst bei Vereinigung einer absol. methylalkoh. Lsg. desselben mit einer gleichen Pikrinsäurelsg. fiel das Pikrat vom F. 124° aus, aus dem durch Zers. mit wss. NaOH die freie Base vom F. 63° erhalten werden konnte. — 1,5-Diphenyl-3-methyl-4-brompyrazol. Durch Bromierung von I in Chlf. Aus PAE. Nadeln, F. 76°. — 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazolmethylammoniumjodid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{J}$ . Aus I, Methylalkohol u. überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  im Bombenrohr bei 110°. Aus A. Nadeln, F. 186°. (Proced. Roy. Irish Acad. Section B 40. 106—08. Sept. 1931. Cork, Univ. Coll.) PANGRITZ.

J. Reilly, B. Daly u. P. J. Drumm, Studien in den Pyrazolreihen (Diazotierung von Aminophenylpyrazolen). Vff. studieren die Stabilität arom. Diazoniumsalze, in denen ein heterocycl. Ring über C bzw. N mit Benzolkernen verbunden ist. Sie wählen als Grundkörper das 1-p-Aminophenyl-3-methyl-5-phenylpyrazol (I), erhalten durch Red. der entsprechenden Nitroverb., die eindeutig durch Kondensation von p-Nitrophenylhydrazin mit Benzoylacetone entsteht. Von ihm konnten einige Diazoniumsalze dargestellt werden. — 4-Amino-3,5-dimethylpyrazol (II) entwickelt mit Phenolen in alkal. Lsg. charakterist. Färbungen, in noch stärkerem Maße zeigt diese Eig. 4-Triazo-3,5-dimethylpyrazol. Obgleich I, im Gegensatz zu 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-aminopyrazol, sehr schnell eine Triazoverb. bildet, gibt letztere keine Färbungen mit Phenolen. — II gibt stabile Diazoniumsalze, die bei 100° weit beständiger sind (Halbzers.-Zeit:



1020 Min.) als die entsprechenden Diazoniumsalze vom 4-Aminopyrazol (entsprechend 80 Min.), o-Nitranilin (53 Min.), I (19 Min.) u. m-Nitranilin (10 Min.).

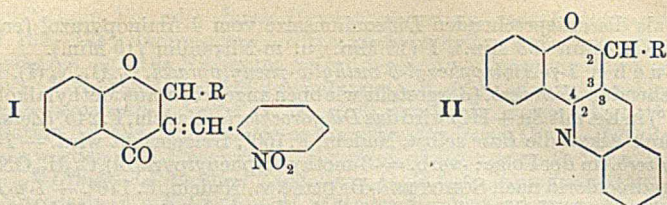
**Versuche.** *1-p-Aminophenyl-3-methyl-5-phenylpyrazol*,  $C_{16}H_{15}N_3$  (I). Durch Red. der entsprechenden Nitroverb. (dargestellt wie oben angegeben, aus Methylalkohol Nadeln, F. 100—101°) in Eg. mit Sn + HCl wird das Dihydrochlorid, Nadeln, F. 245° (Zers.), erhalten, aus dem durch Alkali die Base selbst, Nadeln, F. 150°, freigemacht wird. — *1-p-Benzoylaminophenylverb.* (in der Folge: -verb. = -3-methyl-5-phenylpyrazol),  $C_{22}H_{19}ON_3$ . Aus dem vorigen Dihydrochlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN. Nadeln, F. 170°. — *1-p-Benzylidenaminophenylverb.*,  $C_{23}H_{19}N_3$ . Aus I u. alkoh. Lsg. von Benzaldehyd (+ Piperidin). Aus A. Nadeln, F. 145°. — *1-p-Aminophenylplatinichloridverb.*,  $(C_{16}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$ . Aus den Komponenten gelber Nd. — Das in gleicher Weise hergestellte Aurichlorid ist eine dunkelbraune Lsg. — *1-Phenylidiazoniumchloridverb.* Wird aus I in alkoh. HCl u. Äthylnitrit als ein dunkelbraunes Öl erhalten, das nicht kristallisiert. — *1-Phenylidiazoniumplatinichloridverb.*,  $(C_{16}H_{13}N_4)_2PtCl_6$ . I wird mit  $NaNO_2$  diazotiert u. mit wss. Lsg. von Pt-Chlorid versetzt. Kanariengelbe Kristalle. — *1-Phenylidiazoniumaurichloridverb.*,  $(C_{16}H_{13}N_4)AuCl_4$ . Darst. analog. Gelbe Kristalle. — *1-Phenylidiazoniumdichromatdihydrochloridverb.*,  $(C_{16}H_{13}N_4)_2Cr_2O_7 \cdot HCl$ . Bräunlichgelbe Kristalle. — *1-Phenylazo- $\beta$ -naphtholverb.*,  $C_{26}H_{20}ON_4$ . Aus obigem 1-Phenylidiazoniumchlorid u.  $\beta$ -Naphthol. Rötliche Nadeln, F. 177°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rotviolett, bei Verdünnung tieferorange. Lsg. in konz. HCl leuchtend rot. — *1-Phenylazo- $\beta$ -naphthylaminverb.*,  $C_{26}H_{21}N_5$ . Darst. analog. Orange Nadeln, F. 182°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  violett, bei Verdünnung gelb. — *1-Phenylazochromotropsäureverb.* Eine von überschüssiger  $HNO_3$  befreite wss. Lsg. des 1-Phenylidiazoniumchlorids wird mit einer alkal. Lsg. von Chromotropsäure versetzt. Aus der purpurnen Lsg. läßt sich der Farbstoff mittels N-Acetat aussalzen. — *1-Phenylazoäthylacetoacetatverb.* Wie vorstehend mit einer alkoh. Lsg. von Äthylacetoacetat. Das erhaltene bräunliche Öl widerstand allen Kristallisationsverss. — *1-Phenylazocetylacetonverb.*,  $C_{21}H_{20}O_2N_4$ . Darst. analog. Aus A. gelbe Nadeln, F. 159°. Mit Mineralsäuren keine charakterist. Färbungen. (Proceed. Roy. Irish Acad. Section B. 40. 94—101. Sept. 1931. Cork, Univ. Coll.) PANGRITZ.

**Friedrich Ellinger**, Über die Entstehung eines Körpers mit histaminähnlichen Wirkungen aus Histidin durch Kathodenstrahlen. Kathodenstrahlen lassen, ähnlich wie ultraviolette Strahlen (vgl. C. 1931. I. 1128), in Histidinlsgg. — aber auch im Histidinpulver — eine physiolog. wirksame Substanz entstehen (Darm- u. Uteruswirksamkeit am Meerschweinchen), die auch auf Grund ihrer Extrahierbarkeit (aus sodaalkal. Milieu mit heißem Chlf.) als histaminähnlich bezeichnet wird. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 161. 703—12. 3/9. 1931. Berlin, Inst. f. Strahlenforsch.) OPP.

**A. Ferrari und A. Scherillo**, Kristallographische Untersuchung einiger organischer Stoffe.  $\alpha, \beta$ -Diisoxazolylketon, monoklin ( $C_{24}$ ),  $a : b : c = 1,038 : 1 : 0,8646$ ,  $\beta = 91^\circ 37'$ , D. 1,48. Dimensionen der Elementarzelle  $a = 15,31 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,75 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,77 \text{ \AA}$ . Sie enthält 16 Moll. —  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\gamma, \gamma'$ -diisoxazolylfurozan, rhomb.,  $a : b : c = 1,18 : 1 : 0,87$ . D. 1,492. Dimensionen der Elementarzelle:  $a = 12,98 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,00 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,57 \text{ \AA}$ . 4 Moll. — Isoxazolverb.  $C_4H_2O_2N_4$  (aus  $C_2H_2$  u.  $HNO_3$ ), monoklin ( $C_2$ ).  $a : b : c = 1,500 : 1 : 3,546$ .  $\beta = 105^\circ 34'$ . D. 1,68. Dimensionen der Elementarzelle:  $a = 738 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,92 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,45 \text{ \AA}$ . 4 Moll. —  $\beta, \beta'$ -Dinaphthocarbazol, monoklin ( $C_{24}$ ).  $a : b : c = 1,169 : 1 : 0,6989$ .  $\beta = 114^\circ 14'$ . Größe der  $b$ -Achse:  $12,02 \text{ \AA}$ . Mit dem angegebenen Achsenverhältnis folgt eine Zelle mit 4 Moll. Mit diesem Ergebnis würde sich das spezif. Gewicht zu 1,37 berechnen, während 1,312 gemessen wurde. (Ztschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 80. 45—53. Sept. 1931. Mailand, Mineralog. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

**Joseph Algar und T. A. McCullagh**, Die Synthese von Chromanochinolininderivaten. Flavindogenide vom Typus I, dargestellt nach RYAN u. CRUICK-ALLAGHAN (Proceed. Roy. Irish Acad. Section B. 39. 124) jedoch ohne Isolierung der intermediären Flavanone, werden durch  $SnCl_2 + HCl$  zu den entsprechenden Aminoverbb. reduziert, die sich zu Chromanochinolinderiv. vom Typus II kondensieren lassen.

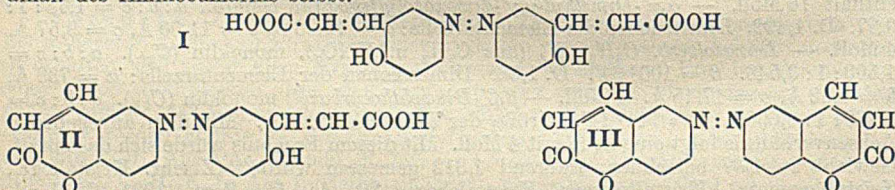
**Versuche.** *o-Nitrobenzylidenflavanon*,  $C_{22}H_{15}ON$  (I; R =  $[C_6H_5]$ ). Aus 2'-Oxybenzalacetophenon (2'-Oxychalkon) u. *o*-Nitrobenzaldehyd in mit HCl-Gas gesätt. alkoh. Lsg. Aus h. A. Nadeln, F. 155,5—156,5°. L. in Aceton, Chlf., Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist orange. — *2,3-[2-Phenylchromano-3,4]-chinolin*,  $C_{22}H_{15}ON$  (II; R =  $C_6H_5$ ). Aus dem vorigen in Eg. durch Red. mittels  $SnCl_2 + HCl$  u. Kondensation mittels  $K_2CO_3$ . Ausbeute über 40%. Aus A. Nadeln, F. 178—179°. Ll. in Aceton, Chlf. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist gelb mit grüner Fluorescenz. — *o-Nitrobenzyliden-4'-methoxyflavanon*,



$C_{23}H_{17}O_5N$  (I;  $R = C_6H_4 \cdot OCH_3$ ). Aus 2'-Oxyanisalacetophenon wie oben. Aus A. gelbliche Prismen, F. 149—150°. Gleiche Löslichkeitseigg. — 2,3-[2-Anisylchromano-3,4]-chinolin,  $C_{23}H_{17}O_2N$  (II;  $R = C_6H_4 \cdot OCH_3$ ). Darst. analog. Ausbeute 50%. Aus A. gelbliche Prismen. F. 165—166°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist gelb mit stark grüner Fluorescenz, die beim Stehen in Blau übergeht. — o-Nitrobenzyliden-3',4'-methylendioxyflavanon,  $C_{23}H_{15}O_6N$  (I;  $R = C_6H_3 : O_2CH_2$ ). Aus 2'-Oxypiperonalacetophenon wie oben. Aus Chlf. u. A. gelbliche Prismen. F. 179,5—180,5°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist purpurrot. — 2,3-[2-Piperonylchromano-3,4]-chinolin,  $C_{23}H_{15}O_3N$  (II;  $R = C_6H_3 : O_2CH_2$ ). Darst. wie oben. Schlechte Ausbeute. Aus A. gelbliche Prismen, die bei 175° sintern u. bei 177—178° schm. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist braun mit schwach grüner Fluorescenz. (Proceed. Roy. Irish Acad. Section B. 40. 84—89. Sept. 1931. Dublin, Univ. Coll.)

PANGRITZ.

**Duhkhaharan Chakravarti**, *Der Einfluß von Lactonringen auf die Farbe von Azofarbstoffen*. Im Anschluß an die Arbeit von SEN u. CHAKRAVARTI (C. 1928. II. 2013) wurden einige Azofarbstoffe mit Lactonringen durch Kuppeln von 1. Cumarin mit diazotierten Arylaminen oder 2. Phenolen u. verschiedenen Cumarinderivv. mit diazotiertem 6-Aminocumarin dargestellt. Das Verschwinden der auxochromen OH-Gruppe durch Lactonringbildung in der Reihe I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III wirkt sich in den auf der Faser erhältlichen Ausfärbungen wie folgt aus: I rotbraun, II gelb, III schwach gelb. Alle 3 Farbstoffe geben mit Alkalien rote Lsgg. Der Lactonring verringert die Affinität zur Faser; so geben das goldgelbe Cumarinazo-4,6-dimethylcumarin u. das grüngelbe Cumarinazo-4,7-dimethylcumarin nur fade gelbe Ausfärbungen auf Seide. Die entsprechenden Säuren konnten nicht dargestellt werden. Cumarinazo-4-methyl- $\alpha$ -naphthocumarin färbt orange dank der Ggw. des Naphthalinkerns. Einführung von OH-Gruppen — z. B. Cumarinazo-7-oxyl-4-methylcumarin — vertieft die Farbe nach rotbraun. Cumarinazodimethylanilin zeigt Indicatoreigg.: von gelb in alkal. tritt ein scharfer Umschlag nach violett in saurer Lsg. ein. Das graue Cumarinazo-7,8-dioxy-4-methylcumarin ergibt vielfältige Töne auf gebeizter Wolle. — 6-Jodcumarin u. 6-Aldehydocumarin kuppeln mit Diazoniumsalzen in 8-Stellung unter Ringöffnung. 6-Nitrocumarin gibt keine Azofarbstoffe u. diazotiertes Aminocumarin kuppelt nicht mit einer alkal. des Aminocumarins selbst.



**Versuche.** Azocumarin,  $C_{15}H_{10}O_4N_2$  (III). F. über 300°. Cumarinazo-o-cumarsäure,  $C_{18}H_{12}O_5N_2$  (II), Zers.-Punkt 177°. Azo-o-cumarsäure,  $C_{18}H_{14}O_6N_2$  (I), F. über 300°. Cumarinazo-4,7-dimethylcumarin,  $C_{20}H_{14}O_4N_2$ , F. 280°. Cumarinazo-4,6-dimethylcumarin,  $C_{20}H_{14}O_4N_2$ , F. 262°. Cumarinazo-4-methyl- $\alpha$ -naphthocumarin,  $C_{23}H_{14}O_4N_3$ , F. über 280°. Cumarinazo-7-oxyl-4-methylcumarin,  $C_{19}H_{12}O_5N_2$ , erweicht bei 205°. Cumarinazo-7,8-dioxy-4-methylcumarin,  $C_{19}H_{12}O_6N_2$ , erweicht bei 282°. Cumarinazoresorcin,  $C_{15}H_{10}O_4N_2$ , F. 245°. Cumarinazodimethylanilin,  $C_{17}H_{15}O_2N_3$ , F. 231°. — Azoverbb.: Aus p-Nitranilin u. 6-Jodcumarin,  $C_{15}H_{10}O_2N_5J$ ; aus 6-Aminocumarin u. 6-Jodcumarin,  $C_{18}H_{11}O_5N_2J$ ; aus 6-Aminocumarin u. 6-Aldehydocumarin,  $C_{19}H_{12}O_6N_2$ . — p-Nitrobenzolzazo-7,8-dioxy-4-methylcumarin,  $C_{19}H_{11}O_6N_3$ , erweicht bei 292°. (Journ. Indian chem. Soc. 8. 503—09. Aug. 1931. Calcutta, Presidency College.) BERSIN.

**J. Overhoff und J. P. Wibaut**, *Über die katalytische Hydrierung von Pyridinderivaten*. (Methyl- und Phenylpyridine, Chinolin, Pyridylpyrrole, Nicotyrine, Nicotin.)

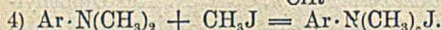
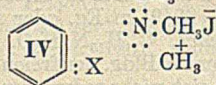
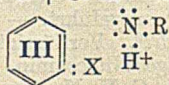
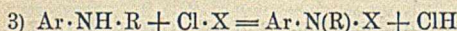
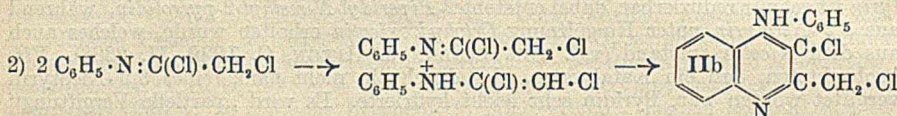
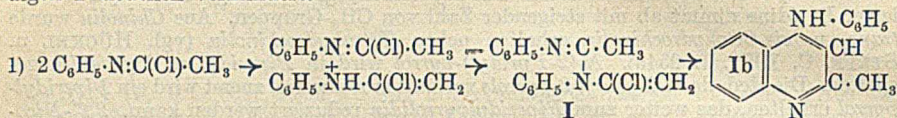
Die von den Vff. mittels eines nach ADAMS dargestellten Pt-Katalysators durchgeführte Hydrierung zeigte, daß bei durch Phenyl- oder Benzylgruppen substituierten Pyridinen nur der Pyridinring reduziert wird. Sind mehrere Phenylgruppen im Pyridinkern substituiert, so werden auch die Benzolkerne teilweise hydriert, wobei auch Abspaltung eines Phenylrestes stattfinden kann. Die Hydrierungsgeschwindigkeit methylsubstituierter Pyridine nimmt ab mit steigender Zahl von  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Aus *Chinolin* wurde *trans*- u. *cis*-*Octohydrochinolin* erhalten neben *Tetrahydrochinolin* (vgl. HÜCKEL u. STEPF, C. 1927. I. 2549). *N*-(2-Pyridyl)-pyrrol wird in *Piperidin* u. *Pyrrolidin* gespalten. Die Red. des 2-Pyridyl-2-pyrrols verläuft stufenweise, zuerst wird ein *Piperidylpyrrol* erhalten, das weiter zum *Piperidylpyrrolidin* reduziert werden kann. 2,2'-*Nicotyrin* ist schwer reduzierbar, dabei entsteht 2-Piperidyl-*N*-methyl-2-pyrrolidin, während aus 3,2'-*Nicotyrin* unter Ringöffnung *Octohydronicotin* erhalten wurde, welches auch aus dem *Nicotin* entstand (vgl. VON HARLAN u. HIXON, C. 1930. II. 2388). Vff. beobachteten, daß ein Katalysator, der durch ein nicht ganz reines 3,2'-*Nicotyrin* vergiftet worden war, Pyridin sehr leicht hydrierte. Es wird „partielle Vergiftung“ angenommen.

Versuche. Die Hydrierungen wurden in einer App. nach DE JONG u. WIBAUT (C. 1930. I. 2249) in Eg. oder absol. A. (in Ggw. von HCl) ausgeführt. — 2-Phenylpiperidinhhydrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Aus 2-Phenylpyridin. F. 57°. Verflüssigt sich im Exsiccator unter Bldg. der freien Base, Kp. 240°. Gibt ein öliges Nitrosamin. 4-Phenylpyridin ließ sich nicht reduzieren. — 2,6-Dicyclohexylpiperidin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}$ . Aus Diphenylpyridin. F. 63°. — 2,4,6-Tricyclohexylpyridin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}$ . Aus 2,4,6-Triphenylpyridin. Kp. ca. 400°. F. 47°. — Base,  $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}$ . Aus 2,3,5,6-Tetraphenylpyridin. F. 224—225°, nicht einheitlich. — Tetracyclohexylpyridin (?),  $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{N}$ . Aus Pentaphenylpyridin. F. 250—252°. — 2-Benzylpiperidin. Aus 2-Benzylpyridin. Kp. 260°. Pikrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ . F. 157—158°. Chloroplatinat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PtCl}_6$ . F. 216—217°. — 4-Benzylpiperidin. Die Hydrierung des 4-Benzylpyridins verläuft bedeutend langsamer als die des 2-Deriv. Kp. 266°. Pikrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ . F. 188°. — 2-Piperidyl-2-pyrrol,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Aus 2-Pyridyl-2-pyrrol in A. F. 93°. Hydrochlorid, F. 176°. Benzolsulfverb.,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . F. 125°. — 2-Piperidyl-2-pyrrolidin. Aus 2-Pyridyl-2-pyrrol in Eg. Pikrat,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7)$ . F. 215°. — 2-Piperidyl-3-pyrrol,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Aus 2-Pyridyl-3-pyrrol in A. F. 88—89°. Hydrochlorid, F. 207—208°. *Octohydronicotin*. Aus *Nicotin* in A. oder Eg. unter Überdruck, aus 3,2'-*Nicotyrin* in Eg. Hydrochlorid, F. 202°. Dibenzolsulfonooctohydronicotin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot(\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . F. 146°. — 3-Piperidyl-*N*-methyl-2-pyrrol. Als erste Hydrierungsstufe des 3,2'-*Nicotyrins* neben *Octohydronicotin*. Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ . F. 221°. — 2-Piperidyl-*N*-methyl-2-pyrrolidin (?). Aus 2,2'-*Nicotyrin*. Kp. 225—228°. Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7)$ . F. 189—190°. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50. 957—80. 15/10. 1931. Amsterdam, Univ.)

BERSIN.

Julius von Braun und Walter Rudolph, Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1918. I. 534.) Bei der Selbstveränderung von Imidchloriden (vgl. C. 1930. I. 1770), die sich von der Essigsäure u. von der Chloressigsäure ableiten, handelt es sich um die Rkk. 1 u. 2. — Nach HEYMONS (noch nicht veröffentlicht) führt die Rk. von *Acetanilid* +  $\text{PCl}_5$  bei energ. Einw. über I hinaus zum Chinolin-körper I b. — Auch bei der Chinolinisierung zu II b ist die Amidtblgd. die Vorstufe; die weitere Veränderung zu II b vollzieht sich hier aber besonders leicht. Das Gemeinsame beider Rkk. besteht in der H-Verschiebung u. in der Rk. der Gruppe  $>\text{NH}$  des einen Mol. mit der Gruppe  $\text{Cl}\cdot\text{C}$  eines zweiten Mol. — Es wird versucht, die Frage, warum sich in der vom Standpunkt der ster. Hinderung zu prüfenden Rk. 3 ein zu N o-ständiger Substituent in Ar anders, als in der Rk. 4 äußert, durch Hineinbeziehung der elektron. Betrachtung zu klären. — In einer Verb. III u. IV wird sich zu der räumlichen, von X ausgehenden Beeinflussung der Beweglichkeit von H (III) u. der Additionsfähigkeit des tert. N (IV) noch der elektrochem. Charakter von X hinzugesellen: in III wird ein negatives X (Cl, Br) den positiven H mehr in seinen Bereich ziehen, mehr binden u. umsetzungsunfähig mit  $\text{ClR}'$  machen, als ein positives X ( $\text{CH}_3$ ), in IV wird der Einfluß von X auf das  $\text{CH}_2$  des  $\text{CH}_2\text{J}$  der gleiche sein, d. h. im Endeffekt werden Cl bzw. Br schwächer ster. hindernd als  $\text{CH}_3$  wirken. Zur Stützung dieser Auffassung wurden Verss. mit Fluor mit seinem kleinen Volum gemacht: *o*-Fluor-*N*-dimethylanilin addiert bei IV mit großer Energie  $\text{CH}_2\text{J}$ , *o*-fluorierte Imidchloride dagegen verändern sich nur wenig. Bei III macht sich der Einfluß von Substituenten von stark ausgesprochenem elektronegativen Charakter (Cl u. F) wohl noch in m-Stellung, nicht

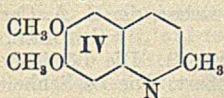
aber in *p*-Stellung bemerkbar, wegen der Einfluß der schwach positiven  $\text{CH}_3$ -Gruppe kaum in Erscheinung tritt. Das Hinzufügen einer *m*-ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zur *o*-Fluor- u. *o*- $\text{CH}_3$ -Verb. (III) äußert sich so, daß  $\text{CH}_3$  in *meta*, zum *o*-ständigen  $\text{CH}_3$  hinzugesellt, von unwesentlichem Einfluß ist; durch seine Ggw. wurde jedoch die Wrkg. des *o*-ständigen F deutlich vermindert.



Versuche. Umsetzungen der Acetyl- u. Chloracetylverb. mit  $\text{PCl}_5$  erfolgten zunächst bei  $20^\circ$ , bei Acetylverb. dann bei  $65^\circ$ , bei Chloracetylverb. bei  $60^\circ$ . — *o*-Fluoranilin gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  das quartäre Jodid, aus W., F.  $210^\circ$  (Zers.); zerfällt mit h. W. in  $\text{CH}_3\text{J}$  u. *o*-Fluor-*N*-dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NF}$ ; Kp.<sub>13</sub> 64— $65^\circ$ . — Pikrat, Nadeln, F.  $131^\circ$ . — Rückbildg. des Jodmethylats aus den Komponenten; mit  $\text{NaNO}_2$  in saurer Lsg. orangefarbene Färbung, Malachitgrünprobe blau-grün; mit  $\text{CH}_2\text{O}$  in saurer Lsg. + Alkali *p*-Oxymethylverb.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ONF} = (\text{HO} \cdot \text{CH}_2)_1 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{F})^3 \cdot [\text{N}(\text{CH}_3)_2]^4$ , Kp.<sub>0.1</sub> 115— $120^\circ$ . — Pikrat, F.  $125^\circ$ . — Jodmethylat, F.  $110^\circ$ . — Ausbeute am Alkalin  $60\%$ , Rest in alkal. Lsg. die durch Luftoxydation entstandene 4-Dimethylamino-3-fluorbenzoesäure. — Acetylderiv. des *o*-Fluoranilins, F.  $80^\circ$ ; Kp.<sub>14</sub> 140— $42^\circ$ . — Chloracetylverb., Kp.<sub>14</sub> 150— $151^\circ$ ; F.  $87^\circ$ . — Aus der Acetylverb. in ca.  $45\%$  Ausbeute das Imidchlorid  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NClF} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_3$ ; Kp.<sub>0.25</sub>  $70^\circ$ . — Chlorvinylaminbase  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{ClF} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{F}) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{F}) \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{CH}_3$ , aus Lg., F.  $85^\circ$ . — Aus Chloracetylfluoranilin etwas über  $80\%$  Imidchlorid  $\text{C}_8\text{H}_6\text{NCl}_2\text{F} = \text{F} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , Kp.<sub>0.2</sub> 83— $85^\circ$ . — Die zugehörige Chinolinbase ist wenig krystallisationsfreudig. — Acetylverb. von *m*-Fluoranilin, F.  $88^\circ$  gibt mit  $\text{PCl}_5$  das Imidchlorid  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NClF}$ , sd. fast wie die *o*-Verb., u. als Hauptprod. die Amidinbase  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{ClF}_2$ , aus Lg., F.  $74^\circ$ . — Aus 4,2 g *N*-Chloracetyl-*m*-fluoranilin, F.  $122^\circ$  resultieren 2,7 g Imidchlorid  $\text{C}_8\text{H}_6\text{NCl}_2\text{F}$ , Kp.<sub>0.55</sub> 112— $115^\circ$ ; bei der Dest. Chinolinisierung: Chlorhydrat der Chinolinbase  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{F}_2$ , Bräunung von  $206^\circ$  ab, Zers. bei  $216^\circ$ ; freie Base, F.  $186^\circ$ . — *m*-Chloranilin liefert aus 4 g Amid 2,5 g des Chlorhydrats der Chinolinbase  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_5$ , F.  $202^\circ$  u. 1,5 g Imidchlorid  $\text{C}_8\text{H}_6\text{NCl}_3$ , Kp.<sub>0.5</sub> 125— $126^\circ$ . — *m*-Toluidin, Chloracetylderiv., F.  $88^\circ$ ; Kp.<sub>0.2</sub>  $154^\circ$ , gibt mit  $\text{PCl}_5$  quantitativ das Chlorhydrat des Chinolinabkömmlings  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{N}_2$ , F.  $214^\circ$ . — 2-Fluor-3-nitrotoluol  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NF}$ , aus 2-Amino-3-nitrotoluol über das borfluorwasserstoffsäure Diazoniumsalz (erweicht von  $120^\circ$  an, zers. sich stürmisch bei  $143^\circ$ ) durch vorsichtige therm. Zers.; Kp.<sub>12</sub> 110— $111^\circ$ , riecht ähnlich Nitrobrzl. — Gibt mit  $\text{SnCl}_2$  Fluor-*m*-toluidin  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NF}$ ; Kp.<sub>12</sub> 85— $87^\circ$ . — Pikrat, F.  $205^\circ$ . — Chlorhydrat, F.  $197^\circ$ . — Acetylverb.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ONF}$ , Kp.<sub>14</sub> 167— $170^\circ$ . — Aus 3,7 g Amid entsteht mit  $\text{PCl}_5$  0,8 g Imidchlorid  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NClF}$ , Kp.  $97^\circ$  im Hochvakuum. Als Hauptprod. entsteht gleichzeitig das *HCl*-Salz der Chlorvinylaminbase. Die freie Base  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{ClF}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{F}) \cdot \text{N}[\text{C}(\text{Cl}) : \text{CH}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{F}$ ; aus Lg. u. A., F.  $90^\circ$ . — Chlorvinylbase aus *vic*-*o*-Xylidin  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$ , Krystalle, F.  $94^\circ$ . — Die Acetylverb. von *p*-Fluoranilin gibt im wesentlichen die Chlorvinylbase  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{ClF}_2$ ; Krystalle, aus A., F.  $101^\circ$ ; daneben nur sehr wenig eines Cl-haltigen Öles vom Verh. des Imidchlorids. — Beim Chloracetylderiv. des *p*-Fluoranilins, F.  $130^\circ$ , findet sich fast alles als Chlorhydrat der Chinolinbase, F.  $233^\circ$ , vor; freie Base  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ , F.  $152^\circ$ . — *p*-Chloranilin, Chloracetylverb. (F.  $168^\circ$ ) gibt mit  $\text{PCl}_5$  sehr wenig Imidchlorid, als fast alleiniges Prod. das Chlorhydrat der Chinolinbase  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_5$ , F.  $226^\circ$ . — *p*-Toluidin, Chloracetylverb. gibt mit  $\text{PCl}_5$

kein unverändertes Imidechlorid, sondern nur das *Chlorhydrat der p-Toluchinolinbase*  $C_{18}H_{17}N_2Cl_3$ , F. 270°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2465—73. 14/10. 1931. Frankfurt a.M., Univ.)

**Frigyes Konek**, *Über Synthese und pharmakodynamische Wirkung eines Homöo-papaverins (und Laudanosins)*. I. *Synthese eines neuen disubstituierten, des B-2-3-Dimethoxychinaldins*. (Experimentell bearbeitet von **János Doktay**.) Synthese

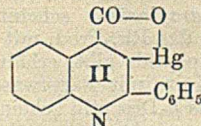
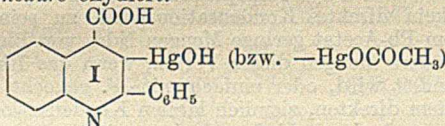


*Veratrol (I) → Nitroveratrol (II) → Veratrylamin (III) → m-p-Dimethoxychinaldin (IV)*. I wird in Eg. mit verd.  $HNO_3$  (1:5) nitriert, II in konz. HCl suspendiert, mit Sn reduziert; das gebildete III-Chlorhydrat wird unter Bzl. oder Ä. alkalisiert, in Ggw. von konz. HCl mit Paraldehyd

gemischt u. das gebildete IV-Chlorhydrat nach Zugabe von je  $\frac{1}{4}$  Vol. A. + Ä. bei gegen  $-10^\circ$  krystallisiert. Ausbeute 50%. Aus dem IV-Chlorhydrat wird die freie Base (IV) in wss. Lsg. mit  $NaHCO_3$  hergestellt; ihre physikal. u. chem. Eig. stehen denen des von CONRAD u. LIMPACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [1888]. 1650) synthetisierten *p-γ-Dimethoxychinaldins* nahe. Ll. in A., Bzl., Ä., l. in k. W.; Prismen oder Nadeln, F. 103°. IV-Chlorhydrat, Nadeln, ll. in W., zers. sich bei 220—225°; IV-Chloro-platinat, orangeroter krystallin. Nd. mit 2 Moll. Krystallwasser, F. 238—240°; IV-Pikrat, Krystalle, schmelzen unter Zers. bei 218°. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 47. 779—86. 1930. Budapest.)

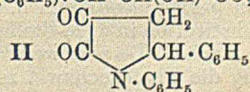
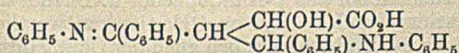
SAILER.

**Mieczysław Dominikiewicz**, *Quecksilber- und Halogenderivate der α-Phenylcinchoninsäure*. α-Phenylcinchoninsäure läßt sich leicht mit Hg-Acetat oder alk. HgO zu Verb. I mercurieren; mit Alkali erhält man die Oxy-Hg-Verb. als Na-Salz. Dieses verliert beim Trocknen die Löslichkeit in W. u. verwandelt sich in das Anhydrid II. Das Hg läßt sich in I leicht durch Halogen ersetzen (Einw. der Halogene auf die Suspension der Hg-Verb. bzw. von Halogen in Alkalihalogenid auf die wss. Lsg. von I). Die entsprechende Jodverb. wird durch Permanganat zu α-Phenyl-β-jod-α,β,γ-pyridin-tricarbonsäure oxydiert.



**Versuche**. α-Phenyl-β-acetoxymercuricinchoninsäure,  $C_{18}H_{13}O_4NHg$  (I); gelbe mkr. Nadeln; zers. sich ohne zu schmelzen; unl. in den meisten Lösungsm. — Anhydrid der α-Phenyl-β-oxymercuricinchoninsäure,  $C_{16}H_9NO_2Hg$  (II), entsteht beim Einleiten von  $CO_2$  in die alkoh. NaOH-Lsg. der Acetylverb. I; unl. Die Lsg. in NaOH scheidet auf Zusatz von A. das Na-Salz (Nadeln) aus, ll. in W. — α-Phenyl-β-jod-cinchoninsäure,  $C_{16}H_{10}NO_2J$ , aus der wss. Suspension von I u. J. in KJ. Hellgelbe Nadeln, F. 227—228°. — α-Phenyl-β-bromcinchoninsäure,  $C_{16}H_{10}NO_2Br$ , Nadeln, F. 231°. (Roczniki Chemji 11. 664—69. 1931. Warschau, Staatl. Inst. f. Hygiene.) SCHÖNFELD.

**G. Carrara**, *Über die Reaktion von Döbner*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1928. II. 895.) In der vorigen Mitt. wurde gezeigt, daß 4,5-Dioxo-1,2-diphenyltetrahydropyrrrol (II) (aus Brenztraubensäure u. Benzylidenanilin) mit einem weiteren Mol. Benzylidenanilin α-Phenyl-γ-cinchoninsäure liefert. Diese Rk. scheint allgemeinen Charakter zu haben, denn mit Benzyliden-β-naphthylamin oder mit *p*-Benzylidenaminophenol erhält man in noch besserer Ausbeute die entsprechende Naphthocinchonin- u. *p*-Oxyphenylcincho-  
I  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$



**ninsäure**. Die Rk. wird begünstigt durch die relative Beständigkeit der offenen Säure (I), die sich unter den Rk.-Bedingungen im Gleichgewicht mit ihrem Lactam, dem Pyrrolidonderiv. (II) befindet, so daß in Abwesenheit der SCHIFFSchen Base keine Cinchoninsäure entstehen kann. Auf die Ausführungen von CIUSA u. MUSAJO (C. 1930. I. 1473) über den Mechanismus der DÖBNERschen Rk. erwidert Vf., daß er sich vor allem mit der Rk. zwischen Brenztraubensäure u. Benzylidenanilin befaßt hat, daß die erwähnten Tetrahydrocinchoninsäuren nur bei den mit β-Naphthylamin ausgeführten Rk. isoliert worden sind. Eine Dihydrocinchoninsäure hat Vf. bei der nach SIMON (Ann. Chim. [8] 13 [1908]. 361) ausgeführten Rk. nicht isolieren können.

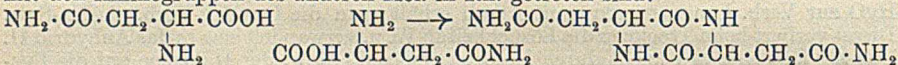
Dagegen habe er selbst als Zwischenprod. eine Dihydrosäure (III), nur mit anderer Lage der Doppelbindung u. mit dem Rest der SCHIFFSchen Base in  $\beta$ -Stellung angenommen. Auch die zu erwartenden Ausbeuten an Phenylcinchoninsäure seien sowohl nach dem von CIUSA u. MUSAJO, wie nach dem von Vf. angenommenen Rk.-Mechanismus die gleichen. Der einzige Unterschied sei der, daß die genannten Autoren den Vorgang als einfache Red. auffassen, während Vf. ihn als intramolekulare Red. betrachtet. (Gazz. chim. Ital. 61. 623—26. Aug. 1931. Mailand, Labor. der S. A. Carlo Erba.)

FIEDLER.

**L. Irrera**, *Löslichkeitsbeeinflussung* (Paar: *Pyramidon-Veronal*). Die Löslichkeit des *Veronals* in W. wird durch die Ggw. von *Pyramidon* vergrößert. Die Löslichkeitskoeffizienten sind bei kleinen Konz. unabhängig von der Temp. Unter Anwendung der Isochorenformel von VAN'T HOFF werden die Lösungswärmen des *Veronals* in Lsgg. von *Pyramidon* berechnet. Danach bilden sich mol. Komplexe zwischen *Veronal* u. *Pyramidon* nur in konz. Lsgg. (Gazz. chim. Ital. 61. 614—18. Aug. 1931. Messina, Univ.)

FIEDLER.

**C. Ravenna und R. Nuccorini**, *Cyclische Dipeptide des Asparagins*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1930. I. 3309.) Krystallisiertes *Asparagin* wird im offenen Gefäß mit Glycerin auf 160—170° erhitzt. Aus dem Rk.-Prod. werden isoliert: eine beträchtliche Menge  $\beta$ -Dipeptid der *Asparaginsäure*, wenig, nicht scharf identifiziertes  $\alpha$ -Dipeptid u. das *Diamid des  $\alpha$ -Cyclodipeptids*. Letzteres ist ein direktes Rk.-Prod. der Kondensation. des *Asparagins* in Glycerin, wobei die freien Carboxylgruppen des einen Mol. mit den Aminogruppen des anderen Mol. in Rk. getreten sind:



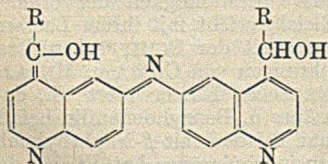
Das  $\alpha$ -Dipeptid scheint kein direktes Rk.-Prod. zu sein; es wird aus den letzten Mutterlaugen nach der Behandlung des Rk.-Prod. mit Barytwasser in der Kälte erhalten, was vermuten läßt, daß es aus etwas  $\alpha$ -Cyclodipeptid herrührt. Das  $\beta$ -Dipeptid der *Asparaginsäure* scheint auch kein direktes Kondensationsprod. zu sein, denn während das Rk.-Prod. mit neutralem Pb-Acetat geringe Mengen Ndd. von Bleiverbb. des  $\beta$ -Dipeptids gibt, erhält man größere Mengen dieser Verb., wenn das Rk.-Prod. in der Kälte mit Barytwasser behandelt wird, oder einfach mit W. gekocht worden war. Das  $\beta$ -Dipeptid scheint aus einem direkten, ziemlich labilen Kondensationsprod. herzurühren, das sich nach u. nach, auch durch bloßes Kochen mit W. umwandelt. Es wurde früher (vgl. C. 1930. I. 3309) die Vermutung ausgesprochen, daß diese Verb. entweder das *Anhydrid der Diketopiperazindiessigsäure* oder das hypothet.  $\beta$ -Cyclodipeptid der *Asparaginsäure* sein könnte; jetzt glaubt Vf. die Ggw. des Anhydrids ausschließen zu können, u. daß die labile Verb., die das  $\beta$ -Dipeptid ergibt, das  $\beta$ -Cyclodipeptid sei, es könne sich aber auch um ein komplizierteres Polypeptid handeln. Es ist bewiesen, daß in Glycerin die Kondensation des *Asparagins* in unbedeutender Menge mittels der freien Carboxylgruppen erfolgt, überwiegend treten die Säureamidgruppen in die Rk. ein. (Gazz. chim. Ital. 61. 657—64. Aug. 1931. Pisa, Labor. der Landwirtschaftl. Hochsch.)

FIEDLER.

**Ernst Späth**, *Neuere Alkaloidsynthesen*. Zusammenfassender Vortrag. (Chem. Rdsch. Mitteleuropa Balkan 8. 67—69. 73—75. 16/10. 1931. Wien.) HELLRIEGEL.

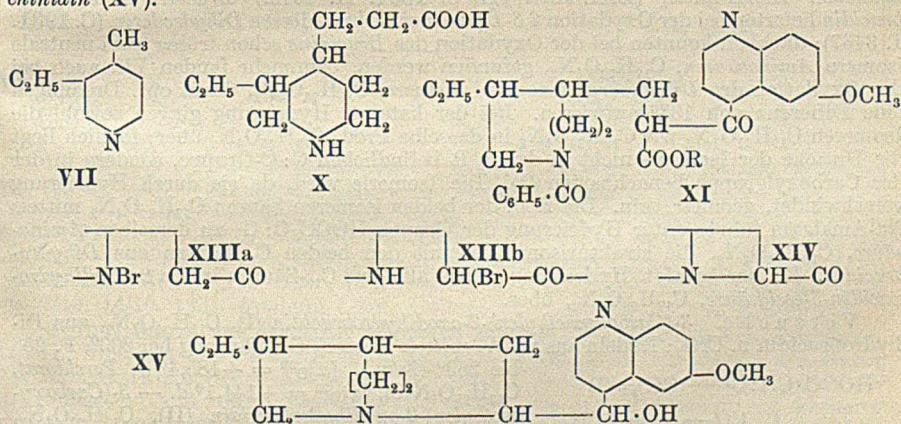
**Tito Pavolini**, *Über die Thalleiochinreaktion*. Für den positiven Ausfall der Thalleiochinrk. bei *Chinin* u. *Cuprein* (Smaragdgrünfärbung auf Zugabe von Chlorwasser u.  $\text{NH}_3$  zur verd. Alkaloidlsg.) ist in Analogie zur Bldg. von Indamin durch Oxydation von p-Phenylendiamin u. Anilin u. von Indophenol aus p-Aminophenol u. Phenol die Substitution in 6 (p)-Stellung des Chinolinrings durch  $\text{OCH}_3$  bzw. OH mitverantwortlich zu machen. Da aber weder 6-Methoxy-, noch 6-Oxychinolin, noch auch der Chinuclidinring die Thalleiochinrk. zeigten, muß diese durch Zusammenwirken des Chinuclidin u.

des Chinolinrings zustande kommen. Anlagerung des Cl an N im Chinolinring würde letzteren in einen äußerst instabilen Zustand versetzen; im Falle des Chinins z. B. würde das Halogen alsbald vom Chinolinstickstoff weg die sek. Alkoholgruppe der Brücke teilweise zu  $=\text{C}-\text{OH}$  oxydieren, u. unter Freiwerden von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  u.  $\text{HCl}$  würde als Endprod. der Oxydation eine Verb. nebenstehender Zus., wo R den Chinuclidinring



bezeichnet, gebildet werden. Diese Hypothese ergibt sich aus dem positiven Ausfall der Thalleiochinkr. bei *Chinotenin*, das eine sek. Alkoholgruppe besitzt, dem negativen bei *Chininon*. (Boll. chim. farmac. 70. 795—99. 15/10. 1931. Turin.) HELLRIEGEL.

**Paul Rabe, Wilhelm Huntenburg, Albrecht Schultze und Gunther Volger, Die Totalsynthese der Chinaalkaloide Hydrochinin und Hydrochinidin.** (Zur Kenntniss der Chinaalkaloide. XXV. Mitt.) (XXIV. vgl. C. 1922. I. 820.) Die Synthese von *Hydrochinin* u. *Hydrochinidin* setzte die Synthesen von *Chininsäure* u. *Homocincholoipon* (X) voraus, die Vff. auf folgendem Wege gelangen: 1. Acetessigester u. p-Methoxyanilin wurden zu *Acetessig-p-methoxyanilid* kondensiert, dieses durch Ringschluß in *2-Oxy-4-methyl-6-methoxychinolin* übergeführt, weiter zu *2-Chlor-4-methyl-6-methoxychinolin* umgesetzt, darin das Cl durch H zu *4-Methyl-6-methoxychinolin* ersetzt, dieses mit Benzaldehyd zu *4-Styryl-6-methoxychinolin* kondensiert, dessen Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$  in wss. Pyridinlsg. zu *6-Methoxychinolin-4-carbonsäure*, *Chininsäure*, führte. 2. Die Darst. des *Homocincholoipons* (X) ging aus vom  $\beta$ -Collidin (C. 1921. III. 169; 1927. II. 2305) (VII), das nach RABE u. KINDLER (C. 1919. III. 1013) mit Chloral zu  $\alpha$ -Trichlor- $\beta$ -oxy- $\gamma$ -(3-äthyl-4-pyridyl)-propan kondensiert wurde. Dieses wurde durch alkoh. NaOH in  $\beta$ -(3-Äthyl-4-pyridyl)-acrylsäure umgewandelt, deren katalyt. Red. mit Pt-Mohr (vgl. VAVON, C. 1914. I. 1504) zu (X) führte, aus deren 4 opt. Isomeren das *Homocincholoipon* durch Überführung in die stark bas. Äthylester u. die fraktionierte Krystallisation ihrer sauren d-Tartrate abgetrennt werden konnte. Durch Kondensation des *N-Benzoylhomocincholoiponäthylesters* mit *Chininsäureäthylester* entsteht der  $\beta$ -Ketonsäureester XI, aus dem durch Entfernung des Carbäthoxyls u. des Benzoyls das *Keton Hydrochinotoxin* erhalten wird. Die Schließung des Chinuclidinringes zu *Hydrochinonin* (XIV) kann auf 2 Wegen erfolgen: Entweder nach der Methode von RABE (C. 1911. III. 961) über *N-Bromhydrochinotoxin* (XIIIa) oder nach der Methode von KAUFMANN (C. 1913. IV. 1760) über *C-Bromhydrochinotoxin* (XIIIb). Die katalyt. Hydrierung von XIV führt zu den stereoisomeren Alkoholen *Hydrochinin* u. *Hydrochinidin* (XV).



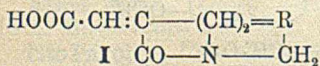
**Versuche.** *Acetessig-p-methoxyanilid* (I),  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , aus Acetessigester u. p-Anisidin durch Erhitzen mit oder ohne Solventnaphtha. — *2-Oxy-4-methyl-6-methoxychinolin* (II),  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus I durch Erhitzen mit  $90^\circ/0$ ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , F.  $253^\circ$  nach Reinigung über das Hydrochlorid. — *2-Chlor-4-methyl-6-methoxychinolin* (III),  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ONCl}$ , aus II durch Erhitzen auf  $115^\circ$  mit  $\text{PCl}_5$  u.  $\text{POCl}_3$ ; gelbliche Nadeln aus Lg., F.  $145^\circ$ . — *4-Methyl-6-methoxychinolin* (*6-Methoxylepudin*) (IV),  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$ , aus III durch Red. mittels Al u.  $75^\circ/0$ ig. Essigsäure oder durch katalyt. Red. mittels Pd-Mohr in alkoh. KOH, F.  $52^\circ$ . — *4-Styryl-6-methoxychinolin* (V),  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$ , aus IV durch Kondensation mit Benzaldehyd (+  $\text{ZnCl}_2$ ); Krystalle aus Bzn., F.  $75^\circ$ . — *Chininsäure* (VI),  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , aus V durch Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$  in  $50^\circ/0$ ig. wss. Pyridin bei  $0-10^\circ$ . — *Äthylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , F.  $69^\circ$ . —  $\alpha$ -Trichlor- $\beta$ -oxy- $\gamma$ -(3-äthyl-4-pyridyl)-propan, *Chloral- $\beta$ -kollidin* (VIII),  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONCl}_3$ , aus  $\beta$ -Kollidin (VII) u. Chloral unter Zusatz von wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$ , Krystalle aus  $96^\circ/0$ ig. A., F.  $139^\circ$ . —  $\beta$ -(3-Äthyl-4-pyridyl)-acrylsäure (IX),  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus VIII, das in eine Lsg. von Na in  $99,5^\circ/0$ ig. A. eingetragen wird. F.  $248^\circ$  nach Reinigung über das Hydrochlorid  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$ , F.  $190^\circ$  (Zers.). —  $\beta$ -(3-

*Äthyl-4-piperidyl-propionsäure* (X),  $C_{16}H_{19}O_2N$ , aus dem Hydrochlorid von IX durch Hydrierung mittels hoch akt. Pt-Mohrs bei 60—70° u. 3 atü in salzsaurer Lsg. Gemisch der  $\beta$ -(3-Äthyl-4-piperidyl)-propionsäureäthylester,  $C_{12}H_{23}O_2N$ , aus dem Hydrochlorid von X u. 3% ig. alkoh. HCl.  $Kp_{0,3}$  114—117°. — *Saures d-Tartrat des Homocincholoiponäthylesters*,  $C_{16}H_{23}O_8N$ , aus vorst. Estergemisch u. d-Weinsäure; F. unscharf 123—124° (Zers.);  $[\alpha]_D^{18} = +6,6^\circ$  in absol. A. — *Homocincholoiponäthylester*,  $C_{12}H_{23}O_2N$ , aus vorst. Verb. durch Zerlegen mittels n-KOH u. Chlf.;  $Kp_{0,1}$  112—114°.  $[\alpha]_D^{18} = +5,6^\circ$  in absol. A.;  $[\alpha]_D^{18} = +19,0^\circ$  in Substanz;  $D_4^{17}$  0,9859;  $n_D^{19} = 1,4692$ ; Mol.-Refr.: ber. 60,67; gef. 60,25. — *N-Benzoylhomocincholoiponäthylester*,  $C_{19}H_{27}O_3N$ , aus vorst. Verb. in wss. Chlf. u. Benzoylchlorid unter Zusatz von  $K_2CO_3$ ;  $Kp_{0,2-0,3}$  197—200°. — *Hydrochinotoxin* (XII),  $C_{20}H_{26}O_2N_2$ , aus vorst. Ester u. dem Ester von VI nach RABE u. KINDLER (C. 1919. III. 1013) durch Kondensation mittels Na-Äthylat. Reinigung über das neutrale *Dibenzoyl-d-tartrat*. F. 170° (Zers.);  $[\alpha]_D^{18} = -39,5^\circ$  (in A. u. Chlf. 1:2); Zerlegung mittels NaOH u. Ä. — *N-Bromhydrochinotoxin* (XIIIa),  $C_{20}H_{25}O_2N_2Br$ , aus XII analog Bromochinotoxin (RABE, C. 1911. III. 961); Nadeln, F. 117° (nach Sintern). — *Dihydrobromid des C-Bromhydrochinotoxins* (XIIIb),  $C_{20}H_{27}O_2N_2Br_2$ , aus XII nach KAUFMANN (C. 1913. IV. 1760). — *Hydrochinonin* (XIV),  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ , aus XIIIa nach RABE (l. c.) oder aus XIIIb nach KAUFMANN (l. c.); F. 99—100°;  $[\alpha]_D^{20} = +68,8^\circ$  in abs. A.;  $[\alpha]_D^{20} = +65,0^\circ$  in 96% ig. A. — *Hydrierung frischer Hydrochinoninon*-(XIV)-Lsg. in verd. HCl mittels Pd-Mohr unter 0,1 atü liefert nur *Hydrochinidin* (XV),  $C_{20}H_{26}O_2N_2$ , F. 168—169°;  $[\alpha]_D^{18} = +230,6^\circ$ ; *Hydrochinin* (XV),  $C_{20}H_{26}O_2N_2$ , wird nur aus frischen Lsgg. von im Gleichgewicht befindlichen Gemischen der Keto- u. Enolformen des Hydrochininons, (XIV) analog u. neben Hydrochinidin erhalten; F. 169°;  $[\alpha]_D^{18} = -140,4^\circ$  in abs. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2487—2500. 14/10. 1931. Hamburg, Univ.)

A. HOFFMANN.

**Hermann Leuchs, Fritz Kröhnke und Helmut Schulte Overberg**, *Über den Zusammenhang der C<sub>19</sub>-Säuren aus Brucidin und Dihydrobrucidin*. (Über *Strychnosalkaloide*. LXII. Mitt.) (LXI. Mitt. vgl. C. 1931. II. 2615.) *Brucidin* u. *Dihydrobrucidin* lieferten bei der Oxydation 2,3-Dioxonucidin bzw. dessen *Dihydroderiv.* (C. 1931. I. 3467); daneben konnten bei der Oxydation des *Brucidins* schon früher zwei neutrale isomere *Aminosäuren*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2$ , gefunden werden. Nunmehr fanden Vff. auch bei der Oxydation des *Dihydrobrucidins* zwei Isomere,  $C_{19}H_{24}O_4N_2$ , deren opt. Drehungen eine Differenz von 133° aufwiesen. Bei der katalyt. Hydrierung gingen sowohl die Isomeren  $C_{19}H_{22}O_4N_2$  wie  $C_{19}H_{24}O_4N_2$  in dasselbe Prod.  $C_{19}H_{26}O_4N_2$  über; folglich liegt die Ursache der Isomerie nicht in der in R befindlichen C: C-Gruppe, sondern in der der Carboxylgruppe benachbarten (I). Die Isomerie wird, da sie durch Hydrierung verschwindet, geometr. sein. Die Red. der beiden isomeren Säuren  $C_{19}H_{22}O_4N_2$  mittels Na-Amalgam führte unter Hydrierung der Gruppe HOOC·C: C· zu derselben *Aminosäure*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2$ , die strukturisomer ist mit den beiden  $C_{19}$ -Säuren aus *Dihydrobrucidin*. Bei der katalyt. Hydrierung gingen alle drei  $C_{19}$ -Säuren in die 2-Oxidihydro-nucidin-3-essigsäure,  $C_{19}H_{26}O_4N_2$ , über.

Versuche. 3-(Carboxymethylen)-2-oxidihydrobrucidin (I),  $C_{19}H_{24}O_4N_2$ , aus Dihydrobrucidin u.  $CrO_3$ ; Nadeln aus w. W. mittels Aceton, Gelbfärbung bei 200°, F. 258 bis 260° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} = +185,4^\circ/d$ ; *Perchlorat*,  $C_{19}H_{25}O_8N_2Cl$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +141,1^\circ/d$ . — 3-(Carboxymethylen)-2-oxidihydrobrucidin (II),  $C_{19}H_{24}O_4N_2$ , neben vorst. Verb., Prismen aus w.,  $[\alpha]_D^{20} =$



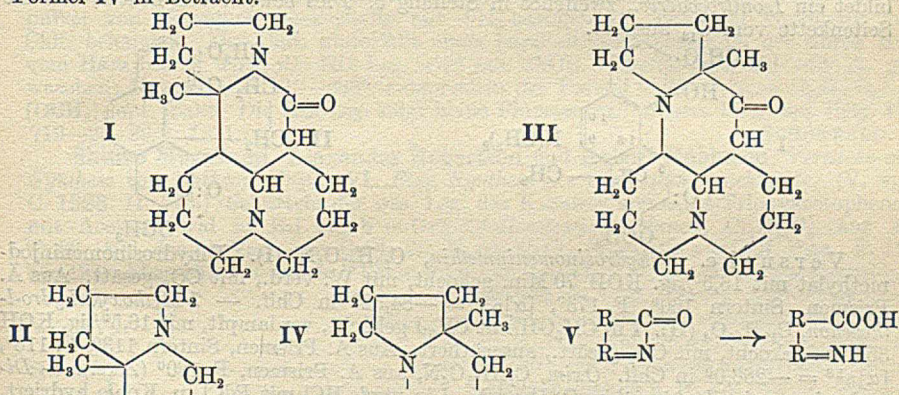
+51,7°/d. — *Verb.*  $C_{19}H_{26}O_4N_2$ , aus vorst. Verbb. I u. II durch Red. mittels Pt-Oxyd,  $[\alpha]_D^{23} = +100^\circ/d$  bzw. +95°/d; *Perchlorat*,  $C_{19}H_{27}O_8N_2Cl$ , Tafeln,  $[\alpha]_D^{22} = +74,2^\circ/d$ . — 2-Oxidihydro-nucidin-3-essigsäure,  $C_{19}H_{26}O_4N_2$ , aus beiden Isomeren  $C_{19}H_{22}O_4N_2$  bei der Red. mittels Pt-Oxyd, Blättchen, die bei 260° sintern.  $[\alpha]_D^{20} = +100,5^\circ/d$  bzw. 104,4°/d bzw. 97,4°/d; *Perchlorat*,  $C_{19}H_{27}O_8N_2Cl$ , Prismen,  $[\alpha]_D^{20} = +74,9^\circ/d$ . — 2-Oxonucidin-3-essigsäure,  $C_{19}H_{24}O_4N_2$ , aus beiden Isomeren  $C_{19}H_{22}O_4N_2$  bei der Red. mit 2,3% ig. Na-Amalgam; *Perchlorat*,  $C_{19}H_{25}O_8N_2Cl$ , Blättchen,  $[\alpha]_D^{20} = +48,6^\circ/d$  bzw. +48,8°/d bzw. 50,3°/d. Entfärbt, in n.  $KHCO_3$ -Lsg.,  $1/12$ -n.  $KMnO_4$  sofort; gibt bei der katalyt. Hydrierung die oben beschriebene Verb.  $C_{19}H_{26}O_4N_2$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2539—43. 14/10. 1931. Berlin, Univ.)

A. HOFFMANN.

**K. Winterfeld, A. Kneuer und F. W. Holschneider**, *Über die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Lupanin*. (Vgl. WINTERFELD u. KNEUER, C. 1931. I. 1292.) Im Gegensatz zu CLEMO u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 856) haben Vff. wie früher (l. c.) beim d-Lupanin nun auch bei ganz reinem racem. *Lupanin*, F. 99°,



durch die Spaltung mit HJ  $\beta$ -Lupinan,  $C_{10}H_{19}N$ , erhalten. Das Pikrat des reinen Prod. zeigte weder mit dem Pikrat des Spaltprod. aus *d*-Lupanin, noch mit dem des Spaltprod.  $C_{10}H_{19}N$  aus *Matrin* eine F.-Depression, ebenso verhielten sich die Hg- u. Au-Salze. Da nach CLEMO u. Mitarbeitern *Lupanin* in *Sparteine* übergeführt werden kann, gilt dieser Abbau auch für *Sparteine*. Nach WINTERFELD u. IPSEN (C. 1928. II. 56, vgl. auch C. 1929. II. 1681) steht das zweite N-Atom der Lupinenalkaloide *Sparteine*, *Lupanin* u. *Oxylupanin* in einem am  $\alpha$ -C-Atom methylierten Pyrrolidinring. Demnach schreiben Vff. dem *Lupanin* die Struktur I bzw. II, dem *Sparteine* die Struktur III bzw. IV zu. Bei der Einw. von  $PCl_5$  auf *Lupanin* wurde *Dichlorlupanin* erhalten, ähnlich wie KONDO aus *Matrin*, das nach Vff. eine dem *Lupanin* ähnliche Konst. hat, neben einer unbeständigen *Monochlorverb.* das gut kristallisierte *Dichlormatrin* erhielt (C. 1927. I. 1961). Vff. wenden sich gegen die von KONDO vertretene Ansicht über den Verlauf dieser Rk. — Während sich *Matrin* durch alkoh. KOH zu *Matrinsäure* verseifen läßt (nach KONDO wie V), erfolgt eine ähnliche Rk. beim *Lupanin* nicht, woraus Vff. folgern, daß die Stellung der Carbonylgruppe im *Lupanin* eine andere ist als im *Matrin*. Auf Grund dieses Verh. kommt für *Matrin* Formel I, für *Lupanin* Formel III u. für *Sparteine* Formel IV in Betracht.



Versuche. *d*-Lupaninbitartrat,  $C_{19}H_{30}O_7N_2$ , aus den Komponenten, Krystalle aus W., F. 194°. — *Lupanin*,  $C_{10}H_{19}N$ , aus racem. Lupanin u. rauchender HJ (+P), Fl. von stark betäubendem Geruch, Kp.<sub>12-13</sub> 82–83°; daneben höher sd. Anteile. *Pikrat*, Prismen, F. 163°. *Goldsalz*, Blättchen, F. 143–144°; *Hg-Salz*, Prismen, F. 205 bis 206°. — *Dichlorlupanin*,  $C_{15}H_{22}ON_2Cl_2$ , aus salzsaurem Lupanin (F. 127°) u.  $PCl_5$ ; Nadeln aus PAe., F. 112–113°;  $[\alpha]_D = +82,5^\circ$ . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 64. 2415 bis 2419. 14/10. 1931. Freiburg i. Br., Univ.) A. HOFFMANN.

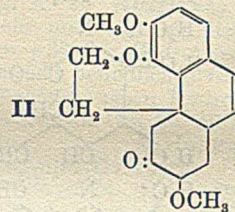
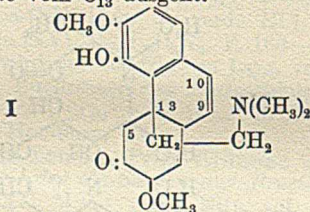
Sydney Smith und Geoffrey Millward Timmis, *Die Alkaloide von Mutterkorn*. Teil II. *Ergotinin und Pseudoergotinin*. (I. vgl. C. 1930. II. 3031.) Neben den früher aus Mutterkorn erhaltenen Alkaloiden *Ergotoxin* u. *Ergotinin* wird durch fraktionierte Krystallisation von rohem *Ergotinin* aus Aceton ein drittes Alkaloid mit kleinerer Drehung u. geringerer Löslichkeit in Aceton erhalten. Dies wird nunmehr als *Ergotinin* bezeichnet, das früher beschriebene als *Pseudoergotinin*. — Die Mengenverhältnisse von *Ergotinin* u. *Pseudoergotinin* sind in verschiedenen Sorten Mutterkorn verschieden, während *Ergotoxin* immer das Hauptalkaloid ist. — Der von BARGER u. CARR (Journ. chem. Soc., London 91 [1907]. 337) für *Ergotinin* angegebene Drehwert entspricht einem Gemisch, mit dem höherdrehenden Alkaloid als Hauptbestandteil. — *Pseudoergotinin* u. *Ergotinin* werden durch sd. A. u. Phosphorsäure in *Ergotoxin* übergeführt; *Pseudoergotinin* wird durch sd.  $CH_3OH$  teilweise in *Ergotinin* umgewandelt. — *Pseudoergotinin* ist wahrscheinlich isomer mit *Ergotoxin*, während *Ergotinin* 1 Mol.  $H_2O$  weniger enthält. — Die von BARGER u. CARR (l. c.) für *Ergotoxin* vorgeschlagene Formel  $C_{35}H_{41}O_6N_5$  ist wahrscheinlich zu ändern. — Beide Alkaloide schm. u. zers. sich bei derselben Temp. u. geben die Farbrk. von KELLER u. die VAN URK-Probe (vgl. SMITH, C. 1930. II. 3821), beide haben ähnliche Absorptionsspektren; unterschieden werden sie durch ihre spezif. Drehungen u. ihre Löslichkeit.

Versuche. *Ergotinin*, Prismen, 1 g l. in 471 g absol. A. oder in 34 g Aceton bei 15,5°. —  $[\alpha]_D + 365^\circ$ ;  $[\alpha]_{5461} + 459^\circ$  ( $c = 0,35$  in Chlf.);  $[\alpha]_D + 348^\circ$ ;  $[\alpha]_{5461} + 439^\circ$

( $c = 0,15$  in absol. A.);  $[\alpha]_D + 381^\circ$ ;  $[\alpha]_{5461} + 478$  ( $c = 1,13$  in Aceton). — Die spezif. Drehung in Chlf. ändert sich mit der Konz. (vgl. TANRET, Journ. Pharmac. Chim. 24 [1906]. 397); es entsprechen  $c$  in Chlf.: 3,358; 1,69; 0,8472; 0,4195 u. 0,2180 die Werte für  $[\alpha]_D$ : 377,5°; 373,3°; 369,2°; 364,8° u. 365,9° u. die Werte für  $[\alpha]_{5461}$ : 473,2°; 467,7°; 463,4°; 459,2° u. 457,6°. — *Pseudoergotinin*,  $[\alpha]_D + 410^\circ$ ;  $[\alpha]_{5461} + 513^\circ$  ( $c = 0,353$  in Chlf.);  $[\alpha]_D + 403^\circ$ ;  $[\alpha]_{5461} + 509^\circ$  ( $c = 1,04$  in Aceton); ist in organ. Lösungsmm. mehr l. als Ergotinin. (Journ. chem. Soc., London 1931. 1888—91. Aug. Dartford.)

BUSCH.

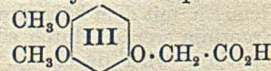
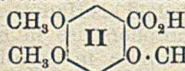
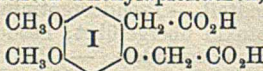
**Kakuji Goto und Hideo Shishido**, *Sinomenin und Disinomenin*. XXVIII. Über den Hofmannschen Abbau des Dihydrosinomenins. (XXVII. vgl. C. 1931. II. 2998.) Derselbe führte über das Methin I zum 7-Methoxydehydro-l-thebenon (II) u. weiter durch Hydrierung der 9,10-Doppelbindung zum 7-Methoxy-l-thebenon, welches auch durch Hydrierung von I u. nachfolgenden Abbau erhalten wurde. — Bemerkenswert ist die stufenweise Umkehrung der Drehungsrichtung vom Sinomenin zum 7-Methoxy-l-thebenon, welche Erscheinung schon beim l-Thebenon selbst beobachtet wurde (XXIV. Mitt., C. 1931. I. 2061). Über die möglichen Ursachen vgl. Original. — 7-Methoxy-l-thebenon bildet ein Isonitrosoderiv., zweifellos in Stellung 5. Dies beweist von neuem, daß die Seitenkette vom C<sub>13</sub> ausgeht.



**Versuche.** *Dihydrosinomeninmethin*, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N (I). Dihydrosinomeninjodmethylat mit 16,5%ig. KOH 70 Min. gekocht, mit W. verd., mit CO<sub>2</sub> gesätt. Aus Ä. Prismen, Sintern 160°, F. 173°,  $[\alpha]_D^{18} = -84,32^\circ$  in Chlf. — *7-Methoxydehydro-l-thebenon*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (II). I in CH<sub>3</sub>OH mit CH<sub>3</sub>J gekocht, verdampft, mit 16,5%ig. KOH 35 Min. gekocht, mit CO<sub>2</sub> gesätt., ausgeäthert. Aus Ä. Prismen, Sintern 113°, F. 118°,  $[\alpha]_D^{18} = -286,0^\circ$  in Chlf. *Oxim*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, aus A. Prismen, F. 180° (Zers.). — *Dihydrosinomenindihydromethin*, C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>N. I in verd. HCl mit PdCl<sub>2</sub> u. Kohle hydriert, mit Soda alkalisiert, ausgeäthert. Aus Ä. Prismen, Sintern 123°, F. 133°,  $[\alpha]_D^{18} = +2,09^\circ$  in Chlf. — *7-Methoxy-l-thebenon*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. 1. Aus vorigem über sein Jodmethylat wie oben. 2. Durch Hydrieren von II wie vorst. Aus Ä. Prismen, Sintern 122°, F. 128°,  $[\alpha]_D^{18} = -147,66^\circ$  in Chlf. *Oxim*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, aus Essigester dicke Platten, Sintern 145°, F. 168°. — *5-Isonitrosoderiv.*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N. Voriges in Ä. gel., Na-Draht zugegeben, unter Eiskühlung Amylnitrit eingetropt, nach Stehen über Nacht Nd. in Eiswasser gel., mit CO<sub>2</sub> gefällt. Harzig, l. in Ä. (Bull. chem. Soc. Japan 6. 229—33. Sept. 1931.)

LINDENBAUM.

**F. B. La Forge**, *Rotenon*. XV. Die Struktur der Derrssäure. (XIV. vgl. HALLER u. LA FORGE, C. 1931. II. 2744.) LA FORGE u. SMITH (C. 1930. II. 1557) haben die Derrssäure als Dimethoxyphenyläpfelsäure, die Rissäure als entsprechende Tartronsäure angesehen; TAKEI (C. 1931. II. 1765) hat angenommen, daß die CH<sub>3</sub>O-Gruppen in 2,5 stehen. Inzwischen haben sich aber diese Annahmen als unhaltbar erwiesen. Derrssäure kann keine Dimethoxyphenyläpfelsäure sein; sie ist ohne Anhydridbildung, destillierbar, zeigt keine der Eig. der von ALEXANDER (LIEBIGS Ann. 258 [1890]. 67) untersuchten Phenyläpfelsäuren, ist ebenso wie Rissäure u. Decarboxyrißsäure opt. inakt.,

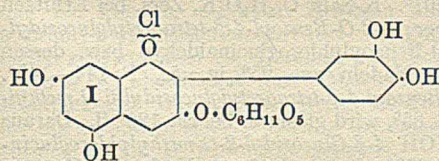


u. läßt sich nicht spalten. Decarboxyrißsäure enthält kein OH u. läßt sich nicht zu einer Benzoesäure oxydieren, kann also nicht, wie TAKEI annimmt, 2,5-Dimethoxymandelsäure sein. Synthet. 2,5-Dimethoxymandelsäure erwies sich zudem als verschieden von Decarboxyrißsäure. — Decarboxyrißsäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, liefert mit PCl<sub>5</sub> eine Säure C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl; es wird also kein OH ersetzt. Es ist also anzunehmen, daß Derrssäure, Rissäure u. Decarboxyrißsäure außer 2 CH<sub>3</sub>O noch ein indifferentes O-Atom enthalten; aus der Bldg. von 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzoesäure aus Derritol (SMITH u. LA FORGE, C. 1931. I. 2020) u. aus Dehydrodeguelin (CLARK, C. 1931. II. 2745) ergeben sich die

Formeln I für *Derrsäure*, II für *Rissäure*, III für *Decarboxyrißsäure*. Bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf *Rissäure* wird  $\text{CO}_2\text{H}$  durch  $\text{NO}_2$  ersetzt; das Rk.-Prod. wurde von TAKEI als Nitrodimeoxybenzoesäure angesehen, ist aber in Wirklichkeit Nitrodecarboxyrißsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$ . Die Säure der Formel III wurde synthetisiert u. erwies sich als ident. mit Decarboxyrißsäure. — *Decarboxyrißsäure*, *3,4-Dimethoxyphenoxycyessigsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (III), durch Erhitzen von *Rissäure* auf  $270^\circ$  oder aus der Na-Verb. des 1-Oxy-3,4-dimethoxybenzols u. Jodessigester bei  $140\text{--}150^\circ$  nach Verseifung mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . Prismen, F.  $116\text{--}117^\circ$ . Krystallopt. s. Original. — *Chlordecarboxyrißsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$ , aus III u.  $\text{PCl}_5$ . Nadeln, F.  $146^\circ$ . *Äthylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Cl}$ , F.  $83^\circ$ . *Nitrodecarboxyrißsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$ , aus II u. verd.  $\text{HNO}_3$  bei  $100^\circ$ . F.  $214\text{--}215^\circ$ . *Äthylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$ , F.  $164$  bis  $165^\circ$ . *Bromdecarboxyrißsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br}$ , aus III u. Br in  $\text{CCl}_4 + \text{Chlf.}$  F.  $150^\circ$ . — *2,3-Dimethoxymandelsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , aus Dimethoxybenzaldehydbisulfid u. KCN. F.  $96^\circ$ . *2,5-Dimethoxybenzaldehyd*, aus 2,5-Dioxybenzaldehyd u. Dimethylsulfat. F.  $52^\circ$ . *2,5-Dimethoxymandelsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , Nadeln, F.  $101^\circ$ . — *1-Oxy-3,4-dimethoxybenzol*, aus 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzoesäure bei  $230^\circ$ . (Journ. Amer. chem. Soc. **53**. 3896 bis 3901. Okt. 1931. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) OSTERTAG.

L. Michiels, Über *Mitraphyllin*. Zwecks Darst. von *Mitraphyllin* wird das Rindenpulver von *Mitragyna macrophylla* mit  $\text{NH}_3$ -haltigem A., dann im Perkolator mit Chlf. behandelt. Das Chlf. hinterläßt einen harzhaltigen Rückstand, der durch HCl vom Harz befreit wird; die HCl-Lsg. wird mit NaOH ausgefällt, der Nd. mit A. gewaschen; Krystalle, F.  $262\text{--}263^\circ$ , entsprechen der Formel  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{N}_5 = \text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_5 \cdot (\text{OCH}_3)$ ; opt. inakt. Die HCl-Lsg. zeigt blaue Fluorescenz. (Journ. Pharmac. Belg. **13**. 719—23. 20/9. 1931.) SCHÖNFELD.

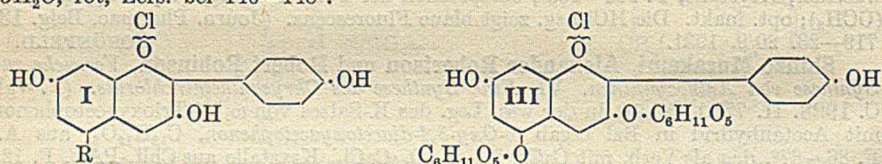
Shinzo Murakami, Alexander Robertson und Robert Robinson, Versuche zur Synthese von Anthocyaninen. VI. Eine Synthese des *Chrysantheminchlorids*. (V. vgl. C. 1928. II. 773.) Schütteln der wss. Lsg. des K-Salzes von  $\omega$ ,3,4-Trioxycetophenon mit Acetanhydrid in Bzl. ergab  $\omega$ -Oxy-3,4-diacetoxycetophenon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , aus A., F.  $86\text{--}87^\circ$ , das als Verb. mit  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{CaCl}_2$ , Krystalle aus Chlf.-PAe., F.  $126$  bis  $127^\circ$ , abgeschieden wurde. Behandeln mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  u. O-Tetraacetyl- $\alpha$ -glucosidylbromid in Chlf. lieferte  $\omega$ -[O-Tetraacetyl- $\beta$ -glucosidoxy]-3,4-diacetoxycetophenon,  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ , Nadeln aus  $80\%_{\text{ig.}}$   $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $105\text{--}105,5^\circ$ . Daraus mit O-Benzoylphloroglucinaldehyd u. HCl in Chlf.-Ä.-Lsg. das entsprechende Flavyliumchlorid, das nach Verseifen mit wss. NaOH, Wiederansäuern mit HCl u. Reinigen über das Pb-Salz



nach Sättigen der Lsg. in  $0,01\%_{\text{ig.}}$  HCl mit wss. Pikrinsäure überging in das 3- $\beta$ -Glucosidoxy-5,7,3',4'-tetraoxyflavyliumpikrat (Pikrat entsprechend I), das aus halbgesätt. wss. Pikrinsäurelsg. bei den ersten Verss. als  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_{18}\text{N}_3$ , F.  $178^\circ$  (Zers. bei  $182^\circ$ ), später als  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_{18}\text{N}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , F.  $170\text{--}175^\circ$  oder höher, je nach dem Erhitzen (Zers. bei  $190$  bis  $193^\circ$ ), krystallisierte. Daraus mit  $2\%_{\text{ig.}}$  methylalkoh. HCl 3- $\beta$ -Glucosidoxycyanidinchlorid (*Chrysantheminchlorid*),  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{11}\text{Cl}$  (I), das sich nach Vergleich der Eigg. u. der Bldg. von Cyanidinchlorid bei der Hydrolyse als mit dem natürlichen Chrysantheminchlorid von WILLSTÄTTER u. BOLTON (LIEBIGS Ann. **412** [1916]. 146) ident. ergab. Dadurch ist die Konst. von Chrysanthem in als ein 3-Glucosid erwiesen, wodurch sich auch ergibt, daß Mekoocyanin, Keracyanin u. Prunicyanin wahrscheinlich als 3-Bioside anzusehen sind. *Cyanin* ist wahrscheinlich Cyanidin-3,5-diglucosid. (Journ. Amer. chem. Soc. **1931**. 2665—71. Okt. Univ. von Oxford u. Manchester.) BEERLE.

Andrés León, Alexander Robertson, Robert Robinson und Tiruvenkata R. Seshadri, Versuche zur Synthese von Anthocyaninen. VII. Die vier isomeren  $\beta$ -Glucoside des *Pelargonidinchlorids*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Der früher erfolgten Synthese des Pelargonidin-3- $\beta$ -glucosids (Callistephin) (C. 1928. II. 773) werden die Synthesen der übrigen isomeren  $\beta$ -Glucoside zugefügt. — *3,7,4'-Trioxycy-5-methylflavyliumchlorid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I, R =  $\text{CH}_3$ ), durch Sättigen von 6-Orcylaldehyd u.  $\omega$ -Oxy-p-acetoxycetophenon in Essigester mit trockener HCl, orangefrote Krystalle, ll. in A. zu fluoreszierender Lsg. — *3,5,4'-Trioxycy-7-methylflavyliumchlorid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend aus  $\gamma$ -Orcylaldehyd, dunkelrot. — *2-Oxy-4-benzoyloxy-6-methoxybenzaldehyd*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus 4,6-Dioxy-2-methoxybenzaldehyd u. Benzylbromid (+  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) in Aceton ( $1\frac{1}{2}$  Stdn. Kochen), Krystalle aus A., F.  $101\text{--}102^\circ$ . Daraus mit  $\omega$ -Oxy-4-acetoxycetophenon (+ HCl) in Essigester *3,4'-Dioxy-7-benzoyloxy-5-methoxyflavylium-*

chlorid,  $C_{25}H_{19}O_5Cl$ , hellrote Krystalle mit brillantgrünem Reflex. Kochen mit Eg. + konz. HCl lieferte *3,7,4'-Trioxy-5-methoxyflavylumchlorid* (*5-O-Methylpelargonidinchlorid*),  $C_{16}H_{13}O_6Cl \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  (I, R =  $OCH_3$ ), rotbraune Krystalle mit schwach grünem Reflex. — *3,5,4'-Trioxy-7-methoxyflavylumchlorid*,  $C_{16}H_{13}O_6Cl$ , durch Entbenzoylieren des Kondensationsprod. aus 6-Oxy-2-benzoyloxy-4-methoxybenzaldehyd u.  $\omega$ -Oxy-4-acetoxyacetophenon u. Reinigung über das Pikrat, rotbraune Krystalle mit grünem Reflex. —  $\omega$ ,4-Dioxyacetophenon,  $C_8H_8O_3$ , aus dem aus  $\omega$ ,4-Diacetoxyacetophenon mit wss. KOH erhaltenen K-Salz,  $C_8H_7O_3K \cdot 2H_2O$  (verliert das Krystallwasser bei  $120^\circ$ , wird bei ca.  $235^\circ$  braun u. zers. sich bei  $275^\circ$ ), mit konz. HCl, F.  $177-178^\circ$ ; Osazon,  $C_{20}H_{18}ON_4$ , aus A., F.  $212-214^\circ$ . — *5-O-Benzoylpelargonidinchlorid*, aus  $\omega$ ,4-Dioxyacetophenon mit 2-O-Benzoylphloroglucinaldehyd (+ HCl) in Essigester. —  $\omega$ -Oxy-4- $\beta$ -tetraacetylglucosidoxyacetophenon,  $C_{22}H_{26}O_{12}$ , aus dem K-Salz des  $\omega$ ,4-Dioxyacetophenons u.  $\alpha$ -Tetraacetylglucosidylbromid in wss. Aceton, F.  $149-150^\circ$ . Daraus mit 2-O-Benzoylphloroglucinaldehyd (+ HCl) in Ä.-Chlf. *5-O-Benzoyl-4'-O-tetraacetylglucosidylpelargonidinchlorid*,  $C_{36}H_{33}O_{15}Cl$ , rötlichbraun, schwärzt sich bei  $132^\circ$ , sintert bei  $193^\circ$ , Zers. bei  $198^\circ$ . — Durch Behandeln erst mit  $8\frac{1}{2}\%$  NaOH, dann mit wss. HCl entstand *4'- $\beta$ -Glucosidylpelargonidinchlorid*,  $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$  (bei  $105^\circ$  getrocknet) bzw.  $C_{21}H_{21}O_{10}Cl \cdot 2,75H_2O$  (lufttrocken), bei schnellem Erhitzen Zers. bei  $184^\circ$ . Die Farbbrk. mit Alkali sind denen des Callistephins u. Pelargoninins unähnlich, Hydrolyse mit wss. HCl liefert Pelargonidinchlorid. Mit wss. Pikrinsäure entstand das Pikrat,  $C_{27}H_{23}O_{17}N_3 \cdot 3H_2O$ , rot, Zers. bei  $146-148^\circ$ .

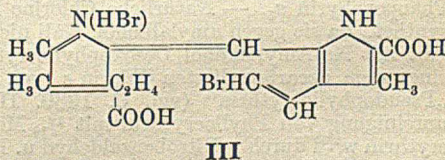
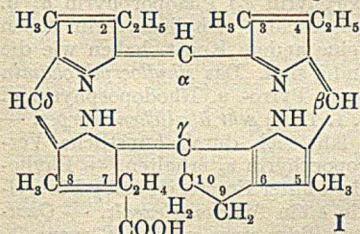


*2-O-Benzoylphloroglucinaldehyd*. Darst. aus Phloroglucinaldehyd mit Benzoylchlorid in wss. KOH, aus Aceton u. W., F.  $201^\circ$ . K-Salz,  $C_{14}H_9O_4K$ , Zers. bei Erhitzen über  $70^\circ$ . Mono-Ag-Salz, dunkelbraunes Pulver. — *2-O-Benzoyl-4- $\beta$ -tetraacetylglucosidylphloroglucinaldehyd*,  $C_{26}H_{28}O_{14}$  (II), aus 2-O-Benzoylphloroglucinaldehyd bzw. dessen Ag-Salz mit  $\alpha$ -Tetraacetylglucosidylbromid, Nadeln aus  $95\frac{1}{2}\%$  A., F.  $144-145^\circ$ . Daraus mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2CO_3$  in Aceton *2-O-Benzoyl-4- $\beta$ -tetraacetylglucosidyl-6-O-methylphloroglucinaldehyd*,  $C_{29}H_{30}O_{14}$ , sintert bei ca.  $85^\circ$ , wird glasig u. bei ca.  $120^\circ$  fl. Daraus mit wss. alkoh. HCl oder methylalkoh. KOH *4- $\beta$ -Glucosidyl-2-O-methylphloroglucinaldehyd*,  $C_{14}H_{18}O_6$ , aus  $80\frac{1}{2}\%$  A., F.  $237-239^\circ$ , der auch durch Hydrolyse des aus 2-O-Methylphloroglucinaldehyd mit  $\alpha$ -Tetraacetylglucosidylbromid erhaltenen *Tetraacetylglucosids*,  $C_{22}H_{26}O_{13}$ , F.  $149-150^\circ$ , erhalten werden kann. — *3,4'-Dioxy-5-benzoyloxy-7- $\beta$ -tetraacetylglucosidoxyflavylumchlorid*,  $C_{36}H_{33}O_{15}Cl \cdot 0,5H_2O$ , aus II u.  $\omega$ ,4-Dioxyacetophenon in Ä.-Chlf. mit HCl, sintert bei  $177^\circ$ , schrumpft u. zers. sich bei  $184$  bis  $186^\circ$ . Daraus mit methylalkoh. KOH, Ansäuern u. Behandeln mit einer sd. wss. Lsg. von Pikrinsäure *7- $\beta$ -Glucosidylpelargonidinpicrat*,  $C_{27}H_{23}O_{17}N_3$  (bei  $105^\circ$  getrocknet) bzw.  $C_{27}H_{23}O_{17}N_3 \cdot 1,5H_2O$  (lufttrocken), sintert bei  $120^\circ$ , dunkelt bei ca.  $140^\circ$ , schm. unter Zers. bei ca.  $180^\circ$ . Daraus mit methylalkoh. HCl *7- $\beta$ -Glucosidylpelargonidinchlorid*,  $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$  (wasserfrei) bzw.  $C_{21}H_{21}O_{10}Cl \cdot 3H_2O$  (lufttrocken), tiefrote Nadeln aus A., der  $20\frac{1}{2}\%$  HCl enthält. Hat etwas Ähnlichkeit mit Pelargonin (dem 5- $\beta$ -Glucosid, s. unten), aber die alkoh. Lsg. zeigt keine Fluorescenz. Die Verteilungszahl wurde wie beim 4'-Glucosid durch Lösen in  $0,5\frac{1}{2}\%$  HCl u. Ausschütteln mit Amylalkohol bestimmt. Nach den in verd. methylalkoh. salzsaurer Lsg. bestimmten Farbintensitäten können die vom Pelargonidin abgeleiteten Anthocyane in absteigender Linie so angeordnet werden: 4'-Glucosid (20), *Callistephin* (8), 7-Glucosid (5), *Pelargonin* (Disaccharid) (2; kor. ca. 3).

Die Darst. von *O<sup>2</sup>,O<sup>4</sup>-Dibenzoylphloroglucinaldehyd*,  $C_{21}H_{14}O_6$ , F.  $139-140^\circ$ , aus Phloroglucinaldehyd bzw. dessen *O<sup>2</sup>-Benzoylderiv.* wurde ausgearbeitet u. Konst. der Verb. durch Hydrolyse des aus ihm hergestellten *O<sup>2</sup>,O<sup>4</sup>-Dibenzoyl-O<sup>6</sup>-methylphloroglucinaldehyds*,  $C_{22}H_{16}O_6$ , aus A., F.  $133-134^\circ$ , mit wss. KOH zu *O<sup>2</sup>-Methylphloroglucinaldehyd*, Zers. bei  $208-210^\circ$ , festgestellt. — *O<sup>2</sup>,O<sup>4</sup>-Tribenzoylphloroglucinaldehyd*,  $C_{28}H_{18}O_7$ , F.  $121-122^\circ$ , gibt eine Verb. mit Krystallmethylalkohol,  $C_{28}H_{18}O_7 \cdot 0,5CH_4O$ . — Aus Dibenzoylphloroglucinaldehyd u. Tetraacetylglucosidylbromid entstand *Dibenzoyltetraacetylglucosidylphloroglucinaldehyd* (?),  $C_{35}H_{32}O_{15}$ .

3,5 H<sub>2</sub>O, Nadeln aus A. F. 144—145°, der nicht gereinigt werden konnte u. bei der Hydrolyse eine Lsg. von nicht isoliertem Phloroglucinaldehydglucosid ergab, das durch Kondensation mit  $\omega$ ,4-Dioxyacetophenon in k., alkoh. Lsg. übergeführt wurde in 5- $\beta$ -Glucosidylpelargonidinchlorid (Pelargoninchlorid), C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>Cl (wasserfrei) bzw. C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>Cl · 2 H<sub>2</sub>O (lufttrocken), das sich mit dem von WILLSTÄTTER u. BOLTON (LIEBIGS Ann. 412 [1916]. 133) durch teilweise Hydrolyse von Pelargonin hergestellten Pelargoninchlorid als ident. erwies. — Durch FeCl<sub>3</sub> in sehr verd. Lsgg. wurden nur diejenigen von den untersuchten Flavylumsalzen rasch (in 35 Min.) entfärbt, die in 3-Stellung eine freie OH-Gruppe haben, während bei deren Abwesenheit oder Modifikation relative Stabilität des Mol. gegen FeCl<sub>3</sub> vorliegt. Daraus, daß Pelargonin- (Monardin-, Salvinin-)Lsgg. nach 3 Tagen noch unverändert sind u. aus der Bldg. von Pelargonin bei der Hydrolyse von Pelargonin erschließen Vf. die Konst. von Pelargonin als Pelargonidin-3,5-diglucosid (III). Entsprechend werden Cyanin-, Päonin- u. Malvinchlorid als 3,5-Diglucoside aufgefaßt. — Für die von KARRER u. WIDMER (C. 1928. II. 2470) ausgeführte Methylierung des Monardaens wurde eine neue Erklärung des Rk.-Verlaufes gegeben. — Methylierung von aus Atranorin erhaltenen  $\gamma$ -Orcylaldehyd (PFAU, C. 1926. II. 1019) mit CH<sub>3</sub>J u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton lieferte 2,6-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyd, F. 91—92° (ROBERTSON u. ROBINSON, C. 1928. I. 350, geben F. 90—91° an). — Zum Schluß wird eine ausführliche Charakterisierung von Callistephin, Pelargonidin-4'-glucosid, Pelargonidin-7-glucosid, Pelargonin, Pelargonidin-7- u. -5-methyläther mittels ihrer Farbrkk. in alkal. Lsgg. gegeben. (Journ. chem. Soc., London 1931. 2672—2701. Okt. Univ. von Oxford u. Manchester, Univ. Coll. London.) BEHRLE.

**Hans Fischer und Josef Riedmair, Synthese des Desoxophylloerythrins, der Grundsubstanz des Chlorophylls.** XL. Mitt. über Porphyrinsynthesen. (XXXIX. vgl. C. 1931. II. 857.) Desoxophylloerythrin (Entstehung aus Phylloerythrin mit HBr-Eg. bei 180°, vgl. C. 1931. I. 3240) hatten nach den analyt. Ergebnissen die Formel I, die Vf. durch Synth. bestätigten. [2-Formyl-3-bromvinyl-4-methyl-5-carbäthoxy-]pyrrol (C. 1931. I. 3244) wird zur 5-Säure verseift. Diese koppelt mit Hämopyrrolcarbonsäure zum [3-Bromvinyl-4,4',5'-trimethyl-5-carboxy-3'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat (III), das bei kurzem, schnellen Erhitzen mit [3,4'-Dimethyl-4,3'-diäthyl-5-brommethyl-5'-brom]-pyrromethenbromhydrat zu Porphyrin kondensiert. Als saure Fraktion ließen sich aus dem Rk.-Gemisch zwei Porphyrine isolieren, deren eines Desoxophylloerythrin ist, identifiziert durch Misch.-F. des Methylesters u. durch dessen Cu- u. Fe-Komplexsalz. Durch diese Synth. ist die Fähigkeit des Porphyrins, einen isocycl. 5-Ring zu bilden, sichergestellt u. der entscheidende Beweis für die Chlorophyll-Konstitutionsformeln H. FISCHERS geliefert.

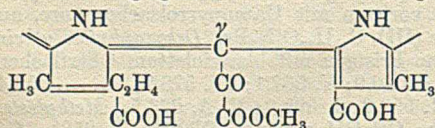


**Versuche.** [3-Bromvinyl-4,3',5'-trimethyl-5-carbäthoxy-4'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Darst. aus [2-Formyl-3-bromvinyl-4-methyl-5-carbäthoxy]-pyrrol mit Kryptopyrrolcarbonsäure. Aus Eg. lange dunkelrote Nadeln. — [3-Bromvinyl-4,4',5'-trimethyl-5-carbäthoxy-3'-propionsäure]-pyrromethenbromhydrat C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (entsprechend III). Analog vorigem mit Hämopyrrolcarbonsäure, aus Eg. lange gelbe Nadeln ohne F. Freie Säure (III), C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Desoxophylloerythrin, C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (I), aus Ä schräg abgeschnittene Prismen mit blavioletttem Oberflächen-glanz; Spektrum in Pyridin-Ä.: VII. 506,5; I. 620,0; V. 567,1; IV. 576,9; VI. .... 559,4; II. 609,3; III. 596,0; E.-A. 426; in HCl: II. 553,2; I. 595,0; E.-A. 523,5. Methyl ester, C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, Darst. mit CH<sub>3</sub>OH—HCl, aus CH<sub>3</sub>OH prismat. Nadeln F. 258°. Cu-Komplexsalz des Esters, C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cu, lange Nadeln aus Eg.; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 526,7; II. 525,9; E.-A. 423,9. Fe-Komplexsalz des Esters wird in Form kleiner Stäbchen erhalten. Spektrum in Pyridinhydratzinhydrat: I. 548,3; II. 517,8; E.-A. 434,0. (LIEBIGS Ann. 490. 91—99. 15/10. 1931.) NEUMANN.

**H. Fischer, L. Filser, W. Hagert und O. Moldenhauer, Über neue Entstehungsweisen der Chlorophyllporphyrine und ihre Konstitution.** XVIII. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (XVII. vgl. C. 1931. II. 250.) Neben *Phyllo-, Rhodo- u. Pyrroporphyrin* entsteht aus Phylloerythrin (wie aus Chlorophyll) mit  $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$  unter  $\text{O}_2$  u.  $\text{N}_2$  *Verdoporphyrin*, unter  $\text{O}_2$  außerdem *Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäure* u. *Chloroporphyrin  $e_5$*  als Nebenprodd. Diese Ergebnisse der alkal. Oxydation (vgl. C. 1931. II. 247) stehen im Einklang mit der Formel VI (C. 1931. I. 3240) u. werden durch die saure Oxydation weiter bestätigt. *Phaeophytin a + b, Chlorophyllid a + b, Methylphaeophorbid a u. Phaeophorbid a* geben in 20%ig. HCl beim Kochen unter  $\text{N}_2$  wie unter  $\text{O}_2$  *Phylloerythrin*; zur Erklärung seines Entstehens unter  $\text{N}_2$  wird Disproportionierung angenommen, für die gleichzeitig mitentstehende farblose bas. u. saure Abbauprodd. (wahrscheinlich *Hämaminsäure* u. *Methyläthylmaleinimid*) sprechen. Bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$  auf Phäophytin *a + b* u. Phäophorbid *a* tritt neben Methylphäophorbid *a*, *Rhodoporphyrinester* u.  $\gamma$ -Methylrhodoporphyrinester kein *Phylloerythrin* auf. Die Phäoporphyrine  $a_4, a_5, a_6$  enthalten neben der Hauptmenge an  $a_5$  in wechselnder Menge ein nur durch scharfe Fraktionierung abtrennbares Porphyrin — *Phäoporphyrin  $a_7$*  (künftig „ $a_7$ “) — mit 7 O-Atomen; es geht beim Umkrystallisieren in Eg. in *Rhodoporphyrin* über. Nach Analyse u. Abbaurkk. kommt ihm Formel IV zu. Reichlicher entsteht es, wenn Phäophytin zuerst in Eg. mit  $\text{O}_2$  u. dann mit HJ behandelt wird. Wie leicht die Chlorophyllderivv.  $\text{O}_2$  aufnehmen, zeigt weiter die vermehrte Ausbeute an „ $a_7$ “, wenn ein nach verbilligter Methode hergestelltes Phäophorbid *a* verwendet wird; dieses wird durch Ausflocken mit NaOH aus der sauren Lsg. des Phäophytins erhalten mit großer  $\text{O}_2$  aufnehmender  $\pm$  Oberfläche. Die Methoxylgruppe sitzt in „ $a_7$ “ am Glyoxylrest, denn bei der Brenzrk. entsteht freies *Rhodoporphyrin*, während der „ $a_7$ “-Trimethylester Rhododimethylester ergibt. Obwohl das Phäopurpurin 7 von CONANT (C. 1931. I. 3571) in naher Beziehung zu „ $a_7$ “ stehen muß, konnten die beiden nicht ineinander übergeführt werden. — Der Diazomethanester von  $\gamma$ -Formylrhodoporphyrin (*Chloroporphyrin  $e_5$* ) gibt wie das freie Porphyrin ein *Esteroxim*, ein neuer Beweis für die Formylgruppe. — Phäoporphyrin  $a_5$  gibt in Eg. mit Luft *Phylloerythrin*, das weiter, wohl zu *Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäureanhydrid*, abgebaut wird. Phäophorbid *a* läßt sich durch sd. Diphenyl (CONANT), wie durch Pyridin bei 160° decarboxylieren; als Nebenprodd. entstehen dabei *Pyrroporphyrin* u. *Phäoporphyrin  $a_5$* . Methylphäophorbid *a* verhält sich genau so; das Decarboxylierungsprod. gibt beim Abbau mit HJ *Phylloerythrinester*, womit die Annahme CONANTS über das Haften des Phytolrestes an der Propionsäuregruppe bestätigt wird. — Phäoporphyrin  $a_5$  läßt sich mit Ä.-gesätt. HCl zu den *Chloroporphyrinen  $e_4$  u.  $e_6$*  abbauen. — In Eg. mit Luft entsteht aus *Rhodoporphyrin- $\gamma$ -essigsäure* (*Chloroporphyrin  $e_6$* ) *Phäoporphyrin  $a_5$*  u. *Chloroporphyrin  $e_5$* ; in Eg. unter  $\text{N}_2$  entsteht hauptsächlich *Phylloerythrin* neben *Phäoporphyrin  $a_5$* . — Natürliche Chlorine müssen eine andere Konst. haben wie die synthet., da sie gegen amyalkohol. Kali nicht beständig sind. Das *Phylloerythrohäm*in gibt mit Na-Amylalkohol *Desoxyphylloerythrin*, wenig *Pyro- u. Rhodoporphyrin* u. einem dem decarboxylierten Chlorin *e* (vgl. C. 1930. I. 1799) sehr ähnlichen Körper. — „*Pseudophylloerythrin*“ (vgl. C. 1930. II. 3032) läßt sich durch künstliche Verunreinigung von *Phylloerythrin* mit  $\frac{1}{10}$  Mol. *Chloroporphyrin  $e_6$*  erhalten. — *Phylloerythrin* wird durch *p-Nitrobenzaldehyd* u. *Benzaldehyd* unter Entstehen von  $\gamma$ -Formylrhodoporphyrin verändert. — Mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  gibt Chlorin *e* ein *Ag-Komplexsalz*. — *Oxalsäurediäthylester* tritt mit *Phylloerythrin* in Rk. unter Bldg. eines grünen Körpers. — Die Chlorophyllporphyrine zeigen in verschiedenen Estern charakterist. veränderte Spektren, ein Verh., das weiterer Identifizierung bei diesen Körpern dienen kann.

**Versuche.** *Phäoporphyrin  $a_7$* ,  $\text{C}_{35}\text{H}_{36(38, 40)}\text{O}_7\text{N}_4$  (IV), Darst.: Phäophytin wird in warmem Eg. gel., nach Erkalten 3 Tage  $\text{O}_2$  durchgeleitet u. dann bei 70° mit HJ behandelt; mit 0,75%ig. HCl wird über Ä. wenig *Phylloporphyrin* entzogen, im Ä. krystallisiert fast reines „ $a_7$ “; in der Mutterlauge Spuren *Rhodoporphyrin*. Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 631, II. (587 . . .) 575, III. 556, IV. 515.

E.-Abs. 440; Intensitäten III., I., IV., II. Mit 95%ig. KCOOH entsteht bei 6-std. Kochen *Rhodoporphyrin*; in k. konz. u. 17%ig. HCl keine Veränderung; bildet kein Oxim oder Semicarbazon. *Trimethylester* von IV,  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{N}_4$ . Darst. mit  $\text{CH}_3\text{N}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$ , aus Chlf.- $\text{CH}_3\text{OH}$  Krystalle, F. 253—254°. Nach WOLFF-KISHNER wird

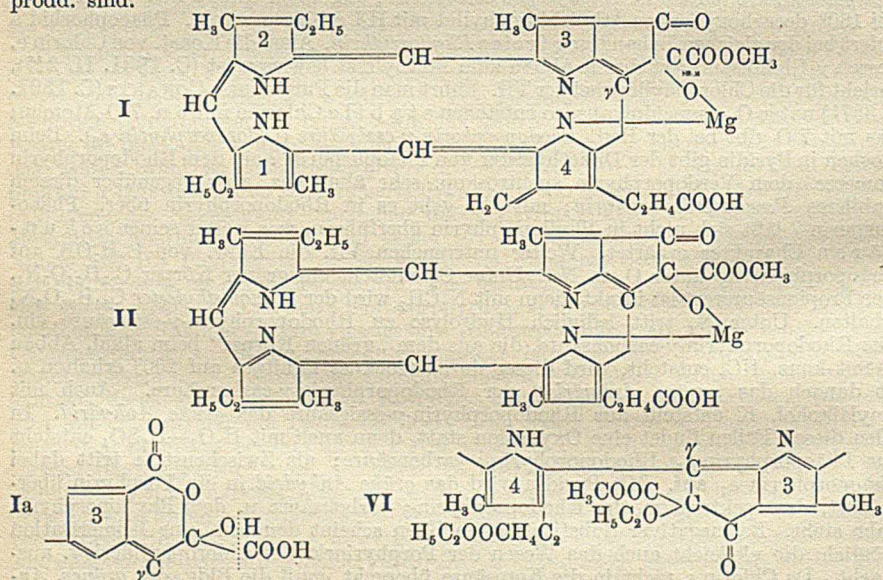


aus  $a_7$  Phyllo- u. Pyrroporphyrin erhalten. — *Prod.* aus Methylphäophorbid  $a$  mit Pyridin bei  $160^\circ$ ,  $C_{34}H_{34}O_3N_4$ , aus Ä. Nadeln, F.  $224^\circ$ ; spektr. ident. mit dem Methylpyrophäophorbid  $a$  CONANTS. — *Fe-Komplexsalz* des Phylloerythrins,  $C_{33}H_{32}O_3N_4ClFe$ , aus Eg. quadrat. Plättchen. Spektrum in Pyridin: I. 598,7, II. 576,9, E.-Abs. 474; Enteisenung mit Eg.-HBr oder  $H_2SO_4$  gibt wieder Phylloerythrin. *Chlorin* aus Phylloerythrin, Darst. nach FISCHER u. HELBERGER Spektrum in Ä. I. 640,7, II. 600,4, III. ab 562,5 Schatten, IV. 531,1, V. 497,7; E.-Abs. 442,0. Intensitäten I., V.; II., IV.; III. — *Ag-Komplexsalz* aus Chlorin  $e$ , Darst. in Pyridin, in Ä. blaugrün, Spektrum: I. 666,7, II. 630,6, III. 582,6, IV. 542,7, V. 500,1, E.-Abs. 447,7. (LIEBIGS Ann. 490. 1—38. 15/10. 1931. München, Techn. Hochsch.) NEUMANN.

**Hans Fischer, Oskar Süs und Gerhard Klebs, Zur Kenntnis von Chlorophyll  $a$ .** XIX. Mitt. über Chlorophyll. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der bisherigen Ergebnisse (vgl. auch C. 1931. II. 247) wird die Konst. von *Chlorophyll a* in den Formeln I oder II zusammengefaßt. Bindungsart von Mg u. Oxydationsgrad des Porphyrin-systems sind hypothet. Für die um 2 H-Atome reichere Formulierung spricht die Best. des akt. H nach ZEREWITINOW (vgl. C. 1931. I. 3362). Der von CONANT (C. 1931. II. 1577) im *Chlorophyll* angenommene siebengliedrige Lactonring, von FISCHER früher für *Chlorin e* in Betracht gezogen (C. 1930. I. 1799), kann das primäre Entstehen von *Phäoporphyrin a<sub>5</sub>* u. daraus *Phylloerythrin* nicht erklären; es müßte sich beim Abbau ein 6-Formylpyrroporphyrin oder ein 6-Carbomethoxypyroporphyrin isolieren lassen, was bisher mißlungen ist. Bei der Decarboxylierung über freier Flamme des mit HJ aus dem Äthylchlorophyllid (WILLSTÄTTER) erhaltenen *Phäoporphyrin a<sub>5</sub>-methyläthylester* entstand *Phylloerythrinäthylester*, der auch direkt aus mit Pyridin bei  $160^\circ$  decarboxyliertem Äthylchlorophyllid mit HJ erhalten wurde. Phäophorbid  $a$  liefert bei der gleichen Behandlung freies *Phylloerythrin*. Auch die Konst. von Chlorin  $e$ , dessen  $\gamma$ -Glykolsäurerest durch Abbau zum Formylrest bewiesen ist (C. 1931. II. 247), spricht für die Chlorophyllformel der Vff. Führt man die Purpurinrk. CONANTS (C. 1931. I. 3571) unter  $O_2$ -Ausschluß aus, so entstehen stabile Chlorine mit 6 u. 7 O-Atomen; das mit 7 O gibt bei der Red. *Rhodoporphyrin- $\gamma$ -essigsäure* (*Chloroporphyrin e<sub>6</sub>*). Beim Kochen in Pyridin gibt der Dimethylester von Phäoporphyrin 7 ein dem Rhodoporphyrin isomeres, dem Verdoporphyrin spektroskop. sehr ähnliches, aber gegenüber diesem stabileres *Pseudoverdoporphyrin*; mit HJ geht es in Rhodoporphyrin über. Phäoporphyrin 7 läßt sich nicht in Phylloporphyrin überführen, was weiter seinen sekundären Charakter erhärtet. Weiter untersuchen Vff. die Einw. von  $C_3H_7OK$  auf Phäoporphyrin  $a_5$  unter  $O_2$  u.  $N_2$ . Unter  $O_2$  entsteht ein grüner Körper  $C_{33}H_{34}O_5N_4$ . Der Propionsäurerest ist intakt, denn mit  $N_2CH_2$  wird der *Monomethylester*  $C_{34}H_{36}O_5N_4$  erhalten. Unter  $N_2$  tritt lediglich Hydrolyse zu Rhodoporphyrin- $\gamma$ -essigsäure ein. Aus Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäure, die aus dem „grünen Körper“ beim alkal. Abbau u. mit konz. HCl entsteht, wird dieser durch trocknes Erhitzen auf  $250^\circ$  erhalten u. ist danach das „grüne Anhydrid“ der Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäure. Auch mit Amylalkohol. K entsteht aus Rhodoporphyrin- $\gamma$ -essigsäure das *grüne Anhydrid*. In allen diesen Fällen findet eine Oxydation statt, denn auch mit  $H_2O_2-H_2SO_4$  entsteht aus Phäoporphyrin  $a_5$  Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäure; als Zwischenstufe tritt dabei Phäoporphyrin  $a_7$  auf. Mit Pyridin wird das *grüne Anhydrid* in ein Porphyrin übergeführt, das spektroskop. der Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäure u. dem Phylloporphyrin nahe steht. Bei negativer Substitution im Kern scheint demnach eine Isomerisation möglich, die vielleicht auch das Wesen der Porphyrinrk. der Chlorophyllderivate ausmacht. Da Chlorin  $e$  nicht in die Ketosäure übergeht, muß die Bldg. des *grünen Anhydrids* über die *Hydratform* der Ketosäure unter Anhydridbldg. u. nachträglicher HCOOH-Abspaltung formuliert werden (Ia). Dafür spricht auch, daß weder  $\gamma$ -Carboxy- noch  $\gamma$ -Formylrhodoporphyrin unter den Bedingungen der Purpurinrk. in das *grüne Anhydrid* übergehen.

Bei der *Allomerisation* sollen nach CONANT 2H-Atome einer sekundären OH-Gruppe wegoxidiert werden, was Vff. für unmöglich halten. Die nach dem Verbrauch eines  $O_2$  scheinbar einheitliche O-Dehydrierung des Chlorophylls ist ein komplizierter Prozeß. Allomerisiertes Chlorophyll gibt mit HJ neben Spuren Phylloporphyrin, die *Phäoporphyrine a<sub>5</sub>* u.  $a_7$ , nicht allomerisiertes Methylchlorophyllid gab ausschließlich Phäoporphyrin  $a_5$ . Äthylchlorophyllid gibt die gleichen Resultate. Vff. dehydrieren Chlorophyll mit Chinon — es läßt sich Chinhydron isolieren — u. erhalten ein Allomerisationsprod. mit negativer Phasenprobe, das mit HJ in *Phäoporphyrin a<sub>5</sub>-methyläthylester* (VI) übergeht, der dem entsprechenden „ $a_5$ “-Körper äußerst ähnlich

ist, im Misch-F. aber stark drückt. Bei Verwendung von 1 Mol. Chinon wird ausschließlich Hydrochinon isoliert. Das „Chinondehydrochlorophyll“ ist mit dem Ausgangsprod. spektrosk. ident., während O<sub>2</sub>-Dehydrochlorophyll eine spektrale Verschiebung zeigt. — Wird die Phasenprobe unter N<sub>2</sub> ausgeführt, so wird in guter Ausbeute Chlorin e<sub>7</sub> neben Rhodog gebildet; unter den Bedingungen WILLSTÄTTERS entstehen im Typus ähnliche, aber instabile Chlorine, die mit HJ Rhodoporphyrin geben. Chinondehydroäthylchlorophyllid, der Phasenprobe u. anschließend der Red. mit HJ unterworfen, gibt im wesentlichen Rhodoporphyrin; danach ist die Phasenprobe eine hydrolyt. Spaltung des isocycl. Ringes. Zur Erklärung des hauptsächlichlichen Auftretens von Rhodoporphyrin auch nach Vornahme der Phasenprobe unter N<sub>2</sub> nehmen Vf. ein chinonartige Natur des Chinondehydrochlorophyllids an, wofür das Auftreten von Chloroporphyrin e<sub>6</sub> u. Phäoporphyrin a<sub>7</sub> als Nebenprod. spricht. Phasenprobe mit Äthylchlorophyllid unter O<sub>2</sub> nach CONANT gibt ein Prod. mit 5 O-Atomen, das dem „grünen Anhydrid“ nahesten dürfte, was auch für CONANTS Purpurin 18 gilt. WILLSTÄTTERS Befund über die Verhinderung der Allomerisation bei Anwesenheit von (COOH)<sub>2</sub> wird am Phaeophytin bestätigt u. auch im Chlorin e<sub>7</sub> wird bzgl. des Kerns die gleiche Oxydationsstufe wie im Chlorophyll angenommen. Im Anschluß an das gelegentlich sehr geringe Auftreten des Rhodins g (aus Äthylchlorophyllid a + b), das sicher festgestellte Fehlen des isocyclisch. Ringes im Chlorophyll b u. die auf 5 1/2 O-Atome stimmenden Analysen WILLSTÄTTERS wird die Frage aufgeworfen, ob Chlorophyll nicht überhaupt nur 5 O-Atome hat, dem Phylloerythrin also näher steht, u. Chlorophyll a u. b nicht nur unvermeidliche Oxydationsprod. sind.



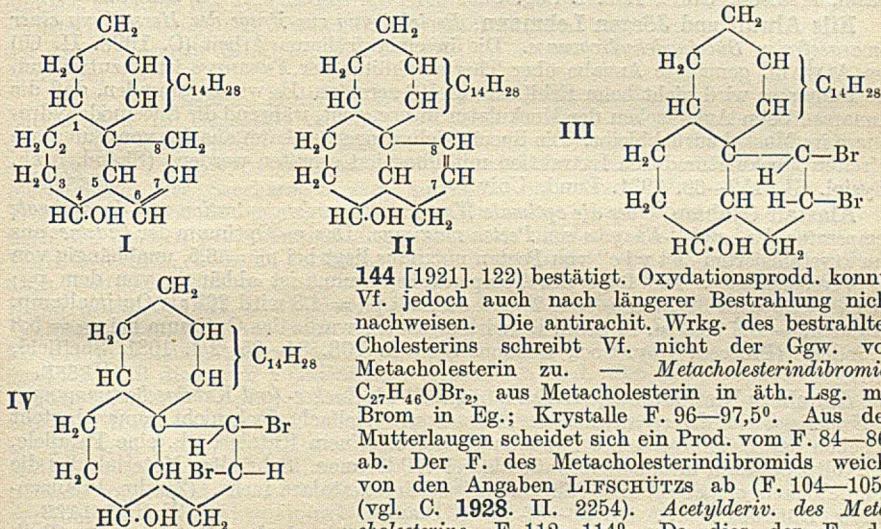
Versuche. (Bei den Spektralangaben werden die Banden gleich in der Reihenfolge ihrer Intensität angegeben.) — *Grünes Anhydrid der Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäure* C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus Ä. fraktioniert, dunkelgrüne, spießige Nadeln; Spektrum in Pyridin-Ä.: II. 605,1; 590,9; I. 655,8; IV. 516,2; III. 551,7; E.-A. 459,4. *Ester des grünen Anhydrids* C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus Ä. stahlblau schillernde, prismat. Nadeln. F. 256°, spektroskop. ident. mit dem Ausgangsmaterial; mit HJ wird Rhodoporphyrin u. sein Monomethylester, mit Eg.-HBr bei 50° Rhodoporphyrin- $\gamma$ -carbonsäure erhalten. *Porphyrinester* C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, Darst. aus dem grünen Anhydrid mit k. Pyridin u. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH prismat. Nadeln F. 250°; Spektrum in Pyridin-Ä.: VI. 501,2; V. 536,0; I. 628,8; IV. . . . 572,2; III. 601,8; II. 617,6. — Bei der Phasenprobe mit 25%ig. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OK entstehen aus Äthylchlorophyllid Chlorine, die beim Stehen in Ä. über Nacht das Spektrum ändern u. beim Einengen in kleine Täfelchen krystallisieren, C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 637,8; III. 547,2; IV. 509,2; V. 482,9;



II. 643,0; E.-A. 447,6. Der *Diazomethanester* hatte F. 254°. *Phäoporphyrin*  $a_6$ ,  $C_{37}H_{40}O_4N_4$  aus Chlf.- $CH_3OH$ , F. 284°; Spektrum in Pyridin-Ä.: III. 562,0; II. 586,7; 577,8; IV. 519,9; I. 633,2. *Pseudoverdoporphyrindimethylester*,  $C_{34}H_{38}O_4N_4$ , aus Ä. an den Schmalseiten etwas gebogene Prismen, F. 277°; Spektrum in Pyridin-Ä.: III. 553,1; IV. 513,7; II. 578,6; I. 643,5; E.-A. 439,4; in 90%ig. HCl: I. 662,4; II. 611,3; III. 563,6; E.-A. 461,1. Alkal. Abbau führt zu Pyrroporphyrin. *Porphyrin*  $C_{34}H_{38}O_4N_4$  entsteht beim Abbau von Dimethylphäopurpurin 7, aus Chlf.- $CN_3OH$  umkrystallisiert, F. 274°. (LIEBIGS Ann. 490. 38—90. 15/10. 1931.)

NEUMANN.

**Remo de Fazi**, *Über die chemische Konstitution des Cholesterins*. II. Mitt. *Metacholesterin*. (I. vgl. C. 1931. II. 2166.) Vf. stellt durch 6-std. Erhitzen von wasserfreiem *Cholesterin* (F. 146—148°) mit fein gepulvertem CuS im Metallbade auf 150—155° *Metacholesterin*,  $C_{27}H_{46}O$ , vom F. 139—140° her; er gewinnt dieselbe Verb. durch 2-monatiges Bestrahlen von Cholesterin in alkoh. Lsg. im Quarzrohr im Sonnenlicht. Somit sind die Angaben von LIFSCHÜTZ (Ztschr. physiol. Chem. 106 [1919]. 271;



144 [1921]. 122) bestätigt. Oxydationsprodd. konnte Vf. jedoch auch nach längerer Bestrahlung nicht nachweisen. Die antirachit. Wrkg. des bestrahlten Cholesterins schreibt Vf. nicht der Ggw. von Metacholesterin zu. — *Metacholesterindibromid*,  $C_{27}H_{46}OBr_2$ , aus Metacholesterin in äth. Lsg. mit Brom in Eg.; Krystalle F. 96—97,5°. Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein Prod. vom F. 84—86° ab. Der F. des Metacholesterindibromids weicht von den Angaben LIFSCHÜTZS ab (F. 104—105°) (vgl. C. 1928. II. 2254). *Acetylderiv. des Metacholesterins*, F. 112—114°. Da dies der F. des *Acetylderiv. des Cholesterins* ist, so ist wahrscheinlich, daß sich das Metacholesterin bei der Acetylierung in Cholesterin umgelagert hat. Vf. lagert Metacholesterin (F. 139 bis 140°) in alkoh. Lsg. durch 4-std. Kochen mit einer 10%ig. Lsg. von KOH in Cholesterin um. Dieses zeigt F. 146—148°. Unter denselben Rk.-Bedingungen wird aus dem vorher erwähnten Acetylderiv. (aus Metacholesterin) Cholesterin erhalten. — Die Umwandlung von Cholesterin in Metacholesterin interpretiert Vf. durch Annahme einer Wanderung der Doppelbindung im Indenkern des Cholesterins von 6—7 nach 7—8 (vgl. I u. II), wobei nicht ausgeschlossen sei, daß Metacholesterin ein Stereoisomeres des Cholesterins ist. Durch die Annahme einer Oszillation der Doppelbindung läßt sich die Verschiedenheit des Metacholesterindibromids vom Cholesterindibromid erklären. Die beiden Metacholesterindibromide (F. 96—97,5° u. 104—105°) könnten stereoisomer sein (vgl. III u. IV). (Gazz. chim. Ital. 61. 630—38. Aug. 1931. Messina, Univ.)

FIEDLER.

**Yoshikuni Yokoyama** und **Bunsuke Suzuki**, *Sojabohnenlecithine*. III. *Isolierung der  $\beta$ -Reihen*. (II. vgl. C. 1931. I. 3476.) Die Sojalecithine der  $\beta$ -Reihe (2,06% N, 4,26% P) wurden bromiert (in Ä.) u. das Bromidgemisch mit verschiedenen Lösungsmm. in 5 Fraktionen getrennt. Es wurden erhalten: *Palmitodibromstearo- $\beta$ -lecithin*, *Dibromstearo- $\beta$ -lecithin*, *Dibromstearotetrambromstearo- $\beta$ -lecithin*, *Palmitotetrambromstearo- $\beta$ -lecithin*, Krystalle, F. 83°, u. *Palmitohexabromstearo- $\beta$ -lecithin*, F. 105°. Diesen Bromiden entsprechen folgende Lecithine (der  $\beta$ -Reihe): *Palmitooleo-*, *Diolo-*, *Oleolinoleo-*, *Palmitolinoleo-* u. *Palmitolinoleno- $\beta$ -lecithin*. (Proceed. Imp. Acad., Tokyo 7. 226—29. Juni 1931. Kyoto, Univ.)

SCHÖNFELD.

Lamirand et Pariselle, Chimie organique. Coll. Cours de Chimie. Paris: Masson et Cie. 1931. (746 S.) Br.: 110 fr.

## E. Biochemie.

### E., Enzymchemie.

**R. W. Getchell** und **James H. Walton**, *Einige Faktoren, welche die Aktivität von Peroxydase beeinflussen*. Das Enzymmaterial wurde im wesentlichen nach der Methode von WILLSTÄTTER gewonnen. Die Purpurogallinzahl betrug 205. Die größte Aktivität des Enzyms liegt bei einem  $p_H$  zwischen 7 u. 8. Als günstigste Substratkonz. (Pyrogallol) wurde 1 g pro 100 cem ermittelt. Weiterhin wurde der Einfluß von Bestrahlung, Reaktionstemp., Dialysiermembran, sowie von verschiedenen Gasen geprüft. Schließlich wurde die Enzymaktivität bei Ggw. von einer Reihe von organ. u. anorgan. Verbb. gemessen. (Journ. biol. Chemistry 91. 419—33. Mai 1931. Wisconsin, Madison, Univ., Lab. f. allg. Chemie.) WEIDENHAGEN.

**Nils Alwall** und **Jörgen Lehmann**, *Berichtigung zur Frage der Herstellung einer fumarasefreien Succinodehydrogenase*. Die in einer früheren Arbeit (C. 1928. II. 60) von ALWALL gemachte Angabe über Thermolabilität der Fumarase ist unzutreffend. Die Fumarase wird nicht beim Erhitzen auf 50° zerstört. Es wurde gefunden, daß die Fumarase beim Auswaschen der Muskulatur in Lsg. geht, während die Succinodehydrogenase im Muskel zurückbleibt. Die Succinodehydrogenase kann aus der von Fumarase befreiten Muskulatur durch Extraktion mit Phosphat erhalten werden. (Skand. Arch. Physiol. 61. 159—60. 1931. Lund, Univ.) HESSE.

**Alastair Graham**, *Über die optimale Wasserstoffionenkonzentration und die optimale Temperatur des „style“-Enzyms von Pecten maximus*. Das  $p_H$ -Optimum der Diastase aus dem kristallisierten „style“ von Pecten maximus liegt bei  $p_H = 6,5$ , unabhängig von der Versuchsdauer. Die Lage des Temperaturoptimums ist abhängig von dem  $p_H$ ; bei  $p_H = 7,3$  wird 38°, bei  $p_H = 6,2$  wird 36°, bei  $p_H = 4,8$  wird 26° als Optimaltemp. gefunden. — Bei 15,2° u. 10 Stdn. Einwirkungsdauer wurde das Optimum bei  $p_H = 5,8$  gefunden. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie B. 108. 84—95. 2/4. 1931. Sheffield, Univ.) HESSE.

**Anneliese Niethammer**, *Kritische vergleichende Zucker- und Katalasebestimmungen an Samenmaterial der verschiedensten Lebenskraft*. Vielfach, doch nicht immer, besteht zwischen der Keimkraft eines Samenmaterials u. seinem Katalasegeh. eine Parallele, bei Kulturpflanzen in höherem Maße als bei Wildformen. Sehr altes Material, das die Keimfähigkeit eingebüßt hat, führt zumeist keine Katalase mehr. (Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 21. 69—86. 1931. Prag.) W. SCHULTZE.

**M. I. Lischkewitsch**, *Bewertung der Saatqualität nach dem Enzymgehalt*. (Bull. appl. Botany Genetics Plant-Breed. 25. Works Biochemistry cultivated Plants 2 [russ.]. 103—33. 1931. — C. 1931. I. 796.) SCHÖNFELD.

**Wolfgang Grassmann** und **Hans Rubenbauer**, *Über Cellulase und Hemicellulase mit besonderer Berücksichtigung ihrer therapeutischen Anwendung*. Da für die Therapie bestimmter patholog. Zustände des Magen- u. Darmkanals die Verwendung von Cellulose u. Hemicellulose spaltenden Fermentpräparaten von Wichtigkeit erscheint, haben Vf. aus *Aspergillus oryzae* ein Trockenpräparat hergestellt, welches neben erheblichen Mengen an Amylase u. Proteasen ein auf den Abbau pflanzlicher Zellwandbestandteile eingestelltes Fermentsystem enthält. Dieses Präparat, welches vom Luitpoldwerk, München, unter der Bezeichnung *Luizym* fabriziert wird, spaltet Cellulose optimal bei  $p_H = 5,2$ , Xylan u. Lichenin bei  $p_H = 4$ . Lichenin wird in 2½ Stdn. zu etwa 60%, nach etwa 6 Stdn. zu fast 100% in Cellobiose übergeführt, die von der in dem Präparat ebenfalls enthaltenen Cellobiase weiter bis zu Glucose gespalten wird. Ein käufliches Pektinpräparat wurde halb so rasch, das unl. Xylan 3—4-mal langsamer, umgefällte Cellulose etwa 10-mal langsamer als Lichenin gespalten. Grob verteilte Cellulose (Filtrierpapier) sowie Chitin werden nach einigen Tagen deutlich gespalten. Die Zellwandbestandteile von Salat- u. Spinatblättern sind fast ebenso rasch spaltbar wie Xylan. — Pankreasauszüge u. die in der Therapie verwendeten, aus Pankreas gewonnenen Enzympräparate waren trotz guter Amylasewrkg. unwirksam gegen die angeführten Zellwandbestandteile. — Käuflichen Präparaten von *Takadiastase* gegenüber war Luizym hinsichtlich des Spaltungsvermögens für Lichenin rund 10-mal, hinsichtlich des Spaltungsvermögens für Xylan etwa 5-mal leistungsfähiger. Gegenüber umgefällter Cellulose ist Takadiastase entweder unwirksam oder

die Wirksamkeit liegt an der Grenze der Nachweisbarkeit. — Unter Berücksichtigung der Rk.-Bedingungen des Magen- u. Darmkanals u. der Wirkungsbedingungen des Fermentpräparates wird angenommen, daß ein erheblicher Teil des Enzyms in den oberen Darmabschnitt gelangt u. dort günstigste Wirkungsbedingungen findet; mit der therapeut. angewandten Dosis wird nicht eine vollständige Verzuckerung der Zellwandbestandteile, sondern wohl nur Auflockerung u. Durchlässigmachen der Zellwand erzielt, was für den therapeut. Zweck als ausreichend angesehen wird. (Münch. med. Wchschr. 78. 1817—19. 23/10. 1931. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) HESSE.

**Karl Silberschmidt**, *Versuche über die Wirkung von Cellulase und Hemicellulase auf pflanzliche Objekte in vitro.* Die Wrkg. der Zellwand spaltenden Enzyme von *Luizym* (vgl. vorst. Ref.) konnte makroskop. an der Erweichung von Pflanzenscheiben u. mkr. an der allmählichen Auflösung von Pflanzenschnitten nachgewiesen werden. U. Mk. zeigt sich, daß Pflanzenschnitte unter dem Einfluß von *Cellulase* u. *Hemicellulase* zunächst die Färbbarkeit für Cellulosefärbemittel, später auch die für Pektinfärbstoffe verlieren; der Verlust der Färbbarkeit geht dem Vorgang der Erweichung der Zellmembranen parallel. (Münch. med. Wchschr. 78. 1819—24. 23/10. 1931. München, Univ.) HESSE.

**Hans Pringsheim, Helena Borchardt und Fritz Loew**, *Über die Spezifität der Saccharasen.* Im Gegensatz zu WEIDENHAGEN (C. 1930. II. 1711), der nur Glucosidasen, aber keine spezif. Disaccharasen annimmt, gelangen die Vff. zu der Ansicht, daß die von LEIBOWITZ (C. 1926. I. 1661) entwickelte Vorstellung über den Wirkungsmechanismus der Saccharasen usw. zutreffend ist. Nach WEIDENHAGEN müßte Trehalose ( $\alpha$ -Glucosido- $\alpha$ -glucosid) von  $\alpha$ -Glucosidase gespalten werden, was jedoch nach den eigenen Feststellungen dieses Forschers nicht der Fall ist. Der Schluß von WEIDENHAGEN, daß ein Ferment, das Maltose spaltet, also  $\alpha$ -Glucosidase enthält, auch Rohrzucker spalten muß, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem KARSTROEM (C. 1931. II. 3132) nachgewiesen hat, daß Autolysesäfte von *Bacterium coli* Maltose spalten, ohne auf Rohrzucker die geringste Wrkg. zu haben. Vff. haben jetzt für die in *Takadiastase* u. die in *Aspergillus Wentii* vorhandenen *Maltasen* nachgewiesen, daß diese von  $\alpha$ -Glucosidase verschieden sind. Die beiden Enzyme spalten Maltose zu über 30%, greifen jedoch  $\alpha$ -Methylglucosid nicht an. Vergleichsweise wurde, um dem früheren Einwand von WEIDENHAGEN zu begegnen, daß das Ausbleiben der Spaltung von  $\alpha$ -Methylglucosid auf die Verwendung einer Fermentlg. mit zu wenig Maltaseinheiten zurückzuführen sei, die Spaltung der beiden Substrate durch Hefemaltase untersucht; dabei wurde so viel Hefemaltase angewandt, daß die Maltose-spaltung der durch *Takamaltase* bewirkten Spaltung entsprach. Hefemaltase, die ebenso wie *Takamaltase* bei  $pH = 5,2$  angewandt wurde, bewirkte dabei trotz der für sie ungünstigen Aciditätsbedingungen eine höhere Spaltung des  $\alpha$ -Methylglucosids als der Maltose. Ferner wurde gezeigt, daß  $\alpha$ -Methylglucosid von den Pilzfermenten auch unter anderen Aciditätsbedingungen ( $pH = 4$ ,  $pH = 6$ ,  $pH = 6,8$ ) nicht gespalten wurde. Das Vorkommen zweier Maltasen, die sehr gut als Glucosido- u. Glucomaltase bezeichnet werden, halten Vff. für erwiesen. — Es wird hervorgehoben, daß der Geh. verschiedener *Mycelpilze* an Zucker nach der Rasse wechseln kann: *Takadiastase* kann etwas  $\alpha$ -Glucosidase enthalten; bei *Penicillium purpurogenum* kann das Rohrzucker spaltende Ferment fehlen; ein *Aspergillus Wentii* spaltete *Raffinose* nicht wie früher vollkommen, sondern nur in Fructose u. Melibiose. (Ztschr. physiol. Chem. 202. 23—31. 16/10. 1931. Berlin, Univ.) HESSE.

**Henry Tauber und Israel S. Kleiner**, *Studien über kristallisierte Urease.* III. Die Toxizität der kristallisierten Urease. Intravenöse oder subcutane Injektion von kristallisierte Urease wirkt auf Mäuse bzw. Ratten tox. Die geringste tödliche Dosis beträgt 0,09 Einheiten pro g Körpergewicht. Harnstoff des Blutes wird rasch u. vollständig in  $NH_3$  übergeführt. Da die beobachteten Symptome denen der  $NH_3$ -Vergiftung ähneln, ist das so gebildete  $NH_3$  wahrscheinlich das tox. Agens. (Journ. biol. Chemistry 92. 177—85. Juli 1931. New York, Homeopath. Medic. Coll. u. Flower Hosp.) HESSE.

**H. K. Barrenscheen, Leopold Frey und Otto Renth**, *Muskelstarre und Coferment.* (Vgl. C. 1931. I. 2357.) Sämtliche untersuchten sauren Starreformen (Toten-, Wärme-, Coffein-, Ä.- u. Chlf.-Starre) führen zu einem mehr oder weniger vollständigen Zerfall der das Coferment einschließenden „Pyrophosphatfraktion“. Unterschiede zwischen den einzelnen Starreformen ergeben sich insofern, als bei einigen dieser Starreformen (Ä.-, Wärme- u. kurzdauernde Coffeinstarre) gleichzeitig eine Synthese

schwer hydrolysierbarer Phosphorsäureester nachweisbar ist. Bei der Totenstarre, sowie bei der Chlf.-Starre u. länger dauernder Coffeinstarre wird eine derartige Synthese vermisst. Als Ausdruck der all diesen Starren gemeinsamen Schädigung bzw. Zerstörung des Coferments ist die ohne jeglichen Eingriff bzw. Zusatz beobachtete Anhäufung von Methylglyoxal aus zugesetztem Hexosediphosphat zu werten. (Biochem. Ztschr. **240**. 394—408. 12/10. 1931. Wien, Univ., Inst. für medicin. Chemie.) KOBEL.

**H. K. Barrenscheen und Wilhelm Filz**, *Untersuchungen zur Frage der Cofermentwirkung*. I. Mitt. *Glykolysehemmung und Ammoniakabspaltung*. (Vgl. vorst. Ref.) Hemmung der Glykolyse des Blutes durch Jodessigsäure bzw. Bromessigsäure, Fluorid u. Hämolyse bewirkt gegenüber den Kontrollen in der Versuchszeit von 3 Stdn. eine wesentlich stärkere Abspaltung des NH<sub>3</sub>, die gegenüber den Kontrollen 300—800% beträgt. Zwischen der Abspaltung des NH<sub>3</sub> u. der Aufspaltung der das Coferment einschließenden „Pyrophosphatfraktion“ besteht ein weitgehender Parallelismus. Der abgespaltene Ammoniak-N steht zu dem freiwerdenden P im Verhältnis 1:1. Aktivierung der Glykolyse des hämolytierten Blutes durch Phosphat- bzw. Bicarbonatzusatz bewirkt ein wesentliches Zurückbleiben der NH<sub>3</sub>-Abspaltung gegenüber den Kontrollverss. Aus den Ergebnissen wird der Schluß gezogen, daß die NH<sub>3</sub>-Abspaltung für die Inaktivierung des Coferments mitverantwortlich ist. Es wird der Vers. unternommen, auf Grund der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse ein Schema der Cofermentwrkg., soweit sie an die NH<sub>2</sub>-Gruppe der Adenylsäure gebunden ist, aufzustellen. (Biochem. Ztschr. **240**. 409—22. 12/10 1931. Wien, Univ., Inst. für medicin. Chemie.) KOBEL.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**N. N. Iwanow, M. N. Lawrowa und M. P. Gapotschko**, *Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung der Samen von Ölpflanzen und der geographischen Lage der Aussaat*. Bericht über groß angelegte Aussaatverss. zur Unters. des Einflusses der geograph. Lage auf den Ölgeh. der Saat u. dessen Zus. Bei *Leinsaat* wurde festgestellt, daß der Ölbildungsprozeß in quantitativer Beziehung nur wenig von der geograph. Lage beeinflußt wird, aber immerhin nimmt der Ölgeh. von Nord nach Süd ab, mit der Feuchtigkeit u. Dauer der Vegetationsperiode zu. In trop. u. subtrop. Regionen erhält man Samen hohen Ölgeh. bei feuchtem Klima oder Berieselung. Hohe JZ. ist nicht nur für klimat. raue Gegenden eigentümlich, sondern auch für warmes u. feuchtes Klima. (Bull. appl. Botany Genetics Plant-Breed. **25**. Works Biochemistry cultivated Plants **2**. [russ.] 3—102. 1931.) SCHÖNFELD.

**A. I. Jermakow**, *Die ersten Stadien der Keimung von Ölsamen*. Die Atmung von Lein-, Ricinus- u. Mandeln ist in den ersten Stadien der Keimung von derjenigen Kohlenhydrate als Reservestoffe enthaltenden Samen verschieden. Das Verhältnis: ausgeschiedene CO<sub>2</sub> zu absorbiertem O<sub>2</sub> ist bei beginnender Keimung etwa 1. Bei der Keimung von Leinsaat findet keine Trockengewichtszunahme statt. Der Geh. an Mono- u. Disacchariden steigt bei Beginn der Keimung als Folge der enzymat. Spaltung von Polysacchariden. Die JZ. des Leinöles bleibt selbst am dritten Keimungsstadium, an dem die Ölmenge merklich abnimmt, unverändert. Als Atmungsmaterial verbrauchen die keimenden Samen vorwiegend Kohlenhydrate. Frühe Aussaat führt zur Erhöhung der JZ. u. des Ölgehalts. (Bull. appl. Botany Genetics Plant-Breed. **25**. Works Biochemistry cultivated Plants **2**. [russ.] 135—73. 1931.) SCHÖNFELD.

**Erwin Mayr**, *Abhängigkeit der Saugkraft und Keimungsgeschwindigkeit vom Alter des Saatgutes dargestellt am Sommerweizen*. Die Saugkraftmaxima sind keine konstanten Eigg. des Saatgutes. An Keimkurven wird gezeigt, daß die Keimungsenergie noch bis zum 2. Jahre zunimmt u. erst im 3. Jahre sinkt. (Fortschr. d. Landwirtschaft. **6**. 485—89. 1/8. 1931. Wien, Bundesanst. f. Pflanzenbau u. Samenprüfung.) W. SCHULTZE.

**M. A. Kudrjawzewa**, *Umwandlung der Zucker in Mandarinen während der Reifung und Lagerung*. Beim Reifen von Mandarinen findet im Fruchtfleisch allmähliche Anhäufung von Zuckern statt infolge intensiver Saccharosebildg. Der Geh. an Mono-sacchariden erleidet keine Veränderung u. der Glucosegeh. übertrifft beinahe um das Doppelte den Geh. an Fructose. Die Acidität nimmt bei der Reifung allmählich ab u. nähert sich dem Neutralpunkt. Beim Lagern von nicht ganz ausgereiften Früchten bleibt der Zuckergeh. des Fruchtfleisches unverändert. (Bull. appl. Botany Genetics Plant-Breed. **25**. Works Biochemistry cultivated Plants **2**. [russ.] 305—28. 1931.) SCHÖNFELD.

**Wolfgang Weichardt**, *Über unspezifisch-therapeutische Beeinflussungen durch chemisch definierbare Heilmittel*. Vf. untersucht bei dem *Disulfamin* (deklariert als eine Kombination von *Dimethylaminoantipyrynbicamphorat* mit einem *Anlagerungsprodukt von Natriumnuclainat und Sulfosalicylsäurehexamethylentetramin*) die spezif. baktericide Wrkg., ferner seine unspezif. aktivierenden Eigg. *Disulfamin* wirkte entwicklungshemmend u. abtötend auf *Diphtheriebazillen* (wirksame Konz. 1:10 000), *Staphylokokken*, *Streptokokken*, *Pneumokokken*, *Typhusbazillen* (Konz. 1:100). Ferner hat das Präparat die Eig., das isolierte ermüdete *Froschherz* wieder zu kräftiger Tätigkeit zu aktivieren. Der *Agglutintiter* im Serum immunisierter Kaninchen (*Typhus*) wird durch Injektion von *Disulfamin* gesteigert, auch der baktericide Titer nimmt zu. (Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie **70**. 438—44. 7/5. 1931. Wiesbaden.) SCHNITZ.

**W. Slesarewsky**, *Über die Widerstandsfähigkeit der Bakterien bei Erhitzen derselben in Fettstoffen*. Die Verss. ergaben für verschiedene Bakterien u. Sporen in Fetten stark erhöhte Hitzeresistenz. (Ztschr. Fleisch-, Milchhyg. **42**. 30—32. 15/10. 1931. Rostow am Don.) GROSZFIELD.

**Frank Charles Happold**, *Der Zusammenhang zwischen der Oxydation gewisser Phenole und des Dimethyl-p-phenylendiamins durch Bakteriensuspensionen*. Vf. untersuchte die Fähigkeit verschiedener Bakterien, in wss. Suspension die Oxydation von *Brenzcatechin*, *Guajakol*, *Orcin*, *Phenol*, *p-Kresol* u. *Tyrosin* katalyt. zu beschleunigen. Es zeigte sich, daß nur diejenigen Mikroorganismen *Brenzcatechin* zu *o-Benzochinon* oxydieren konnten, deren Kulturen sich auf Zusatz einer 1%ig. Lsg. von *Dimethyl-p-phenylendiamin-Hydrochlorid* rot färben. Diese von GORDON u. MC LEOD (Brit. Journ. exp. Pathology **31** [1928]. 185) aufgedundene Rk. wird von Bakterien gegeben, die nur in Ggw. von O<sub>2</sub> gut zu wachsen vermögen. In Ggw. von Anilin wurde *Brenzcatechin* in Bakteriensuspensionen bei einem p<sub>H</sub> von 6,5 zu *Dianilido-o-benzochinon*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 193,5°, oxydiert. (Biochemical Journ. **24**. 1737—43. 1930. Leeds, Pathol. u. bakt. Inst. d. Univ.) CHARGAFF.

**I. A. Wolfson**, *Einfluß von Farbstoffen auf die Katalasebildung bei gewissen Bakterien*. Die Unters. des Einflusses von *Methylenblau*, *Genianviolett*, *Säurefuchsin* u. *Eosin* auf die Katalasebildg. bei grampositiven u. gramnegativen Bakterien ergab folgendes: Die Farbstoffe beeinflussen die Katalasebildg. ungünstig, namentlich bei gramnegativen Bakterien; bei grampositiven Arten ist der Einfluß der Farbstoffe meistens gering u. in manchen Fällen verstärken die Farbstoffe die Katalasebildg. Bas. Farbstoffe wirken intensiver als saure. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] **31**. 161—72. 1931.) SCHÖNFELD.

**Leslie Frank Hewitt**, *Oxydations-Reduktionspotentiale von hämolytischen Streptokokken*. II. *Wirkung der Katalase*. (I. vgl. C. 1931. I. 1123.) Zusatz von Katalase zu einer Kultur hämolyt. Streptokokken hemmt die Bldg. von Peroxyden, was sich in einer Veränderung der Elektrodenpotentialkurven ausdrückt. Es tritt ein Abfall des Potentials ein. Auch wenn Katalase zu einer bereits peroxydhaltigen Streptokokkenkultur hinzugesetzt wird, fällt das Potential beträchtlich, obwohl kräftige Sauerstoffentw. erfolgt. (Biochemical Journ. **25**. 858—62. 1931. Sutton, Surrey, Belmont Lab.) CHARGAFF.

**Obaton**, *Neue Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Gluciden von Sterigmatocystis nigra und denen, die ihr als Nahrungsmittel gereicht werden*. Zugabe von Glucose zur Nährfl. von *Sterigmatocystis* liefert eine sehr reiche Ausbeute an *Trehalose* im Mycel, *Mannit* wird nur wenig gebildet. Mit *Invertzucker* oder *Lävulose* erhält man umgekehrt wenig *Trehalose* u. größere Ausbeute an *Mannit*. (Compt. rend. Soc. Biol. **105**. 673—74. 1930.) CH. SCHMIDT.

**T. Chrzaszcz und D. Tiukow**, *Der Zuckerverbrauch und die Säureanheftungsfähigkeit der Schimmelpilze*. Die untersuchten *Penicillium*arten teilen Vf. in 3 physiolog. Gruppen, in stärkebildende, säureanhäufende u. solche, die weder Stärke zu bilden noch Säure anzuheften vermögen, ein. Hinsichtlich der verbrauchten Zuckermenge (pro 1 g Trockensubstanz) zeigen nicht nur die physiolog. Gruppen, sondern auch ihre einzelnen Gattungen Unterschiede. Die Menge angehäufter Säure ist für die einzelnen Schimmelpilzgattungen charakterist. u. vom Zuckerverbrauch unabhängig. Jedoch verbrauchen gewöhnlich Schimmelpilze, die viel Säure anhäufen, wenig Zucker. Das Verhältnis der Menge angehäufter Säure zum verbrauchten Zucker (Säureanheftungsfähigkeit) ermöglicht die Charakteristik der physiolog. Gruppe u. die Feststellung der Gattungen. (Roczniki Nauk Rolniczych I Lesnych **26**. 71—86. 1931.) SCHÖNFELD.

**S. Kostytschew und A. Scheloumow**, *Die Stickstoffbindung und die Ammoniakproduktion durch Azotobacter*. Die Befunde von KOSTYTSCHEW, RYSKALTSCHUK u. SCHWEZOWA (C. 1926. II. 775), nach denen  $\text{NH}_3$  das erste faßbare Prod. bei der Bindung des molekularen N darstellt, wurden bestätigt. Diese  $\text{NH}_3$ -Bldg. findet in Ggw. eines Überschusses des Betriebsmaterials statt. *Azotobacter Winelandii* bewirkt außerdem eine  $\text{NH}_3$ -Bldg. durch Dissimilation N-haltiger Stoffe, die im Falle des Glykokolls u. wohl auch Peptons sicherlich als Desaminierung zu deuten ist. Diese sekundäre  $\text{NH}_3$ -Bldg. erfolgt aber nur in Abwesenheit des N-freien Betriebsmaterials u. kann also von der primären  $\text{NH}_3$ -Bldg. unterschieden werden. Sowohl die primäre als die sekundäre  $\text{NH}_3$ -Bldg. wird nur durch lebende Kulturen bewirkt. Die mit Toluol vergifteten Kulturen sind unfähig  $\text{N}_2$  zu binden u. auch eine Desaminierung hervorzurufen. Durch 2-tägiges Verweilen in einer sauerstofffreien Atmosphäre werden die Azotobacterkulturen nicht getötet, doch wird die N-Bindung bei  $\text{O}_2$ -Abschluß sehr unterdrückt. (Ztschr. physiol. Chem. 198. 105—14; Bull. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [6]. 1931. 661—67. 8/6. 1931. Leningrad, Biochem. u. pflanzenphysiol. Inst. d. Akademie d. Wissenschaften.) KOBEL.

**J. Weichherz und R. Merländer**, *Untersuchungen über das Hefefett*. I. Aus dem Hefefett, das aus entbitterter u. bei niedriger Temp. getrockneter Brauereieihe hergestellt wurde, konnten nach Entfernung der Amine durch Wasserdampfdest. 14,3% flüchtige Fettsäuren, außerdem 17,8% unverseifbare Bestandteile u. 28,7% nichtflüchtige Fettsäuren isoliert werden. Die flüchtigen Fettsäuren wurden bei 8 mm Druck in Fraktionen von 74—81°, 81—130° u. 130—150° zerlegt. In der 1. Fraktion wurde mittels des Silbersalzes *Valeriansäure* festgestellt, in der 3. Fraktion vermuten Vff. *Caprinsäure*. Fettsäuren mit weniger als 5 C-Atomen konnten Vff. nicht finden im Gegensatz zu GÉRARD u. DAREXY (Journ. Pharmac. Chim. 5 [1897]. 275), die im Hefefett Buttersäure gefunden hatten. Alle 3 Fraktionen der flüchtigen Fettsäuren zeigten opt. Aktivität ( $[\alpha]_D^{16} = +6,91^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{17} = +8,14^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{17} = +7,30^\circ$ ), wonach Vff. auf Anwesenheit einer opt. akt. *Valeriansäure* schließen. — Die nichtflüchtigen Säuren wurden in Methylester verwandelt u. bei 0,5 mm Druck durch Dest. in 6 Fraktionen von 105—240° zerlegt. Es gelang nicht, Bestandteile zu finden, deren Vorhandensein im Hefefett bisher unbekannt war. Ebenso konnte durch Verss. am isolierten Darm nicht festgestellt werden, auf welche Bestandteile die darmerregende Wrkg. des Hefefetts zurückzuführen ist. Gegenverss. mit *Buttersäure*, *Isobuttersäure*, *Stearinsäure*, *Erucasäure*, *Dioxystearinsäure*, *Triolein*, *Gynocardiaöl* zeigten am isolierten Darm keine tonussteigernde Wrkg. (Biochem. Ztschr. 239. 21—27. 31/8. 1931. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) G. WEISS.

**G. Lejhanec, I. A. Parfentjev und Boris Sokoloff**, *Der Einfluß von Chinon auf Zellen*. Chinon in der Konz. 1:500000 steigert den  $\text{O}_2$ -Verbrauch von Hefezellen; gleichzeitig sinkt die Lebensdauer u. die Vermehrungsfähigkeit der Hefezellen ab. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 343—53. Juli 1931. St. Louis, Washington Univers. School of Med. Dept. of Patholog.) KREBS.

**Kurt Trautwein und Karl Weigand**, *Die direkte Veratmung von Zucker durch Hefen*. *Saccharomyces Marxianus* u. *S. exiguus*, Hefen, die infolge Fehlens des hydrolysierenden Ferments Maltase die Biöse Maltose nicht vergären, können diesen Zucker im Atmungsprozeß oxydieren. Die dabei beobachteten Atmungsgrößen sind n. Sie sind so hoch wie bei der vergärbaren Dextrose. Daraus geht hervor, daß von Hefen Zucker ohne vorausgegangene Gärung direkt veratmet werden kann u. daß Atmung u. Gärung nicht immer notwendig verkettet sein müssen. Bei *Schizosaccharomyces octosporus*, dem das Gärungsvermögen gegenüber Saccharose fehlt, konnte eine Veratmung dieses Disaccharides nicht festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 240. 423—29. 12/10. 1931. Weihenstephan, Inst. f. theoret. Gärungsphysiol. d. Techn. Hochsch. München.) KOBEL.

**P. Ambrus, I. Banga und A. Szent-Györgyi**, *Beiträge zur Methodik der Messung des Sauerstoffverbrauchs, des Respirationsquotienten und der Methylenblau-Reduktion der Gewebe und der Hefe*. 1. Es wird eine vereinfachende Modifikation des BARCROFT-Manometers angegeben u. die Messung der  $\text{O}_2$ -Aufnahme u. der Respirationsquotienten der Gewebe in vitro beschrieben. 2. Systemat. Unterss. ergaben, daß zwischen der Reduktionszeit des Methylenblaus (I) u. der im BARCROFT-Respirometer gemessenen  $\text{O}_2$ -Aufnahme keine Parallele besteht. Um die Red. von I als Maß der Intensität der Atmung eines Gewebes verwenden zu können, muß man das suspendierte Gewebe erst ohne I 20 Min. bei 37° schütteln, damit alle leicht oxydierbaren Stoffe wexoxydiert

werden; die zur kontinuierlichen Atmung befähigten Stoffe bleiben dabei zurück. Versetzt man erst dann mit I u. beobachtet die Reduktionszeit, so sind O<sub>2</sub>-Aufnahme u. Red. von I einander proportional u. die Atmungsintensität, d. h. die O<sub>2</sub>-Aufnahme kann durch die Leistungsfähigkeit des Dehydrierungsvorgangs bestimmt werden. 3. Wird eine Hefesuspension anaerob mit I nach THUNBERG bebrütet, so findet man eine bestimmte Reduktionszeit; bei Wiederholung der Red. nach vorangegangener Reoxydation des Farbstoffs beträgt die Reduktionszeit nur ca.  $\frac{1}{3}$  der ursprünglichen u. bleibt bei weiteren Wiederholungen dann unverändert. Vf. nehmen an, daß die 1. Red. durch Diffusionsfaktoren bestimmt wird u. daß die 2. Red., bei der I bereits in die Zellen eingedrungen ist, ein besseres Maß für die Intensität der Red. gibt. (Biochem. Ztschr. 240. 473—77. 12/10. 1931. Szeged, Univ., Medizin.-chem. Inst.) KOBEL.

**E. Gordon Young**, *Die Technik der fraktionierten Gärung*. Es wird eine Apparatur beschrieben, bei der in einfacher Weise während der Gärung Proben unter sterilen Bedingungen entnommen werden können. (Proceed. Trans. Nova Scotian Inst. Science 17. 61—62. Halifax, N. S., Dalhousie Univ.) HESSE.

**S. P. Kostytschew** und **J. W. Medwedew**, *Thermische Konstante und Temperaturkoeffizient der Gärung von Hefepreßsaft und Hefemacerationssaft*. (Bull. Acad. Sciences U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7]. 1931. 655—60. — C. 1931. II. 589.) SCHÖNFELD.

**Wilhelm Dirscherl**, *Mechanismus und Kinetik der Acyloinbildung bei der Gärung*. 3. Mitt. über Acyloine. (2. vgl. C. 1930. II. 750.) Vf. hatte früher nachgewiesen, daß auch bei nicht-fermentativer Decarboxylierung der Brenztraubensäure sich Acetoin bildet u. daß nicht etwa der bei der Decarboxylierung intermediär gebildete Acetaldehyd durch Lichtwrkg. verändert wird. Er hatte geschlossen, daß die Existenz einer Carboligase unbewiesen sei. Ungeklärt ist dabei nur, warum bei Verwendung frischer Hefe opt. akt. Acetoin entsteht (Macerationssaft liefert racem. Acetoin). Vf. untersucht nunmehr Mechanismus u. Kinetik der Acyloinbildung bei der Gärung. Aus der Bldg. von Phenylacetylcarbinol (u. nicht Methylbenzoylcarbinol) aus Benzaldehyd u. Gärungsbrenztraubensäure ist zu folgern, daß zuerst Decarboxylierung stattfindet u. dann Rk. des naszierenden Acetaldehyds mit Benzaldehyd u. nicht etwa die umgekehrte Rk.-Folge. Auch bei der Bldg. von Acetoin bei der Brenztraubensäuregärung sind beide Rk.-Folgen möglich (für diese Gärung kennt man nach NEUBERG u. MAY, C. 1923. III. 1417 die genaue Bilanz, was für die sicherlich analoge Zuckergärung nicht zutrifft); Bldg. von CH<sub>3</sub>·C(OH)(COCH<sub>3</sub>)·COOH u. Decarboxylierung, oder Rk. zweier Moll. Acetaldehyd, entweder naszierend oder in stabilisierter Form. Da nach den Arbeiten von NEUBERG nicht 2 Moll. stabilisierter Aldehyd miteinander Acetoin bilden können, wird unter der Voraussetzung einheitlichen Rk.-Verlaufs folgert, daß 1 Mol. stabiler Aldehyd mit 1 Mol. naszierendem oder mit Brenztraubensäure reagiert; erstere Auffassung wird bevorzugt, wenn sie auch nicht (etwa kinet.) bewiesen werden kann. — Wie schon NEUBERG u. MAY (l. c.) fanden, wird bei der Decarboxylierung von Brenztraubensäure-Bisulfit Acetoin nur in Spuren gebildet. Zur Erklärung kann man annehmen, daß das bei Decarboxylierung entstehende Acetaldehydbisulfit nicht mehr naszierenden Aldehyd addieren kann oder daß die gebildete Acetaldehyd-Bisulfitverb. nicht an die Brenztraubensäure-Bisulfitverb. angelagert werden kann. Das vom Vf. beobachtete Auftreten von Acetoin nach Zusatz von Acetaldehyd zur Sulfitgärung scheint zu beweisen, daß naszierender Acetaldehyd mit stabilem Acetoin liefert; doch ist der Schluß nicht zwingend, da Vf. zeigen kann, daß auch vor dem Ingangkommen der Gärung Acetaldehyd u. Brenztraubensäurebisulfit in Acetaldehydbisulfit u. Brenztraubensäure umgesetzt sind. — Vf. diskutiert die Vers. von STEPANOW u. KUSIN (C. 1930. I. 3683) über die Glyoxylsäuregärung mit Hefemacerationssaft; sie stellen keinen Beweis dafür dar, daß Carboligase ein „stabiles“ Mol. wie Glyoxylsäure angreifen kann, da im Gegensatz zu den genannten Autoren angenommen werden kann, daß zunächst durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung Formaldehyd entsteht, der sich in Glykolaldehyd durch „Acetoin synthese“ umwandelt. Formaldehyd in statu nascendi kann weiter mit Glyoxylsäure ein Isomeres der Oxybrenztraubensäure oder diese selbst geben, was das Auftreten der Farbrk. mit TiO<sub>2</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenso erklären würde wie die nicht bewiesene Annahme des Auftretens von Oxyoxobernsteinsäure. Ferner sind bei den Vers. von STEPANOW u. KUSIN trotz des Verschwindens der gesamten Glyoxylsäure nur 6% des theoret. möglichen Glykolaldehyds, 15% des CO<sub>2</sub> erfaßt worden. Bzgl. der Acetoinbildung mit (untergäriger) Hefe untersucht Vf. ihre Abhängigkeit von der Konz. der gärenden Brenztraubensäurelsg. u. dem Fortschreiten der Gärung

(an der CO<sub>2</sub>-Bldg.). Im Verlauf der Gärung nimmt die Acetoinausbeute zu, was natürlich dadurch bedingt ist, daß zunächst aller Acetaldehyd stabilisiert wird, ehe er ein zweites Mol. trifft, wodurch die Konz. an stabilem Aldehyd u. die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes mit neugebildetem naszierendem ständig erhöht wird. Das Verhältnis zwischen Acetoinausbeute u. Vergärung der Brenztraubensäure wird durch größere Hefemengen (größere Gärgeschwindigkeit) u. Toluolzusatz nicht beeinflusst. — Vf. diskutiert schließlich die Verss. von STEPANOW u. KUSIN (C. 1930. II. 3300) über die Acetoinbldg. Bzgl. der Wärmeinaktivierung stellt er im Gegensatz zu ihnen fest, allerdings unter Benutzung von Trockenhefe, daß sie sich auf CO<sub>2</sub>- u. Acetoinbldg. gleich auswirkt, was sich gut so erklärt, daß letztere ohne eine „Carboligase“ erfolgt. Daß Chlf. die Carboxylase nicht hemmt, wohl aber die carboligat. Rk., wird bestätigt, doch sind die Effekte weniger ausgeprägt, als STEPANOW u. KUSIN angeben. Da Hitze u. Toluol keine unterschiedliche Inaktivierung hervorrufen, führt Vf. den Effekt auf die Adsorption von Chlf. am Hefepreparat, das ja noch Tonerde Cy enthält, zurück, sowie auch die nichtfermentative Acetoinbldg. in Chlf. gehemmt ist (vgl. nachst. Ref.). Vf. hält auch weiterhin die Existenz einer Carboligase für unbewiesen, jedoch keineswegs für grundsätzlich unmöglich. (Ztschr. physiol. Chem. 201. 47—77. 17/9. 1931. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

**Wilhelm Dirscherl**, *Nichtfermentative Acetoinbildung und das Problem der „Carboligase“*. 4. Mitteilung über *Acyloine*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht im Anschluß an die 2. Mitt. (C. 1930. II. 750) die Abhängigkeit der photochem. Decarboxylierung von Brenztraubensäure von der Konz. u. vom Lösungsm., sowie den Grad der Acetoinbldg. bei anderen Decarboxylierungsmethoden, wobei er hervorhebt, daß er nicht etwa die carboxylat. Hefewrkg. auch durch einen Lichteffect erklärt wissen will. Die Wrkg. der Carboxylase übernimmt das durch Acetaldehyd gefilterte langwellige Ultraviolett, die Acetoinbldg. nur verläuft beim Belichtungsvers. von selbst. Vf. geht zunächst auf die Arbeit von NEUBERG (C. 1930. II. 2788) krit. ein u. berichtet dann über seine Verss.: Mit 5-m. wss. Brenztraubensäure, ebenso wie mit 1-m. ist die Acetoinausbeute bei Verwendung von durch Acetaldehyd oder Aceton gefiltertem Licht 100%, bei Verwendung von ungefiltertem 70—90%, was auf sek. Zerstörung des Acetoin durch Licht zurückzuführen ist. In 0,2-m. Lsg. war auch mit gefiltertem Licht die Ausbeute 96%, doch ist hier die Genauigkeit geringer. Allgemein ist aber die Acetoinausbeute beim Belichtungsverf. viel größer als beim Hefeverf., was vielleicht auf die Inhomogenität in letzterem Falle zurückzuführen ist. Demgemäß könnten gereinigte Carboxylasepräparate evtl. bessere Ausbeuten geben. — Brenztraubensäure in Subst. wird viel langsamer als in W. decarboxyliert, auch die Acetoinausbeute ist geringer. Dasselbe gilt für A., wo die Acetoinausbeute 0 ist. Hier wird der Acetaldehyd von A. unter Bldg. von Acetal abgefangen. Es wird ein Verf. angegeben, das Acetaldehyd u. Acetal in einer Lsg. zu bestimmen gestattet u. das darauf beruht, daß der Aldehyd sich auch in soda-alkal. Lsg. mit Dimedon schneller umsetzt, als er sich polymerisiert. Da mehr Aldehyd (bzw. Acetal) entsteht, als der CO<sub>2</sub>-Menge entspricht, muß noch eine andere Veränderung der Brenztraubensäure eintreten, u. zwar durch den A., der in nicht analogiöser Weise reduzierend zu wirken scheint. Auch in Aceton u. Chlf. wird nur langsam CO<sub>2</sub> entbunden u. kein Acetoin gebildet — letzterenfalls entstanden schwach chlorhaltige Krystalle (F. 155—160°, Zers.). — Bei der Zers. von Brenztraubensäure mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 150° (BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 840) konnte Vf. kein Acetoin nachweisen. Doch wird letzteres unter den Vers.-Bedingungen zum größten Teil selbst zers., kann also sehr wohl aufgetreten sein. Analoges gilt für die Zers. von wss. Brenztraubensäure mit Osmium nach MÜLLER u. MÜLLER (C. 1925. I. 1559). Bei der Spaltung von Oxalessigsäure mit sd. 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hat Vf. einmal etwas Acetoin erhalten. Auch aus Iminobrenztraubensäure konnte durch Dest. mit FeCl<sub>3</sub> in orientierenden Verss. etwas Acetoin erhalten werden, während BÖTTINGER (LIEBIGS Ann. 203 [1881]. 135) nur Acetaldehyd fand (vgl. WIELAND u. BERGEL, C. 1924. II. 1788). Im Anschluß an die Verss. von LANGENBECK u. HUTSCHENREUTER (C. 1930. I. 2551) untersucht Vf. die Decarboxylierung der Brenztraubensäure mit Alanin. Hier entsteht Acetoin in einer mit der Zeit zunächst steigenden, dann fallenden Ausbeute, die durch Acetaldehydzusatz erhöht werden kann. Es wird gezeigt, daß unter den Versuchsbedingungen Acetoin zerstört werden kann. Auch mit Phenylalanin statt Alanin entstand Acetoin; der Acetaldehyd kann also nicht aus der Aminosäure stammen. Daß die Ausbeute viel geringer ist als bei der Belichtung, ist dadurch bedingt, daß ein Teil des entstehenden Aldehyds in der Gasphase sich befindet,



vor allem aber dadurch, daß im nichtwss. Medium gearbeitet wird. Daß dieses wie bei der Bestrahlung so auch hier hemmt, wird in Sonderverss. gezeigt: In A., Aceton, Chlf. u. Dioxan wird zwar reichlich Acetaldehyd gebildet, aber es tritt bei niederen Konz. kein, bei höheren wenig Acetoin auf. Vf. deutet das so, daß der nascierende Acetaldehyd in W. eine längere Lebensdauer hat als in nichtwss. Medien. Eine acyloinartige Verknüpfung hat übrigens auch LANGENBECK (C. 1931. I. 2616) gelegentlich bei seinen Verss. beobachtet. — Daß, worauf NEUBERG (l. c.) hinweist, bei der Decarboxylierung von Brenztraubensäure in abs. A. mit etwas Anilin zwar labiler Aldehyd zu erwarten ist, aber kein Acetoin gebildet wird, ist so zu erklären, daß der Aldehyd Acetal liefert. Wie auch sonst bekannt, wirkt Anilin schwächer katalyt. als Aminosäuren. So macht Vf. verständlich, daß bei einer Wiederholung des Verss. (auch mit den beiden Formen der Oxalelessigsäure) nur Spuren von CO<sub>2</sub> u. Acetaldehyd (bzw. Acetal) aufgefunden wurden. — Der Übergang des Aldehyds in Acetoin erfolgt unter allen Umständen am besten in wss. Medium, ist aber auch sonst weitgehend von den Bedingungen abhängig. Die photochem. Decarboxylierung der Brenztraubensäure (Ausbeute rund 100%) ist am besten vergleichbar mit der phytochem. Umwandlung in Acetoin. (Ztschr. physiol. Chem. 201. 78—104. 17/9. 1931. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

### E<sub>g</sub>. Tierphysiologie.

**H. de Jong**, *Hormonale experimentelle Katatonie*. (Vgl. C. 1931. I. 2360.) Adrenalin u. (Acetyl)-Cholin rufen bei höheren Tieren einen Symptomenkomplex hervor, der mit motor. Erscheinungen der menschlichen Katatonie vergleichbar ist. Diese beiden Stoffe sind die einzigen im menschlichen Stoffwechsel vorkommenden Stoffe, die eine derartige Rk. hervorrufen. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceedings 34. 576—87. 1931. Amsterdam, Lab. f. klin. Physiol. des Nervensystems der neurolog. Univ.-Klin.)

WADEHN.

**L. Lendle**, *Über Hormonwirkungen auf Keimzellen (nach Versuchen an Seeigeln und Sperma)*. Hormonpräparate wurden dem Meerwasser zugefügt, indem Sperma u. Eier von Seeigeln suspendiert waren. Der Einfluß der Präparate auf die Motilität der Spermien, das Befruchtungsergebnis u. die Entw. der befruchteten Eier wurde beobachtet. Die Empfindlichkeit der isolierten Keimzellen gegen die Hormoneinwirkg. war gering. Es ließen sich insbesondere weder spezif. antifeminine, noch antimaskuline Rkk. der beiden Sexualhormone auffinden. Auf die Entw. der befruchteten Eier wirkten die Hormone nur lähmend. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 161. 523—43. 22/8. 1931. Neapel, Zoolog. Stat.; Leipzig, Pharmakol. Inst.)

WADEHN.

**Y. Ohnishi**, *Über den Einfluß der endokrinen Drüsen auf die Entwicklung der Hühnerembryonen*. IV. Mitt. *Über den Einfluß der Hinterlappensubstanz der Hypophyse*. In das Eiweiß von frischen, befruchteten Hühnereiern wird Pituitrin injiziert u. die Entw. der Embryonen mit Kontrollen verglichen. Unters. am 16.—18. Bruttag. Die Entw. der Embryonen war deutlich beschleunigt. Die untersuchten inkretor. Drüsen: Schilddrüsen, Hoden u. Ovarien waren hypertrophiert u. zeigten histolog. das Bild beschleunigter Entw.; in den Ovarien fanden sich mehrere junge Follikel. (Folia endocrinologica Japonica 7. 60—61. 20/9. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.)

WAD.

**Sigurd Janssen** und **Arnold Loeser**, *Die Wirksamkeit des Hypophysenvorderlappens bei peroraler Darreichung*. (Vgl. C. 1931. I. 3253.) Das Hundertfache der (intramuskulären) Brunstdosis erzeugt bei der infantilen Ratte bei peroraler Verabfolgung Brunst. Diese Menge wurde über mehrere Wochen hin verteilt verfüttert. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 159. 737—741. 10/4. 1931. Freiburg, Univ., Pharmakol. Inst.)

WADEHN.

**Arnold Loeser**, *Pharmakologische Methode zur Wertbestimmung der Hypophysenvorderlappenswirkung*. Als Ratteneinheit wird diejenige Hormondosis bezeichnet, die innerhalb von 100 Stdn. in 50% der Versuchstiere Schollenstadium auslöst. Die Injektion hat intramuskulär zu erfolgen. Die subcutanen u. noch mehr die intraperitonealen Injektionen gaben sehr schwankende Resultate. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 159. 657—70. 10/4. 1931. Freiburg, Univ., Pharmakol. Inst.)

WADEHN.

**K. I. Melville** und **R. L. Stehle**, *Die antagonistische Wirkung von Ephedrin oder Adrenalin auf die durch Pituitrin verursachte Herzgefäßkontraktion und den Blutdruck*. Der nach kleinen Dosen Pituitrin beim narkotisierten, intakten Tier auftretende Blutdruckerhöhung wird durch Adrenalin (Ephedrin) verstärkt, die nach größeren Dosen Pituitrin einsetzende Blutdrucksenkung gehemmt. Beim Tier mit künstlichem Herzen nach GIBBS tritt diese Adrenalinwirkg. nicht ein; Adrenalin (Ephedrin) wirkt in diesem

Belang also nicht peripher, sondern über das Herz. — In passenden Dosen angewendet, verhindert Adrenalin (Ephedrin) die Verminderung des Herzausflusses durch Pituitrin beim Herz-Lungenpräparat. Große Dosen Ephedrin hatten aber einen die Pituitrin-wrkg. verstärkenden Effekt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 455—69. Aug. 1931. Montreal, Mc Gill Univ., Dep. of Pharm.) WADEHN.

**D. J. Verda, L. Kneer und W. E. Burge**, *Die Wirkung der Ultraviolettbestrahlung auf den blutdrucksteigernden Effekt von Adrenalin*. Adrenalinlsg., die einige Zeit ultraviolett bestrahlt sind, geben einen je nach der Dauer der Bestrahlung verminderten pressor. Effekt. Statt der blutdrucksteigernden macht sich eine blutdrucksenkende Wrkg. bemerkbar. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 383—86. Aug. 1931. Urbana, Univ. of Ill., Dep. of Physiol.) WADEHN.

**T. C. Nanda**, *Die Wirkung des Ergotamins auf das Ansprechen des Kaninchendarms auf Adrenalin*. Ergotamin hebt die hemmende Wrkg. des Adrenalins auf die Pendelbewegungen des isolierten Kaninchendarms auf u. wirkt, wenn auch schwächer, dem Tonusabfall nach Adrenalin entgegen. Dieser Antagonismus zwischen Ergotamin u. Adrenalin ist besonders deutlich beim Ileum, viel schwächer beim Duodenum u. ist am Colon nicht mehr eindeutig zu demonstrieren. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 42. 9—16. Mai 1931. Edinburgh, Univ., Dep. of Materia Medica.) WADEHN.

**F. G. Miculicich**, *Beziehungen der Schilddrüse zur Adrenalinempfindlichkeit der Vasokonstriktoren*. Im überlebenden Extremitätenpräparat von Hunden, die entweder mit Schilddrüse gefüttert wurden oder deren Schilddrüse entfernt worden war, war eine Veränderung im Einfluß des Adrenalins bei derart vermehrter oder verringert Schilddrüsenhormonzufuhr auf die Empfindlichkeit der sympath. Gefäßnervenendigungen nicht festzustellen. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 162. 484—87. 23/9. 1931. Hamburg, Univ., Pharmacol. Inst.) WADEHN.

**S. Nishikawa**, *Über die Verteilung des Jods in den Epithelzellen und dem Follikel-inhalte der Schilddrüse*. III. Mitt. *Über den Einfluß der Darreichung von Epithelzellen- und Kolloidsubstanz der Schilddrüse sowie mit Salzsäurealkohol behandelten Thyreoidea-präparaten auf die Verteilung des Jods in der Schilddrüse*. Bei Fütterung mit Epithelzellensubstanz nahm das Schilddrüsen-gew. leicht, das Epithelzellen-J u. noch mehr das Kolloid-J erheblich zu. Das Verhältnis Epithelzellen-J: Kolloid-J fiel auf 10,2:100. Fütterung mit Kolloidsubstanz senkt das Schilddrüsen-gew. etwas, das Epithelzellen-J deutlich, Kolloid-J nahm stark zu; das genannte Verhältnis fiel auf 5,5:100. Nach Injektion von Salzsäurealkoholextrakt der Schilddrüse stieg das Schilddrüsen-gewicht leicht, das Kolloid-J stark, das Epithelzellen-J sank sehr stark; das Verhältnis fiel auf 8,9:100. (Folia endocrinologica Japonica 7. 57—59. 20/9. 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

**Arnold L. Lieberman und Stanislaus A. Szurek**, *Versuche über Calcium*. III. *Die Wirkung täglicher subcutaner Injektion von Ca-Gluconat auf Thyreoïdparathyreoïdectomierte Hunde*. (II. vgl. C. 1930. II. 2914.) Hunde, denen die Nebenschilddrüsen völlig entfernt worden waren, konnten durch subcutane Injektion von gluconsaurem Ca (täglich 20 ccm 10%ig. Lsg.) am Leben erhalten werden. Die Injektionen führten zu keiner Nekrose. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 41. 333—35. 1931. Chicago, Univ., Hull Physiol. Lab.) WADEHN.

**Adalbert Förstner und Koloman Kaufmann**, *Insulin und Hypertonie*. Nach intravenöser Verabreichung von  $\frac{1}{15}$  Einheit Insulin pro kg Körpergewicht setzt bei Kranken mit essentieller Hypertonie rasch ein starker Blutzuckersturz ein, der von einer ausgesprochenen Blutdrucksenkung begleitet ist. (Ztschr. ges. exp. Medizin 78. 462—66. 7/9. 1931. Budapest, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

**Wm. John Allardyce**, *Versuche zur Chemie und Physiologie des Hormons der Nebenschilddrüse*. Bei Katzen trat nach Parathormoninjektion (100 Einheiten) eine Erhöhung des Ca-Spiegels im Blut nicht ein. Hunde reagieren am stärksten u. gleichmäßigsten bei Fleischkost unter Zugabe von Lebertran. Die intravenöse Zufuhr wirkt schneller aber viel schwächer als die subcutane. — Zur Extraktion des Hormons aus dem Gewebe ist 1,5% Salzsäure bei 45 Min. Einw.-Dauer u. 100° am geeignetsten. — Reinigungsverss. mit fraktionierter Fällung unter Zuhilfenahme von Saponin waren ebenso erfolglos, wie Verss., das Hormon mit A. oder Butylalkohol aus wirksamen Ndd. herauszulösen. (Amer. Journ. Physiol. 98. 417—29. 1/10. 1931.) WADEHN.

**T. S. Paik**, *Nebenschilddrüse und Wachstumsgeschwindigkeit des Rattencarcinoms*. Nach Injektionen von Parathormon (täglich 0,025 Einheiten auf 50 g Körpergewicht) wachsen die Tumoren schneller als bei Kontrollen; die Steigerung des Ca-Geh.

im Blut ist hieran nicht die Ursache, denn Injektionen von  $\text{CaCl}_2$  hatten einen ausgesprochen hemmenden Einfluß. Die Einpflanzung von Nebenschilddrüse in die krebserkrankten Tiere beschleunigte anfänglich die Wachstumsgeschwindigkeit des Krebses. Die Entfernung der Nebenschilddrüsen hatte anfangs eine leicht hemmende Wrkg. (Amer. Journ. Cancer **15**. 2756—64. Okt. 1931. Söul, Korea, Severance Med. Coll., Dep. of Anat.)

WADEHN.

**H. Laser**, *Über den Stoffwechsel pankreasdiabetischer Gewebe und seine Beeinflussung durch Insulin*. Atmung u. Milchsäureumsatz n. u. pankreasdiabet. Gewebe vom Huhn in Hühnerserum werden unter physiol.  $\text{CO}_2$ -Druck mit u. ohne Insulinzusatz mit Hilfe der manometr. Methode von WARBURG untersucht. Im diabet. Muskel zeigt sich eine gewisse Herabsetzung der Atmungsgröße u. Vermehrung der Milchsäurebildung, die durch Insulin wieder beseitigt wird, in der Niere eine Verringerung des Milchsäureschwunds u. in allen Geweben eine Herabsetzung des echten respirator. Quotienten. Auch dies scheint durch Insulin im umgekehrten Sinne beeinflusst zu werden, soweit die Genauigkeit der Methoden dies zu entscheiden gestattet. (Biochem. Ztschr. **241**. 36—49. 22/10. 1931. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschg., Inst. f. Physiol.)

SIMON.

**H. Tangl**, *Über die Wirkung des Insulins auf den Fettstoffwechsel bei normalen und pankreasdiabetischen Hunden*. Insulin übt einen großen Einfluß auf den Fettstoffwechsel aus, seine Wrkg. ist jedoch bei n. u. diabet. Hunden verschieden. Insulin bewirkt die Desaturation der Fette, die sich in stark ungesättigte Fettsäuren verwandeln. Beim Verschwinden der letzteren steigt der Zuckergeh. des Blutes, woraus mit größter Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, daß die Fettsäuren sich in Zucker verwandeln. Die stark ungesättigten Fettsäuren sind somit anscheinend Zwischenprod. zwischen Fetten u. Zucker. (Biochem. Ztschr. **241**. 87—93. 22/10. 1931. Budapest, Univ., Physiol. Inst.)

SIMON.

**Hans Molitor und Leo Pollak**, *Der Zuckerhaushalt der Leber*. II. Mitt. *Über den Gehalt der Leber an freiem Zucker und seine Veränderungen unter Insulin und Adrenalin*. (I. vgl. C. 1931. I. 102.) Um den Leberzucker richtig zu bestimmen, ist es notwendig, das Material aus der gut durchbluteten Leber des lebenden nicht narkotisierten Tieres zu entnehmen. Es wurden die Leberstücke (0,08—0,2 g) in fl. Luft geworfen, die gefrorenen Stücke gewogen u. in gekühlter Reibschale mit eiskalter Fl. extrahiert u. zwar entweder nach CUCUCA mit A. oder mit neutralisierter Zinksulfatlsg. nach HAGEDORN-JENSEN. Die Resultate nach beiden Methoden stimmten gut überein. Regelmäßig wurde die Restred. durch Vergärung mit Hefe ermittelt, da sowohl in den A.- als besonders in den  $\text{ZnSO}_4$ -Extrakt reduzierende, nicht gärfähige Subst. übergehen. — Der auf diese Weise bestimmte wahre Zucker der Leber liegt niedriger als bisher meist angenommen u. zwar bei 66 mg-% beim Hunde u. 97 mg-% beim Kaninchen. Der freie Leberzucker ist daher niedriger als der Blutzucker. Der Quotient Leberzucker/Blutzucker beträgt beim Kaninchen 0,8. — Nach Insulin sinkt der Leberzucker gleichzeitig mit dem Blutzucker oder noch früher als dieser ab. Erst in der Periode des wiederansteigenden Blutzuckers nimmt auch der Leberzucker wieder zu. Das wechselnde Verhältnis der Zuckerkurven in Blut u. Leber in den einzelnen Insulinvers. spricht dafür, daß eine feste Beziehung zwischen der Wirkungsintensität des Insulins in der Peripherie u. in der Leber nicht besteht. Die Verminderung des Leberzuckers beruht auf einer Hemmung der Glykogenolyse durch Insulin. Das nach Insulin in der Leber verschwindende Glykogen ist nicht in Zucker umgewandelt, sondern im Eigenstoffwechsel der Leber verbraucht. — Nach Adrenalin nimmt der freie Leberzucker rasch zu u. zwar stärker als der Blutzucker. Er ist bereits zur Norm zurückgekehrt, wenn der Blutzucker noch erhöht ist. (Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **162**. 488—505. 23/9. 1931. Wien, Univ., Pharmakol. Inst.)

WADEHN.

**Gunnar Ägren, Olof Wilander und Erik Jorpes**, *Cyclische Veränderungen im Glykogengehalt von Leber und Muskel bei Ratte und Maus und ihr Einfluß auf die Empfindlichkeit dieser Tiere gegenüber Insulin und auf die Stickstoffausscheidung im Harn*. (Biochemical Journ. **25**. 777—85. 1931. Stockholm, Karolinska-Inst., Physiol. Chem. Dep.)

WADEHN.

**Jeanette Allen Behre**, *Untersuchung über Ausscheidung von Ketonkörpern. I. Tagesschwankungen der Ketonkörper im normalen Harn und Ketonurie bei kurzdauerndem Hungern, mit einer Bemerkung über diabetische Ketonurie während der Insulinbehandlung*. (Journ. biol. Chemistry **92**. 679—97. Aug. 1931. Cincinnati, Union Central Life Insurance Co.)

F. MÜLLER.

**Harold E. Himwich, W. Goldfarb und A. Weller,** *Die Wirkung verschiedener Organe auf den Acetongehalt des Blutes im Phlorrhizin- und Pankreas-Diabetes.* (Journ. biol. Chemistry 93. 337—42. Okt. 1931. New Haven, Yale Univ. Physiol. Dept.) F. MÜLLER.

**Nathan B. Eddy,** *Atmungsregulation. Wirkung intravenöser Injektion von Natriumsulfid, Natriumcyanid und Methylenblau auf die Speichelsekretion.* Die Zusammenhänge zwischen Speichelsekretion u. Erscheinungen der Atmung sind früher auseinander-gesetzt worden. Auf  $\text{Na}_2\text{S}$ -Zufuhr folgten Veränderungen der Speichelabsonderung, des Blutstroms in der Submaxillardrüse u. Erregung der Atmung.  $\text{NaCN}$  führt zu Verminderung der Sekretion, Hyperpnoe u. herabgesetztem  $\text{O}_2$ -Verbrauch. Auf *Methylenblau* nimmt die Sekretion, die Blutdurchströmung, Atmungsfrequenz, Blutdruck u.  $\text{O}_2$ -Verbrauch zu. (Vers. am Hund bei gleichmäßiger *Pilocarpin*-Infusion.) (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 41. 435—47. April 1931. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of physiol.) OPPENHEIMER.

**Nathan B. Eddy,** *Atmungsregulation. Der Antagonismus zwischen Methylenblau und Natriumcyanid.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkkg. von 0,5 ccm m/100 Lsg.  $\text{NaCN}$  pro kg können durch vorangehende Injektion von 1 ccm 1%ig. Lsg. von *Methylenblau* aufgehoben werden. Während in der Norm 3 mg (3 ccm der m/50 Lsg.) pro kg tödlich sind, werden von den Vers.-Tieren nach *Methylenblau*-vorbehandlung 10 mg/kg überlebt. (Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics 41. 449—64. April 1931.) OPPENHEIMER.

**Elsa R. Orent und E. V. Mc Collum,** *Wirkungen des Fehlens von Mangan auf die Ratte.* Der Mn-Geh. der Nahrung ist am sichersten auf spektrograph. Wege bestimmbar. Man findet noch Spuren von Mn, die auf chem. Wege nicht mehr nachweisbar sind. Zur quantitativen Best. eignet sich aber die opt. Methode weniger. — Die Herst. einer Mn-freien Kost wird genau beschrieben. — Weibliche Ratten, die Mn-frei aufgezogen wurden, werden geschlechtsreif, nähren ihre Jungen aber nicht. — Männliche Ratten, Mn-frei aufgezogen, zeigten Degeneration der Hoden u. wurden völlig steril, ohne nennenswert fett zu sein. — Wenn 0,005—0,05% Mn der Kost zugesetzt war, blieben die Tiere potent u. die Hoden waren n. groß. — Mn war nachweisbar im Körper von Jungen, die von mit Mn-haltigem Futter genährten Tieren stammten; Mn fehlte im Körper der Jungen nach Ernährung der Muttertiere ohne Mn. Mn geht also durch die Placenta von der Mutter auf das Junge. — Mn scheint die Entstehung des Vorderlappenhormons der Hypophyse irgendwie zu beeinflussen. (Journ. biol. Chemistry 92. 651—78. Aug. 1931. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) F. MÜLLER.

**Bashir Ahmad,** *Über das Schicksal des Carotins nach der Aufnahme in den tierischen Organismus.* (Vgl. C. 1931. II. 1875.) Bei der Unters. darüber, welche Mengen an Carotin bei A-Mangel zur Erhaltung von n. Wachstum erforderlich seien, ergaben sich beträchtliche Schwankungen. In entsprechenden Vers. an Ratten zeigte sich, daß wechselnde Mengen mit den Faeces ausgeschieden u. zwar abhängig von der Zus. des Futters, indem bei fettfreier Fütterung vielfach der größte Teil des Carotins unbenutzt wieder ausgeschieden wurde, bei fetthaltiger Fütterung dagegen der größte resorbiert wurde. Es wurde auch etwas einer offenbar Vitamin-A-artigen Substanz aus Faeces (bei A-freier Fütterung, aber mit Carotinzulagen) isoliert. Vers., mit Darmbakterien eine Umwandlung von Carotin in Vitamin A zu erzielen, mißlangen fast durchweg, dsgleichen Vers., dies mit Hilfe von Lebergewebe in vitro zu erreichen. Auch Durchströmungsverss. an der Leber in dieser Absicht mißlangen. Verabreichung großer Dosen von Carotin per os an Katzen, die an Vitamin A verarmt waren, hatte bis 40 Stdn. später kein Auftreten von A-Substanzen in Leber oder Blut zur Folge, trotzdem eine beträchtliche Menge des Carotins resorbiert worden war. (Biochemical Journ. 1195—1204. 1931. London, Univ. College, Dep. Physiol. u. Biochem.) SCHWAIBOLD.

**Felix Haurowitz,** *Der Abbau des Blutfarbstoffes im Verdauungstrakt des gesunden Menschen.* Bei Abbau des Blutfarbstoffes im Verdauungstrakt von gesunden Menschen war nativer Blutfarbstoff in den Faeces nicht mehr aufzufinden. An Zers.-Prodd. traten *Protohäm*in (85—90%) u. als Fäulnisprodd. *Deuterohäm*in, *Proto-* u. *Deuteroporphyrin* auf. Bedeutung für die Differentialdiagnose verschiedener Blutungen im Magen, Darm u. Kolon. (Arch. Verdauungs-Krankh. 50. 33—46. Aug. 1931. Prag, Deutsche Univ.) NEUMANN.

**M. J. Galwialo und L. J. Simina,** *Einige lipolytische Systeme.* Beim Emulgieren der Fette kann das Titrieren mit dem Indicator (Phenolphthalein) einen kleinen Fehler ergeben, der vom Fehler des Indicators u. der subjektiven Best. des Titrationsendpunktes herrühren kann. Glykokoll, Alanin, Asparaginsäure besitzen anscheinend keine oder

sehr unbedeutende, Leucin u. Glutaminsäure schwache, Pepton in großen Konz. wahrnehmbare lipolyt. Wrkg. Bei fermentativer Verdauung des Fibrins durch Magensaft gibt das erhaltene Pepton starke lipolyt. Wrkg. (Biochem. Ztschr. 238. 24—43. 1/8. 1931. Leningrad, Militär-Medizin. Akad., Biochem. Inst.) SIMON.

**A. M. Dubinski**, *Über den Milchsäuregehalt im Gebiet des intermediären Stoffwechsels (nach Versuchen an angiotomierten Hunden)*. Einfluß der Ernährung auf die Bldg. u. Ausscheidung von Milchsäure im Organismus. (Arch. Sciences biol., Moskau [russ.] 31. 191—98. 1931.) SCHÖNFELD.

**H. Eitel und A. Loeser**, *Die Bedeutung des Ductus thoracicus für die Ausscheidung des Jods im Blut*. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 161. 713—18. 3/9. 1931. Freiburg i. Br. Chir. Klin. u. pharmakol. Inst. d. Univ.) OPPENHEIMER.

**Noel F. Shambaugh, Howard B. Lewis und Dee Tourtellotte**, *Vergleichende Untersuchungen über den Stoffwechsel der Aminosäuren. IV. Phenylalanin und Tyrosin*. Bei Kaninchen findet man nach Zufuhr von Phenylalanin in Mengen von 0,91 g pro kg in den Magen oder subcutan beträchtliche Mengen Phenylbrenztraubensäure im Harn. Diese Säure wird, auf gleichen Wegen einverleibt, reichlich in unveränderter Form durch die Nieren ausgeschieden. —  $\alpha$ -Ureido- $\beta$ -phenylpropionsäure wird vom Kaninchen nicht oxydiert. Es scheint, daß vor Angreifen des Benzolringes eine oxydative Desaminierung erfolgen muß, die bei besetzter  $\text{NH}_2$ -Gruppe nicht möglich ist. — Nach Zufuhr von Tyrosin konnte im Harn *p*-Oxyphenylbrenztraubensäure nicht gefunden werden. — Danach dürfte hier bei der Umsetzung von Phenylalanin keine Aufnahme von OH in den Benzolring intermedial stattfinden, während dies bei der Durchblutung der Hundeleber mit Phenylalanin von EMBDEN u. BALDES (Biochem. Ztschr. 55. 301) gefunden worden ist. (Journ. biol. Chemistry 92. 499—511. Aug. 1931. Michigan, Ann. Arbor. Univ.) F. MÜLLER.

**J. Traube**, *Über die Wirkungen von Drogen und Giften. Pharmakologische und toxikologische Probleme. Die Kolloidlehre und die Homöopathie*. (Journ. Amer. Inst. Homeopathy 24. 1014—30. Okt. 1931.) OPPENHEIMER.

**Ludwig Brings**, *Über die Wirkung von Pyramidon auf die Diurese von Thalamus- und Vierhügelkaninchen*. (Vgl. AVERBUCK, C. 1931. I. 1942.) Bei Thalamuskaninchen hemmt Pyramidon die Wasserausscheidung, bei Vierhügelkaninchen ist das nicht der Fall. Aus dem Fehlen der Diuresehemmung nach Entfernung des Thalamus u. der Regio subthalamica ist zu schließen, daß der Angriffspunkt der diuresehemmenden Pyramidonwrkg. im Zwischenhirn liegt. (Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 162. 515—20. 23/9. 1931. Wien, Univ. Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth und R. Gulbransen**, *Antiseptische und trypanocide Wirkung einiger Styryl- und Anilbenzthiazolderivate*. Anilbenzthiazolderiv. sind verglichen mit den analogen Deriv. des Chinolins (vgl. C. 1931. I. 311) relativ schwache Antiseptica für Staphylokokken u. Colibacillus. Einige Benzthiazolstyrylderiv. zeigten Heilwrkg. bei mit Trypanosoma brucei infizierten Mäusen; es wurden die gleichen Beziehungen zwischen Konst. u. trypanocider Wrkg. festgestellt, wie bei der Styrylchinolinreihe. Der Höchsteffekt wurde beobachtet, wenn der eine Ring eine bas. Gruppe, der andere eine Acetylamino-Gruppe enthält. Die trypanocide Wrkg. der Anilbenzthiazolreihe war gering. (Proceed. Roy. Soc., London. Serie A. 131. 273. 2/4. 1931.) SCHÖNFELD.

**T. Miyake**, *Studien über den Tonus der Gefäße und der Bronchialmuskeln. IV. Mitt. I. Teil. Wirkungsweise des Histamins auf die Capillargefäße verschiedener Organe*. Subcutane Histamininjektion bewirkt beim Kaninchen starke Atemnot u. Durchfall. Direkte Einführung der Histaminsg. in die Halsarterien oder in den subduralen Raum verursacht weder Krampf noch sonstige Nervenreizerscheinungen. Die anatom. Veränderungen an Lunge u. Dünndarm nach Histamin werden näher beschrieben. (Folia endocrinologica Japonica 7. 44—45. Juli 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

**T. Miyake**, *Studien über den Tonus der Gefäße und der Bronchialmuskeln. IV. Mitt. II. Teil. Über die Histamin-inaktivierende Wirkung der Organemulsion*. (I. vgl. vorst. Ref.) Wird Histamin einem Brei aus Lungen- oder Dünndarmgewebe zugefügt, so wird die Hauptmenge des Histamins innerhalb 24 Stdn. unwirksam. Leberbrei hat nicht so intensive histamininaktivierende Eigg., noch weniger hat dies Muskelbrei. Erhitzen der Gewebsemulsion auf 90° zerstört die inaktivierende Kraft vollständig; die Organe n. u. anaphylakt. Tiere sind gleich wirksam. (Folia endocrinologica Japonica 7. 45—46. Juli 1931. Kyoto, Univ., I. med. Klin.) WADEHN.

**E. N. Stahnke und von Zelberschwecht**, *Gravitol und Orasthin*. Gravitol wirkt

fast gleichstark wie *Gynergen*, ohne dessen Nebenwrkgg. zu zeigen. *Orasthin* bewährte sich sehr gut in der Nachgeburtperiode, erfordert aber große Vorsicht beim Gebrauch. Zur Bekämpfung aton. Blutungen zeigte die Kombination *Orasthin-Graviton* überragende Wrkgg. (Med. Welt 5. 1138—39. 1931. Berlin-Neukölln, Brandenburg. Landesfrauenklinik.) FRANK.

**A. Evers**, *Über die Disposition der Versuchstiere und des Menschen für giftige Gase*. (Arch. Hygiene 106. 255—69. Aug. 1931. München, Hygien. Inst.) FRANK.

**William Nyiri und Louis Dubois**, *Giftigkeit von kolloidem Jod*. Die Giftigkeit von kolloidem J (vgl. C. 1927. II. 1447) wurde bestimmt u. mit der von J in Form von *Jodtinktur* verglichen. Bei intravenöser Applikation erwiesen sich beide Formen von J als gleich giftig; per os töteten 250 mg J als Tinktur 1 kg Kaninchen unter schwerer Verätzung der Magenschleimhäute, während die gleiche Menge kolloides J keinerlei schädliche Wrkg. ausübte. Tod trat erst bei Verabreichung von 1250—1500 mg kolloidem J pro kg Kaninchen ein. Das Präparat scheint danach für therapeut. Zwecke eine gute Zukunft zu haben. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 546—50. Juni 1931. New Jersey Coll. of Pharm.) HERTER.

**Gottfried Jungmichel**, *Tödliche Thujavergiftung*. Bericht über eine tödlich verlaufene Vergiftung durch ovale u. vaginale Einverleibung einer Abkochung von *Thujazweigen*. (Dtsch. Ztschr. ges. gerichtl. Med. 17. 449—59. 12/10. 1931. Greifswald, Univ.) FRANK.

**Morris Gleich**, *Thalliumacetatvergiftung bei der Behandlung des Ringwurms der Kopfhaut: Bericht über zwei Fälle*. Vf. warnt vor der Verwendung von Tl-Präparaten, da die therapeut. Dosis so sehr nahe der letalen steht. (Journ. Amer. med. Assoc. 97. 851. 19/9. 1931. New York.) REUTER.

**Jan W. R. Everse**, *De biologische standaardisatie van het vitamine-d*. Leiden: Leidsche Uitgeversmaatschappij 1931. (XI, 136 S.) 8°. fl. 4.90.

**A. Melchior**, *Subcutane Sauerstofftherapie*. Aus dem Holländischen übersetzt von Kurt Heymann. Amersfoort: S. W. Melchior 1932. (150 S.) 8°. fl. 5.—.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Serafino Dezani**, *Das italienische Arzneibuch in seiner 5. Ausgabe*. I. Kritik an der neuen Ausgabe, Hinweis auf Unstimmigkeiten. II. Die neue Methode zur Prüfung u. Wertbest. des *Pepsins* bietet keine Vorteile gegenüber der alten. Wenig befriedigende Resultate. Vorschläge zur Neubearbeitung. III. Krit. Besprechung der aufgeführten *Drogenbeschreibungen*. IV. Hinweis auf Fehler u. unberechtigte Auslassungen in der Tabelle der *Maximaldosen*. (Giorn. Farmac. Chim. 80. 101. 55 Seiten. Sept. 1931.) GRI.

**Paul Hublet**, *Vergleichende Untersuchung der Wässer der belgischen Pharmacopoen. III und IV*. Auszüge über die Herst. u. Zus. von verschiedenen medikamentösen Lsgg. (Journ. Pharmac. Belg. 13. 723—25. 20/9. 1931.) SCHÖNFELD.

**Gösta Edman**, *Die Vorschriften der schwedischen Pharmakopoe von 1925 über Pulver aus Radix ipecacuanhae*. Krit. Besprechung. (Svensk farmac. Tidskr. 35. 525—29. 551—54. 20/10. 1931. Stockholm, Pharmazent. Inst.) WILLSTAEDT.

**E. V. Christensen**, *Über Herstellung von Tabletten mit Acetylsalicylsäure und Barbipyridin DAK*. Ausarbeitung einer Vorschrift zur Herst. nicht klebender Tabletten durch Anwendung von Acetylsalicylsäure mit einem dünnen Stearinsäureüberzug. (Arch. Pharmac. og Chem. 38. 316—18. 1/9. 1931. Kontroll-Lab. d. Apothekervereinigung Dänemarks.) E. MAYER.

**Malcolm Dyson**, *Medizinische und verwandte Chemikalien*. I. Die Chinone. II. *Salvarsan*. III. Die halogenhaltigen Antiseptica. IV. *Moderne Lokalanästhetica*. Allgemeine Übersicht. (Manufacturing Chemist 1. 49—50. 52. 113—14. 2. 136—37. 166—67. Juni 1931.) SCHÖNFELD.

**Erich Knaffl-Lenz**, *Über Morphin und seine Derivate als Suchtgifte*. (Pharmaz. Monatshefte 12. 58—60. März 1931.) SCHÖNFELD.

**T. H. Fairbrother**, *Antiseptica und verwandte chemotherapeutische Mittel*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Klassifikation u. Prüfung antisept. Mittel. (Manufacturing Chemist 2. 125. Mai 1931.) SCHÖNFELD.

**Hugo Janistyn**, *Cetylalkohol*. (Dtsch. Parfümerieztg. 17. 368—71. 25/8. 1931.— C. 1931. II. 1948.) ELLMER.

**R. Charonnat**, *Die neuen chemischen Arzneimittel. Diocain* (bzw. 88 G) (GES. F. CHEM. INDUSTRIE A.-G., Basel):  $\alpha$ -[(4-Allyloxyphenyl)-imino]- $\alpha$ -[4'-allyloxyanilino]-

äthanchlorhydrat in 2 $\frac{0}{100}$ ig. Lsg. zur Lokalanästhesie in der Ophthalmologie, da es die Pupillen u. die Akkomodation nicht beeinflusst. — *Carbain* (LABORATOIRES CLIN COMAR ET CIE., Paris): Carbonat der Novocainbase (p-Aminobenzoyldiäthylamino-äthanol). In 5 $\frac{0}{100}$ ig. Lsg. relativ beständig. An der Kaninchenhornhaut 7—8-mal stärker anästhesierend als Novocain. (Bull. Sciences pharmacol. 32. 549—64. Okt. 1930.)

HARMS.

—, *Neuere Arzneimittel und Spezialitäten. Habusan* (VALENTA-LABOR., Köln-Mülheim): Tabletten aus Barbitursäure, KBR u. Sacch. lact. Hypnoticum u. Sedativum. — *Initin* (CHEM. FABR. ARTHUR JAFFÉ, Berlin O 27): fl. Zubereitung aus Cort. Quillayae, NH $_4$ Cl, Carrageen, Rad. Althaeae u. Geschmackskorrigentien. Gegen Asthma usw. — *Menstrualin* (DIABETYLIN-Ges. m. b. H., Berlin-Steglitz): Lebende Hefe, pflanzliches Trypsin u. 5 $\frac{0}{100}$  Ovar. sicc. in Tabletten. Gegen Menstruationsbeschwerden u. deren Folgen. (Pharmaz. Presse 1931. Wissenschaftl.-prakt. Heft 108—09. Juli.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Dijodphenolsalz-Wundwasser* (APOTH. FRITZ MICHALOWSKY, Berlin N 65): A-haltige Lsg. eines Salzes der Dijodparaphenolsulfosäure mit besonderem Zusatz von Jod. Desodorisierendes Antisepticum. — *Necaron-Stäbchen* (bisher *Necaron-Gonostyli*) (CHEM. FABR. C. H. BOEHRINGER SOHN A.-G., Hamburg) sind 4 cm lang u. enthalten 0,5 $\frac{0}{100}$  Necaron (vgl. C. 1928. I. 2968). — *Patarang „Koemis Koetjig“* (H. TH. BÖHME A.-G., Chemnitz) wird aus Frühlingsblättern kultivierter Orthosiphon. stannin. hergestellt. Bei Nieren- u. Blasen-erkrankungen, Arterienverkalkung usw. — *Weißer blutstillende Watte „Curta“* (FABR. CHEM.-PHARM. PRÄPP. CURTA U. CO., G. m. b. H., Berlin-Neukölln) ist mit Supra-renin hergestellt. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 567—69. 3/9. 1931.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Ankers Lozapillen* (F. A. RICHTER u. Co., Rudolstadt): Cinchonidinsulfat, Rad. Gentianae, Rad. Althaeae, Traganth, HCl u. Glycerin. Gegen Erkrankungen der Luftwege. — *Ankers Magen-pillen* (Herst. ders.): Aloe-Extrakt, Rhabarber, medizin. Seife, Kalmus u. Wermuth. (Pharmaz. Zentralhalle 72. 587—88. 10/9. 1931.)

HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Mattos-Tee* (OTTO REICHEL, Berlin-Neukölln): Folia Maté (von Ilex paraguayensis). — *Ovoferroin-Pillen* (BERNHARD HADRA, APOTH. Z. WEISSEN SCHWAN, Berlin C 2): Ovo-Lecithin, Chinin. hydrochlor., Ferr. lactic. u. Extr. Rhei. *Ovoferroin-Pillen mit Arsen* enthalten pro Pille noch 1 mg As $_2$ O $_3$ . (Pharmaz. Zentralhalle 72. 602—04. 17/9. 1931.)

HARMS.

**Fred Winter**, *Moderne Schönheitsnährkremes*. Abhandlung über *Hauhormone*, *Cholesterin* u. *Lecithin* u. ihre Verwendung in Kreams. Vf. ist der Ansicht, daß die Hormonkremes durch eine geeignete Verb. von *Cholesterin* mit *Lecithin* in leicht absorbierbaren Fettkreams ersetzt werden können. (Amer. Perfumer essential Oil Rev. 26. 365—67. Sept. 1931.)

ELLMER.

**William C. Peck**, *Moderne Zahnpflegemittel und ihre Fabrikation*. (Manufacturing Chemist 1. 37—44. 1930.)

SCHÖNFELD.

**Heinrich Zellner**, *Aluminium-, Zinn- oder verzinnete Bleituben für Zahnpasten?* Zahnpasten in Pb-Tuben enthielten bis zu 6 mg-% Pb; in verzinnnten Pb-Tuben gehen gleichzeitig auch erhebliche Mengen Sn in Lsg., weniger bei reinen Sn-Tuben. Ausführliche Arbeitsvorschriften für Best. von Pb, Sn, Sb u. Cu. Literaturangaben über Schädlichkeit der Pb-Tuben. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 370—78. Sept. 1931. Berlin.)

GROSZFELD.

**Konrad Schulze**, *Neuere Forschungen über die bakterielle Sterilisation in Deutschland*. (Manufacturing Chemist 2. 133—35. Mai 1931.)

SCHÖNFELD.

**O. E. Lowman, J. H. Buchanan und Max Levine**, *Einfluß von Salzen auf die alkalische Desinfektion*. NaJ u. NaF in 0,342 mol. Lsg. töteten in 50 Min. Testbakterien ab, wobei NaF stärker wirkt als NaJ. Sie erhöhen stark die keimtötende Wrkg. von NaOH. Beide Salze beeinflussen kaum die pH der alkal. Lsgg. Die baktericide Wrkg. der Na-Halid-NaOH-Mischungen wird auf das undissoziierte Alkalimol. zurückgeführt, wobei es zur Zeit noch ungeklärt ist, ob bei dem System NaJ—NaOH die Wirkungsverstärkung auf Absorption von J $_2$  oder auf die HJ zurückzuführen ist. (Iowa State College Journ. Science 5. 251—68. Juli 1931.)

GRIMME.

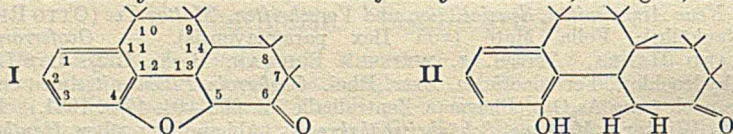
**James Roger Hall**, *Chemische Sterilisation mit Alkalien*. Die Verss. ergaben, daß die Desinfektionswrkg. von Alkalien abhängt von der Konz. der Hydroxytionen u. der Menge des undissoziierten Alkalimol. (Iowa State College Journ. Science 5. 339—41. Juli 1931.)

GRIMME.

**Andor Récsel**, Brünn, *Schwefel in statu nascendi*, von erhöhter Heilwrkg. wird hergestellt durch Zugabe einer Lsg. von 21 g  $H_3BO_3$  + 30 g Resorcin in 300 ccm W. zu 124 g  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 aq$  in 200 g W. bei  $80^\circ$  u. Verd. mit A.; man erhält so eine sehr beständige Lsg. von kolloidalem S. Solche S-Lsgg. können auch aus  $Na_2S_2O_3$  u. Resorcin + Acetylsalicylsäure bzw. aus wss. Lsgg. von Hexamethylenetetramin u.  $Na_2S_2O_3$  bereitet werden. (Tschechosl. P. 29 564 vom 14/7. 1926, ausg. 10/8 1929.)

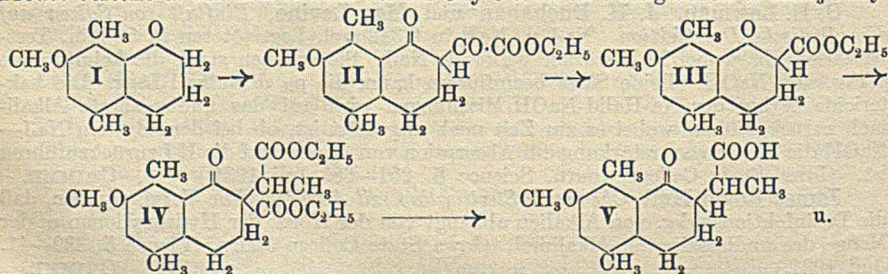
**Winthrop Chemical Co., Inc.**, New York, V. St. A., übert. von: **Jürgen Callsen**, Elberfeld, Deutschland, *Herstellung von Tribromalkoholen*. Tribromacetaldehyd wird in Ggw. eines Lösungsm., wie Ä., Bzl., Anisol oder Mischungen derselben, mit Alkylmagnesiumhalogenid umgesetzt. Als Alkylmagnesiumhalogenide kommen solche in Frage, deren Alkylgruppe 1—4 C-Atome enthält. Z. B. werden 24 g Mg-Späne mit 300 ccm Ä. übergossen; dazu wird unter Rühren u. Kühlen eine Lsg. von 110 g Methylbromid in 400 ccm Bzl. getropft. Die so erhaltene Lsg. von Methylmagnesiumbromid wird ebenfalls unter Rühren u. Kühlen zu einer Lsg. von 281 g Tribromacetaldehyd in 400 ccm Ä. gegeben. Nach einigen Stdn. wird zu dem Rk.-Gemisch mit  $H_2SO_4$  angesäuertes Eiswasser gegossen u. die äth.-benzol. Schicht von der wss. abgetrennt. Die erstere wird mit W. gewaschen u. mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Der nach dem Abdest. des Ä. u. Bzl. verbleibende Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Das 1-Tribrom-2-oxypropan dest. als fast farblose Fl. von charakterist. Geruch unter 5 mm bei 76 bis  $79^\circ$ . Es ist l. in A., Ä. u. Aceton, weniger l. in W. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge wird HBr abgespalten. In entsprechender Weise wird bei Verwendung von Äthylmagnesiumbromid 1-Tribrom-2-oxybutan (Kp.  $79-81^\circ$ ) erhalten, wobei als Nebenprod. auch Tribromäthylalkohol (F.  $79-80^\circ$ ) entsteht. Die nach dem Verf. darstellbaren Prodd. sind wertvolle pharmazeut. Substanzen. (A. P. 1 822 008 vom 3/6. 1930, ausg. 8/9. 1931.)

**C. H. Boehringer Sohn Akt.-Ges.**, Nieder-Ingelheim a. Rh. (Erfinder: **C. Schöpf**, Darmstadt), *Darstellung von Abkömmlingen des 4,5-Oxidophenanthrens* der allgemeinen Zus. I, wie z. B. Dihydrokodeinon oder Halogendihydrokodeinon, dad. gek., 1. daß man

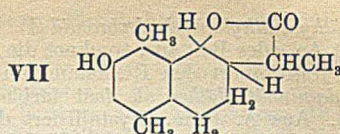
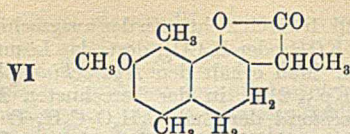


partiell hydrierte Phenolketone der allgemeinen Formel II, wie z. B. Dihydrothebainon oder Halogendihydrothebainon, einer Halogenierung u. anschließend einer Halogenwasserstoffabspaltung unterwirft, wobei man etwa in den Bz.-Kern eintretendes Halogen durch katalyt. erregten  $H_2$  herausnimmt, — 2. daß man das Halogenierungsprod. vor der Halogenwasserstoffabspaltung abtrennt, — 3. daß man erforderlichenfalls die Halogenierung stufenweise, gegebenenfalls unter Abtrennung des Halogenierungsprod. durchführt. — Hierzu vgl. C. 1931. I. 789 u. 790. (D. R. P. 533 692 Kl. 12p vom 11/8. 1929, ausg. 3/10. 1931.)

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von alicyclischen Lactonen von Tetrahydronaphthalinen*. Bz-Alkoxytetralone oder deren Homologe werden mit Oxalester kondensiert, worauf man aus den entstandenen Bz-Oxy-8-tetralon-7-ketocarbonsäureestern durch Erhitzen CO abspaltet, die Metallverb. der Bz-Oxy-8-tetralon-7-carbonsäureester mit  $\alpha$ -Halogenessigsäuren umsetzt, die Rk.-Prodd. verseift u. aus den Äthern der Bz-Oxy-8-tetralon-7-essigsäuren u.  $AlCl_3$  Alkyl







abspaltet u. dann die Bz-Oxy-8-tetralon-7-essigsäuren zu Lactonen reduziert. — Z. B. wird *1,4-Dimethyl-2-methoxy-8-tetralon* (I) vom F. 63° mit *Oxalsäurediäthylester* u. absol. A. bei —15° mit Na-Äthylat 15 Stdn. verrührt, wobei man die Temp. auf Zimmertemp. ansteigen läßt. Durch Eingießen in Eiswasser u. Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> läßt sich der entstandene *1,4-Dimethyl-2-methoxy-8-tetralon-7-ketocarbonsäureäthylester* (II) abtrennen, gelbe Krystalle, F. 73—75°. Das Rohprod. wird bei 100° geschmolzen, von W. dekantiert u. bei 15 mm auf 150—190° 2—3 Stdn. erhitzt. Hierbei entsteht der *1,4-Dimethyl-2-methoxy-8-tetralon-7-carbonsäureester* (III) vom Kp.<sub>1,5</sub> 170—186°, der vermutlich ein Gemisch von Keto- u. Enolform darstellt; er schm. bei 62—64°. — Wird III in trockenem Xylol mit metall. K verrührt, so steigt die Temp. auf 85° unter Bldg. eines K-Salzes. Durch Umsetzung mit  $\alpha$ -*Brompropionsäureäthylester* bei 110 bis 120° läßt sich dieses Prod. in *1,4-Dimethyl-2-methoxy-8-tetralon-7-carbonsäure-7- $\alpha$ -propionsäureäthylester* (IV) überführen, Kp.<sub>2</sub> 196—210°. Wird dieser mit 8%ig. NaOH 7 Stdn. am Rückfluß gekocht, so entsteht die Verb. V, F. 144°, die von dem gleichzeitig entstehenden *Lacton* (VI) (F. 160—162°) durch Bzl. getrennt werden kann. — V läßt sich durch Einw. von AlCl<sub>3</sub> in sd. Chlorbenzollsg. in die freie *2-Oxyverb.* überführen, F. 188°. Wird diese in W. mit Na-Amalgam unter Abstumpfen des Alkalis durch Einleiten von CO<sub>2</sub> reduziert, so entsteht das *racem. Desmotroposantonin* VII (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31 [1898]. 3132), F. 197—199°; das Prod. ist antihelminth. wirksam. (E. P. 341 402 vom 7/10. 1929, Auszug veröff. 12/2. 1931. D. Prior. 5/10. 1928.)

ALTFETER.

**Stanley Bialos**, San Francisco, *Heilmittel*. Das Mittel besteht aus einer homogenen u. beständigen Mischung von *Mineralöl* u. konz. Fruchtsäften, z. B. *Pflaumen- oder Apfelsaft*. (A. P. 1816 817 vom 13/9. 1927, ausg. 4/8. 1931.) SCHÜTZ.

**Chemische Fabrik Ludwig Meyer**, Mainz (Erfinder: **Karl Beier**, Mainz), *Verfahren zur Herstellung eines Schutzmittels gegen Mücken und Bremsen* unter Verwendung einer an sich bekannten Mischung von äther. Ölen mit verflüssigten, stearin-, paraffin- oder wachsartigen Stoffen, dad. gek., daß der geschmolzenen Mischung erdige Stoffe, z. B. Magnesia, Kalk, Bolus, Talkum, Kieselgur, zugesetzt werden, worauf man die Mischung in an sich bekannter Weise in zweckmäßigen Formen erstarren läßt. — Derartige Mückensteine sind mechan. außerordentlich widerstandsfähig. (D. R. P. 534 856 Kl. 45 I vom 11/5. 1930, ausg. 7/10. 1931.) SARRE.

**Société Anonyme des Laboratoires Odont-Email**, Frankreich, *Verwendung gemischter Celluloseäther zur Herstellung plastischer Massen in der Zahnheilkunde*. Man vermischt 100 Teile Äthylbenzylcellulose mit 3 Teilen Triphenylphosphat, 3 Teilen Trikresylphosphat u. 200 Teile Bzn., knetet durch u. trocknet. Die M. findet Verwendung für Zahnprothesen an Stelle von Kautschuk, Kunstharz oder Cellulose. (F. P. 707 334 vom 10/12. 1930, ausg. 7/7. 1931.) ENGEROFF.

**Henry W. Banks**, Noroton, V. St. A., *Desinfektionsmittel*. Halogen in lockerer Bindung enthaltende Stoffe, wie NaOCl, Chloramin u. dgl. werden mit W. u. Bentonit zu Breien angerührt u. die Mischungen entweder unmittelbar oder nach dem Trocknen in Pulverform auf zu desinfizierende Körperteile o. dgl. aufgebracht. (A. P. 1 813 109 vom 15/12. 1925, ausg. 7/7. 1931.) KÜHLING.

**F. Hoffman-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Darstellung von löslichen Verbindungen der Oxydiphenyläther bzw. Oxydiphenylsulfide und deren Derivaten* sowie anderen Verbb., welche mehrere Benzolkerne nur durch O-Brücken miteinander verbunden enthalten, bzw. der *Oxydiphenylsulfide* u. ihrer Deriv., dad. gek., daß man sie in ihre bas. substituierten Alkyl- bzw. Oxyalkyläther überführt. — Die Prodd. zeigen trotz des Verschlusses der phenol. Hydroxylgruppe durch bas. substituierte Alkyl- bzw. Oxyalkylreste eine hervortretende *Desinfektionswrkg.* u. bilden schön kristallisierende, in W. l., neutrale Salze, während der allgemeinen Verwendbarkeit der freien Oxydiphenyläther u. der Oxydiphenylsulfide in der Therapie ungeachtet der wesentlich gesteigerten baktericiden Wrkg. gegenüber dem Phenol, ihre sehr geringe Löslichkeit in W. entgegensteht. Man gibt z. B. zu einer Lsg. von *p-Oxydiphenyläther* in 12%ig. NaOH unter ständigem Rühren bei 40—60° eine konz. wss. Lsg. von

*Bromäthyl-diäthylaminhydrobromid* (I). Nach 3 std. Röhren zieht man das ausgeschiedene Öl mit Ae. oder Bzl. aus, trocknet die Lsg. mit KOH oder  $K_2CO_3$ , dest. das Lösungsm. ab u. fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Man erhält den *Hydrochinonphenyl-diäthylaminoothyläther* als fast farbloses Öl, Kp.<sub>16</sub> 218°, in der berechneten Menge HCl l. Aus A. + Ae. kristallisiert das *Hydrochlorid* der Zus.  $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ , HCl in weißen Nadeln, F. 126°. — Analog entsteht aus I u. *Hydrochinonphenyl-p-oxyphenyläther* das *Hydrochinonphenyl-p-diäthylaminoothoxyphenyl-ätherhydrochlorid*  $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ , HCl aus A.+Ae. Krystalle, F. 107°, in wss. Lsg. stark schäumend. — *Hydrochinonphenylbromäthyläther*, Krystalle, F. 40°, aus dem Na-Salz des *Hydrochinonphenyläthers* (II) u. überschüssigem *Äthylbromid* bei 120° erhalten, gibt bei 4 std. Erhitzen mit *Piperidin* auf 100° *Hydrochinonphenyl-β-piperidinothylätherhydrobromid* der Zus.  $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ , HBr, aus A. Krystalle, F. 192°. — *Hydrochinonphenyl-β-oxyäthyläther*, aus Ae. + PAe. Krystalle, aus dem Na-Salz von II u. *Äthylchlorhydrin* nach 4 std. Erhitzen u. Extraktion mit Bzl. gewonnen, wird in trockenem Bzl. mit metall. Na 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In das erkaltete Gemisch trägt man eine trockene äth. Lsg. von Bromäthyl-diäthylamin ein. Nach einigem Stehen wird während 3 Stdn. zum Kp. erhitzt, abgekühlt u. die gebildete *Base* durch die äquivalente Menge verd. HCl ausgezogen. Die saure Lsg. wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand kristallisiert nach einiger Zeit im Exsiccator. Aus dem Rohprod. erhält man nach 2 maligem Umkristallisieren aus A. + Ae. das *β,p-Phenoxyphenoxy-β'-diäthylaminodiäthyl-ätherhydrochlorid* der Zus.  $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ , HCl, F. 98—100°. — *p-Oxydiphenylsulfid* u. I geben das *p-β-Diäthylaminoothoxydiphenylsulfid*  $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ , *Hydrochlorid* aus A. + Ae. Krystalle, F. 123°. — *4-Methyl-4'-oxydiphenylsulfid* u. I das *4-Methyl-4'-diäthylaminoothoxydiphenylsulfidhydrochlorid*, Nadeln, F. 118°. — Bringt man eine Lsg. von *4-Chlor-4'-oxydiphenylsulfid*, hergestellt aus *4-Chlorphenylmercaptan-Ka* u. *p-Bromanisol* unter nachheriger Hydrolyse der Methoxylgruppe durch Kochen mit HBr, in 3 n. NaOH unter Röhren mit einer wss. Lsg. von I zusammen, extrahiert hierauf mit Bzl., trocknet mit KOH u. dest. im Hochvakuum, so geht bei 210° das *4-Chlor-4'-diäthylaminoothoxydiphenylsulfid* über, dessen *Hydrochlorid* bei 108° schm. (D. R. P. 527 714 Kl. 12 q vom 3/11. 1929, ausg. 20/6. 1931.)

SCHOTTLÄNDER.

## G. Analyse. Laboratorium.

**W. Świętosławski**, *Über ein Differentialebullioskop mit Rektifizierkolonne und seine Anwendung.* (Roczniki Chemji 11. 545—51. 1931. — C. 1931. II. 1026.) SCHÖNF.

**E. J. Guild**, *Ein neuer Fortschritt in Filtrierpapieren.* Das neue Papier (Whatman Nr. 54) ist auch angefeuchtet äußerst fest, gegen Alkalien widerstandsfähig, filtrierte rasch, ist sehr rein (99% α-Cellulose, Cu-Zahl nach SCHWALBE-BRAIDY 0,12) u. hat wenig Asche (0,04%) (Analyst 56. 652—53. Okt. 1931.) GROSZFIELD.

**T. L. Ho**, *Apparat zur Druckregulierung für hohes Vakuum.* Der App. ist brauchbar sowohl für Hochvakuum wie für mäßiges Vakuum. Der Druck wird gemessen durch Hitzdraht- oder Ionisationsmanometer u. Galvanometer. Das Galvanometer betätigt einen elektr. Kontakt, welcher eine Gaszuführung öffnet bzw. schließt u. so das Vakuum konstant hält. (Proceed. National Acad. Sciences, Washington 17. 548—50. Sept. 1931. California Inst. of Techn.) SKALIKS.

**Frederick C. B. Marshall**, *Ein einfacher, konstanter Extraktor für große Flüssigkeitsvolumina.* Ein 1-l-Fraktionierkolben, durch dessen Hals ein Kühlrohr bis auf den Boden des Kolbens durchgeführt ist, wird durch das verkürzte Fraktionierrohr mit einem zweiten Fraktionierkolben verbunden, dessen Fraktionierrohr leicht nach oben gebogen ist. Der zweite Kolben wird durch ein gebogenes Glasrohr mit dem genannten Kühlrohr verbunden. Der erste Kolben wird mit der zu extrahierenden Fl. zu  $\frac{1}{5}$  gefüllt; der zweite Kolben wird mit Ä. gefüllt u. auf ein W.-Bad gestellt. Der Ä. wird in einem Rückflußkühler, der auf das Kühlrohr gesetzt ist, kondensiert, füllt das Kühlrohr an u. steigt dann durch die Fl. nach oben, um schließlich durch den seitlichen Überlauf zu in den Ä.-Kolben zu fließen. (Chem. News 143. 235—36. 9/10. 1931.) LOR.

**Carl Benedicks**, *Glimmer spalten.* Es wird ein Verf. beschrieben, welches bequem gestattet, Glimmerblättchen bis zu einer Dicke von etwa  $10 \mu$  mittels einer gewöhnlichen platt zugespitzten 0,25 mm-Nadel zu spalten. Sollen die Glimmerblättchen so dünn werden, daß sie Interferenzfarben zeigen, so müssen erheblich dünnere Nadeln

bzw. 0,07 mm starker W-Draht verwendet werden. (Physikal. Ztschr. **32**, 561—62. 15/7. 1931. Stockholm, Metallograph. Inst.) KLEVER.

**Franz Dangl**, *Beitrag zur Untersuchung von Paraffinen, Stearin und ähnlichen Materialien*. Vf. wertet die opt. Anisotropie aus zur Best. von Paraffinen usw. mit Hilfe des polarisierten Lichtes. Er empfiehlt für die Unters. ein Polarisations-Mk., die Erwärmung des Präparates geschieht auf dem elektr. Mikroheiztisch nach G. KLEIN. So gelingt die zuverlässige Best. des Schmelz- u. Erstarrungspunktes von geringsten Substanzmengen, auch lassen sich die physikal. Konstanten der Komponenten eines techn. Prod. u. auch annähernd deren Mengenverhältnis festlegen, wenn ein Netzokularmikrometer in das Okular des Mk. eingebracht wird. An Hand von Abbildungen werden die typ. Strukturen von Paraffin, Bienenwachs, Stearin u. verschiedenem Kerzenmaterial im polarisierten Licht gezeigt. Das Verf. kommt für wissenschaftliche, kriminalist. u. techn. Unters. in Frage. (Mikrochemie **9**, 333—37. 1931. Wien.) WOECKEL.

**Herbert Alber** und **Maria von Renzenberg**, *Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten*. III. Mitt. *Die Beobachtung mit dem unbewaffneten Auge („visuelle Methode“)*. (II. vgl. C. 1930. I. 41.) Es werden die Grundlagen der Beobachtung von Schlieren mit unbewaffnetem Auge („visuelle Methode“) besprochen u. eine einfache Methode zur visuellen Schlierenmessung angegeben. Die prakt. Verwendbarkeit der Methode wird an einer Best. der Schlierenstärke von KCl-Lsgg. gegenüber W. erläutert. (Ztschr. analyt. Chem. **86**, 114—27. 1931. Graz, Techn. Hochschule, Lab. f. allg. Chem.) KLEVER.

**Edgar Schally**, *Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten*. IV. Mitt. *D-Schlieren und verwandte Erscheinungen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Einfache Schlieren u. die in Fl. von gleichem  $n_D$  auftretenden D-Schlieren lassen sich mit Hilfe der Helligkeitsverteilung innerhalb der Schliere voneinander unterscheiden u. in Form von Diagrammen („Schlierenprofilen“) aufzeichnen. Im Gegensatz zur einfachen Schattenverteilung (hell-dunkel-hell oder dunkel-hell-dunkel) der gewöhnlichen Schlieren findet sich bei den D-Schlieren „Doppelschattierung“ (z. B. hell-dunkel-hell-dunkel-hell), die beim Vertauschen von Fließprobe u. Standprobe in umgekehrter Reihenfolge auftritt. Die D-Schlieren sind als Diffusionsschlieren anzusehen; man kann mit ihrer Hilfe Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Stoffe vergleichen u. in manchen Fällen Mol.-Geww. annähernd ermitteln. Für die Auffassung als Diffusionsschlieren spricht die Tatsache, daß Propyl- u. Isopropylalkohol oder die stereoisomeren Weinsäuren in gleichbrechender wss. Lsg. keine Schlieren geben. Einzelheiten vgl. Original. (Monatsh. Chem. **58**, 399—427. Mit 2 Tafeln. Okt. 1931. Graz, Techn. Hochsch.) OSTERTAG.

**Karl Sarló**, *Verbesserte Methode zur Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes der Luft*. Abänderung der Methode von PETTENKOFER. Eine gewisse Menge der zu untersuchenden Luft wird mit Hilfe eines neuen App. durch gesätt. Kalkwasser strömen gelassen. App. u. Verf. sind genau beschrieben. (Chem. Fabrik **4**, 397—98. 7/10. 1931. Budapest, Chem. u. Lebensmittelunters.-Anstalt.) SKALIKS.

### Elemente und anorganische Verbindungen.

**D. Krüger** und **E. Tschirch**, *Über den mikrochemischen Nachweis kleinster Mengen Überchlorsäure*. Die makrochem. *Methylenblauerperchloratrk.* nach MONNIER besitzt nur eine beschränkte Genauigkeit, dagegen lassen sich mikrochem. in rein wss. Lsg. noch 3, in gesätt. Na-Acetatlg. noch 0,5  $\gamma$   $\text{ClO}_4'$  als Methylenblauerperchlorat nachweisen. 1 Tropfen der zu untersuchenden Lsg. wird auf dem Objektträger eingedampft, mit 1 Tropfen 0,2%ig. wss. Methylenblaulsg. versetzt u. bei schwacher (ca. 100-facher) Vergrößerung beobachtet; bei Ggw. von  $\text{ClO}_4'$  neben blauen bis blauvioletten Flöckchen lange, ebenso gefärbte Kristalle u. Nadeln, die häufig zur „Sonnenform“ zusammentreten. In Celluloseacetat sind mittels dieser Methode (nach Verseifung nach KNOEVENAGEL u. KÖNIG) noch 0,01%  $\text{HClO}_4$  nachweisbar. (Ztschr. analyt. Chem. **85**, 171—76. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) KRÜ.

**Otto Liebknecht**, **Lothar Gerb** und **Erich Bauer**, *Die colorimetrische Bestimmung von Kieselsäure insbesondere in Wasser*. Die colorimetr. Best. kleiner Mengen  $\text{SiO}_2$  mit Ammoniummolybdat nach WINKLER (Ztschr. angew. Chem. **27** [1914], 511) erfordert die Entfernung von  $\text{Fe}^{+++}$  u.  $\text{PO}_4'''$ . Zu diesem Zweck versetzen Vf. die zu untersuchende Lsg. mit 1 g  $\text{CaCO}_3$  u. erhitzen die Lsg. 5 Min. lang (vgl. THAYER, C. 1930. II. 2548); bei diesem Verf. entstehen Fehler dadurch, daß sich etwas  $\text{SiO}_2$  während des Kochens aus dem Glase löst, u. daß  $\text{SiO}_2$  von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  adsorbiert wird. Um

die Größe des ersten Fehlers zu bestimmen, wird die  $\text{SiO}_2$ -Abgabe von Glas beim Kochen von W. mit 1 g  $\text{CaCO}_3$  untersucht. Quarzglas u. Duran erweisen sich dem Jenaer Geräteglas u. dem FISCHER-Glas nicht überlegen. Jenaer Geräteglas gibt unter diesen Umständen  $0,16 \pm 0,04$  mg  $\text{SiO}_2$  in 5 Min. ab; wenn die Kolben längere Zeit mit Lsgg. von schwach alkal. Rk. behandelt werden, ist der Fehler geringer ( $\pm 0,01$  mg). Die  $\text{SiO}_2$ -Analysen werden in solchen Kolben durchgeführt u. die Ergebnisse um die konstante  $\text{SiO}_2$ -Abgabe des Glases korrigiert. Bei Ggw. größerer Phosphatmengen läßt sich durch Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zur  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Lsg. erreichen, daß kleine Mengen  $\text{SiO}_2$  neben fast beliebigen Mengen Phosphat bestimmt werden können. Bei Ggw. selbst geringer Mengen Fe versagt jedoch die Methode, da die  $\text{SiO}_2$ -Verluste beträchtlich sind. Diese Verluste treten aber nur ein, wenn nicht genügend Phosphat vorhanden ist, um alles Fe als Ferriphosphat zu fällen. Wenn zu wenig Phosphat vorhanden ist, wird der Lsg. überschüssiges Phosphat zugesetzt. Der Überschuß an Phosphat wird dann in derselben Lsg. durch Zugabe von Ca-Ionen beseitigt. Bei längerer Kochdauer hydrolysiert — besonders bei kleinen Fe-Mengen — das Ferriphosphat u. bedingt nun wieder  $\text{SiO}_2$ -Verluste. Die Lsg. darf also nur so lange gekocht werden, wie die Färbung des mehr oder weniger gelben Ferriphosphatnd. noch nicht ins Rötliche umgeschlagen ist. Sobald dies der Fall ist, muß die Probe verworfen werden. — Die Analyse wird nach folgender Arbeitsweise vorgenommen: 1. Lsgg. mit  $\text{SiO}_2$  u. Phosphat. 50 bis 100 ccm Lsg. werden in einem Erlenmeyer (Jena) 200—300 ccm mit 3 ccm einer  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (20 g  $\text{CaCl}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  in 100 g W.) u. 1 g  $\text{CaCO}_3$  p. a. versetzt. Die Lsg. wird schnell zum Sieden erhitzt u. nach der Stoppuhr 5 Min. am Sieden gehalten. Nach kurzem Absetzenlassen wird die siedendheiße Lsg. filtriert, der Nd. einmal mit h. W. gewaschen, das Filtrat sofort gekühlt u. colorimetriert. Die  $\text{SiO}_2$ -Abgabe des Glases wird in Abzug gebracht. 2. Lsgg. mit  $\text{SiO}_2$ , Fe u. Phosphat. 50—100 ccm der Lsg. werden mit 3 ccm einer Lsg., die 18,6 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$  in 200 ccm W. enthält, u. 3 ccm der  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. versetzt. Nach Zusatz von 1 g  $\text{CaCO}_3$  wird 1 Min. (bei größeren Fe-Mengen 2 Min.) nach der Stoppuhr am Sieden gehalten u. dann weiter wie bei 1. verfahren. Die Fällung der Phosphate kann auch durch 10 Min. langes Erhitzen auf dem W.-Bad erreicht werden. (Ztschr. angew. Chem. 44. 860—63. 17/10. 1931. Berlin-N., Wissenschaftlich-chem. Labor.)

LORENZ.

**J. Knop und Olga Kubelková**, *Über Permanganatmikrotitration von Eisen*. I. Mitt. Vff. erweitern die von ihnen für die Makrotitration von Fe-Lsgg. ausgearbeiteten Methoden (vgl. C. 1931. II. 2485) auf die Mikrotitration von schwefel- u. salzsauren  $\text{Fe}^{II}$ -Lsgg. Es werden von 25 Farbstoffen der Triarylmethangruppe die Umschlags-potentiale u. die Indicatorkorrekturen mit Hilfe von potentiomet. Messungen bestimmt. 10 Farbstoffe, z. B. Cyanin B, Cyanolechtgrün 2 G, Erioglaucin A, haben ein Umschlagspotential zwischen 0,63 u. 0,69 Volt u. sind für die Permanganattitration des Fe (0,65—0,67 Volt) verwendbar. Die Beständigkeit der Farbstoffe ist so groß, daß bei der Titration mit 0,005-n.  $\text{KMnO}_4$  keine Indicatorkorrektur notwendig ist. Bei der Titration in salzsaurem Lsg. ist ein Zusatz von 200 mg  $\text{MnSO}_4$  auf 1 mg Fe erforderlich, um eine Oxydation des Farbstoffes zu verhindern. Die Methode gibt bei einer Einwaage von 1 mg Fe eine Genauigkeit von 0,1%, bei der Einwaage von 0,1 mg 0,3—0,4%. Die Menge des zugesetzten Indicators beeinflusst das Ergebnis nicht, wenn sie innerhalb n. Grenzen bleibt. Es wird folgende Titrationsvorschrift angegeben: Die  $\text{Fe}^{II}$ -Lsg., etwa 1 mg Fe enthaltend, wird mit 5 ccm 1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit 1-n.  $\text{HCl}$  u. 1—2 ccm 10%ig.  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. u. mit Indicator versetzt. Dann wird unter Rühren tropfenweise mit 0,005-n.  $\text{KMnO}_4$  rasch titriert, bis ein 10 sec bestehen bleibender Farbumschlag auftritt. Das Vol. der zu titrierenden Lsg. soll 10 ccm nicht überschreiten. (Ztschr. analyt. Chem. 85. 401—28. 1931. Brünn, Chem. anal. Inst. I. der Hochschule f. Bodenkultur.)

JUZA.

**E. Färber**, *Bestimmung von Vanadin in Schnelldrehstählen*. 2 g Bohr- oder Drehspäne werden in 50 ccm 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Siedehitze gel.; das V bleibt unl. Die Lsg. wird mit der gleichen Menge W. verd. u. dann abfiltriert. Das Filter wird samt Rückstand in das Lösungsgefäß zurückgebracht, mit 40 ccm konz.  $\text{HCl}$  (1,19) versetzt u. zum Sieden erhitzt, darauf werden unter größter Vorsicht 25 Tropfen  $\text{HNO}_3$  (1,4) zugesetzt. Die V-Verbb. befinden sich restlos in Lsg. u. können abfiltriert werden; das Filtrat wird mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10 ccm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,7) u. 15 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2) versetzt, eingeeengt u. nach Zusatz von 25 ccm  $\text{HCl}$  (1,19) eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit 300 ccm ausgekochtem  $\text{O}_2$ -freiem W. verd. u. mit  $\text{KMnO}_4$  bei 60—70° titriert. Beleganalysen. Das Verf. weist nur geringe Fehlerquellen auf u. gestattet eine schnelle

Ausführung bei größter Genauigkeit. (Chem.-Ztg. 55. 691. 9/9. 1931. Düsseldorf-Heerdt, Stahlwerk RUDOLF SCHMIDT & Co.) EDENS.

**A. Oliverio**, *Das Titan-(3)-chlorid in der quantitativen Bestimmung des Arsens, Antimons und Wismuts*. Vf. verwendet die Rk.  $As^{+++} + 3Ti^{+++} \rightarrow As + 3Ti^{++++}$  u. die analogen Rkk. mit  $Sb^{+++}$  u.  $Bi^{+++}$  zur volumetr. Best. Die schwach salzsaure Arsenitlsg. wird mit einem Überschuß an  $TiCl_3$  versetzt u. nach Zugabe von 20—30 ccm 20%<sub>ig</sub>. K-Na-Tartratlsg. 15 Min. im  $CO_2$ -Strom gekocht, As fällt als schwärzlicher voluminöser Nd. aus. Nach Abkühlung im  $CO_2$ -Strom werden 1—2 ccm 20%<sub>ig</sub>.  $NH_4SCN$ -Lsg. zugegeben, mit 0,1-n. Fe-Alaunlsg. etwas übertitriert u. mit  $TiCl_3$  zurücktitriert. Statt der Titration kann auch Wägung des bei 110° getrockneten As vorgenommen werden. Das Verf. gibt bei Lsgg. mit  $> 0,05$  g  $As_2O_3$  befriedigende Resultate. Analog wird bei  $Sb^{+++}$  verfahren. — Bei  $Bi^{+++}$  führt die direkte Methode nicht zum Ziel. Der schwach sauren Lsg. wird eine bekannte Menge 0,1-n.  $K_2CrO_4$ -Lsg. zugefügt, wodurch  $(BiO)_2Cr_2O_7$  ausgefällt wird. Man kann dann entweder den  $CrO_2$ -Überschuß nach Zugabe von  $(NH_4)_2 \cdot Fe(SO_4)_2$  durch Titration des gebildeten  $Fe^{+++}$  mit  $TiCl_3$  (Indicator  $NH_4SCN$ ) bestimmen, oder den Nd. von  $(BiO)_2Cr_2O_7$  in HCl lösen u. in dieser Lsg.  $CrO_3$  in der gleichen Weise mit  $TiCl_3$  titrieren. (Annali Chim. appl. 21. 211—16. Mai 1931. Cagliari, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Jacob Haage**, *Schnellbestimmung von Zinnammoniumchlorid*. Nach Best. des W.-Geh. durch Trocknen wird das Zinnammoniumchlorid gel. u. in einem Teil der Lsg. das Sn mittels Bariumhydroxydlsg. als unl. Zinnsäure ausgeschieden. Das  $Ba^{++}$  wird mit  $Na_2SO_4$ -Lsg. gefällt u. mit der Zinnsäure abfiltriert. Im Filtrat wird  $NH_4^+$  nach Zugabe von Formalinlsg. mit NaOH u. Cl in Ggw. von  $K_2CrO_4$  mit  $AgNO_3$  titriert. Das Sn wird nach bekannten Red.-Oxydationsmethoden bestimmt. (Chem.-Ztg. 55. 791. 14/10. 1931.) SCHWALBACH.

**R. Strebinger** und **H. Holzer**, *Die mikroanalytische Bestimmung des Platins in Legierungen*. Es werden drei Methoden zur mikroanalyt. Best. des Pt in Legierungen beschrieben, die alle das Pt durch Abscheidung als unl.  $K_2PtCl_6$  von seinen Beimengungen trennen. Bestimmt wird das Pt 1. als  $K_2PtCl_6$ , 2. als Metall durch Glühen des  $K_2PtCl_6$ , 3. colorimetr. nach Überführung des  $K_2PtCl_6$  in das l., rote  $K_2PtJ_6$ . Prakt. kommen wegen der Unzuverlässigkeit von 1) (schwierige Entfernung des KCl) nur 2) u. 3) in Betracht, die sehr gute Resultate liefern. Untersucht wurden Platin mit einem Geh. von 880—950%<sub>00</sub> Pt u. Beimengungen von Pd, Rh, Au, Cu, Ni, Fe, Zn. Da die Trennung des Pt von den zulegierten Metallen auf der Fähigkeit des  $H_2PtCl_6$  mit KCl ein unl. Salz zu bilden, beruht, Cu, Ni, Fe, Zn hierzu jedoch nicht befähigt sind, lassen sie sich leicht auswaschen. Die dem Pt ähnlichen Komplexe des Pd, Rh, Au lösen sich schon in dem wenigen W. des 96%<sub>ig</sub>. A. Der Analysengang ist folgender:

2. 3—4 mg des Materials werden in Königswasser gel. (ev. Zugabe von  $H_2O_2$ ), die  $HNO_3$  abgedampft u. die HCl-saure Lsg. mit einem Überschuß von KCl (ca. 20 mg) zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit einem Gemisch von A. + Ä. (1:1), das mit KCl gesätt. ist, übergossen u. mittels eines Capillarhebers in einen gewogenen Mikro-NEUBAUER-Tiegel filtriert. Nach dem Vortrocknen bei 100° wird im elektr. Ofen bei 1200—1400° die Komplexverb. zerstört. Das restliche KCl wird mit h., schwach essigsauerm W. ausgewaschen, der Tiegel mit dem Pt noch einmal gelehrt u. dann gewogen.

3. Die Überführung des Pt in  $K_2PtCl_6$  geschieht wie unter 2., das Salz wird in W. gel., in einen Meßkolben überführt, angesäuert (HCl) u. mit KJ (das 2—5-fache der berechneten Menge) in  $K_2PtJ_6$  verwandelt, dessen Pt-Geh. im KLETT-Colorimeter bestimmt wird. — Wichtig für beide Methoden ist die Verwendung von aldehydfreiem A., um Red.-Erscheinungen auszuschließen, die sich bei 2. in einer größeren Löslichkeit des Nd., bei 3. in der Zerstörung des  $K_2PtJ_6$ -Komplexes auswirkt. Aus dem gleichen Grunde ist bei 3. sorgfältig jedes Reduktionsmittel fernzuhalten (der Waschfl. darf kein Ä. zugesetzt werden). Ein größerer Überschuß von KJ wirkt ebenfalls zerstörend. (Mikrochemie 9. 401—21. 1931. Wien, Lab. f. Mikroanalyse d. T. H.) WOE.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**K. Spiro**, *Über Reduktionen*. Ausgehend von Verss. von SÜLLMANN (C. 1931. II. 1158), in welchen gezeigt werden konnte, daß in Ggw. von Eiweißkörpern, die mit Säuren oder Fermenten zusammengebracht werden, Ferrisalze in Ferrosalze umgewandelt werden, wurde eine Molybdänreaktion ausgearbeitet, die die quantitative

Best. von Cystein, Alkaloiden, in verschiedenen biol. Fl. enthaltenen reduzierenden Substanzen usw. ermöglicht. — Aus den Vers.-Ergebnissen werden Schlüsse auf die Bedeutung der Red., speziell d. Oxydore d. für den tier. Organismus u. das Leben im allgemeinen gezogen. (Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. **113**. 39—47. Nov. 1931.) **NORD.**

**Gustav Klein und Hans Wenzl**, *Der mikrochemische Nachweis flüchtiger Fettsäuren in der Pflanze*. I. (Unter Mitarbeit von **Norman Kemperling**.) Die flüchtigen Fettsäuren als Anilide, Hydrazide u. Benzylverb. zu identifizieren, gelang meist im Halbmikrovers., aber wegen der schwierigen Darst.- u. Reinigungsverf. u. des eigentümlichen für die Säurederiv. charakterist. Schmelzpunktsverlaufs nicht mikrochem. Nur relativ größere Mengen (50 mg) der einzelnen Säuren lassen sich so gut erkennen. (Mikrochemie **10**. 70—89. 1931. Wien, Univ.) **GROSZFELD.**

**Rudolf Hofmann**, *Über zwei neue mikrochemische Methoden zum Nachweis des Nicotins neben Pyridin und seinen Derivaten*. Verss. mit *Hydroxotrirhodanotdiamminochromsäure* (vgl. **WERNER u. SIEMSEN, C. 1916. II. 457**) lieferten bei Nicotin bis 100  $\mu$  große Krystalle, Erfassungsgrenze 0,157  $\gamma$ , Grenzkonz. 1:3800. Erfassungsgrenze der Deriv. Kollidin 90, von Pyridin, Lutidin, Pikolin neben Nicotin 75%. — Der amorphe *Nicotinsilicovolfram-Nd.* liefert bei NaCl-Zusatz charakterist. Krystalle. Erfassungsgrenze 0,4  $\gamma$ , Grenzkonz. 1:1250000; die Pyridinkrystalle sind größer u. kristallograph. verschieden, Lutidin, Pikolin u. Kollidin liefern keine Krystalle. (Mikrochemie **10**. 53—56. 1931. Bukarest, Univ.) **GROSZFELD.**

**Franklin C. Bing und Reginald W. Baker**, *Die Bestimmung von kleinsten Hämoglobinemengen nach der Methode von Wu*. Colorimetr. Best. minimalster Blutmengen mit Hilfe der *Benzidinrk.* — Man muß ganz farblose Benzidinlsgg. (2%<sub>ig</sub> mit 20%<sub>ig</sub> Eg., davon 2 ccm auf 1 ccm Blutlsg.) u. 1 ccm 0,6%<sub>ig</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mindestens 1 Stde. stehen lassen, damit die Farbe sich maximal entwickelt. Dann wird mit 21 ccm 20%<sub>ig</sub> Essigsäure verd. u. im Colorimeter mit einer durch die O<sub>2</sub>-Kapazität  $\times$  0,746 in ihrem Hämoglobingeh. bekannten Blutprobe verglichen. — Fehler  $\pm$  4%. — 0,001 ccm Blut sind noch bestimmbar. (Journ. biol. Chemistry **92**. 589—600. Aug. 1931. Cleveland, Western Res. Univ., Bioch. Dept.) **F. MÜLLER.**

**William John Boyd**, *Die Natur der „Ätherreaktion“ des Harns*. Beim Schütteln von angesäuertem Harn mit Ä. treten im Ä. Emulsionen auf, die näher untersucht wurden. Es handelt sich um ein irreversibel koagulierbares Protein, welches möglicherweise mit Serumalbumin ident. ist, u. ein Mukoid, das 12,5% N enthält u. vielleicht aus den harnbereitenden Organen stammt. (Biochemical Journ. **25**. 812—17. 1931. London, King's Coll., Physiol. Dep.) **WADEHN.**

**Frank Worthington Allen und Leopold R. Cerecedo**, *Untersuchungen über den Purinstoffwechsel*. I. *Eine neue Methode zur Bestimmung von Allantoin im Hundeharn*. Soja-Urease wird zum stark verd. Hundeharn gesetzt, nach 1½ Stde. Stehen bei 38° das Eiweiß gefällt u. im Filtrat mit Alkaliüberschuß 2 Stdn. bei 70° gehalten. Dadurch wird *Allantoin* zu *Allantoinsäure* hydrolysiert. — In schwachsaurer Lsg. (0,1-n.) geht nach ½ Stde. bei 70° *Allantoinsäure* in Harnstoff über, der in Form der Xanthhydrilverb. gefällt wurde. (Journ. biol. Chemistry **93**. 293—97. Okt. 1931. Berkeley, California, Med. School.) **F. MÜLLER.**

**Francesco Nicola**, *Über einige diagnostische Injektionen*. Diagnost. Injektionen sind Farbstofflsgg. zum Studium der Nierenfunktionen. Vf. beschreibt die wichtigsten u. ihr Verh. im menschlichen Körper. (Giorn. Farmac. Chim. **80**. 375—85. Sept. 1931. Turin.) **GRIMME.**

**J. C. Mc Clelland**, *Uroselectan für intravenöse Pyelographie*. (Canadian med. Assoc. Journ. **24**. 213—18. Febr. 1931. Toronto.) **WADEHN.**

**G. A. Weltz**, *Erfahrungen mit Luizym in der Röntgenologie*. Luizym eignet sich zur Vorbereitung des Darmes vor Röntgenaufnahmen. (Münch. med. Wechschr. **78**. 1860. 30/10. 1931.) **NORD.**

**L. Rosenthaler**, *Ökonomische Arzneimittelprüfung*. I. II. *Identitätsreaktionen*. III. *Allgemeine Reaktionen zur Reinheitsprüfung*. IV.—VII. *Feste Stoffe*. VIII. *Flüssigkeiten*. IX. X. *Quantitative Bestimmungen*. XI. *Bestimmung des Coffeins in Pasta Guarana und Samen Colae*. XII. *Bestimmung des Colchicins in Samen Colchici*. XIII. *Über eine Bestimmung des Phenols*. Ausführliche Zusammenstellung von ökonom. qualitativen u. quantitativen Analysemethoden für Arzneimittel. (Pharmaz. Ztg. **74**. 1272. 23 Seiten. **75**. 1087. 4 Seiten. **76**. 288; Pharmaz. Acta Helv. **6**. 179—81. 1931.) **HERTER.**

**M. Markees**, *Über Chloramin und seine Verwendung in der analytischen Chemie*. Nachprüfung der im DAB. VI ausgeführten Identitätsrkk. mittels Chloramin u. Bericht

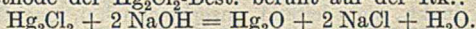
über dessen Anwendungsmöglichkeit in der Maßanalyse u. toxikolog. Analyse. (Pharmac. Acta Helv. 6. 106—08. 27/6. 1931.) SCHÖNFELD.

**F. Klatt**, *Gehaltsbestimmung der Jodtinktur. Bestimmung des freien Jods und des Jodkaliums in einem Arbeitsgang.* Das freie J wird mit Thiosulfat bestimmt, das ursprünglich vorhandene u. bei der Titration gebildete Jodid durch Br-W. zu Jodat, das Tetrathionat zu Sulfat oxydiert u. das überschüssige Br durch H-COOH entfernt. 0,5 g Jodtinktur wird mit  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ohne Stärke u. W.-Zusatz) auf farblos titriert. Nach Verd. auf ca. 150 ccm löst man 3 g Na-Acetat, fügt 25 ccm gesätt. Br-W. hinzu, entfernt nach Schütteln den Br-Überschuß mit 25%ig.  $\text{HCO}_2\text{H}$ , versetzt die farblose Lsg. mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , löst darin 1 g KJ u. bestimmt das frei gewordene J mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . An Stelle von Br kann Chloramin verwendet werden. (Apoth.-Ztg. 46. 706—07. 3/6. 1931. Göttingen. Univ.) SCHÖNFELD.

**Ernest E. U. Abraham** und **William H. Cockton**, *Adeps lanae anhydrosus.* Für die Wollfettanalyse wird folgender Arbeitsgang empfohlen. *Glycerin* wird durch Kochen von 10 g Wachs mit 50 ccm W. u. Verdampfen des wss. Filtrats bestimmt. *Chloride*: 1 g Lanolin wird mit 20 ccm 95%ig. A. gekocht u. nach Abkühlen filtriert. Das Filtrat darf mit 5 Tropfen 1%ig. alkoh.  $\text{AgNO}_3$  keine größere Trübung geben als mit 0,5 ccm  $\frac{1}{50}$  n. HCl in 20 ccm A. Das in gleicher Weise bereitete wss. Filtrat gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen größeren, HgCl-ähnlichen Nd., der aber in Bzl. oder Ä. l. ist. *Nachweis von Paraffin u. Mineralöl*: 0,5 g Lanolin in 40 ccm absol. A. gel., zeigen bei Ggw. von Mineralöl einen öligen, in Pae. l. Rückstand. Für die Best. der JZ. eignet sich am besten die WINKLER-Methode (1 g Substanz, 5 std. Einw. der Hg.-Lsg.). VZ.: 1 g Wollfett wird  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter schwachem Druck im Pyrexkolben mit  $\frac{1}{2}$  n. alkoh. KOH versetzt. (Chemist and Druggist 114. 420—21. 11/4. 1931.) SCHÖNFELD.

**G. Bümning**, *Zur Gehaltsbestimmung der grauen Quecksilbersalbe im D. A.-B. 6.* In der 30%ig. Hg-Salbe des D. A.-B. 6 wurde nach dem Verf. des D. A.-B. 6 u. des Arzneibuches der V. St. A. weniger als 30% Hg gefunden; es sollten deshalb Schwankungen von 29—30% zugelassen werden. (Pharmaz. Ztg. 76. 721—22. 24/6. 1931. Berlin, J. D. RIEDEL-E. DE HAËN A.-G.) SCHÖNFELD.

**D. Köszegi**, *Eine neue Wertbestimmungsmethode des Mercurchlorids (Kalomels).* Die maßanalyt. Methode der  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Best. beruht auf der Rk.:



2,5 g  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  werden mit einigen Tropfen W. zerrieben, der Brei mit 20—25 ccm n. NaOH vermischt u. auf 100 ccm aufgefüllt. Nach 5—6 Min. wird filtriert u. das Filtrat zurücktitriert. (Pharmaz. Ztg. 76. 524. 6/5. 1931.) SCHÖNFELD.

**Al. Ionesco-Matiu** und **Popesco**, *Mercurimetrische Methode zur Bestimmung von Citraten, Salicylaten und Benzoaten.* (Vgl. C. 1929. II. 1951. 1930. II. 2166). Die mercurimetr. Methode der Vff. wurde auf die Analyse von Mg- u. Na-Citrat, Na-Salicylat, Aspirin u. Benzoaten ausgedehnt. (Journ. Pharmac. Chim. [8]. 14. 54—61. 16/7. 1931. Jassy, Univ.) SCHÖNFELD.

**George W. Collins**, *Chemische Prüfung von „Pyridium“ und „Mallophen“.* (Marken von Phenylazo- $\alpha,\alpha$ -diaminopyridinhydrochlorid.) Beide Präparate waren für medizin. Verwendung ausreichend rein. Ein gutes Kriterium für Identität u. Reinheit ist die bei der elektrometr. Titration erhaltene pH-Kurve. Aus ihr geht hervor, daß die etwa vorhandene, das Monohydrochlorid übersteigende Menge HCl bei 100° abgegeben wird. Angabe einer arzneibuchmäßigen Prüfungsvorschrift. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 455—62. Mai 1931. Americ. Med. Assoc.) HERTER.

**R. L. Taylor**, *Eine Methode zur Trennung und Bestimmung von Gesamtalkaloiden und Phenolphthalein in Pillen.* Man extrahiert die Alkaloide mit 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , macht ammoniakal., schüttelt mit Chlf., schüttelt dies mit 2%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , macht wieder ammoniakal. u. schüttelt nochmals mit Chlf. aus. Die Lsg. wird eingetrocknet, der Rückstand in A. gel., mit 0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt u. der Überschuß mit  $\frac{1}{50}$ -n. KOH zurücktitriert. Der Extraktionsrückstand der Pillen wird mit Sand gemischt, bei 60° getrocknet im Soxhlet mit A. extrahiert. Die Lsg. wird auf 200 ccm aufgefüllt, im Verdampfungs-rückstand von 10 ccm hiervon das Phenolphthalein nach PALKIN (C. 1924. II. 2686) als Tetrajodphenolphthalein bestimmt. Zur Entfernung etwa mitgefällter Harze wäscht man die Fällung auf dem Goochtiegel mit A., der mit Tetrajodphenolphthalein gesätt. ist. (Journ. Amer. pharmac. Assoc. 20. 469—70. Mai 1931. State Coll. of Washington.) HERTER.

**Lad. Ekkert**, *Beitrag zu den Reaktionen des g- und k-Strophanthins.* (Pharmaz. Zentralhalle 72. 388—89. 18/6. 1931. Budapest, Univ.) — C. 1931. II. 750. PANGRITZ.

- E. Pozzi-Escot**, Le pH, force d'acidité et d'alcalinité. 2e éd. Paris: Dunod 1931. (XII, 128 S.) Br.: 32 fr.
- Friedrich Nikolaus Schulz**, Praktikum der physiologischen Chemie. 7. Aufl. Jena: Fischer 1931. (110 S.) 8°. M. 3.60; Lw. M. 4.60.
- F. Stoel**, Handleiding bij een klinisch-bacteriologisch practicum volgens de colleges en practica van **R. P. van Calcar**. Bacterien. Leiden: Leidsche Uitgeversmaatschappij 1931. (XV, 155 S.) 8°. fl. 3.90.

## H. Angewandte Chemie.

### III. Elektrotechnik.

**A. B. Lewis, E. L. Hall und F. R. Caldwell**, *Einige elektrische Eigenschaften ausländischer und einheimischer Glimmer und die Wirkung erhöhter Temperaturen auf Glimmer*. Für einige Glimmersorten, welche ungefähr die Hauptvork. in der Welt repräsentieren, wurden die dielektr. Eigg. bestimmt. Ferner wurde ihr Widerstand gegen Temp.-Erhöhung untersucht. Von 2 Ausnahmen abgesehen, blieben alle Glimmersorten durch halbstündiges Erhitzen auf 600° unverändert. — Eine Beziehung der Eigg. zum geograph. Vork. war nicht festzustellen. (Bureau Standards Journ. Res. 7. 403—18. Aug. 1931. Washington.) SKALIKS.

**S. Strauss und H. Th. Meyer**, *Der neue Röntgenhärtemesser „Durometer“*. Es wird ein neuer Härtemesser („Durometer“) beschrieben, der außerdem eine Best. der Halbwertschicht liefert u. die bisherigen Verf. an Genauigkeit u. Einfachheit übertrifft. (Strahlentherapie 42. 343—50. 3/10. 1931. Wien, Labor. STRAUSS.) KREBS.

**Jaroslaw's Erste Glimmerwaren-Fabrik**, Berlin-Weissensee, *Elektrolytische Zelle, insbesondere elektrolytischer Kondensator*, dad. gek., daß die Gesamtheit der akt. Teile gemeinsam von einer Hülle aus einer in Breiform bei gewöhnlicher Temp. aufzubringen, von selbst festwerdenden M. umgeben ist. — Als umhüllende M. kommt schnell bindender Zement, Gips u. erhärtender Kitt, wie Bleiglätteglycerinkitt, in Frage. Gegenüber Glas, Metall oder imprägnierter Pappe besitzt die vorgeschlagene M. den Vorteil, daß sie chem. inakt., nicht leitend, unzerbrechlich u. feuchtigkeitsundurchlässig ist. (D. R. P. 533 487 Kl. 21g vom 18/1. 1930, ausg. 15/9. 1931.) GEISZLER.

**Albert Edgar Knowles**, Heswall, Cheshire, England *Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Gasen* durch Zers. eines Elektrolyten. Zur Trennung der an den Kathoden u. Anoden entwickelten verschiedenartigen Gase umhüllt man in bekannter Weise eine der beiden Elektrodenarten mit Asbesthüllen, welche von der Gassammelglocke herabhängen. Hierbei hat sich der Nachteil ergeben, daß in der Hülle, welche sich am Ende des Elektrolysengefäßes befindet, eine Verunreinigung des entwickelten Gases mit dem an der anderen Elektrode erzeugten Gase eintritt. Die Ursache dieser Erscheinung beruht wahrscheinlich darauf, daß infolge der geringen Gasentw. an der der Behälterwand zugekehrten Seite der Elektrode Gase vom Boden des Entw.-Gefäßes zwischen Umhüllung u. Elektrode aufsteigen. Zur Beseitigung dieses Nachteils wird vorgeschlagen, die Hülle an der der Behälterwand zugekehrten Seite dicker zu machen als an der anderen Seite. (E. P. 354 232 vom 5/5. 1930, ausg. 3/9. 1931.) GEISZLER.

**Alfred Mentzel**, Deutschland, *Druckelektrolyse von Wasser*. Der Hohraum zwischen Innenwand u. Druckwand des App. ist mit einem Isolationsmittel, wie KW-stoff, Asphalt, Paraffin o. dgl., ausgefüllt, welches bei der in Frage kommenden Temp. fl. ist u. welches leichter oder schwerer ist als der Elektrolyt. (F. P. 710 298 vom 30/1. 1931, ausg. 20/8. 1931.) DREWS.

**Non-Inflammable Film Co., Ltd.**, London, und **Victor Emmanuel Yarsley**, Chasetown, England, *Elektrisches Isoliermaterial*. Das Isoliermittel enthält Cellulosederiv. insbesondere Celluloseester oder -äther mit ca. 35—50% geschmeidig machenden Mitteln, wie Trialkyl- oder Triarylphosphaten, Alkylphthalaten oder -tartraten oder Glycerolestern, wie z. B. Triacetin. Außerdem können Füllstoffe, wie Lampenruß, SiO<sub>2</sub> oder Borsäure, welche die Isolierfähigkeit des Material nicht beeinflussen, zugesetzt werden. Das Mittel hat vor gummihaltigen Isolierstoffen den Vorteil, daß es in ölgeschwängelter Atmosphäre nicht angegriffen wird. Außerdem hält es höheren Temp. stand. (E. P. 355 654 vom 15/4. 1930, ausg. 24/9. 1931.) GEISZLER.

**Steatit-Magnesia Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Isoliermitteln aus Cellulose*. Die Gegenstände werden aus Hydrocellulose hergestellt, die den Vorteil



besitzt, geschmeidiger u. daher leichter verarbeitbar zu sein als Cellulose. Um die Durchschlagsfestigkeit zu steigern, wird die Hydrocellulose in Cellulose durch Erhitzen des Gegenstandes im Vakuum übergeführt. Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von gerollten Kondensatoren. Die Durchschlagsfestigkeit der Cellulose ist gleich der von Glimmer, vor dem sie den Vorteil größerer Billigkeit besitzt. (F. P. 710 983 vom 10/2. 1931, ausg. 1/9. 1931. D. Prior. 10/2. 1930.) GEISZLER.

**Bakelite Co.**, New York, übert. von: **Ernest Roy Hanson**, und **Myron Edward Delaney**, New Jersey, *Überzugsmischungen für elektrische Kondensatoren*. Die Mischung besteht aus halogenierten Naphthalinen u. Bitumen, die einzeln zu spröde, als Mischung aber genügend plast. u. widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit sind. Z. B. werden 3 bis 9 Gewichtsteile Tetrachlornaphthalin mit einem Teil Bitumen vermischt. Es können auch andere wachsähnliche 3- oder 4-fach halogenierte Naphthaline verwendet werden. (E. P. 349 116 vom 14/2. 1930, ausg. 18/6. 1931. A. Prior. 15/2. 1929.) HORN.

**Electrical Research Products Co.**, New York, *Verfahren zur Verhinderung des Anhaftens der Schicht aus magnetischem Material an dem Kupferleiter von stetig induktiv belasteten Signalleitern*, bei dem ein Belag aus einem hochgradig hitzebeständigen Pulver zwischen dem Leiter u. dem magnet. Material angeordnet wird, dad. gek., daß das Pulver mittels eines viscosen Bindemittels am Leiter festgehalten wird, welches bei einer Temp. von weniger als 400° kocht, ohne einen kohlehaltigen oder in anderer Weise schädlichen Rest zurückzulassen u. daß das Bindemittel bei dem üblichen Glühvorgang durch die Hitzewirkg. entfernt wird. — Man verwendet z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver mit Glycerin als Bindemittel. Eine Einw. des Bindemittels auf den Kupferleiter wird vermieden. (D. R. P. 535 530 Kl. 21c vom 4/10. 1927, ausg. 12/10. 1931. A. Prior. 6/10. 1926.) GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kathoden für Sammler mit alkalischem Elektrolyten*. An Stelle des im Hauptpatent empfohlenen Schuppengraphits wird ein Graphit verwendet, der weitgehend von Verunreinigungen, besonders von Fe befreit ist. Die Bldg. von Eisensäure beim Laden des Sammlers soll vermieden werden. (E. P. 332 884 vom 13/1. 1930, ausg. 21/8. 1930. D. Prior. 5/2. 1929. Zus. zu E. P. 325 581; C. 1931. I. 4132.) GEISZLER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Werner Espe**, Berlin-Siemensstadt), *Verfahren zur Herstellung von Glühkathoden, bei dem Barium durch Destillation unmittelbar auf den Kerndraht niedergeschlagen wird* u. bei dem der Kerndraht vor dem Destillieren unmittelbar oxydiert wird, dad. gek., daß als Kernmaterial eine bis zu 5% eines unedlen oxydierbaren Metalles, z. B. Ni, enthaltende Legierung eines beim Glühen in einer O<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre nicht oxydierbaren Metalles, z. B. Pt, verwendet wird. — Eine Durchoxydation des Kerndrahtes wird durch den Zusatz des Pt verhindert. (D. R. P. 535 091 Kl. 21g vom 26/5. 1928, ausg. 5/10. 1931.) GEISZLER.

**Edison Swan Electric Co. Ltd.**, London, übert. von: **Hans Joachim Spanner**, Berlin, *Entladungsröhre mit Steuerelektrode*. Die Röhre ist mit Gasen oder Dämpfen von Metallen mit hohem At.-Gew. oder einer Mischung von beiden gefüllt, wobei der Druck unter 0,1 mm Hg-Säule gehalten ist. Bei Verwendung von Ar soll der Druck  $7 \times 10^{-4}$ , bei He  $4 \times 10^{-3}$  betragen. Die Röhre ist besonders für Niedrigfrequenzverstärkung geeignet. In E. P. 356 674 ist dasselbe Mittel für Gleichrichterröhren mit Glühkathode vorgeschlagen, welche hoher Belastung unterliegen. (E. P. 356 672 und 356 674 vom 4/3. 1930, ausg. 8/10. 1931. D. Prior. 4/3. 1929.) GEISZLER.

**Claude Neon Lights, Inc.**, New York, übert. von: **Leo L. Beck**, New York, *Leuchtröhre mit einer Füllung von Ne- u. Hg-Dampf*. Um ein Zusammenlaufen von kondensiertem Hg nach Außerbetriebsetzen der Röhre zu verhindern, setzt man dem Hg ein Alkalimetall in Mengen von unter 1,5% zu. Das Hg bleibt an der Glaswand in Form von kleinen Kugeln haften, so daß bei Wiederinbetriebnahme der Röhre eine gleichmäßige Verteilung des Hg gewährleistet ist. (A. P. 1 826 387 vom 10/2. 1927, ausg. 6/10. 1931.) GEISZLER.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Max Machura**, Berlin), *Verfahren zur Herstellung einer elektrisch gut leitenden und mechanisch festen Verbindung zwischen einem auf der Oxydschicht mit Metallüberzug versehenen Metalloxydgleichrichter und einem die Stromzuführung zur Metalloxydschicht bewirkenden Leiter*, dad. gek., daß die zu verbindenden Teile, nachdem sie miteinander in Berührung gebracht sind, mit säurefreiem Weichlot bestrichen u. dieses darauf durch Bespritzen

mit verflüssigtem Überzugsmetall (z. B. Zn) zum Fließen gebracht wird. — Dem Weichlot kann zur Herabsetzung des Fließpunktes Bi zugesetzt werden. Es kann auch WOODSches Metall in Pulverform in Mischung mit einem Desoxydationsmittel verwendet werden. (D. R. P. 534 137 Kl. 21g vom 28/2. 1929, ausg. 25/9. 1931.) GEISZLER.

**Union Switch & Signal Co.**, Swissvale, Pennsylvania, übert. von: **Charles K. Strobel**, Pittsburgh, Pennsylvania, *Kupferoxydgleichrichter*. Zur Herst. einer Oxydschicht von hoher gleichrichtender Wrkg. wird eine Cu-Platte in einem Ofen unter oxydierenden Bedingungen auf 1000° ca. 15 Min. lang erhitzt u. hierauf in einen zweiten Ofen gebracht, in dem die Temp. auf 550° gehalten ist u. in dem die Platte etwa 4 Min. verbleibt. Die oxydierte Platte wird dann langsam auf Raumtemp. abgekühlt. (A. P. 1 820 166 vom 18/6. 1930, ausg. 25/8. 1931.) GEISZLER.

**Electrical Research Products Inc.**, New York, *Magnetische Stoffe*, bestehend aus 2 verschiedenen magnet. Materialien, insbesondere aus Ni u. Fe, gegebenenfalls mit Cr als dritte Komponente. Die spezif. Permeabilität dieser Legierungen ist größer, als die von Fe. Besonders geeignet sind Kombinationen mit 70—85% Ni, 7% Cr. Auch Co kann mit Ni u. Fe kombiniert werden. Zusatz von Mo (1—6%) erhöht die magnet. Eigg. der Legierungen. (Tschechosl. P. 29 623 vom 29/8. 1925, ausg. 25/8. 1929.) SCHÖNFELD.

**Callender's Cable and Construction Co., Ltd.**, London, und **Sydney Beckinsale**, Beldere, England, *Magnetische Legierungen*, bestehend aus Fe, Ni, Ag, Mn, gegebenenfalls Cu u. Si, aber kein Cr, z. B. 25—80% Ni, 15—60% Fe, 0,05—10% Ag, 0,1—10% Mn u. bis zu 10% Cu. Die Legierungen besitzen hohe Permeabilität u. sind leicht bearbeitbar. (E. P. 355 456 vom 14/7. 1930, ausg. 17/9. 1931.) KÜHLING.

**Ferdinand Hamburger jr.**, The influence of residual air on the life of impregnated paper insulation. Baltimore: Johns Hopkins Press 1931. (12 S.) 12°.

#### IV. Wasser; Abwasser.

**Frank E. Hale**, *Bekämpfung von Mikroorganismen bei der öffentlichen Wasserversorgung, mit besonderer Berücksichtigung der Stadt New York*. Vortrag. Erfahrungen in der Bekämpfung der Planktonentw. durch CuSO<sub>4</sub> (Verteilung, insbesondere in zugefrorenen Becken), Lüftung u. Chlor. (Journ. New England Water Works Assoc. 44. 361—79. Sept. 1930. New York, N. Y.) MANZ.

**J. F. Springer**, *Wasserreinigung durch ultraviolette Bestrahlung*. Beschreibung einer amerikanischen Anlage. (Publ. Works 62. Nr. 10. 39. 51—52. Okt. 1931.) MANZ.

**G. J. Fink**, *Alaun und Aluminate bei der Wasserbehandlung*. Übersicht über Verwendung von Al-Salzen bei Wasserklärung u. -enthärtung. (Chem. metallurg. Engin. 38. 535—36. Sept. 1931. Chicago, Ill.) MANZ.

**Francis D. West**, *Neue Entwicklung der Chlorung*. Vortrag. Vf. bespricht an Hand von Literaturangaben Fortschritte in der Verwendung von Cl bei W.- u. Abwasserreinigung. (Journ. New England Water Works Assoc. 45. 136—41. Juni 1931. Arlington, N. J.) MANZ.

**J. F. T. Berliner**, *Die Chemie der Chloramine*. Vf. gibt an Hand von Literaturangaben eine Übersicht über Eigg. u. Verh. der Chloramine. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 23. 1320—33. Sept. 1931. Wilmington, Del.) MANZ.

**H. H. Gerstein**, *Die keimtötende Wirkung der Ammoniak-Chlorbehandlung*. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 23. 1334—52. Sept. 1931. Chicago, Ill. — C. 1931. II. 1892.) MANZ.

**Fritz Sigmund**, *Der Entchlorungsprozeß von Wasser an Adsorptionskohle*. Konz. von 55—62 mg/l freiem Cl in dest. W. werden durch Filtration über frische, alkalihaltige Noritkohle in der ersten 12—15-std. alkal. Periode zu 45—60%, in der anschließenden sauren Periode bis zu 96,4% nach 50 Stdn. in Chlorion umgewandelt. Bei der gleichen, durch Vorbehandlung mit Chlorwasser von allen in W. u. Säure ll. Bestandteilen befreiten Kohle steigt die Umwandlung entsprechend einer wenig verzögerten monomolekularen Rk. rascher an, erreicht aber nach 16 Stdn. noch nicht 100%. Unterbrechungen bewirken im sauren Bereich einen nach 3—5 Stdn. wieder ausgeglichenen Rückgang der Umwandlung. Bei dem niedrigen Anfangschlorgeh. im prakt. Wasserwerksbetrieb ist bei frischer oder alkal. regenerierter Kohle eine völlige Umwandlung entsprechend der Deutung des A-D-M-Verf. durch ADLER erst nach

langer Zeit zu erwarten. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 75. 1280—82. 10/10. 1931. Wien, Univ.) MANZ.

**J. Tillmans** und **P. Hirsch**, *Betrachtungen über die Entsäuerung des Wassers an Hand graphischer Darstellung*. Die von MARTINY (C. 1930. I. 3225; II. 1748) empfohlene indirekte Best. der freien CO<sub>2</sub> aus dem Marmorzehrvers. ist gegenüber der unter allen Umständen vorzuziehenden direkten, möglichst an Ort u. Stelle durchgeführten Best. höchstens als behelfsmäßiges, mit größeren Fehlerquellen behaftetes Verf. verwendbar. (Gesundheitsing. 54. 263—64. 266. 25/4. 1931. Frankfurt a. M., Univ.) MANZ.

**P. Martiny**, *Betrachtungen über die Entsäuerung des Wassers an Hand graphischer Darstellung*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung. (Gesundheitsing. 54. 264—66. 25/4. 1931. Dresden.) MANZ.

**Bruno Paschke**, *Ein neues maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser*. Die nach Vorvers. 20—50 mg SO<sub>3</sub> enthaltende W.-Menge wird mit 0,1-n. HCl neutralisiert (1 ccm Überschuß hinzugeben!), auf 30—40 ccm eingedampft, mit abgemessener Menge 0,2-n. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. h. ausgefällt u. nach Zus. von 8 g NaCl, 10 ccm 96<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. A. u. 5—10 Tropfen Na-Rhodizonatlg. (10—15 mg in 5 ccm W.) nach STREBINGER u. ZOMBORY (C. 1930. I. 713) mit 0,2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zuletzt langsam unter kräftigem Schütteln, bis farblos titriert. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 378—81. Sept. 1931. Erlangen, Staatl. Unters.-Anst.) GROSZFIELD.

**Fred O. Tonney** und **Ralph E. Noble**, *Ein verbesserter Ferrocyanid-Citratagar für die direkte Auszählung von Coli-Aerogenes-Organismen*. Erforderlich ist vorbereiteter Agar, eine Lsg. „A“ (enthaltend 4,6 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 16,8 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 50,4 g NaNH<sub>4</sub>HPO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in 170 ccm sterilem W. gel.; dazu 420 ccm 20<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. sterile Lactoselsg., 8,4 ccm 10<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg. von bas. Fuchsin in 95<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. A. u. 400 ccm 0,625<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. sterile Lsg. von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> · 3 H<sub>2</sub>O; das Ganze auf 1 l aufgefüllt) u. eine Lsg. „B“ (1,11<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg. von Ferricitrat). Man setzt zu 100 ccm geschmolzenem Agar von 75<sup>o</sup> erst 9 ccm der Lsg. „A“, nach Durchmischen 3,6 ccm der Lsg. „B“, beschickt, wenn die Mischung auf 46—50<sup>o</sup> abgekühlt ist, die vorher besäten Platten mit je 20 ccm, bedeckt nach Erhärten mit ca. 4 ccm Agar u. zählt die nach 36—42-std. Bebrütung bei 37<sup>o</sup> entwickelten Kolonien in einer zweckmäßig beleuchteten Kammer (Abb. im Original). (Journ. Amer. Water Works Assoc. 23. 1202—08. Aug. 1931. Chicago, Ill.) MANZ.

**Charles F. Poe**, *Proben zur Unterscheidung der Coli-Aerogenesgruppen*. Nach Unters. von über 350 Wasserproben war die Übereinstimmung zwischen der Harnsäurerk. einerseits u. der Rk. nach VOGES-PROSKAUER u. der Methylotrk. andererseits bei der Coligruppe unbefriedigend; dagegen ergab die Natriumcitratprobe für die Aerogenesgruppe fast immer, für die Coligruppe zu 77<sup>o</sup>/<sub>100</sub> übereinstimmende Ergebnisse. Eosin-Methylenblauagar ergab für die Coligruppe in 94,9, für die Aerogenesgruppe in 95,7<sup>o</sup>/<sub>100</sub> der gesamten Proben eindeutige Resultate. Für einige Organismen konnte das Ergebnis der Methylrot- u. der VOGES-PROSKAUER-Rk. nicht in Übereinstimmung gebracht werden. (Journ. Amer. Water Works Assoc. 23. 1218—26. Aug. 1931. Boulder, Colo., Univ. of Colorado.) MANZ.

**Conrado Granell**, Spanien, *Verfahren und Einrichtung zum Reinigen von Trinkwasser* unter Verwendung von porösen Stoffen, wie Bimsstein oder Kohle, als Filter- u. Reinigungsmaterial, wobei das W. durch mehrere voneinander getrennte Filterschichten geleitet wird. Die App. enthält mehrere übereinander angeordnete Einsätze. Dazu eine Abb. (F. P. 664 557 vom 24/11. 1928, ausg. 5/9. 1929. Span. Prior. 28/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Electro Dialyzer Corp.**, übert. von: **Charles I. Cabrera**, New York, *Verfahren und Vorrichtung zum Filtrieren*. Um ein Verstopfen des Filters zu vermeiden, wird die Fl. seitlich von unten an die Filterflächen geführt. Als Filter dient Metallwolle, z. B. Zinkwolle u. Bleiwolle. Die obere Filterschicht kann durch Zuleiten von Fl. gereinigt werden. Es sollen z. B. die Abwässer von Papier- u. Textilmühlen nach dem Verf. gereinigt werden. (A. P. 1 776 883 vom 1/6. 1928, ausg. 30/9. 1930.) HORN.

**Ohio Sanitary Engineering Corp.**, Columbus, Ohio, übert. von: **John T. Travers**, Columbus, *Reinigen von Abwässern*. Zu den sauren Abwässern, z. B. Beizwässern, gibt man ein Neutralisationsmittel, welches, selbst im geringen Überschuß angewendet, den pH-Wert der Fl. nicht über 7 steigen läßt. Solche Neutralisationsmittel, die den pH-Wert zwischen den Grenzen 6 u. 7 halten, sind die Alkali- u. Erdalkalicarbonate, z. B. CaCO<sub>3</sub>, insbesondere in der Form von Marmor. Das Neutralisationsmittel wird

in einem Überschuß von 15—20% benutzt. Man arbeitet unter Rühren, wobei sich  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  abscheidet. Letzteres wird zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oxydiert. Falls das Abwasser  $\text{FeSO}_4$  enthielt, wird die Hydrolyse durch die Neutralisation der entstandenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vervollständigt. Die Oxydation des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  erfolgt mittels Durchleiten von Luft durch die unter Druck stehende Fl. (A. P. 1824 936 vom 30/6. 1928, ausg. 29/9. 1931.) DREWS.

## V. Anorganische Industrie.

**D. Epstein**, *Ammoniaksynthese nach Mont-Cenis*. Schilderung der histor. Entw. des Verf., seiner chem. Grundlagen u. der techn. Ausführung. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitschskoi Promyslennosti] 8. 929—36. 1931.) SCHÖNFELD.

**T. L. Garner**, *Industrielle Verwendung von Graphit*. Vf. gibt einen Überblick über Eigg. u. Vorkk. bzw. Darst. von natürlichem u. künstlichem Graphit. Es werden die Verwendungsmöglichkeiten für elektr. Zwecke, als Schmiermittel, für rostsichere Anstriche u. Bleistifte besprochen. (Chem. News 143. 220—22. 2/10. 1931.) JUZA.

**E. Geay**, *Die Herstellung und die Anwendungen von Bichromaten*. (Rev. Chim. ind. 39. 2—6. 39—43. 104—07. 230—34. 1930.) SCHÖNFELD.

**Max Georg Theodor Schroeder**, Berlin, *Herstellung von Sulfatlösungen und von reiner Kohlsäure*.  $\text{SO}_2$ -haltige Gase werden mit W. unter Druck behandelt, so daß eine konz.  $\text{SO}_2$ -Lsg. entsteht. Mit dieser zers. man Carbonate. Die hierbei entwickelte  $\text{CO}_2$  wird mit W. gewaschen. (A. P. 1826 028 vom 29/2. 1928, ausg. 6/10. 1931. D. Prior. 16/8. 1927.) DREWS.

**Chemipulp Process, Inc.**, New York, übert. von: **Thomas Leonidas Dunbar**, Watertown, *Absorbieren von Schwefeldioxyd durch wässerige Lösungen*. Eine h. konz. Lsg. von  $\text{SO}_2$  wird mit einer kälteren verd.  $\text{SO}_2$ -Lsg. in Ggw. von festem Kalk enthaltenden Material vermischt. Die erhaltene Lsg. wird gekühlt, u. alsdann  $\text{SO}_2$ -Gas in Ggw. von festem Kalk enthaltenden Stoffen hindurchgeleitet. Man erhält Ca-Sulfid bzw. -Bisulfidsgg. (A. P. 1826 753 vom 5/2. 1929, ausg. 13/10. 1931.) DREWS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure*. Der handelsübliche hochprozentige HF wird in geeigneten Kolonnen der fraktionierten Dest. unterworfen. Die Apparatur besteht aus Fe. (E. P. 357 438 vom 10/12. 1930, ausg. 15/10. 1931.) DREWS.

**Norsk Hydro-Elektrisk-Kvaestof-Aktieselskab**, Oslo, *Konzentration von verdünnter Salpetersäure*. Zu F. P. 644 174; C. 1929. I. 126, ist nachzutragen, daß unter vermindertem Druck u. zweckmäßig in mehreren Stufen gearbeitet wird. (D. R. P. 535 629 Kl. 12 i vom 10/11. 1927, ausg. 13/10. 1931. N. Prior. 6/12. 1926.) DREWS.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Herbert A. Gollmar**, East Orange, *Entfernen von Arsen aus dieses enthaltenden Lösungen*. Das As wird in eine Alkali-Thio-As-Verb. übergeführt. Beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  durch eine solche Verb. enthaltende Lsg. wird das As als gelbe Verb., deren Zus. nicht feststeht, ausgefällt. Das As kann auch in die entsprechende Erdalkali-Thio-Verb. übergeführt werden. Im übrigen eignet sich die erwähnte Thio-Verb. zur Absorption von  $\text{H}_2\text{S}$  aus Gasen. (A. P. 1827 082 vom 17/3. 1927, ausg. 13/10. 1931.) DREWS.

**Ernst Justus Kohlmeier** und **Xaver Siebers**, Berlin-Charlottenburg, *Verflüchtigung von Silicium aus kieselensäurehaltigen Rohstoffen*, 1. dad. gek., daß aus Rohstoffen von Oxyden der Leichtmetalle bzw. hochschm. Schwermetalle die in ihnen enthaltene  $\text{SiO}_2$  durch Erhitzen mit Metallsulfid, vorzugsweise  $\text{ZnS}$  u. Kohle, auf eine solche Temp., welche vorwiegend der Bldg. flüchtiger Si-Verbb. im Gegensatz zu nicht flüchtigen Si-Verbb. oder Legierungen günstig sind, ausgetrieben wird. — 2. dad. gek., daß das Mischungsverhältnis etwa 100 kg  $\text{ZnS}$  + 25 kg C für jede in den Rohstoffen enthaltenen 60 kg  $\text{SiO}_2$  beträgt. — 3. dad. gek., daß der Erhitzungsbereich zwischen 1350 u. 1400° liegt. — 3 weitere Ansprüche. (D. R. P. 534 984 Kl. 12 m vom 10/4. 1930, ausg. 13/10. 1931.) DREWS.

**Max Schaidhauf**, Durlach, *Herstellung von künstlichem Graphit* gemäß D. R. P. 498 584, dad. gek., daß die Erhitzung der Retortenkohle bzw. der Koksofenkohle in Stückform, gegebenenfalls in Form großer Stücke erfolgt. (D. R. P. 525 045 Kl. 12 i vom 5/2. 1929, ausg. 5/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 498 584; C. 1930. II. 962.) DREWS.

**Peter Junck**, Offenbach a. M., *Herstellung von Ruß*. Durch unvollständige Verbrennung von Anthracenrückständen, welche erst vergast u. deren Gase dann noch besonders stark erhitzt worden sind, unter Verwendung der Hitze der Abgase, 1. dad.

gek., daß die Rohstoffe vorher in einem Behälter verflüssigt u. hierauf in einem zweiten Behälter vergast u. überhitzt werden. — 2. dad. gek., daß die Vergasungs- u. Überhitzungskammer oberhalb des Brenners im Verbrennungsraum u. darüber die Verflüssigungskammer gegebenenfalls nur teilweise im Verbrennungsraum angeordnet sind. (D. R. P. 535 093 Kl. 22 f vom 14/4. 1929, ausg. 5/10. 1931.) DREWS.

**Burmah Oil Co. Ltd.**, Glasgow, **Sidney Thomas Minchin** und **Ronald Eric Downer**, London, *Gewinnung von Ruß*. Man verwendet eine rußende Flamme ergebende Brennstoffe, wie z. B. Petroleum, andere Mineralöle oder deren Rückstände, Destillate, Extrakte. Der Ruß wird auf einer rotierenden gekühlten Walze abgeschieden. Zwischen der Kühlwalze u. dem Brenner wird eine Potentialdifferenz erzeugt. (E. P. 357 133 vom 13/6. 1930, ausg. 15/10. 1931.) DREWS.

**Nikodem Caro** und **Albert Rudolph Frank**, Deutschland, *Herstellung von Calciumcarbid und Phosphor*. Tricalciumphosphat wird mit Kohle zunächst bei solchen Temp. (1200—1600°) in einer CO-Atmosphäre u. unter Anwendung von Druck red., daß die Bldg. von CaC<sub>2</sub> ausgeschlossen wird. Das entstandene Gemisch von Kalk u. Kohle wird in CaC<sub>2</sub> übergeführt. Das Verf. wird zweistufig durchgeführt. (F. P. 710 684 vom 6/2. 1931, ausg. 27/8. 1931. D. Prior. 7/2. 1930.) DREWS.

**Herbert Wittek**, Schomberg (Miterfinder: **Bernhard Schmalke**, Beuthen), *Erhitzen des Carbids in Azotieröfen*, dad. gek., daß bei jeder der angewendeten Spannungen die als Elektroden dienenden Heizbäder zuerst parallel u. dann, wenn der Widerstand sinkt, gegeneinander oder hintereinander oder zuerst gegeneinander oder hintereinander u. dann parallel geschaltet werden. — Die aufzuwendenden Spannungen sind geringer als bei den bekannten Verff. (D. R. P. 519 254 Kl. 12k vom 9/10. 1928, ausg. 8/9. 1931.) KÜHLING.

**Herbert Wittek**, Beuthen, O.-S., *Verfahren zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe*, dad. gek., daß die bei der Erhitzung von Carbiden, bei der Azotierung von Carbiden oder bei der Reduktion mittels Carbiden freier werdenden Gase Verwendung finden. — Die Carbiderhitzungsabgase können kondensiert oder absorbiert werden, ferner können die nach der Kondensation oder Absorption übrigbleibenden Gase zwecks weiterer Aufarbeitung durch Hydrierung oder Polymerisation über erhitzte Katalysatoren geleitet werden. Letzteres kann mit den Abgasen auch schon vor der Kondensation oder Absorption geschehen. Die durch die Reduktion gewonnenen Metalle oder Metalloide können als Katalysatoren verwendet werden. (D. R. P. 526 768 Kl. 12o vom 18/3. 1928, ausg. 10/6. 1931.) DERSIN.

**Mines Domaniales de Potasse d'Alsace**, Frankreich, *Lösen von Kalirohsalzen*. In dem horizontal angeordneten App. wird die Lsg. der Salze unter dem Einfluß von Schrauben- oder Turbinenrührern vorgenommen, so daß eine method. u. intensive Zirkulation der Fl. erzielt wird. Auf diese Weise wird eine prakt. völlige Auslaugung der Rohsalze gewährleistet. (F. P. 664 120 vom 17/11. 1928, ausg. 29/8. 1929.) DREWS.

**Aristid Grosse** und **Otto Hahn**, Berlin, *Konzentrierung und Isolierung des Elements 91 (Protoaktinium und seiner Isotopen)*. Das nach HAHN-MEITNER angereicherte Ausgangsmaterial wird mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen, die homogene Schmelze in h. W. gel. u. der aus ZrO<sub>2</sub>(HfO<sub>2</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bestehende Rückstand ausgewaschen u. getrocknet. Wird der Rückstand der Carbonatschmelze mit NaHSO<sub>4</sub> geschmolzen, die Schmelze in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt u. mit konz. NH<sub>3</sub>-Phosphat behandelt, so erhält man nach 24 Stdn. einen Nd., der neben Zr(Hf)-Phosphat über 85% des Pa enthält. Durch Behandeln des Phosphatgemisches mit konz. HF bis zur Lsg. u. Ein gießen der Lsg. unter Rühren in 10%ig. Lauge erhält man ein das Pa enthaltendes Gemisch der Zr(Hf)-Hydroxyde. Zwecks Trennung des Pa vom Zr(Hf) wird das Pa-haltige Zr(Hf)O<sub>2</sub> (verunreinigt durch TiO<sub>2</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit NaHSO<sub>4</sub> zers., in W. gel., in der Kälte mit NH<sub>3</sub> die Hydroxyde ausgefällt, diese in 25%ig. HCl gel. u. soweit eingedampft, daß die Hälfte des Zr auskristallisiert (als Oxychlorid). Durch 3—4 fache Kristallisation gelingt es, 80% Zr(Hf) vom Pa zu trennen. Die nicht mehr kristallisierenden Mutterlauge können wiederum zur Phosphatfällung, zum Schmelzen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> usw. verwendet werden. Es gelingt so, das Pa um mehr als das Zehnfache anzureichern bei einem Pa-Verlust von ca. 1%. — Reindarst. von Pa: 10 mg ZrO<sub>2</sub> u. 5 mg ThO<sub>2</sub> werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verrührt, in W. gel., mit NH<sub>3</sub> gefällt, die Hydroxyde in einigen cem 2,2%ig. HCl gel. Die h. Lsg. wird mit Oxalsäure versetzt, die Oxalate filtriert u. gegläht. Das ThO<sub>2</sub> enthält über 90% des Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Das Gemisch des ThO<sub>2</sub> u. Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird gel., das Th mit 10%ig. HF ausgefällt. Das das Pa enthaltende Filtrat wird in der Pt-Schale eingedampft, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der HF abgeraucht, der Rückstand

in W. gel. u. das Pa mit NH<sub>3</sub> als Hydroxyd ausgeschieden, gewaschen u. gegläht. (Tschechosl. P. 30 446 vom 21/7. 1927, ausg. 25/10. 1929.) SCHÖNFELD.

**Amédée Pujoulet**, Frankreich, *Herstellung von Metalloxyden*. Die für die Oxydation erforderlichen Metalle werden in dem benötigten sehr fein verteilten Zustand auf elektrolyt. Wege gewonnen. Der Elektrolyt enthält neben dem Na-Salz der Sulfoweiensäure das Doppelsalz aus NaNO<sub>3</sub> u. dem in Frage kommenden Metalnitrat. Das Nitrat kann gegebenenfalls durch das Chlorat oder Perchlorat ersetzt werden. Man erhält infolge des Zusatzes der genannten Oxydationsmittel zum Elektrolyten unmitttelbar das Metalloxyd, z. B. CuO. (F. P. 711 781 vom 23/2. 1931, ausg. 17/9. 1931.) DREWS.

**Walton S. Smith**, Hillside, New Jersey, *Herstellung von Zinnchlorür*. In eine auf oberhalb des F. des SnCl<sub>2</sub> erhitzte Schmelze von metall. Sn leitet man Cl in zur Bldg. von SnCl<sub>2</sub> erforderlichen Mengen ein. Die auf dem Metall schwimmende Schicht von geschm. SnCl<sub>2</sub> wird, gegebenenfalls kontinuierlich, abgelassen. Das Sn wird, entsprechend der Umsetzung, dauernd ersetzt, so daß das Vol. der Schmelze konstant bleibt. (A. P. 1 825 212 vom 17/1. 1930, ausg. 29/9. 1931.) DREWS.

**Chilesalpetre G. m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von gold- und silberhaltigen Lösungen durch Auflösen dieser Metalle in jodhaltigen Lösungsmitteln*, dad. gek., daß eine Lsg. von festem oder gasförmigem J in geeigneten Salzen, besonders sauerstofffreien Jodverb. der Alkalien oder Erdalkalien, auf die Metalle zur Einw. gebracht wird. — Ein Teil der sauerstofffreien Jodverb. kann durch die entsprechenden Chlor- oder Bromverb. ersetzt werden. — Bei Vergoldungen u. Versilberungen verd. man zwecks unmittelbarer Erzielung glänzender Beläge die gesätt. Lsgg. mit wss. Lsgg. von Jod-, Brom- oder Chlorverb. der Alkalien oder Erdalkalien. (D. R. P. 535 294 Kl. 40a vom 8/1. 1929, ausg. 8/10. 1931.) KÜHLING.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung synthetischer, alexandritartiger Spinelle*, 1. dad. gek., daß man einem auf Spinellbldg. eingestellten Gemisch von Tonerde u. Magnesia Cr u. Co zusetzt u. das Gemisch nach dem Verneuilverf. verschmilzt. — 2. dad. gek., daß dem Gemisch zur Nuancierung noch Fe u. V einzeln oder zusammen zugesetzt wird. (D. R. P. 535 066 Kl. 12 m vom 1/5. 1930, ausg. 5/10. 1931.) DREWS.

## VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

**J. O. Lord** und **W. C. Rueckel**, *Mechanismus der Emailadhäsion*. I. *Technik der Vorbereitung von Email-Metallschnitten zur mikroskopischen Untersuchung*. Der Schnitt durch das emaillierte Stück soll schräg geführt werden, so daß ein größeres Feld von Email u. Metall frei gelegt wird. Schleifen u. Polieren soll immer in derselben Richtung vom Email zum Metall vorgenommen werden. Die Schleifscheibe soll mit Paraffin überzogen u. mit geschlämmter Tonerde betrieben werden. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 777—81. Okt. 1931. Columbus, Ohio, Univ.) SALMANG.

**Walter C. Rueckel** und **R. M. King**, *Mechanismus der Emailadhäsion*. II. *Wirkung der Zusammensetzung und der Ofenatmosphäre auf die Adhäsion von Grundemails*. (I. vgl. vorst. Ref.) MnO allein vergrößert die Stoßfestigkeit eines Grundemails auf Blech nur wenig. Die mkr. Unters. u. Stoßverss. lassen die Theorie des Eindringens des Emails in rauhe Stellen des Blechs als unwahrscheinlich erscheinen. Verss. mit Stoß zeigen ein Maximum bei Blechen mit 1,25% CoO im Email, bei NiO steigt die Festigkeit mit steigendem Ni-Geh. Bei MnO steigt sie langsam mit steigendem Geh. an Mn. Außer bei Gehh. von 2,5 u. 5,0% wird die Stoßfestigkeit in Ggw. von O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> beim Einbrennen vermindert. NiO vergrößert die Festigkeit mehr als andere Oxyde mit Ausnahme des Geh. von 1,25% CoO. Bei vergleichenden Verss. mit einfachen Gläsern wurden diese Eigg. von NiO u. CoO nicht bestätigt. Die günstigsten Eigg. werden dann durch 5% CoO u. 2,5% NiO verursacht. Beim Glase wurden die günstigsten Eigg. durch Ggw. von N<sub>2</sub> u. besonders von O<sub>2</sub> gefördert. Die Wrkg. der Spezialoxyde tritt in Glas stärker hervor als in Emails. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 782—88. Okt. 1931. Columbus, Ohio, Univ.) SALMANG.

**W. K. Carter** und **R. M. King**, *Mechanismus der Emailadhäsion*. III. *Emails auf Kupfer*. Die Natur ihrer Adhäsion. (II. vgl. vorst. Ref.) Gewöhnliche Blechgrundemails haften auch auf Cu. Co-haltige Emails haften in bezug auf die Stoßprobe auf Stahl etwas besser als auf Cu. In bezug auf die Biegeprobe ist aber die Haftung auf Cu viel schlechter. NiO-haltige Emails haften in bezug auf die Stoßprobe besser

auf Stahl, in bezug auf die Biegeprobe besser auf Cu. Emails mit Mn haften auf beiden Metallen schlecht. Durch Biegevers. wurde erwiesen, daß die handelsüblichen bleichen, schwarzen Emails mit der üblichen weißen Decke am besten haften. Der Zusatz von CoO vermindert die Adhäsion von gewöhnlichen weißen Decken. Bei nasser u. trockener Verarbeitung sind die Ergebnisse verschieden. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 788—94. Okt. 1931. Columbus, Ohio.) SALMANG.

**James T. Robson**, *Schwierigkeiten beim Brennen von Weißwaren*. Mancherlei Blasen in der Glasur lassen sich durch schärferen Vorbrand vermeiden. Glasieren u. Waschen der Kapseln verhindert Verschmutzung. Eisenflecken auf halbverglaster Ware, welche in Sand eingesetzt ist, können durch mäßige Oxydation beseitigt werden. Ähnliches gilt für Pinkware. CoCO<sub>3</sub> sollte durch Soda gefällt werden. Waschen des Niederschlages mit W. ist notwendig, um l. Salze auszuschleiden, die sonst glänzende Kanten geben würden. Die Verwendung gefärbten W. beim Erzeugen von Glasurrisen spart Zeit. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 716—24. Okt. 1931. Columbus, Ohio.) SALMANG.

**A. M. Strusholm**, *Polychrome Überglasuren für Kegel 6*. Angabe von Rezepten u. Betriebsvorschriften. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 751—54. Okt. 1931. South Amboy, N. J. South Amboy Terra Cotta Co.) SALMANG.

**C. W. Planje**, *Beobachtungen über Reißen von Terrakotaglasuren*. Vf. beschreibt, wie die Ribßldg. einer Glasur durch Entfernung von ZnO u. Einführung von Cornish Stone oder gebranntem Ton beseitigt wurde. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 747—50. Okt. 1931. Chicago, Ill., Northwestern Terracotta Co.) SALMANG.

**Oscar Knapp**, *Die Flüchtigkeit der technischen Selenpräparate beim Glühen und Glasschmelzen*. Durch vergleichendes Einschmelzen der käuflichen techn. Se-Präparate (Se-, Na-, Ba- u. Zn-Selenit) wurde erwiesen, daß BaSeO<sub>3</sub> die größte Beständigkeit, den geringsten Se-Verlust u. die beste Eignung als Färbungs- u. Entfärbungsmittel besitzt. (Keram. Rdsch. 39. 601—03. 22/10. 1931.) SALMANG.

**Curtis I. Kohn**, *Die Herstellung von Schleifscheiben aus Kunstharzen*. Vf. gibt eine kurze histor. Darst. von der Entw. der Schleifscheiben sowie eine Beschreibung der Herst. der wichtigsten künstlichen Schleifmittel. Anschließend wird die Fabrikation der unter Verwendung von Kunstharz hergestellten Schleifscheiben mitgeteilt. (Plastics mold Products 7. 439—53. Aug. 1931.) SCHEIFELE.

**W. Friedmann**, *Möglichkeiten für die Entwicklung von Glasschmelzöfen*. Schilderung der Vorschläge zum Bau neuer Ofentypen. (Glastechn. Ber. 9. 551—58. Okt. 1931.) SALMANG.

**Silbert Guss**, *Antempfern von Glasöfen*. (Glashütte 61. 557. 22 Seiten. 3/8. 1931.) SALMANG.

**A. Jaeschke**, *Die Wannensteine und deren Herstellung*. (Glashütte 61. 222. 31 Seiten 30/3. 1931.) SALMANG.

**F. Jochmann**, *Kritische Betrachtungen über das Glasieren der Glashäfen durch Anstrich sogenannter Schutzkittverfahren*. Häfen wurden mit einem feldspathaltigen Tonschlicker glasiert, zeigten aber gegenüber der üblichen Glasierung mit Glasmasse keinerlei Vorteile. (Sprechsaal 64. 774—75. 15/10. 1931. Morley, England.) SALMANG.

**F. W. Preston**, *Physik in der Glasindustrie*. Übersicht über die neuere Entw. der Glasindustrie. (Glass Ind. 12. 197—200. Okt. 1931. Butler, Pa.) SALMANG.

**Hugo Schrader**, *Über Rubin*. Vf. weist auf die Bedeutung der Diffusion bei der Rubinbildg. hin. (Sprechsaal 64. 773. 15/10. 1931. Rostock.) SALMANG.

**Freida L. Hammers** und **W. E. Budge**, *Eigenschaften einiger Bentonite aus Nord-Dakota*. 7 Bentonite werden mit solchen von anderer Herkunft verglichen. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 742—46. Okt. 1931. Grand Forks, N. D. Univ.) SALMANG.

**H. R. Straight** und **M. G. Cowman**, *Entgasung der Tone vor der Formung*. Die Zerteilung u. Adhäsion wurde durch Entgasung sehr gefördert, falls der Ton vorher sorgfältig zerkleinert wurde. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 701—05. Okt. 1931. Adel, Iowa, Adel Clay Prod. Co.) SALMANG.

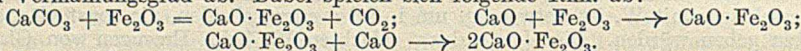
**M. E. Holmes** und **A. J. Paul**, *Schamottesteine aus hartem Missouriiflinton*. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 755—63. Okt. 1931. Rolla, Mo., School of Mines and Metall.) SALMANG.

**A. Nawrath**, *Gewinnung und Brennen von Wiesenkalk*. (Tonind.-Ztg. 55. 1173 bis 1174. 19/10. 1931.) SALMANG.

**Angelo Lili**, *Die wichtigsten Eigenschaften von Portlandzement und ihre Auswirkungen*. Erwünscht sind Zemente von langsamer Abbindung, hoher Zug- u. Druck-

festigkeit, hoher Festigkeitszunahme u. Möglichkeit schneller Entformung. Portlandzemente sollten immer unvermischt angeliefert werden. Zuschläge wie hydraul. SiO<sub>2</sub> sollten immer gesondert u. fein gemahlen angeliefert werden. (Pit and Quarry 23. 52—54. 7/10. 1931. Bologna, Italien, Val di Setta Kalk- u. Zement-Ges.) SALMANG.

**Jerzy Konarzewski**, *Verbindungen des Systems CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ihre Rolle im Portlandzement*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 1619.) *Ca-Ferrite* bilden sich beim Erhitzen von CaCO<sub>3</sub> bzw. CaO u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bereits bei 500°; die Rk. findet in der festen Phase statt u. ihre Geschwindigkeit entspricht  $y^2 = 2kt$  ( $y = \%$  Umwandlung). Beim Erhitzen von CaCO<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiert zuerst CaCO<sub>3</sub> u. dann erst das aus diesem gebildete CaO mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; die Rk.-Geschwindigkeit hängt nicht nur von der Temp., sondern auch vom Vermahlungsgrad ab. Dabei spielen sich folgende Rkk. ab:



CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterliegt prakt. nicht der Hydrolyse, während 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> größere Kalkmengen an W. abgibt. Erhitzen in H<sub>2</sub> oder CO-Atmosphäre führt ab 500° zur Red. des 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei höherer Temp. unter Bldg. von Fe. Teilweise Red. des Ferrits zum FeO führt nicht zur Spaltung der Bindung an CaO. Bis zu 1400° unterliegt 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht der therm. Zers. Durch Erhitzen von Gemischen von FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u. CaO wurde die Existenz von Verb. zwischen CaO u. FeO nachgewiesen. 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt hydraul. Eigg., d. h. es bindet u. erhärtet unter dem Einfluß von W.; diese sind aber nicht ebenso groß, wie bei Portlandzement; der Unterschied besteht darin, daß im Gemisch mit Sand das Ferrit keine hydraul. Eigg. zeigt. (Roczniki Chemji 11. 607—34. 1931. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

**Katsuzo Koyanagi**, *Neuere Forschungen über die Hydratation von Portlandzement*. VIII. Mitt. *Hydratation von Kalkaluminat im Portlandzement*. (VII. vgl. C. 1930. II. 3454.) Bei hart gebranntem Klinker mit wenig freiem Kalk bildet sich Kalkhydroaluminat früh u. Kalkhydrat spät. Bei schwach gebranntem Klinker erfolgt das Umgekehrte. Diese Beobachtungen an techn. Klinkern wurden an synthet. Klinkern gleicher chem. Zus., aber von verschiedenem Geh. an freiem Kalk bestätigt. Der Nachweis der Zus. des Aluminathydrats wurde folgendermaßen erbracht. 25 g hartgebranntes Klinkermehl wurde 5 Min. mit 1 l W. geschüttelt u. schnell filtriert. Zu 10 l Filtrat wurde dieselbe Menge gesätt. Kalkwasser zugesetzt. Nach einiger Zeit bildeten sich an der Gefäßwand u. am Boden Krystalle, welche nach dem Trocknen als sechsseitige Blättchen erkannt wurden. Sie entsprachen der Zus. 3 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10,5 H<sub>2</sub>O u. wurden als das bei der Abbildung entstehende Kalkaluminathydrat angesprochen. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 294 B—98 B. Aug. 1931. Chichibu Cement Co.) SALMANG.

**M. Heß**, *Portlandzement mit dem höchstmöglichen Kalkgehalt*. Die Technik ist heute in der Lage, Zemente mit dem Kaltsättigungsgrad 100 herzustellen. Es ist zu unterscheiden zwischen dem theoret. u. dem techn. höchstmöglichen Kalkgeh. Ersterer entspricht der Kalkmenge, die zur Sättigung der Hydraulefaktoren nötig ist. Sie kann scheinbar die theoret. Kalkmenge überschreiten u. doch einen raumbeständigen Zement geben. Eine scharfe Grenze zu ziehen, ist schwer. Das Verhältnis Zugfestigkeit: Druckfestigkeit liegt dann hoch. Vf. verlangt einheitliches Vorgehen bei der Bemessung des Höchstgeh. an Kalk. (Zement 20. 882—84. 905—07. 1/10. 1931.) SALMANG.

**L. A. Palmer**, *Volumänderungen in Erzeugnissen der Bauziegelei*. Verschiedene Arten von Volumänderungen dürften zwischen Ziegel u. Mörtel vorkommen. Veränderungen durch Feuchtigkeit sind größer als die durch Temp. Die geringsten Volumänderungen kommen bei Mörteln aus Kalk u. Sand vor. Die Volumänderungen infolge von Feuchtigkeit waren bei gut gebrannten Ziegeln geringer als in Mörteln verschiedener Art. Vf. gibt Angaben über Schwindung vieler Mörtelmischungen. Die Unterschiede waren größer als bei den untersuchten Zementen. In Ggw. von Ca-Stearat traten die Volumänderungen langsamer auf, erreichten aber dieselben Beträge wie ohne diesen Zusatz. (Journ. Amer. ceram. Soc. 14. 541—61. Bureau Standards Journ. Res. 6. 1003—26. Aug. 1931. Washington.) SALMANG.

**B. Krieger**, *Kalksandsteinformlinge*. (Tonind.-Ztg. 55. 1162. 15/10. 1931.) SALM.

**F. Schmeer**, *Prüfung des Glases auf Biege- und Schlagfestigkeit*. Darlegung der theoret. Grundlagen der Biege- u. Schlagfestigkeitsprüfungen an 4 Flachgläsern u. Rückschlüsse auf das voraussichtliche Verh. der Flachgläser gegen stat. (z. B. Winddruck) u. dynam. Belastung (z. B. Hagelschlag). (Glastechn. Ber. 9. 544—49. Okt. 1931. München, Bautechn. Labor. d. Techn. Hochschule.) SALMANG.



—, *Die Prüfung von Glasurmassen, Engoben und Tonschlämmen.* Beschreibung der Unters. mit einem Aräometer, Pyknometer, Ausfluß-Viscosimeter u. durch W.-Best. (Dtsch. Ziegel-Ztg. 1931. 544—45. 21/10. 1931.) SALMANG.

**Porzellanfabrik Bavaria Akt.-Ges.**, Ullersricht, *Herstellung von Tiefreliefverzierungen auf keramischen Erzeugnissen* durch Auftragen von Quarzpulver, das nach dem Brennen mechan. entfernt wird, dad. gek., daß das Quarzpulver beim Brennen durch ein Flußmittel mit der Dekorfläche verbunden u. dann derart abgel. wird, daß kleinste Teile der Haftfläche mitgenommen werden u. dadurch ein Tiefrelief erzielt wird. — Es wird Ätzung (mit HF) vermieden, u. es werden weicher u. keramischer wirkende Tiefreliefs als beim Ätzen erzielt. (D. R. P. 532 499 Kl. 80b vom 9/10. 1930, ausg. 28/9. 1931.) KÜHLING.

**Libbey-Owens-Ford Glass Co.**, Toledo, übert. von: **George B. Watkins**, Toledo, Ohio, V. St. A., *Verbundglas.* Eine besonders sorgfältige Verkittung der Glasplatten wird dadurch erreicht, daß dieselben mit der Zwischenschicht aus *Celluloid* so lange in ein Lösungsm., z. B. *Triacetin* getaucht werden, bis das Celluloid über die Ränder bzw. Ecken zu fließen beginnt. Alsdann wird unter Druck verpreßt. (A. P. 1 799 075 vom 23/7. 1928, ausg. 31/3. 1931.) ENGEROFF.

**Hans Hagemann**, Essen, *Herstellung von feuerfesten Steinen* durch Vermischen von gebranntem Dolomit oder CaO mit organ. Stoffen als Bindemittel, dad. gek., daß geringe Mengen von Anthracen, Naphthalin oder hauptsächlich aus Anthracen oder Naphthalin bestehenden Stoffen als Bindemittel verwendet werden. — Die Erzeugnisse sind prakt. rissefrei u. bei sehr hohen Belastungen u. Tempp. beständig. (D. R. P. 535 605 Kl. 80b vom 25/10. 1929, ausg. 13/10. 1931.) KÜHLING.

**Verein für Chemische und Metallurgische Produktion**, Aussig a. E., *Feuerfeste Überzugsmassen*, bestehend aus einem Gemisch geschmolzener feuerfester Stoffe, plast. Ton u. in W. l., leicht schmelzbaren Salzen. Z. B. werden 100 kg geschmolzenen u. fein gepulverten Ceroxyds mit 20 kg Bauxit u. 0,5 kg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit W. zu einem Brei verrührt u. auf keram. Gegenstände aufgetragen. (Tschechosl. P. 29 326 vom 21/8. 1926, ausg. 10/7. 1929.) SCHÖNFELD.

**John E. Butler**, Redwood City, V. St. A., *Bindemittel.* Natürlicher Anhydrit oder tot gebrannter Gips wird, gegebenenfalls bei verstärktem Druck, mit gewöhnlichem oder überhitztem W.-Dampf bei Tempp. behandelt, bei denen keine Verdichtung des Dampfes stattfindet. Das abgekühlte u. getrocknete Erzeugnis bindet rasch ab u. liefert dabei sehr harte u. feste Massen. (A. P. 1 821 961 vom 26/3. 1929, ausg. 8/9. 1931.) KÜHLING.

**Svenska Aktiebolaget Hugomit**, Stockholm (Erfinder: **H. A. Grönroos**), *Herstellung von Baumaterial.* Man verwendet ein Gemisch von plast. Ton u. körnigem, geglähten ganz oder hauptsächlich aus Ton bestehendem Material. Der Ton wird mit etwa der gleichen Menge des feinkörnigen geglähten Materials versetzt, bis eine körnige Mischung entsteht, welche danach ausgewalzt, zerkleinert u. im Rührapp. mit einer ausreichenden Menge W. versetzt wird, so daß aus der fein verteilten Mischung mittels Druckpressen Formstücke hergestellt werden können, die fortlaufend gebrannt u. abgekühlt werden. (Schwed. P. 67 215 vom 5/8. 1925, ausg. 16/4. 1929. Dän. Prior. 6/8. 1924.) DREWS.

**Ferdinand Travnitschek**, Girsig, und **Julius Frank**, Frankenstadt, Tschechoslowakei, *Geformte Massen.* Fein gemahlener, von fetter Kohle u. dgl. befreiter Schiefer, Zement u. Faserasbest werden gemischt, mit W. angerührt u. zu tafelförmigen Stücken gepreßt. Die abgebundenen Erzeugnisse sind wasserfest u. feuersicher. (E. P. 355 056 vom 11/9. 1930, ausg. 10/9. 1931.) KÜHLING.

**Raoul Roux**, **Paul Guéry** und **Philippe Weyers**, Frankreich, *Geformte Massen.* Cellulose beliebiger Form, Natriumsilicat, CaCO<sub>3</sub> u. Ton werden innig gemischt, die Mischungen geformt u. bei 980—1100° gebrannt, wobei die Cellulose verkohlt. Die Erzeugnisse sind gleichmäßig zusammengesetzt u. leicht. (F. P. 710 803 vom 7/2. 1931, ausg. 29/8. 1931.) KÜHLING.

**Helge Aström**, Stockholm, und **Gustaf Martin Lantz**, Lärbro, Schweden, *Herstellung von Gasbeton* aus an freiem CaO u. Alkalien armem Zement, unter Ergänzung dieser Stoffe zwecks Erhöhung des Expansionsvermögens, dad. gek., daß als freien CaO u. Alkalien enthaltender Zuschlag der Flugstaub der Zementöfen verwendet wird, u. zwar entweder mit den Klinkern o. dgl. vermahlen oder beim Gießen des Gasbetons

zugemischt wird. — Der Flugstaub läßt sich mit dem Zement gleichmäßig vermischen. (D. R. P. 534 536 Kl. 80b vom 19/6. 1929, ausg. 28/9. 1931.) KÜHLING.

[russ.] Wiktor Wladimirowitsch Ewäld, Asbest-Zement-Fabrikation. Kunstschiefer. Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (128 S.) Rbl. 1.80.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

C. Krügel und A. Retter, *Freie Säure im Superphosphat*. Die freie Säure im Superphosphat ist nur Phosphorsäure u. nicht Schwefelsäure, wie vielfach angenommen wird. Zahlreiche Superphosphatanalysen haben im Höchstfall bis zu 0,03% freies SO<sub>2</sub> ergeben. Die Ggw. freier Phosphorsäure ist erforderlich, um eine rückläufige Umsetzung des Monocalciumphosphates in Ggw. von Fe- u. Tonerdeverb. zu verhindern. (Versuchsstation Hamburg.) (Superphosphate 4. 247—50. Okt. 1931.) SCHULTZE.

Hans Szimmat, *Der Schwefelkreislauf eines Hochmoores und eines Erlenbruches im Jahreswechsel und im Vergleich mit einem Gartenboden*. (Botan. Arch. 33. 136—71. Okt. 1931.) LINSER.

J. G. Lipman, A. W. Blair und A. L. Prince, *Der Kalkeinfluß auf die Wiedergewinnung des Stickstoffes in der Feldbestellung*. Durch steigende Kalkgaben erhöhte sich die in den Pflanzen wiedergefundene Menge an Gesamt-N. (Soil Science 32. 217—33. Sept. 1931. New Jersey.) SCHULTZE.

A. E. V. Richardson und E. F. Fricke, *Einfluß von N-Düngern auf das Wachstum und die Ausbeute an Weizen und Gerste*. N-Wrkg. bei verschiedenen Fruchtfolgen u. wechselnden Niederschlägen. (Journ. Dpt. Agriculture South Australia 35. 57—76. 15/8. 1931. Adelaide, Univ.) SCHULTZE.

J. K. Basu, *Studien über Bodenreaktion*. VII. *Ein Elektrodialyseapparat zur Bestimmung der austauschfähigen Basenmenge des Bodens*. (VI. vgl. CROWTHER u. MARTIN, C. 1925. II. 978.) Abbildung u. Beschreibung eines vereinfachten zweizelligen App., der die Best. der austauschfähigen Basen durch direkte Titration gestattet. Hinweis auf die fehlerhafte Best., die bei Ggw. größerer Salzmengen durch vermehrte Kationenbildg. eintritt. Beseitigung der Salze durch vorhergehende Auslaugung. (Journ. agricult. Science 21. 484—92. Juli 1931.) W. SCHULTZE.

H. L. Richardson, *Die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Bestimmung der Humifikation*. Die Behandlung mit 6%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. ergibt keine zuverlässigen Anhaltspunkte, da schon bei frischem, unzersetztem Pflanzenmaterial (Stroh, Blätter, Moos) Verluste von 4—4,6% an organ. Substanz eintreten. (Soil Science 32. 167—71. Sept. 1931. Rothamsted.) SCHULTZE.

Erik Troell, *Die Verwendung von Natriumhypobromit zur Oxydation der organischen Substanz bei der mechanischen Bodenanalyse*. Die übliche Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gestaltet sich auf MnO<sub>2</sub>-haltigen Böden infolge der schnellen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zers. äußerst langwierig. Die mehrfach vorgeschlagene Vorbehandlung mit Essigsäure führt zu falschen Werten in der Tonfraktion. Bei der k. Oxydation mit NaOBr (4—5 Stdn.) wird außer diesen Nachteilen auch die Erhitzung vermieden u. eine größere Dispersion der Tonfraktion herbeigeführt. (Journ. agricult. Science 21. 476—83. Juli 1931.) W. SCHULTZE.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., übert. von: Max Engelmann und Forest J. Funk, Wilmington, V. St. A., *Sartgutbeize*, bestehend aus einem gepulverten Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat einer alkal. Erde, auf das eine Hg-Phenolverb. niedergeschlagen ist. Z. B. suspendiert man 500 Teile Ca(OH)<sub>2</sub> in 2000 Teilen W., gibt 50 Teile Hg-Acetat zu u. erhitzt nach Zugabe von 30 Teilen o-Chlorphenol auf etwa 80° mehrere Stdn. Der filtrierte u. getrocknete Rückstand enthält 6,7% Ca-Salz des o-Chlorphenol-Hg. (A. P. 1 801 144 vom 9/4. 1925, ausg. 14/4. 1931.) SARRE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Insektenvertilgungsmittel*, bestehend aus Verb. der Formel ArCOOX, wobei Ar eine Arylgruppe u. X eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe bedeutet, sei es allein, sei es im Gemisch mit einem KW-stoff. — Z. B. zerstäubt man ein Gemisch aus 25 Teilen Benzoesäurebenzylester u. 75 Teilen eines von 200—260° sd. Petroleumdestillats. Man kann auch andere Ester der Benzoesäure, ferner Ester der Chlorbenzoesäure, Salicylsäure, 5-Chlor-2-oxyphenyl-1-carbonsäure usw. verwenden. (F. P. 702 768 vom 29/9. 1930, ausg. 16/4. 1931. D. Prior. 28/10. 1929.) THIEL.

**Standard Oil Co.**, übert. von: **Frederick W. Sullivan jr.** und **Elmer W. Adams**, Whiting, V. St. A., *Insecticides und fungicides Mittel*, bestehend aus einer Emulsion aus Mineralöl, einer As-Verb., einer öllöslichen Cu-Harzseife, einem Koll. u. einer Seife von sulfuriertem Mineralöl. — Z. B. vermischt man 5% fl. Leim, 33½% W., 8% Cu-Harzseife, 9% Pb-Arsenat, 1½% Na-Mineralölsulfonat u. 43% Weißöl von einer Viscosität von 60" Saybolt bei 100° F. Die Emulsionen werden mit der 10—100-fachen Menge W. verd. (A. P. 1 800 114 vom 13/9. 1926, ausg. 7/4. 1931.) SARRE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung mercurierter Arylarsinoxyde*, dad. gek., daß man auf Arylarsinoxyde Hg-Salze oder bas. Hg-Verbb. in äquimolekularen Mengen in schwach saurer Lsg. bei 50° nicht übersteigender Temp. einwirken läßt. — Z. B. wird *Phenylarsinoxyd* in eine Lsg. von Hg-Acetat in Eg. eingetragen u. die M. bei 45—50° gerührt, bis in der Lsg. keine Hg mehr nachweisbar ist. Das Prod. entspricht der Zus.  $C_6H_5[AsO]_4[Hg \cdot OCOCH_3]_4$ , F. 268—270°. — Aus *Chlorphenylarsinoxyd* läßt sich in gleicher Weise eine Verb. erhalten. Verwendet man Hg-Sulfat oder -Nitrat u. arbeitet in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>, so erhält man die entsprechenden Sulfate oder Nitrate der Hg-Komplexverbb. — Die Prodd. sollen als *Schädlingbekämpfungsmittel* verwendet werden. (D. R. P. 534 398 Kl. 12 o vom 3/2. 1928, ausg. 25/9. 1931.) ALTPETER.

[russ.] Nil Petrowitsch Remesow, *Physikochemische Methoden der Bodenuntersuchung*. Moskau-Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (176 S.) Rbl. 2.—

## VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

**F. F. Wolf** und **E. N. Pinajewskaja**, *Untersuchung der Bedingungen der chemischen Aufarbeitung armer Chromite*. Verss. zur Aufarbeitung von armem (ca. 40% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltendem) Chromeisenstein durch mechan. Anreicherung waren erfolglos. Nach dem alkal. Verf. (Glühen mit Dolomit oder MgO) wurden bessere Resultate erzielt, u. es dürfte nach diesem Verf. möglich sein, das Cr u. Al weitgehend zu extrahieren. (Journ. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] S. 949—55. 1931.) SCHÖNF.

**Reinhold Baake**, *Die Sinterung von Minettegichtstaub und -feinerz*. Nach einer Besprechung der Sinterung im allgemeinen u. der Vorteile, die man von einer Sinterung des Minette-Gichtstaubes erhofft, wird über Verss. berichtet, die Lage der Schmelz- u. Sintertemp. von Minette-Gichtstaub, sowie die Kornzus. des Sinterrohstoffes zu ermitteln. Ferner wird über Verss. berichtet, die eine Sinterung nach dem DWIGHT-LLOYD-Verf. darstellen u. die die Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Korngröße, der Schichthöhe u. dem W.-Geh., ferner von der lockeren Lage des Rohstoffes auf diese Eigg. untersuchen. Es zeigt sich, daß eine Verbesserung der Gasdurchlässigkeit erzielt werden kann durch gute Überwachung des W.-Geh., durch sehr lockere Schüttung des Sinterrohstoffes, durch Vermeidung von Erschütterungen aller Art, durch Vermischung des Staubes mit gut durchlässigen Staubsorten u. endlich durch Formgebung des zu sinternden Staubes. Sinterverss., die in einer kleinen Probepfanne mit verschiedenen Rohstoffmischungen, wechselndem W.- u. Kokslöschezusatz, verschiedener Schichthöhe u. D. der Erzsicht ergeben gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DWIGHT-LLOYD-Anlage. Endlich wird kurz auf den günstigen Einfluß des Sinterns auf den Betrieb der Hochöfen eingegangen. (Stahl u. Eisen 51. 1277 bis 1283. 1314—19. 11/10. 1931. Völklingen a. d. Saar, Hochofenaussschuß V. d. E.) ED.

**J. H. Andrew**, *Die Gleichgewichtsverhältnisse gewisser nichtmetallischer Systeme*. Ausgehend von der Wichtigkeit der Feststellung, ob die im Stahl vorkommenden Schlackeneinschlüsse bei höheren oder niedrigeren Temp. erstarren als der Stahl, da im 1. Fall die Einschlüsse im Stahl bleiben, während im 2. Fall die Möglichkeit des Aufsteigens u. der Entfernung der Einschlüsse aus dem Stahl besteht, werden die Systeme FeO—MnO, MnO—MnS, MnSiO<sub>3</sub>—MnS u. Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>—MnS genauer untersucht. FeO—MnO bilden feste Lsgg. mit Erstarrungspunkten zwischen 1410 u. 1585°; die anderen 3 Systeme weisen Eutektika auf, wobei die eutekt. Temp. unter 1300°, beim System MnS—Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> unterhalb von 1200° liegen. Da sich ferner zeigt, daß MnS sowohl in MnO als auch in den Silicaten von Fe u. Mn lösl. ist, ergibt sich, daß beim S-Abdruck nicht nur auf das Vorhandensein u. die Anreicherung von S, sondern auch von anderen nichtmetall. Einschlüssen geschlossen werden kann. (Iron Coal Trades Rev. 123. 491—92. 2/10. 1931.) EDENS.

**L. B. Pfeil**, *Die Zusammensetzung des Hammerschlags*. Es werden Verss. zur

Herst. von reinen Eisenoxiden besprochen. Der Tiegelfrage wird besondere Aufmerksamkeit bei der Abkühlung von reinen Eisenoxiden mit einem Fe-Geh. von 70,0—77,23% angegeben, die Gefügebilder von derartigen Legierungen besprochen, das Zustandsdiagramm im Bereich von 70—78% Fe entworfen. Zum Schluß wird die Struktur des Sinters besprochen. (Journ. Iron Steel Inst. 123. 237—58. 31/8. 1931.) NIKLAS.

**J. Arnott**, *Silicium als Legierungselement*. Fe mit 14% Si ergibt säurefesten Legierungen, die in der chem. Industrie viel Verwendung finden. Sie sind sehr spröde u. fast unbearbeitbar. Gußeisen mit etwa 5% Si ist wachstums- u. verzunderungsfest. Mit Cu ergibt Si Siliciumbronzen, deren Eig., wie Festigkeit bei höheren Temp., Härte, Korrosionsbeständigkeit, Schwindung, Gefüge, näher beschrieben werden. Bei Zimmertemp. hat Siliciumbronze eine Elastizitätsgrenze von 78 kg/qmm, eine Streckgrenze von etwa 11—16 kg/qmm, eine Zugfestigkeit von 25 bis 35 kg/qmm bei einer Dehnung von 10 bis 25%. Al mit 9—14% Si hat gute Festigkeitseigg. u. geringe Schwindung. Die Härte von Ni wird durch Si gesteigert, seine Dehnung erheblich herabgesetzt. Die Legierungen sind sehr korrosionsbeständig. Si-haltiges Monelmetall (70 Ni, 30 Cu) mit 28% Si hat große Härte, die durch 2-stündiges Glühen bei 980° verringert werden kann. Nach 1½-stündigem Glühen bei 590° hat die Legierung eine Festigkeit von etwa 60—80 kg/qmm, eine Dehnung von 15 bis 25% u. eine Brinellhärte von 220 bis 230. (Metal Ind. [London] 38. 597—98. 12/6. 1931. Foundry Trade Journ. 44. 397—98. 11/6. 1931.) ENGELBRECHT.

**Robert Hadfield**, *Materialien bei hohen Temperaturen. Speziallegierungen von Eisen, Nickel und Chrom*. Die bisherigen Errungenschaften auf dem Gebiete der hitzebeständigen Legierungen werden durch Beispiele ihrer Anwendungen für mechan. Roste, Auspuffventile, Turbinenschaufeln usw. besprochen; es wird insbesondere auf die Legierungen der Fe-Ni-Cr-Gruppe eingegangen. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 104—10. 1930. London.) EDENS.

**M. A. Grossman**, *Eisen-, Nickel- und Chromlegierungen*. Die wichtigsten Fe-Ni-, Fe-Cr-, Ni-Cr-, Fe-Ni-Cr-Legierungen u. Ni-Cr-legierten Stähle werden besprochen. Die Fe-Ni-Legierungen gelangen zur Anwendung, um hohen elektr. Widerstand, niedrige Wärmeausdehnung u. magnet. Permeabilität zu erzielen, ferner zur Herst. von Permalloy. Fe-Cr-Legierungen werden wegen ihrer Korrosions- u. Hitzebeständigkeit verwendet, Ni-Cr-Legierungen besitzen hohen elektr. Widerstand u. große Beständigkeit gegen Oxydation. Fe-Ni-Cr-Legierungen sind rostfrei, leicht bearbeitbar u. besitzen eine hohe Kriechfestigkeit. Legierte Stähle mit 0,5—4% Cr besitzen hohe Härte, solche mit 0,5—5% Ni große Zähigkeit. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 97—103. 1930. Massillon, Ohio, Central Alloy Steel Corp.) EDENS.

**Richard Moldenke**, *Die Herstellung von hochwertigem Gußeisen*. (Gießerei 18. 573—76. 17/7. 1931. Watchung, U. S. A. — C. 1931. II. 2502.) EDENS.

—, *Entschwefelung von Gußeisen durch Sodaasche*. Die Verwendung von Sodaasche als Entschwefelungsmittel, die erforderlichen Mengen u. der Einfluß des Zusatzes auf die Eig. des Schmelzgutes werden besprochen; ferner wird die Anwendung bei der Herst. von Stahlguß u. in der Graugießerei erörtert. Der S-Geh. läßt sich um 50—60% verringern, wodurch die Eig. des Metalles erheblich verbessert werden. (Chem. Age 25. Nr. 640. Monthly Metallurg. Sect. 19—20. 3/10. 1931.) EDENS.

**Erich Scharffenberg**, *Festigkeitseigenschaften gußeiserner Walzen*. Es wird festgestellt, daß gesondert vergossene oder angegossene Probestäbe keine eindeutigen Anhaltswerte für gußeiserner Walzen ergeben, sondern daß die Festigkeit der Walzen am besten am Stück selbst zu bestimmen ist. Ferner zeigt sich, daß die Festigkeit gußeiserner Walzen nicht an allen Stellen gleich groß, sondern vom ferrost. Druck u. der Härteschicht abhängig ist. An Hand von Warmzerreißevers. wird festgestellt, daß ein Zusammenhang zwischen Graphitmenge, Graphitform u. Festigkeit nicht eindeutig nachzuweisen ist. Aus Vergleichen zwischen den Festigkeitseigg. u. der Gefügeausldg. ergibt sich, daß die Festigkeit mit zunehmender Kornverfeinerung zunimmt. Bzgl. der Beziehungen zwischen der Härte u. Festigkeit desselben Probestabes zeigt sich, daß für jede Walzengattung ein besonderer Härte-Festigkeits-Bestwert vorhanden ist; die Durchbiegung nimmt innerhalb Gruppen gleicher Biegefestigkeit mit zunehmender Härte ab. (Stahl u. Eisen 51. 1249—56. 8/10. 1931. Marienborn i. W.) EDENS.

**H. H. Walther**, *Die Erzeugung von saurem Elektro Stahl und Gußeisen*. Nach einer Besprechung des Schmelzverlaufes wird insbesondere auf die Erzeugung von Gußeisen im Elektroofen eingegangen. Die Vorteile des Elektroofens, insbesondere

hinsichtlich der Möglichkeit der Überhitzung u. somit Veredlung des Gußeisens werden besprochen. ferner aber bzgl. der Herst. von legiertem Gußeisen, wobei insbesondere auch auf den Einfluß von Zusätzen von Ni, Cr, Ni-Cr u. Mo eingegangen wird. Außerdem wird noch das abwechselnde Schmelzen von Stahl u. Grauguß im Elektroofen erörtert. (Iron Steel Engineer 8. 415—22. Okt. 1931. Dayton, Ohio. Dayton Steel Foundry.) EDENS.

**Vernon Harbord**, *Der basische Bessemerprozeß. Einige Überlegungen über seine Möglichkeiten in England*. Vff. vergleicht den bas. Bessemerprozeß mit dem bas. Herdofenprozeß, bespricht Vor- u. Nachteile, die Möglichkeit von derartigen Anlagen in den verschiedenen Industriebezirken Englands u. stellt einen Kostenvergleich zwischen beiden Verf. auf. (Journ. Iron Steel Inst. 123. 183—214. 31/8. 1931.) NIKLAS.

**Wolfgang von Gutmann** und **Hans Esser**, *Vergleichende Untersuchungen an natürlichem und künstlichem Schweißstahl [Aston-Eisen]*. Vff. schildern das ASTON-Verf., welches künstlichen Schweißstahl zu erzeugen gestattet. Hierbei wird Roheisen im Kupolofen geschmolzen u. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entschwefelt, im Konverter verblasen u. in eine zu 2/3 mit flüssiger Puddelschlacke gefüllte Pfanne gegossen. Hierbei nimmt das Eisen Schlacke in fein verteilter Form auf. Vergleichende Unterss. ergeben zwischen künstlichem u. natürlichem Schweißstahl bzgl. chem. Zus., Gefüge, Schweißbarkeit, Rotbruch, Festigkeitseigenschaften prakt. keine Unterschiede. Der künstliche ist weniger alterungsempfindlich, aber weniger korrosionsbeständig als der natürliche. Nach vorliegenden Verss. sind beide Arten als gleichwertig anzusehen. (Stahl u. Eisen 51. 1193—97. 24/9. 1931.) NIKLAS.

**J. P. Gill** und **M. R. Trembour**, *Das Erschmelzen von Werkzeugstahl im basischen Elektroofen*. Chargieren, Einschmelzen, Abschlacken, Zusetzen der Spezialelemente, Fertigmachen der Charge, Desoxydieren u. Vergießen bei einer Elektroofencharge aus Werkzeugstahl werden eingehend besprochen. (Metal Progress 20. Nr. 4. 73—76. Okt. 1931. Latrobe, Pa., Vanadium Alloys Steel Co.) EDENS.

**S. B. Ritchie**, *Herstellung von Stählen ohne Manganzusatz*. Es wird über Verss. berichtet, an Stelle des in Amerika kaum zur Verfügung stehenden Mn als Desoxydationsmittel Zr zu verwenden. Das Ausbringen an Zr ist zwar sehr gering, es zeigt sich aber, daß die mit Zr behandelten Schmelzen bzw. Schmiedeböcke völlig rotbruchfrei sind. Der Einfluß des Zr-Zusatzes auf das Gefüge, insbesondere die Primärkristallisation u. die Verteilung der Einschlüsse, ferner auf die mechan. Eigg. von kleineren u. größeren Blöcken wird untersucht; insbesondere wird aber auf die Verwendung von Zr anstatt Mn bei der Herst. von Schleuderguß (Kanonenrohren) eingegangen. (Metal Progress 20. Nr. 3. 35—39. 118. Sept. 1931. Watertown-Arsenal.) EDENS.

**Norman L. Deuble**, *Die Erzeugung und Prüfung von hochwertigen Schmiedestählen*. Unter „Schmiedestählen“ wird Material verstanden, das nachträglich durch Schmieden, Pressen oder Warmstanzen weiterverarbeitet wird. Die Herst. u. Prüfung eines solchen Materials wird beschrieben. (Blast Furnace Steel Plant 19. 1348—52. 1373. Okt. 1931. Massillon, Ohio, Republic Steel Corp. Central Alloy Division.) EDENS.

**Bernard Matuschka**, *Erstarrung und Krystallisation von Stahlblöcken. Einfluß der Gießtemperatur und der Unterkühlungsfähigkeit des Stahles*. An einem C-Stahl, sowie an einem austenit. rostsischeren Cr-Ni-Stahl werden die Erstarrungs- u. Krystallisationserscheinungen untersucht, wobei festgestellt wird, daß die äußeren Bedingungen für den Beginn u. die Fortsetzung der Erstarrung durch die Abschreckwrkg. der Kokille festgelegt sind, während die inneren Bedingungen für die Ausbildg. der Krystallisation abhängig sind von dem Maße der Wärmeabfuhr durch die Kokille u. ferner beeinflußt werden durch die Gießtemp. u. die Unterkühlungsfähigkeit des Stahles. Außerdem spielen die chem. Zus. u. die kristallograph. Eigg. des Materials eine maßgebende Rolle. In allen Fällen bedingen eine niedrige Gießtemp. u. eine große Reinheit des Stahles eine feine Primärkristallisation u. geringere Seigerung, u. somit eine bessere Qualität des Stahles infolge der besseren Gleichmäßigkeit des Materials. (Iron Coal Trades Rev. 123. 485—87. 2/10. 1931.) EDENS.

**H. J. Cole**, *Ein Vergleich zwischen dem natürlich gebundenen und dem synthetischen Formsand für die Stahlgießerei*. Das Verh. von synthet. u. natürlich gebundenen Formsanden als Formstoff in der Stahlgießerei wird an Hand von Betriebsergebnissen miteinander verglichen, ferner werden die Eigg. der verwendeten Sande u. des für den synthet. Formsand verwendeten feuerfesten Tones mitgeteilt. Aus den verschiedenen Sandmischungen werden Proben hergestellt, die bzgl. ihrer Festigkeit, Durchlässigkeit, Kapillarität u. Festigkeitsverminderung beim Erhitzen untersucht werden.

Die infolge des Gasdruckes auftretenden Fehler bei Stahlgußstücken werden erörtert; schließlich werden die physikal. Eigg. u. das Verh. zweier verwendeter Sande im Betrieb tabellar. gegenübergestellt. (Trans. Bull. Amer. Foundrymen's Assoc. 2. 161—69. Foundry Trade Journ. 45. 159. 161. Aug. 1931. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) EDENS.

**Friedrich Wilhelm Morawa**, *Erfahrungen mit Stahlwerks-Blockkokillen*. Es wird über Verss. berichtet, die günstigste Blockform für Stahlwerks-Blockkokillen hinsichtlich Wandstärke u. Form des Querschnittes zu ermitteln, wobei ferner auch auf die zu wählende Konizität für unberuhigten oder beruhigten Stahl eingegangen wird. Die beiden für Kokillen in Frage kommenden Werkstoffe Gußeisen oder Stahlguß werden hinsichtlich ihrer Eignung miteinander verglichen. Die Erfahrungen geben der Gußeisenkokille den Vorzug vor der Stahlgußkokille, da sie trotz geringerer Haltbarkeit einwandfreie Blockoberflächen ergibt u. weiterhin im Gegensatz zu der Stahlgußkokille rasche Arbeitsweisen verträgt. Weiterhin wird die Herst. der beiden Kokillenarten besprochen u. es wird auf die Verwendung von Legierungszusätzen zur Verbesserung der Kokillen eingegangen. (Stahl u. Eisen 51. 1221—28. 1256—63. 8/10. 1931. Julienhütte, Bobrek-Karf.) EDENS.

**C. H. Herty jr.**, *Submikroskopische Einschlüsse im Stahl*. Vf. teilt die nichtmetall. Einschlüsse ein nach dem Gesichtspunkt: sichtbar bei 250 facher Vergrößerung, unsichtbar bei dieser Vergrößerung, endlich in fester Lsg. mit dem Metall. Die Entstehung dieser Einschlüsse u. ihre Verteilung im Block werden besprochen; Vf. glaubt, daß die Größe der Einschlüsse viel wichtiger sei als die Anzahl der Einschlüsse, da die Eigg. des Stahles kaum abhängig sind von der Anzahl der Einschlüsse, wohl aber mit zunehmender Größe der Einschlüsse schlechter werden. (Metal Progress 20. Nr. 4. 37 bis 42. Okt. 1931. Pittsburgh, U. S. Bur. Mines.) EDENS.

—, *Moderne industrielle Anwendungen von Stahl*. Eine Zusammenstellung der Anwendung des Stahls als Baustoff, für Verff., die bei hohem Druck u. hohen Temp. arbeiten, für die chem. u. verwandte Industrien, in der Automobil- u. Flugzeugindustrie, im Bergwerk für Stützen sowie für Bohrer usw., im Eisenbahnbau, endlich als Werkstoff für Aufbereitungsmaschinen. (Mining Journ. 172. Nr. 4979. 15—22. 24/1. 1931.) EDENS.

—, *Die nichtrostenden Stähle in den chemischen Industrien*. Die charakterist. mechan. u. physikal. Eigg. der nichtrostenden Stähle V 4 A, V 2 A u. V 2 AN werden tabellar. zusammengestellt, ferner wird die Verwendung dieser Stähle in den verschiedensten chem. Betrieben gestreift. (Ind. chim. Belge [2]. 2. 441—46. Okt. 1931.) EDENS.

**Paul Wießner**, *Die Eigenschaften der rostfreien Stähle und ihre Verarbeitung*. Chem. Zus., Kleingefüge, Wärmebehandlung u. zweckmäßigste Verwendung der verschiedenen rostfreien Stähle von KRUPP, die unter den verschiedensten Marken, wie VM, VF, VA, V2A usw. in den Handel kommen. (DINGLERS polytechn. Journ. 346. 154—56. Sept. 1931.) NIKLAS.

**E. Kothny**, *Legierter Stahlguß*. Eine Zusammenstellung der geeigneten Wärmebehandlung, der erzielbaren Festigkeitseigg. u. der Verwendung von folgenden legierten Stahlgußsorten: 12% Mn-Stahlguß, Spezial-Mn-Stahl, Ni-legierter Stahlguß, V- u. Cr-V-Stahlguß, niedrig- u. hochlegierter Cr-Stahlguß, sowie Cr-Ni-Stahlguß, ferner Ti-, Mo-, Cr-W-, Si- u. Cu-legierter Stahlguß. (Gießerei 18. 613—18. 635—39. 7/8. 1931. Brünn.) EDENS.

**Henry D. Hibbard**, *Silicium bei der Stahlherstellung*. Die Verwendung von Si beim Stahlschmelzen, ferner der Einfluß des in der Gattierung befindlichen u. des absichtlich zugesetzten Si auf das Schmelzverf. u. die Eigg. des Stahles werden im Zusammenhang geschildert. (Fuels and Furnaces 9. 1037—51. Sept. 1931.) EDENS.

**R. Harrison**, *Der Einfluß von Silicium auf Nickelstahl*. An Ni-Stählen mit 0,4% C neben 4% Ni wird der Einfluß von Si-Gehh. zwischen 0,05 u. 0,87% bei 2 verschiedenen Mn-Gehh., 0,4 u. 0,75%, auf die Umwandlungspunkte, die Brinellhärte u. die Festigkeitseigg. untersucht, wobei der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit, des Anlassens nach dem Härten u. des Materialquerschnittes Berücksichtigung finden. Si erhöht den A<sub>1</sub>-Punkt u. bedingt beim gewalzten, geschmiedeten u. normalisierten Stahl eine Härtesteigerung; Elastizitätsgrenze, Zerreißfestigkeit u. Streckgrenze werden erhöht, während Dehnung, Einschnürung u. Kerbzähigkeit abnehmen. Mit zunehmendem Materialquerschnitt bewirkt eine Erhöhung des Si-Geh. zwar eine Besserung der Durchhärtung, aber nicht in dem Maße wie eine entsprechende Erhöhung des Mn-Geh.

Durch einen erhöhten Si-Geh. wird keine bedeutende Verbesserung der Eigg. erzielt. (Engineering 132. 450—52. 2/10. 1931.) EDENS.

**Albert Krüger**, *Über die Verwendbarkeit von Chromstahlgefäßen zu analytischen Zwecken.* (Vgl. C. 1931. II. 2925.) Es wird berichtet über die Verwendung von Schalen aus Chromstahl — V 4 A-Stahl — zur Best. von Fe u. Al. Ferner wird das Verh. des Cr-Stahls gegen stärkere Laugen bei höheren Temp. besprochen. Es zeigt sich, daß bei Lsgg. mit 1% Ätzkali keine Angriff stattfindet, ferner daß bei stärkeren Laugen nur sehr geringe Mengen Fe (etwa 0,1—0,2 mg auf 200 cm) in Lsg. gehen. Die Unterschiede der Fe-Rk. beim Versetzen von  $K_2CO_3$  u. von KOH mit  $Na_2S$  werden diskutiert. Schließlich wird noch auf die Verwendung der Cr-Stahlgefäße bei der qualitativen Analyse eingegangen. (Chem.-Ztg. 55. 682—83. 5/9. 1931.) EDENS.

**G. Burns**, *Der Einfluß von Molybdän auf Stähle mit mittleren Kohlenstoffgehalt, die 1—2,5% Mangan enthalten.* An Mn-Stählen mit 0,30—0,35% C u. 1,2—2,3% Mn wird der Einfluß von Mo-Gehh. bis 0,52% auf die Umwandlungsgebiete u. auf die Festigkeitseigg. sowie auf die Neigung zur Anlaßsprödigkeit untersucht. Beim normalisierten Stahl mit 1,3% Mn erzielt der Mo-Zusatz keine wesentliche Verbesserung der Eigg., wohl aber beim vergüteten Stahl. Der Mo-Zusatz in Höhe von 0,15 bis 0,25% vermindert die Anlaßsprödigkeit u. bedingt eine gleichmäßigere Durchhärtung. Bei den Stählen mit 2,3% Mn bedingt ein Zusatz von 0,5% Mo eine Vermeidung der Anlaßsprödigkeit u. gibt dem Mn-Stahl ähnliche Eigg. wie sie ein Ni-Cr-Mo-Stahl im ölvorgüteten Zustand besitzt. (Engineering 132. 447—48. 2/10. 1931.) EDENS.

**Blaine B. Wescott**, *Drehstähle mit außerordentlich harten Schneiden.* Die Methoden der Herst. von sehr harten Schneidmetallen aus gesinterten oder geschmolzenen Carbiden, sowie ihre chem. Zus. u. physikal. Eigg. werden besprochen. Ferner wird die Auswahl geeigneter Drehstähle, auf denen die Schneidmetalle angebracht werden, besprochen; bisher wurde ein gewöhnlicher Stahl mit 0,45% C verwendet, es erweist sich aber als vorteilhafter, einen perlit. Mn-Stahl mit 0,4—0,5% C neben 1,6—1,9% Mn anzuwenden. Es wird festgestellt, daß nach dem Anbringen des Schneidmetalls ein Normalisieren des ganzen Werkstückes sehr günstig ist. Zum Schluß werden noch Richtlinien aufgestellt für die prakt. Herst. solcher Drehstähle u. das Anbringen der Schneidmetallspez. (Oil Gas Journ. 30. Nr. 9. 78—79. 16/7. 1931. Pittsburgh, Pa., Gulf Companies.) EDENS.

**Wm. J. Merten**, *Der Mechanismus des Nitrierens und die Nitrierpraxis.* Nach einer kurzen Besprechung des Nitriervorganges, bestehend aus der Zers. von  $NH_3$  in  $N_2$  u.  $H_2$ , ferner der Bldg. von komplexen Mo-, Cr-, Fe-Nitriden, endlich der Diffusion der Nitride unter Bldg. fester Lsgg. mit dem Fe, wird die Praxis des Nitrierens zusammenfassend beschrieben. Zum Schluß werden noch einige wichtige Faktoren aufgezählt, die für das Gelingen des Nitrierprozesses erforderlich sind: Konstante Temp. u. gleichmäßige Gasverteilung; Entfernung des beim Nitrieren entstehenden  $H_2$ -Gases; gasdichte u. korrosionsbeständige Apparaturenordnung. (Fuels and Furnaces 9. 675—77. Juni 1931.) EDENS.

—, *Der Wert des Nitrierens.* Zusammenfassende Betrachtungen. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] 4. 123—24. Aug. 1931.) EDENS.

**D. R. Lewis**, *Der Einfluß von hochfrequenten Schwingungen auf die Wärmebehandlung von Materialien.* Es wird der Einfluß von Hochfrequenzschwingungen auf Nitrierstähle untersucht, wobei festgestellt wird, daß die Nitrierdauer erheblich vermindert werden kann, während die nitrierte Oberfläche eine größere Härte aufweist u. ferner die Härtetiefe vergrößert wird. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] 4. 126 A—126 B. Aug. 1931.) EDENS.

**Wm. J. Merten**, *Öfen und Einrichtungen für den Nitrierprozeß.* (Fuels and Furnaces 9. 895—900. Aug. 1931.) EDENS.

**H. H. Gray** und **M. B. Thompson**, *Die Einwirkung von molekularem Stickstoff auf Eisen-Kohlenstofflegierungen.* An einem Stahl mit 0,37% C wird über Nitrierverss. bei verschiedenen Temp. zwischen 100 u. 1100° berichtet, um den Einfluß des molekularen  $N_2$  auf die Oberfläche des Stahles u. auf die Gefügeausldg. zu untersuchen. Es zeigt sich, daß ein Maximum der Entkohlung bei Temp. zwischen 700 u. 800° vorhanden ist, gleichzeitig tritt ein polygonales Korngefüge auf. Um den Einfluß des C-Geh. zu untersuchen, werden auch noch Verss. mit einem Stahl mit 0,37% C u. 0,84% C durchgeführt. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 353—57. 18/9. 1931.) EDENS.

**W. H. Cunningham** und **J. S. Ashbury**, *Oberflächenhärtung von Spezialaluminium-Chrom-Molybdänstählen durch Stickstoff auf einer Produktionsbasis*. Das Nitrierverf., der Schutz einzelner Stahlteile gegen das Nitrieren, das Wachsen der Teile während des Nitrierprozesses u. ferner das Verziehen des Materials werden besprochen. Ferner wird auf die Härteprüfung der nitrierten Stücke u. auf das Auftreten von Oberflächenfehlern eingegangen. Außerdem wird dann noch die Wärmebehandlung der Nitrierstähle vor dem Nitrieren besprochen, die für die erforderliche Festigkeit des Kernes von Wichtigkeit ist. Schließlich wird dann noch auf konstruktive Einzelheiten der Nitrieröfen u. auf die schieferblaue Färbung der nitrierten Stahlteile eingegangen. (Iron Coal Trades Rev. 123. 492—94. 2/10. 1931.) EDENS.

**D. A. Holt**, *Erhitzung von legiertem Stahl in Cyanidbädern*. Es wird über Vers. berichtet, den Einfluß von Wärmebehandlungen in Cyanid-Salzbädern auf die Änderungen der Zus. u. der Gefügeausldg. des Werkstückes in Abhängigkeit von der Stärke desselben festzustellen. Es zeigt sich, daß die C-Aufnahme nur gering ist, während die N<sub>2</sub>-Aufnahme sehr stark ist; die hierbei auftretende Gefügeausldg. nennt Vf. Cyanid—Martensit bzw. Cyanid—Austenit; durch den aufgenommenen N<sub>2</sub> haben sich das Gefüge u. auch die mechan. Eigg. verändert. (Metal Progress 20. Nr. 4. 68 bis 72. Okt. 1931. Niagara Falls, N. Y., ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co.) ED.

**Albert Sauveur**, *Das Altern des Stahles*. Das Altern des Stahles nach dem Härten, ferner die Erscheinungen der Alterung nach der Kaltverformung werden in beiden Fällen auf Ausscheidungserscheinungen zurückgeführt, u. zwar im 1. Fall hauptsächlich durch Fe<sub>3</sub>C, im 2. Fall wahrscheinlich durch FeO. Ferner wird auf die Beziehung der Blaubrüchigkeit zur Alterung nach dem Kaltverformen eingegangen. (Fuels and Furnaces 9. 1019—24. Sept. 1931. HARVARD Univ.) EDENS.

**G. A. Hankins** und **M. L. Becker**, *Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Dauerfestigkeit von Federstählen. Bedingungen, die durch die Wärmebehandlung erzeugt werden*. An Hand zahlreicher Bestst. der Dauerfestigkeiten von Stahlfedern aus Si—Mn- u. Cr—V-Stählen wird festgestellt, daß das Auftreten sehr geringer Dauerfestigkeiten bei unpolierten Federn eine Folgeerscheinung der während der Wärmebehandlung stattfindenden Entkohlung der Oberflächen ist, wobei dann die auf der Oberfläche auftretenden Ermüdungsrisse sich in das Innere des Materials fortpflanzen. (Iron Coal Trades Rev. 123. 489—90. 2/10. 1931.) EDENS.

**Joseph Winlock** und **A. E. Lavergne**, *Reckspannungen in Abhängigkeit von der Tiefziehgeschwindigkeit*. Es wird über Vers. berichtet, Zerreißstäbe aus einem Stahl mit 0,06% C, der einerseits bei 760° ausgeglüht, andererseits über Ac<sub>2</sub> normalisiert war, mit verschiedenen Geschwindigkeiten zwischen 5 u. 650 cm/Min. zu recken. Der Einfluß des Reckens auf das Auftreten von Gleitlinien wird verfolgt; es wird festgestellt, daß niedrig-C-haltiges Material sich am besten für Tiefzieh Zwecke eignet, wenn es im halbplast. Zustand sich befindet, da es dann mit höheren Geschwindigkeiten verformt werden kann, ohne daß ein frühzeitiges Zerreißen eintritt und Gleitlinien bzw. Reckspannungen auftreten. (Metall Progress 20. Nr. 3. 90—93. Sept. 1931. Philadelphia, EDWARD G. BUDD Mfg. Co.) EDENS.

**W. Fahrenhorst** und **G. Sachs**, *Über das Aufreißen von kaltgezogenem Rundeseisen*. Das beim Messing bekannte Aufreißen tritt besonders leicht bei kaltgezogenem Rundeseisen aus Thomas-Flußeisen ein. Unterss. der chem. Zus., des Gefüges u. der Festigkeitseigg. geben keinen Anhalt für das Aufreißen der Proben. Maßgebend für das radiale Aufreißen müssen die tangentialen Zugspannungen sein. Diese sind, obwohl die Proben 2 Jahre gelagert hatten, noch über 30 kg/qmm groß, so daß es nicht zu verwundern ist, daß das Material, dessen Festigkeit um 70 kg/qmm liegt, zum Aufreißen neigt. Es bedarf dann nur noch sehr kleiner, nicht bestimmbarer Anlässe, wie z. B. Schlackenansammlung, ruckweise Ziehen usw. Es bedarf noch der Klärung, ob die nach den Erfahrungen der Messingindustrie bestehenden Möglichkeiten, das kaltgezogene Material zur Verarbeitung geeignet zu machen, sich wirtschaftlich auf Stahl übertragen lassen. (Metall-Wirtschaft 10. 783—88. 9/10. 1931. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) TRÖMEL.

**P. Lucchini** und **M. Roß**, *Einige Ergebnisse der Laboratoriumsversuche und der Betriebserfahrungen mit Eisenbahnschienen in der Schweiz*. An Hand gleichzeitig im Laboratorium der Eidg. Materialprüfungsanstalt Zürich u. seitens der Schweizer Bundesbahnen auf der Gotthardlinie mit Flußstahlschienen verschiedener Qualität durchgeführter Unterss. bzgl. der Abnutzung wird mittels Härte-, Kerbzähigkeits-, Festigkeits-, Verschleißbestst. u. Gefügeunterss. festgestellt, daß die naturharten u. therm. behandelten Schienen von hoher Härte einen größeren Verschleißwiderstand



besitzen als die Schienen geringerer Härte u. Festigkeit. (Erste Mitt. neuen Int. Verband. Materialprüfungen Gruppe A. 190—212. 1930. Bern u. Zürich.) EDENS.

**Dankwart Schenk**, *Dämpfungsmessungen an schwingenden Stahlstäben*. Es wird eine Methode beschrieben, die es unter Benutzung von piezoelekt. Quarzplatten erlaubt, Schwingungen eines Stahlstabes nachzuweisen, ihre Art festzustellen u. die absol. Größe der longitudinalen Schwingungsamplitude zu bestimmen. — Die Ermüdungserscheinungen von Stahlstäben wurden durch Best. der Dämpfungsänderung untersucht. Bei längerer Schwingungsbeanspruchung änderte sich die Schwingungsfähigkeit der Stäbe, teilweise bis zum Verlust derselben. Durch Röntgenanalyse konnte nachgewiesen werden, daß die Dämpfungsänderung mit einer Strukturänderung verbunden ist. (Ztschr. Physik 72. 54—67. 5/10. 1931. Frankfurt a. M., Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**Haakon Styri und H. O. Walp**, *Kennzeichnende Gefügebilder eines hochkohlenstoffhaltigen Stahles*. Zusammenstellung verschiedener kennzeichnender Gefügebilder eines Cr-Stahles mit 1,0% C u. 1,5% Cr in Abhängigkeit von der durchgeführten Wärmebehandlung, durch die einerseits teils körniger, teils lamellarer Perlit, andererseits troostit. Gefüge erzielt wurde. (Metal Progress 20. Nr. 3. 79—83. Sept. 1931. Philadelphia, SKF.) EDENS.

**Einar Öhman**, *Röntgenographische Untersuchungen über die Kristallstruktur gehärteten Stahles*. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über vorliegende Arbeiten obigen Inhalts. — Zu seinen Verss. verwendet er die Kamera nach PHRAGMÉN u. Cr-K-Strahlung. Es gelingt so, die Linie (101) der tetragonalen Martensitphase von der Linie (111) des  $\gamma$ -Eisens zu trennen. Es werden die Gitterparameter der tetragonalen  $\alpha'$ -Phase angegeben u. letzte als eine übersättigte Lsg. von C in  $\alpha$ -Eisen aufgefaßt. Bei wirksamen Abschrecken hat die  $\alpha'$ -Phase denselben C-Geh. wie die  $\gamma$ -Phase, aus der sie entstand. Als wahrscheinlichste Verteilung der C-Atome in der  $\alpha'$ -Phase wird die angesehen, in der ein Komplex von 2 C-Atomen ein Fe-Atom ersetzt, eine einfache Substitution bzw. eine Einlagerung in die Zwischenräume der Fe-Atome wird für unwahrscheinlich gehalten. Die Zerlegung der  $\alpha'$ -Phase beim Erhitzen vollzieht sich kontinuierlich unter fortschreitendem abnehmenden Achsenverhältnis. Die Natur der Martensithärte wird diskutiert. (Journ. Iron Steel Inst. 123. 445—63. 31/8. 1931.) NIKLAS.

**G. Phragmén**, *Röntgenographische Untersuchungen einiger Nickelstähle mit niedriger thermischer Ausdehnung*. Vf. untersucht mittels Röntgenstrahlen Ni-Stähle mit einem Ni-Geh. von 29,44—50,4% bei einem C-Geh. von rund 0,05% bis zu Temp. von rund 300° C. Angaben der Vorbereitung der Proben für die Durchleuchtung u. Art der Temp.-Messung werden beschrieben. Die niedrige therm. Ausdehnung obiger Stähle bei rund 36% Ni wird nicht verursacht durch den geringen Geh. an  $\alpha$ -Phase, die sich beim Erhitzen in die flächenzentrierte  $\gamma$ -Phase umwandelt, sondern ist eine Eigenschaft der flächenzentrierten  $\gamma$ -Phase, wie sie bei 36% Ni vorliegt. — Der Gitterparameter in Abhängigkeit von Ni-Geh. nimmt bis zu einem Geh. von rund 40% Ni zu u. fällt dann wieder ab. Dieser Befund stimmt mit dem von CHEVENARD ungefähr überein, der bei rund 35% Ni ein Maximum des spezif. Vol. findet. (Journ. Iron Steel Inst. 123. 465—77. Iron Coal Trade Rev. 123. 40—41. 31/8. 1931.) NIKLAS.

**Max Widemann**, *Fortschritt in der Röntgendurchstrahlung von Eisen*. Eine Kennzeichnung der Faktoren, von denen ein Fortschritt in der Röntgendurchstrahlung größerer Metall-, insbesondere Eisendicken abhängig ist, ferner eine Beschreibung der heutzutage erreichbaren Ergebnisse u. ein Vergleich dieser Ergebnisse mit anderen in letzter Zeit bekannt gegebenen Vers.-Ergebnissen werden gegeben. (Gießerei 18. 576—80. 17/7. 1931. Berlin, Eisenhüttenmänn. Inst. T. H.) EDENS.

**Franz Wever und Hermann Möller**, *Über ein Verfahren zum Nachweis innerer Spannungen*. Verborgene elast. Spannungen eines Werkstückes haben elast. Dehnungen des Kristallgitters zur Folge, u. können durch diese nachgewiesen werden. Um die dafür nötige Genauigkeit der röntgenograph. Gittermessung zu erreichen, wird die Rückstrahlmethode nach VAN ARKEL (vgl. C. 1931. II. 675) mit der für Fe geeigneten K-Strahlung von Co benutzt, die dadurch verbessert wird, daß der Abstand Werkstück—Aufnahmefilm indirekt vermessen wird. Auf die Probenoberfläche wird ein Stoff von bekannten Gitterdimensionen in solcher Schichtdicke aufgetragen, daß dessen Interferenzlinien mit gleicher Stärke erscheinen, wie die des Werkstücks. Das Verf. gestattet nur den Nachweis von Oberflächenspannungen, u. liefert nur die Summe der Hauptspannungen. Verss. mit Flußstahlblechen zeigen, daß eine Genauigkeit von  $\pm 5$  kg/qmm

erreicht wird. (Arch. Eisenhüttenwesen 5. 215—18. Okt. 1931. Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch.) TRÖMEL.

—, *Das Mikroskop in der Gießereipraxis*. II. Einrichtungen für das metallographische Laboratorium. (I. vgl. C 1931. II. 2507.) (Chem. Age 24. Nr. 623. Monthly Metallurg. Sect. 31—32. 6/6. 1931.) EDENS.

**W. F. Graham** und **L. A. Meisse**, *Die Tiefätzprüfung von Messing*. (Trans. Bull. Amer. Foundrymen's Assoc. 2. 810—24. Febr. 1931. Mansfield, Ohio. — C. 1930. II. 1890.) HÜNGER.

**W. Rosenhain**, *Brinellhärte und Zerreißfestigkeit*. An Hand von Betrachtungen über die Alterungshärtung bei Metallen wird auf die Beziehungen zwischen Brinellhärte u. Zerreißfestigkeit eingegangen. Vf. kommt zu der Ansicht, daß eine Proportionalität zwischen den beiden Eigg. besteht, falls die interkristalline Kohäsion groß ist; ist diese nicht groß, so gibt es nur geringe oder gar keine Beziehungen zwischen Härte u. Festigkeit. (Metallurgist 1931. 83—85. Beilage zu Engineer 26/7.) EDENS.

**Henry Fowler**, *Eindruckhärte von Probestäben, die einer plastischen Verformung unterworfen werden*. Aus einem Stahl mit 0,21% C, der bei 860—880° geglüht war, werden Zerreistäbe gedreht, die bis kurz unterhalb der Streckgrenze u. außerdem stufenweise oberhalb der Streckgrenze bis zur Zerreigrenze gereckt werden. An verschiedenen Stellen dieser gereckten Stäbe wird dann die Vickershärte ermittelt, um den Einfluß der Reckspannungen auf die Verfestigung (Härtesteigerung) zu ermitteln. (Engineering 132. 420—21. 25/9. 1931.) EDENS.

**P. S. Dickey**, *Kontrolle der Verbrennungsvorgänge im Siemens-Martinofen*. Nach einer kurzen Besprechung der Verbrennungsvorgänge im MARTIN-Ofen wird auf die Möglichkeiten eingegangen, den Wirkungsgrad der Verbrennung zu erhöhen u. gleichzeitig die Erhaltungskosten des feuerfesten Materials zu erniedrigen. Automat. Kontrollanlagen zur Überwachung der Gas- u. Luftmengen, ferner der Temp. werden besprochen. Entw.-Möglichkeiten. (Iron Steel Engineer 8. 383—88. Sept. 1931. Cleveland, Ohio, Bailey Meter Co.) EDENS.

**Geo. D. Conlee**, *Kontrolle der Verbrennungsvorgänge*. Die Kontrolle u. das Messen der Gas- u. Luftmengen, des Zuges, der Temp. u. Zus. der Abgase im Kamin beim SIEMENS-MARTIN-Ofen werden besprochen. (Iron Steel Engineer 8. 389—93. Sept. 1931. Chicago, Ill., Republic Flow Meters Co.) EDENS.

**B. F. Keene**, *Elektrisch betriebene Anlage zur automatischen Kontrolle der Verbrennungsvorgänge im Siemens-Martinofen*. (Iron Steel Engineer 8. 393—96. Sept. 1931. Philadelphia, Pa., Leeds & Northrup Co.) EDENS.

**W. M. Shallcross**, *Ein Vergleich zwischen elektrisch und mechanisch angetriebenen Anlagen zur Kontrolle der Verbrennungsvorgänge*. Ein Vergleich hinsichtlich der Genauigkeit, Zuverlässigkeit, Einfachheit u. Bequemlichkeit, ferner bzgl. Erhaltung, Kraftbedarf, Sicherheit u. Kosten. (Iron Steel Engineer 8. 397—98. Sept. 1931. Milwaukee, Wis., Shallcross Control Systems Co.) EDENS.

**R. W. Simpson**, *Besprechung von Regler-Konstruktionen zur Kontrolle der Verbrennungsvorgänge im Siemens-Martinofen*. (Iron Steel Engineer 8. 399—401. Sept. 1931. Pittsburgh, Pa., American Heat-Economy Bur., Inc.) EDENS.

**J. F. Schrumm**, *Blankglühen und andere Operationen in kontrollierten Atmosphären*. Beschreibung der modernsten Erkenntnis über das Verf. u. die Anwendung des Blankglühens. (Metal Progress 20. Nr. 4. 77—80. 100. Okt. 1931. Attleboro, Mass. Process Engin. Equipment Corp.) EDENS.

**W. Hellich**, *Der Metallspritzgu*. Die verschiedenen für Spritzguß verwendeten Legierungen (Sn—Pb; Zn; Al-Legierungen), sowie ihre chem. Zus. u. mechan. Eigg. werden aufgezählt. Ferner wird auf die Wichtigkeit der richtigen Bemessung des Spritzdruckes, d. h. desjenigen Druckes, mit dem das fl. Material in die Form gepreßt wird, hingewiesen. Außerdem werden die heutzutage verwendeten Spritzgußmaschinen — Handkolbenspritzpumpe, Luftdruckgiemaschine, luftbetätigte Kolbenmaschine — besprochen. Schließlich wird noch auf die Form, in die das fl. Metall hineingetrieben wird, sowie auf die Spritztechnik u. auf die Wirtschaftlichkeit des Spritzgusses eingegangen. (Plast. Massen 1. 129—33. 150—54. 165—72. September 1931. Berlin-Dahlem.) EDENS.

**J. D. Burlie**, *Vorbereitung und Laboratoriumskontrolle von Formsanden*. Zusammenstellung der verschiedenen für die Gießerei gebräuchlichen Sande von amerikan. Lagerstätten mit Angabe von Voll- u. Siebanalyse. Aufstellung der erforderlichen Gasdurchlässigkeitsgrade für Sande bei Verwendung für Al-Guß, Rotgu u. Gußeisen.

Einfluß des Mischungsverhältnisses von Ton u. Sand sowie Korngröße. Untersuchungsmethoden von Sanden auf Feuchtigkeit, Gasdurchlässigkeit, Festigkeit, Lehmgeh. u. Kornfeinheit. (Journ. Western Soc. Engineers **36**. 80—89. April 1931.) NIKLAS.

**Aulich**, *Über einige grundsätzliche Fragen der Formsandprüfung und ihre Nutzbarmachung im Gießereibetrieb*. Prüfung der Sande erstreckt sich auf Sand- u. Tongeh., Korngrößenanteile, Kornform u. Kornoberfläche, Eisen- u. Kalkgeh., Feuerbeständigkeit, Gasdurchlässigkeit u. Bindefestigkeit. Aufstellung von Klassifikationstabellen nach Sand- u. Tongeh., Korngrößenstufen, H<sub>2</sub>O-Geh., mechan.-physikal. Eiggg. u. Treibpunkt. Prüfmethode für Gasdurchlässigkeit u. Bindefestigkeit. Erfahrungen mit Gießerei-Formsand nach den Arbeiten von RODEHÜSER. Abhängigkeit des Raumgewichtes vom spezif. Verdichtungswiderstand, daher die Möglichkeit, daraus Festigkeit u. Gasdurchlässigkeit des Gebrauchssandes zu bestimmen. (Gießerei **18**. 793—800. 9/10. 1931.)

NIKLAS.

**W. Tafel** und **W. Knoll**, *Die Klärung der Breiungsfrage beim Walzen mit Hilfe der Spannungsflächenhypothese*. Ableitung einer neuen Breiungsformel, Nachw. ihrer Gültigkeit für Fe, Cu, Al, Pb. (Metall-Wirtschaft **10**. 799—806. 16/10. 1931. Breslau.)

HÜNIGER.

**Theodor Dahl**, *Über Anordnung von Kalibern auf festliegenden Trioblockwalzen*. Es werden die Mängel bei Kalibrierungen von festliegenden Trioblockwalzen beschrieben, ferner wird gezeigt, wie sich ein Ausgleich u. eine Verkleinerung des Oberdruckes erreichen läßt. Durch die damit verbundene Abnahme der Zerrung werden die schädlichen Wrkgg. eines zu großen Oberdruckes beseitigt. (Stahl u. Eisen **51**. 1228—32. 1/10. 1931. Aachen.)

EDENS.

**A. Bahls**, *Drahtzieherei und Drahtverarbeitung*. Weiterverarbeitung des Walzdrahtes durch Ziehen durch das Zieheisen. Grenze der Querschnittsverminderung liegt zwischen 0,95 u. 0,9. Nach zweimaligem Ziehen muß die entstandene Härte durch Ausglühen beseitigt werden. Eingehende Beschreibung der für die moderne Drahtverarbeitung in Betracht kommenden Maschinen. (DINGLERS polytechn. Journ. **346**. 145—50. Sept. 1931.)

NIKLAS.

**Maurice Reswick**, *Schmiermittel für Tiefziehzwecke*. Nach einer Besprechung der an Schmiermittel für Tiefziehzwecke zu stellenden Anforderungen bzgl. Bldg. einer genügenden Ölschicht, Schmierfähigkeit, Haftfähigkeit, Möglichkeit der leichten Entfernung, Fehlens korrodierender Wrkgg., Beständigkeit u. Gleichmäßigkeit, Fehlens schädlicher Einflüsse für die Arbeiter, Widerstandes gegen klimat. Einflüsse, Wirtschaftlichkeit, wird auf die Eiggg. u. das Verh. verschiedener Schmiermittel, wie Talg, mineral. Öl, sowie W. eingegangen. Schließlich werden noch die Schmiermittel besprochen, die größere Mengen Pb-Oleate enthalten, u. ihre Schmierfähigkeit bis zu verhältnismäßig hohen Drucken behalten. (Metal Progress **20**. Nr. 3. 69—73. Sept. 1931. Pittsburgh, Pennsylvania, Lubricating Co.)

EDENS.

**William Ashcroft**, *Schleifmittel für Sandstrahlgebläse*. Betrachtungen über die Verwendung von Stahlstaub u. Stahlschrot an Stelle von Sand für Sandstrahlgebläse zum Putzen von Gußstücken. (Metallurgia [Brit. Journ. Metals] **4**. 122. Aug. 1931.)

EDENS.

**F. W. Hobbs**, *Metallpolierung. Einige praktische und bewährte Beobachtungen aus der Werkstattpraxis*. Vf. wendet sich gegen einige gebräuchliche Rezepte u. stellt dieselben auf Grund seiner Erfahrung richtig. (Metal Ind. [New York] **29**. 393. Sept. 1931.)

NIKLAS.

**Ernest S. Hedges**, *Der Schutz der Metalle durch metallische Filme*. Es werden die Methoden zusammenfassend besprochen, Metalle durch metall. Schutzüberzüge vor Korrosion zu schützen. Hierbei kommen in Betracht: die Tauchverf., wie Verzinken, Verzinnen u. Verbleien, das Elektroplattieren, wobei auf die Erzeugung von Zn-, Cu-, Ni- u. Cr-Ndd., sowie anderer Metallnnd. eingegangen wird, ferner die Metallspritzverf., endlich die Zementationsverf., wie Sherardisieren, Chromisieren u. Calorisieren. Die einzelnen Verf., sowie ihre Vor- u. Nachteile werden erörtert. (Journ. Soc. chem. Ind. **50**. 768—72. 18/9. 1931.)

EDENS.

—, *Über das Schweißen von Aluminium*. Zusammenfassende Betrachtungen. (Zentral-Europ. Gießerei-Ztg. **1931**. Nr. 9. 4—6. Sept. 1931.)

EDENS.

**K. Altmanberger**, *Das Verchromen von Reinaluminium und Aluminiumlegierungen*. Nach Besprechung der Vorbehandlung des Al, durch Tauchen in eine entsprechende Metallsalzlsg. — am besten eignet sich eine Zinkatlsg. — eine festhaftende Bindschicht zu schaffen, wird berichtet, wie diese Schicht zunächst durch eine Ver-

nickelung verstärkt wird, während zum Schluß noch durch eine Verchromung eine hochwertige Metallaufgabe erzielt wird. (Chem.-Ztg. 55. 709—10. 16/9. 1931.) EDENS.

**E. J. Dobbs**, *Cyanide in Beziehung zu Silber- und Goldbädern.* (Metal Ind. [London] 39. 352. 9/10. 1931. — C. 1931. II. 2507.) KUTZLENNIG.

**Johannes Wisser**, *Was muß ein Gießereifachmann von der Gußmaillierung wissen?* Angabe der Bedingungen zur Erzielung einwandfreier Emailleüberzüge. (Gießerei 18. 686—88. 28/8. 1931. Holte [Westf.].) HÜNIGER.

**P. Glaser**, *Der Ziehprozeß in der Blechbearbeitungstechnik.* Nach einem Überblick über die in der Blechbearbeitungstechnik verwendeten Materialien u. deren Eigg., insbesondere die verschiedenen Eisenblechsorten, bespricht Vf. speziell das Verwendungsgebiet des Ziehens bei der Fabrikation von topfartigen Gefäßen. Zur Ermittlung der Zuschnittgröße für Stanz- u. Ziehtteile werden 3 Methoden angegeben, von denen die rechner. auf der sicheren Feststellung der Dehnungsziffer für das verwendete Blechmaterial basiert, während die Vers.-Methode die zuverlässigste, in manchen Fällen aber die kostspieligste ist. Kegelige Gegenstände können heute durch ein neuartiges Verf., das beschrieben wird, unter Anwendung eines besonders konstruierten Ziehwerkzeuges in einem einzigen Zieharbeitgang hergestellt werden. Das Einziehen mittels Teilformer sowie der Vorgang des Ausbauchens wird näher erläutert u. insbesondere die Konstruktion einer Apparatur für das Ausbauchen von gezogenen Hohlkörpern mittels des W.-Druckverf. sowie eine Zusammenstellung zur Ermittlung des Scheibendurchmessers einzelner Hohlkörperformen gegeben. (Glashütte 61. 310—13. 403—04. 437—38. 15/6. 1931.) ENGELBRECHT.

**W. S. Patterson und L. Hebbs**, *Die Beziehungen zwischen der Feuchtigkeit im Rost und dem kritischen, korrosionsbedingenden Feuchtigkeitsgrad.* Unter der Annahme, daß der Rost eine Gelstruktur besitzt, läßt sich die Wrkg. des Rostes bzgl. der Beschleunigung der Korrosion folgendermaßen erklären: Befindet sich bei Ggw. feuchter Atmosphäre weniger als 40% W. im Rost, so wird dieses W. vom Gel sehr stark festgehalten u. kann nicht weiter auf die Korrosion einwirken. Ist aber der Feuchtigkeitsgeh. des Rostes größer als dieser krit. Geh. von 40%, so nehmen die Kräfte, die das W. binden, erheblich ab; trotz der nur sehr geringen Zunahme der Feuchtigkeit ist doch die Einw. auf die Korrosion sehr groß infolge der größeren Menge W., die frei wird. (Trans. Faraday Soc. 27. 277—83. Juni 1931. London, Applied Chem. Dep., Northampton Inst.) EDENS.

**V. V. Kendall und F. N. Speller**, *Moderne Entwicklungen auf dem Gebiete des Rostschutzes von Eisenmetallen.* (Ind. engin. Chem. 23. 735—42. Water and Water Engin. 33. 515—16. 20/10. 1931. Pittsburgh, Pa. National Tube Co. — C. 1931. I. 3166.) EDENS.

**Ernest Wilson**, *Die Herkunft des Eisens in Korrosionsprodukten, die in der Londoner Atmosphäre entstehen.* Aus Messungen der magnet. Suszeptibilität der Korrosionsprodd., die auf Al- u. Cu-Drähten in London entstehen u. erhebliche Mengen Fe enthalten, sowie aus Vergleichsmessungen an Ruß, an Pyriten u. an Kohle, kommt Vf. zu der Ansicht, daß das Eisen dieser Korrosionsprodd. beinahe ausschließlich auf die Ggw. von Eisenpyriten in der Kohle, die in London hauptsächlich verfeuert wird, zurückzuführen ist. (Engineering 132. 535. 23/10. 1931.) EDENS.

**A. Portevin und A. Sanfourche**, *Über die Korrosion der Gebrauchsmetalle durch Phosphorsäure.* Vf. untersucht die Einw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (D. 1,262; D. 1,581 u. handelsüblicher H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> von D. 1,262) auf Al, Sb, Ag, Bi, Cd, Cu, Sn, Fe, Mg, Ni, Pb u. Zn. Besonders stark werden korrodiert Mg u. Al, gar nicht angegriffen werden Ag u. Bi. Alle Metalle werden von der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> des Handels stärker angegriffen, als von der reinen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, nur Pb nicht (Diagramm). Dieses wird durch eine Sulfatschicht vor weiteren Angriffen geschützt. Konz. Säuren wirken stärker, nur bei Cu nicht. Einem Gemenge von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. HCl gegenüber ist nur Ag widerstandsfähig. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1563—65. 15/6. 1931.) L. WOLF.

**G. Gollnow**, *Über Methoden und Apparate zur Korrosionsprüfung von Metallen.* Es werden verschiedene Methoden zur Prüfung der Korrosion von Metallen beschrieben. Einerseits handelt es sich um die Feststellung des eingetretenen Gewichtsverlustes sowohl nach Dauerverss. als auch nach durch Verstärkung der angreifenden Mittel abgekürzten Verss. Hierbei werden hauptsächlich Säuren, Salz- u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. verwendet; weiterhin beschleunigt man die Korrosion auch durch Sprühnebel u. Zerstäuben der Korrosionsfl. — Zu Korrosionskurzprüfungen auf Grund elektrochem. Überlegungen werden die Messungen des Potentials nach DUFFEK sowie die Rest-

strommessung nach TÖDT herangezogen. (Chem. Fabrik 4. 326—28. 335—36. 341—42. 19/8. 1931.) ENGELBRECHT.

**American Smelting and Refining Co.**, New York, übert. von: **Gerald U. Greene**, Salt Lake City, V. St. A., *Erzverarbeitung*. Die zu verarbeitenden, vorzugsweise Pb, Bi u. Cu enthaltenden Erze werden mit 1—5% NaCl gemischt u. die Mischungen bei Temp. von 450—600° geröstet. Dabei geht fast das gesamte Bi als BiCl<sub>3</sub> über. Dem Rückstand wird mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Rest des Bi u. das Cu entzogen. (A. P. 1 821 634 vom 8/8. 1929, ausg. 1/9. 1931.) KÜHLING.

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übert. von: **William C. Hooley**, Palmerton, V. St. A., *Behandeln sulfidischer Zinkerze, Konzentrate u. dgl.* Unl. Verbb. des Mg o./u. Ca enthaltende Zinkblenden, Konzentrate von solchen u. dgl. werden in mehrbödigen Öfen bei höchstens 800° betragenden Temp. geröstet. Dabei werden die unl. Verbb. des Mg o./u. Ca in Sulfate verwandelt, während ZnS unverändert bleibt. Die Erzeugnisse werden mittels W. von 50—70° vom MgSO<sub>4</sub> o./u. CaSO<sub>4</sub> befreit. (A. P. 1 820 455 vom 7/2. 1929, ausg. 25/8. 1931.) KÜHLING.

**Krebs Pigment & Color Corp.**, Newark, übert. von: **Norbert Specht**, Oranienburg bei Berlin, *Verarbeiten von chromhaltigen Titanerzen*. Die Cr enthaltenden Ti-Roherze werden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Die hierbei erhaltene verunreinigte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird auf mindestens 92% konz. u. danach ausreichend lange Zeit, z. B. 1 Stde., auf ca. 300° erhitzt. Die alsdann vom Rückstand abgetrennte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist frei von Cr. (A. P. 1 827 691 vom 6/4. 1929, ausg. 13/10. 1931. D. Prior. 14/4. 1928.) DREWS.

**Albert Lang**, Frankreich, *Herstellung von Briketten aus Hochofengichtstaub*. Man vermischte den Hochofengichtstaub mit Kohlenstaub (fraisil) oder Koksstaub u. dialysierter Kieselsäure oder HCl, die zum Blechbeizen gedient hatte, u. Kalkstaub zu einer dicken Paste u. preßt diese zu Briketten. (F. P. 707 676 vom 6/12. 1930, ausg. 10/7. 1931. D. Prior. 1/4. 1930.) DERSIN.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Elektrolytische Abscheidung von Metallen, wie Nickel, Eisen oder Kupfer*. Das kleinstückige Anodenmaterial, aus dem durch den elektrolyt. Vorgang das an der Kathode niederzuschlagende Metall herausgelöst wird, muß um den Leiter in unmittelbarer Berührung mit diesem angeordnet sein. Um die Abnutzung der Stromzuleitung zu verhindern, ist das der Anode den Strom zuleitende Material, wie z. B. Platten oder Streifen, in mit Graphit imprägnierten Muffen oder Verkleidungen eingeschlossen. (Oe. P. 121 242 vom 6/2. 1929, ausg. 10/2. 1931. E. Prior. 25/2. 1928.) DREWS.

**United Verde Copper Co.**, übert. von: **Morris G. Fowler** und **Dimitry Niconoff**, Clarkdale, V. St. A., *Entzinkung*. Zinkhaltige Rohstoffe, besonders Schlacken, werden geschmolzen u. in die Schmelzen werden feste, fl. oder gasförmige Reduktionsmittel eingeleitet. Das meist in Form von ZnO oder ZnS vorhandene Zn wird zu Metall reduziert u. verflüchtigt sich. (A. P. 1 822 396 vom 14/1. 1929, ausg. 8/9. 1931.) KÜHLING.

**Electro-Metallurgical Co.**, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, *Entzinnen von Erzen*, vorzugsweise Erzen, welche neben SnO<sub>2</sub>, Ta u. Nb enthalten. Die Erze werden fein gemahlen, mit ebenfalls gemahlener Kohle u. mit, zweckmäßig mehreren Chloriden verschiedener Flüchtigkeit, wie NH<sub>4</sub>Cl, HCl u. SCl<sub>2</sub> gemischt, mit einer Kohleschicht bedeckt u. bis zur (annähernd vollständigen) Verflüchtigung des Sn auf etwa 1100° erhitzt. (A. P. 1 822 266 vom 17/11. 1928, ausg. 8/9. 1931.) KÜHLING.

**American Smelting and Refining Co.**, New York, übert. von: **Thomas Delbert Jones**, Perth Amboy, V. St. A., *Zinn aus Bleilegierungen*. Legierungen, welche neben Pb, Sb, As u. Sn enthalten, werden geschmolzen u. bei 400—500° mittels eines unter seiner Oberfläche wirkenden Propellers kräftig durchgerührt. Dabei wird das vorhandene Zinn oxydiert, das Oxydationserzeugnis sammelt sich schließlich an der Oberfläche des Bades u. wird von dort abgeschöpft. (A. P. 1 821 643 vom 31/8. 1929, ausg. 1/9. 1931.) KÜHLING.

**Friedr. Krupp Grusonwerk A.-G.**, Magdeburg-Buckau (Erfinder: **F. Johannsen**), *Gewinnung von leicht flüchtigen Metallen aus sulfidischen Erzen*. Leicht flüchtige Metalle, wie Pb, Zn, Sn, Bi, As, Sb werden aus sulfid. Erzen, Hüttenprodd. o. dgl. gewonnen, indem man das Ausgangsmaterial zusammen mit S-bindenden u. reduzierenden Mitteln kontinuierlich in den Ofen einführt u. dort einer direkten Aufheizung unterwirft, wobei die Menge der reduzierenden u. S-bindenden Stoffe so bemessen ist, daß in der Rk-

Zone in unmittelbarer Umgebung der Rk.-Masse eine red. Atmosphäre herrscht. Die Metalle verdampfen unter diesen Umständen, während der S im Rückstand verbleibt. Die Metalle werden unmittelbar nach der Verflüchtigung ganz oder teilweise oxydiert u. danach als Flugstaub aufgefangen. Das Schmelzen der Beschickung in der Rk.-Zone soll nach Möglichkeit vermieden werden. (Schwed. P. 67 195 vom 30/4. 1925, ausg. 16/4. 1929. D. Prior. 30/5. 1924.) DREWS.

**Metallges. Akt.-Ges.** (Erfinder: Conway von Girsewald, Frankfurt a. M., und Hans Neumark, Herrenwyk), *Entfernung von Thallium aus thalliumhaltigem Cadmium* durch Umschmelzen, dad. gek., daß man das Tl enthaltende Cd in geschmolzenem Zustande der Einw. von geschmolzenen Halogensalzen, besonders Chloriden, oder von Nitraten oder Gemischen von Chloriden o./u. Nitraten, z. B. von Alkali- u. Erdalkalichloriden aussetzt, z. B. derart, daß man das Tl enthaltende Cd unter einer Deckschicht des betreffenden Salzes oder Salzgemisches einschm. — Verwendet man CdCl<sub>2</sub> zur Herst. oder als Zusatz zur Salzschmelze, so entsteht durch Umsetzung des zu entfernenden Tl mit dem CdCl<sub>2</sub> TlCl u. metall. Cd. (D. R. P. 536 002 Kl. 40a vom 12/6. 1930, ausg. 17/10. 1931.) KÜHLING.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: Ralph M. Hunter, Midland, V. St. A., *Reinigen von Magnesium*. Bei der Schmelzflußelektrolyse von MgCl<sub>2</sub>, z. B. MgCl<sub>2</sub> u. NaCl enthaltenden Bädern abgeschiedenes Mg wird in fl. Zustande mit dem Bade oder Teilen des Bades verrührt, aus dem es gewonnen wird. Das Metall wird mit einem Reinheitsgrad von bis zu 99,85% gewonnen. (A. P. 1 820 022 vom 31/5. 1929, ausg. 25/8. 1931.) KÜHLING.

**Frederic Dubberley sen., Frederic Dubberley jun., Charles Albert Dubberley und Evan Henry Tyson**, Smethwick, England, *Reinigen von Aluminium, Aluminiumlegierungen und anderen nicht eisenhaltigen Metallen*. Auf den Boden eines geeigneten Behälters werden Gemische gebracht, welche K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, Ätzalkali, ein Fluorid oder ein Chlorid, vorzugsweise K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, KOH, NaCl u. CaF<sub>2</sub> enthalten u. das zu reinigende Metall in fl. Zustand darauf gegossen. Die Erzeugnisse sind frei von Gaseinschlüssen u. auch sonst von gleichmäßigem Gefüge. (E. P. 353 867 vom 26/3. 1930, ausg. 27/8. 1931.) KÜHLING.

**Guardian Metals Co.**, übert. von: Joseph G. Donaldson und Henry L. Coles, Hamilton, V. St. A., *Legierungen*, bestehend aus 95—48% W, 0,5—45% Si u. gegebenenfalls Ni, Mo, C oder mehrere dieser Elemente. Die Legierungen können in üblicher Weise, aber auch durch Red. von Gemischen von Verb. ihrer Bestandteile erhalten werden. Sie schmelzen hoch, sind gegen oxydierende Einw. auch bei hohen Temp. sowie gegen geschmolzenes Fe oder Schlackenbäder beständig u. besitzen große Härte u. Festigkeit. (A. P. 1 820 966 vom 21/12. 1926, ausg. 1/9. 1931.) KÜHLING.

**Georg Kronhart**, Neu Isenburg, *Verkupferung von Aluminium auf kaltem Wege mittels eines wasserlöslichen Kupfersalzes*, dad. gek., daß die Kupfergegenstände nach vorherigem Blankputzen in ein Bad getaucht werden, das neben 6 Raumteilen W. 1 Raumteil HCl,  $\frac{1}{5}$  Raumteil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u.  $\frac{1}{10}$  Gewichtsteil CuSO<sub>4</sub> enthält, u. darin so lange belassen werden, bis der Oxydbelag der Gegenstände entfernt u. ein feiner Belag von Cu erzeugt ist, worauf die Gegenstände herausgenommen, mit W. abgespült, trocken gerieben u. zur beliebigen Verstärkung des Belags in ein zweites Bad gebracht werden, das auf etwa 4 Raumteile W. 1 Gewichtsteil CuSO<sub>4</sub> u. einen geringen Zusatz von KCl enthält. — Der Zusatz von KCl ist von Einfluß auf die Stärke u. die Bildungsgeschwindigkeit des Kupferbelages. (D. R. P. 535 638 Kl. 48b vom 24/3. 1926, ausg. 14/10. 1931.) KÜHLING.

**Meijiyo Yasumoto**, übert. von: Kwanicki Magarisawa, Yokohama, und Ikei Sugimura, Tokyo, *Verbundmetall*. Zwei sich nicht legierende Metalle von verschiedenen DD., verschiedenen FF. u. verschiedener Oberflächenspannung, aber mäßiger Haftfähigkeit aneinander, vorzugsweise Fe u. Cu, werden unter Umrühren in einem Gußtiegel geschmolzen u. dann eine Zeitlang der Ruhe überlassen. Das eine der Metalle (Fe) befindet sich dann in Kugelform im Innern des anderen (Cu). Die Schmelze wird nun in Formen gegossen, wobei Gegenstände entstehen, in welchen das eine der Metalle (Fe) den Kern bildet, der allseitig von dem anderen Metall (Cu) bedeckt ist. (A. P. 1 819 722 vom 22/11. 1929, ausg. 18/8. 1931.) KÜHLING.

**O. Hommel Co.**, übert. von: Oscar Hommel, Pittsburgh, V. St. A., *Emailieren von Eisen- und Stahlgegenständen*. Die zu emailierenden Gegenstände werden sorgfältig gereinigt, mit der Mischung der Lsg. eines Bindemittels, vorzugsweise Gerbsäure u. eines Metallsalzes, vorzugsweise CoSO<sub>4</sub> oder Co(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bedeckt, getrocknet

u. in üblicher Weise mit Emaille überzogen. (A. P. 1819 816 vom 27/9. 1928, ausg. 18/8. 1931.) KÜHLING.

[russ.] Ssergej Lasarewitsch Zinberg, Leitfaden der chem. Analyse in der Metallurgie. 2. Aufl. Leningrad: Ogis-Staatl. Wiss.-Techn. Verlag 1931. (211 S.) Rbl. 2.40.

## IX. Organische Präparate.

**G. H. Buchanan**, *Gegenwärtiger Stand der Cyanidgewinnung aus Cyanamid und Verwendungsbereich des so erzeugten Cyanides*. (Vgl. C. 1931. II. 386.) Geschildert wird der Entwicklungsgang der Cyanidherst. aus Calciumcyanamid, das in kontinuierlich arbeitenden elektr. Schmelzöfen erzeugt wird, u. die Verwendung des so gewonnenen Cyanides in der chem. u. Metallhüttenindustrie; in der selektiven Flotation komplexer Erze (sehr eingehend); zur Einsatzhärtung von Stählen; als Desinfektionsmittel in Form von Blausäure zur Vergasung abgeschlossener Räume u. zur Bekämpfung tier. Schädlinge; als Rohstoff für die Erzeugung von Ferrocyaniden u. als Ausgangsprod. für organ. Präparate. (Trans. Amer. electrochem. Soc. 60. 20 Seiten. Sept. 1931.) SILLE.

**R. Toussaint**, *Vanillin und Äthylvanillin*. Die Darst.-Methoden von *Vanillin* u. *Äthylvanillin* aus Protocatechualdehyd u. insbesondere aus Saflor, sowie die Synthese der Zwischenprodd. *Guajacol* u. *Guäthol* werden an Hand der Patentliteratur ausführlich besprochen, desgl. die Abscheidung u. Reinigung der Endprodd. Vom Äthylvanillin (Bourbonal, Vaniom, Rhodiarom) werden Eigg. u. Derivv. beschrieben. (Rev. Chim. ind. 40. 226—32. 258—63. 292—96. Okt. 1931.) SCHWALBACH.

**Gilbert T. Morgan und Leslie Percy Walls**, *Diphenyl: ein Ausgangsprodukt in der organischen Synthese*. Es wird empfohlen, das techn. in großen Mengen hergestellte Diphenyl (I) als Ausgangsprod. für die Synthese von Farbstoff- u. anderen Zwischenprodd. heranzuziehen. — *Benzidin*. Aus I über das 4,4'-Dinitrodiphenyl (vgl. GULL u. TURNER, C. 1929. I. 2764) durch Red. mittels Fe + verd. HCl. Prismen, F. 125°; Ausbeute 82% d. Theorie. — *Carbazol*. Aus I über das o-Xenylamin (vgl. C. 1930. I. 1132), dessen Pyrolyse über weißglühendem Kalk eine Ausbeute von 54% der Theorie liefert. Blaufluoreszierende Tafeln. F. 246°. — Weiter erhält man aus rohem 2,4'-Dinitrodiphenyl, das bei der Nitrierung von I neben 4,4'-Dinitrophenyl entsteht, *2-Aminocarbazol*; aus Formyl-o-xenylamin durch Dehydratation mittels ZnCl<sub>2</sub>, *Phenanthridin*, aus den entsprechenden Acetyl-, Chloracetyl- u. Benzoylverb. *9-Methyl-, 9-ω-Chlor-methyl-, 9-Phenylphenanthridin*. Aus p-Xenylamin erhält man leicht *p-Xenylisocyanat*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N:CO, ein wertvolles Reagens auf Alkohole, Phenole, primäre u. sekundäre Basen. (Journ. Soc. chem. Ind. 50. Transact. 94. 1931. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Lab.) PANGRITZ.

**Frigyes Konek**, *Über das Problem der technischen Darstellung von Papaverin (und Laudanosin)*. Vf. erörtert an Hand der Literatur die Frage der techn. Darst. des Papaverins. Er stellt fest, daß die PICTETSche Synthese u. ihre neuesten Variationen nach ROSENMUND, MANNICH u. SPÄTH wegen der schlechten Ausbeuten des Isochinolinringschlusses nicht lukrativ in die Technik übertragbar sind. (Mathemat. Naturwiss. Anzeiger Ungar. Akad. Wiss. 47. 788—93. 1930. Budapest.) SAILER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Martin Luther**, Mannheim), *Verfahren zur Aufarbeitung von Oxydationsprodukten fester aliphatischer Kohlenwasserstoffe*, dad. gek., daß man das Oxydationsprod. oder daraus abgetrennte Gemische durch Schleudern in Siebzentrifugen bei Temp., bei denen die nichtoxydierten KW-stoffe fest bleiben bzw. bei Temp. unterhalb des F. der abgetrennten Gemische in einzelne Bestandteile zerlegt. — Beispielsweise wird rohes, oxydiertes Hartparaffin mit der Verseifungszahl 220 in einer Siebzentrifuge mit 900 Umdrehungen pro Minute u. einem Trommeldurchmesser von 70 cm bei gewöhnlicher Temp. geschleudert. In wenigen Minuten ist die Trennung in einen fl. u. einen festen Anteil erfolgt. Ein helles sirupöses Öl beträgt etwa 70% des eingefüllten Materials. Der feste Anteil besteht in der Hauptsache aus unangegriffenem Paraffin. (D. R. P. 535 068 Kl. 12o vom 4/8. 1929, ausg. 7/10. 1931.) EBEN.

**Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Lloyd Clayton Swallen**, Terre Haute-Indiana, V. St. A., *Hydrierung von Crotonaldehyd*. Ein zur Hydrierung von Crotonaldehyd zu *Butyraldehyd* u. *Butylalkohol* ohne wesentliche Bldg. von Nebenprodd.

geeigneter Katalysator wird in folgender Weise erhalten: Eine Lsg. eines Cu-Salzes, wie Cu-Nitrat, wird zu einer Lsg. von Na-Silicat gegeben, bis keine Fällung mehr eintritt; alsdann wird der entstandene Nd. abfiltriert, gewaschen, getrocknet u. das so erhaltene Prod. zweckmäßig bei 120—200° oder höheren, aber unterhalb Rotglut liegenden Temp. mit H<sub>2</sub> reduziert. Vgl. auch Ref. nach A. P. 1 788 896; C. 1931. I. 3288. (A. P. 1 823 865 vom 7/11. 1927, ausg. 15/9. 1931.) HERBST.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, übert. von: **Julius A. Nieuwland**, Notre Dame, Indiana, V. St. A., *Acetaldehyddi-(polyäthylenglykolmonoalkyläther)-acetal*. Acetylen wird in Ggw. von Hg-Salzen der Siliciumfluorwasserstoffsäure oder Borfluorwasserstoffsäure zur Einw. auf einen Polyäthylenglykolmonoalkyläther, wie Di- oder Triäthylenglykolmonoäthyläther, gebracht. — Z. B. werden 10 g einer 20%ig. Lsg. von Borfluorwasserstoffsäure in A. mit 2 g Hg-Oxyd erwärmt, bis ein Teil desselben in Lsg. gegangen ist. Zu dieser Katalysatormischung werden 200 g Diäthylenglykolmonoäthyläther hinzugefügt, worauf Acetylen bis zu einer Gewichtszunahme von 20 g eingeleitet wird. Wenn die Rk.-Geschwindigkeit nachläßt, wird in Raten von je 2 g Hg-Oxyd, in der Gesamtmenge aber nicht mehr als 10—12 g, nachgegeben. Nach beendigter Rk. wird mit gesätt. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. neutralisiert, mit wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet u. dest. Das *Acetaldehyddi-(diäthylenglykolmonoäthyläther)-acetal* [CH<sub>3</sub>·CH(O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] wird in sehr hoher Reinheit erhalten; wasserhelle Fl., Kp.<sub>14</sub> 140—145°. Die nach dem Verf. herstellbaren Acetale sind ausgezeichnete *Weichmachungsmittel* für Cellulosederivv. (A. P. 1 824 963 vom 13/9. 1928, ausg. 29/9. 1931.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland *Herstellung von Salzen aliphatischer Oxyssäuren*. Die durch Kondensation eines Aldehydes mit Blausäure u. darauffolgende Verseifung des entstandenen Nitriles erhaltene Rk.-Mischung wird mit Verb. solcher Metalle behandelt, die mit der zur Verseifung benutzten Säure ein schwer l., mit der aliphat. Oxyssäure ein ll. Salz bilden, worauf das schwer l. Salz abgetrennt wird, oder, wenn die Oxyssäure in Ggw. eines indifferenten Lösungsm. erzeugt worden ist, nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Ammoniumsalzes der zur Verseifung verwendeten Säure mit gasförmigen NH<sub>3</sub> zur Umsetzung gebracht u. das hierbei entstandene Ammoniumsalz der Oxyssäure durch Abkühlen ausgeschieden. Wenn die Verseifung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeführt worden ist, werden zur Umsetzung gemäß der ersten Methode beispielsweise Verb. der alkal. Erden u. des Pb benutzt; ist die Verseifung jedoch mit HCl erfolgt, so kommen beispielsweise Verb. des Pb, Hg u. Ag in Frage. Das Verf. kann vor allem zur Herst. von *Lactaten* von besonderer Reinheit dienen. Z. B. verseift man das aus 45 kg 98%ig. Acetaldehyd u. 27 kg HCN in Ggw. von 5 l 1/2-n. NaOH erhaltene Milchsäurenitril mit einem Gemisch von 100 kg konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 100 kg W. Das Rk.-Gemisch wird alsdann mit gelöschtem Kalk, der aus 95 kg 90%ig. CaO u. 400 kg W. bereitet wurde, aufgekocht. Nachdem alles NH<sub>3</sub> abgetrieben ist, wird w. vom Gips u. überschüssigem Ca(OH)<sub>2</sub> abgenutscht. Aus dem Filtrat scheidet sich reines *Ca-Lactat* aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge werden weitere Mengen gewonnen. Die Gesamtausbeute an reinem Ca-Lactat, das pro Mol. 5 Mol. Krystallwasser enthält, beträgt 189 kg = 95% der Theorie. Man kann auch so verfahren, daß man das erhaltene Verseifungsgemisch nur mit so viel der betreffenden Metallverb. umsetzt, daß diese nur die zur Verseifung verwendete Säure bindet. (F. P. 709 628 vom 19/1. 1931, ausg. 11/8. 1931. D. Priorr. 31/1. 1930 u. 1/2. 1930.) R. HERBST.

**General Aniline Works Inc.**, New York, übert. von: **Richard Leopold**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Max Paquin**, Königstein i. Taunus, *Darstellung von 1,3-Butylen-diurethan*. Hierzu vgl. D. R. P. 501 852; C. 1930. II. 1612. Nachzutragen ist, daß die Rk. auch in hochsd. Lösungsm. wie Nitroblz. gelingt. Das Prod. dient als Hilfsmittel bei der Zeugdruckerei mit Küpenfarbstoffen. (A. P. 1 817 992 vom 7/11. 1929, ausg. 11/8. 1931. D. Prior. 16/11. 1928.) ALTPETER.

**Emil Hene**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Thioharnstoff bzw. Rhodancalcium aus Kalkstickstoff*, dad. gek., daß man denselben mit krystallwasserhaltigen Alkalisulfaten vermischt u. bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. bzw. gewöhnlichem oder erhöhtem Druck der Einw. von H<sub>2</sub>S aussetzt. Evtl. arbeitet man unter Zusatz von W. Beim Erhitzen des Prod. auf etwa 180° wird *Rhodancalcium* erhalten. — *Kalkstickstoff* wird mit 60% seines Gewichts an krystallisiertem Glaubersalz versetzt u. 1/4—1/2 Stde. bei gewöhnlichem Druck bei Temp. bis 80° mit H<sub>2</sub>S behandelt.



Ausbeute 98,4% *Thioharnstoff*. (D. R. P. 535 955 Kl. 12o vom 3/7. 1930, ausg. 23/10. 1931.)

M. F. MÜLLER.

**Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H.**, Düsseldorf-Oberkassel (Erfinder: **Karl Schöllkopf**, Düsseldorf-Oberkassel), *Verfahren zur katalytischen Arylierung von Phenolen und aromatischen Aminen*, dad. gek., daß diese Stoffe oder Gemische von Phenolen u. arom. Aminen in Ggw. von mit Säuren aktivierten Hydrosilicaten oder den durch Aufschließen mit Mineralsäuren daraus erhaltenen Kieselsäurehydraten oder ähnlichen Oberflächenkatalysatoren, wie aktivierten Bleicherden, Tonen, Kaolinen o. dgl., erhitzt werden. — Z. B. wird *Phenol* im Autoklaven mit 20% Tonsil 24 Stdn. unter Rühren auf 350° erhitzt. Man trennt vom Katalysator, entfernt das noch vorhandene Phenol mit verd. NaOH u. dest. den *Diphenyläther* (F. 28°, Kp. 252°, Ausbeute 15%). In ähnlicher Weise erhält man *Dinaphthyläther* aus *Naphthol*, *Diphenylamin* (F. 54°, Kp. 302°) neben NH<sub>3</sub> aus *Anilin* oder aus einem Gemisch von *Anilin* u. *Phenol* sowie *Dinaphthylamin* aus *Naphthylamin*. (D. R. P. 530 736 Kl. 12 q vom 25/5. 1929, ausg. 31/7. 1931.)

NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkoholen*. KW-stoffe oder heterocycl. Verb. oder Derivv. derselben, die keine Amino-, Hydroxyl- u. Carboxylgruppen enthalten, werden in Ggw. kondensierend wirkender Stoffe mit Alkylenoxyden oder Alkylenoxyde bildenden Substanzen, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, behandelt. Als Ausgangsstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Bzl., Toluol, Naphthalin, Petroleumfraktionen, Benzine, Paraffine, Braunkohlenteeröle, Pyridin, Chinolin, Thiophen, halogenierte Paraffinkohlenwasserstoffe, Halogenbenzole u. dgl., andererseits Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd, Trimethyläthylenoxyd, Glykolchlorhydrin usw. Geeignete Kondensationsmittel sind wasserfreies AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> u. ähnliche Stoffe. Die Rk. tritt im allgemeinen schon bei gewöhnlicher Temp. ein; jedoch wird sie zweckmäßig durch Arbeiten bei höheren Temp., etwa bis ca. 100°, beschleunigt; bei höheren Temp. treten bisweilen Nebenprodd. unter Abspaltung von W., wie KW-stoffe, auf. Es kann auch in Ggw. von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie CS<sub>2</sub> oder CCl<sub>4</sub>, gearbeitet werden. — Z. B. wird in eine Mischung von 500 Teilen Bzl. u. 250 Teilen AlCl<sub>3</sub> unter Rühren u. Kühlen auf ca. 5° so lange Äthylenoxyd eingeleitet, bis keine Aufnahme desselben mehr stattfindet. Das Rk.-Gemisch wird auf Eis gegossen u. die benzol. Schicht abgetrennt. Die letztere wird fraktioniert, wobei *Phenyläthylalkohol* erhalten wird. Arbeitet man bei 50–60°, so entsteht in beträchtlichen Mengen als Nebenprod. *Dibenzyl*. In ähnlicher Weise wird aus n-Pentan u. Äthylenoxyd bei gewöhnlicher Temp. *n-Heptylalkohol*, aus Chloräthyl u. Äthylenoxyd *1,4-Butylenchlorhydrin* u. aus Cyclohexan u. Äthylenoxyd *Cyclohexyläthanol* erhalten. (E. P. 354 992 vom 25/7. 1930, ausg. 10/9. 1931.)

R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wolfgang Ritter**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Trennung von Gemischen sekundärer und tertiärer Amine*, dad. gek., daß man zu dem Gemisch der Amine in Abwesenheit indifferenten Lösungsm. die dem Geh. an sek. Amin etwa entsprechende Menge Phthalsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temp. zufügt u. die entstandene Phthalsäure von dem nicht in Rk. getretenen tert. Amin durch Ausziehen mit Alkalilsg. abtrennt. — Das tert. Amin wird ohne weiteres in handelsfähiger Form erhalten. Die durch Ansäuern aus der alkal. Lsg. gefällte Phthalaminsäure kann leicht in bekannter Weise in sek. Amin u. Phthalsäure zerlegt werden. Z. B. wird ein 77% *Diäthylanilin* u. 23% *Monoäthylanilin* enthaltendes Gemisch bei 15° unter Rühren mit Phthalsäureanhydrid versetzt, 1 Stde. gerührt, wss. NaOH zugegeben, gut durchgerührt, nach dem Absitzen die Lauge abgetrennt u. mit W. nachgewaschen. Das zurückbleibende *Diäthylanilin* hat einen Geh. von 0,1% *Monoäthylanilin*. — Weitere Beispiele betreffen die Gewinnung von: *Dimethylanilin* aus einem Gemisch von 90% *Dimethyl-* u. 10% *Monomethylanilin*, — *Dibenzylanilin*, E. 64,0°, aus einem Gemisch von *Dibenzylanilin* u. *Monobenzylanilin*, — *Äthylidiphenylamin*, aus einem Gemisch mit *Diphenylamin*, *Dimethylanilin* aus einem Gemisch mit *1-Methyl-3-oxäthylamino-4-methoxybenzol*; die alkal. Lsg. der *1-Methyl-4-methoxy-3-oxäthylaminophenylphthalaminsäure* wird in bekannter Weise zur Gewinnung des *1-Methyl-3-oxäthylamino-4-methoxybenzols* verseift, — sowie des *Methyl-dibutylamins*, Kp. 160–163°, aus einem Gemisch mit *Dibutylamin*. (D. R. P. 523 603 Kl. 12 q vom 25/10. 1928, ausg. 25/4. 1931. F. P. 687 826 vom 8/1. 1930, ausg. 13/8. 1930. Schwz. P. 145 445 vom 24/8. 1929, ausg. 1/5. 1931. D. Prior. 24/10. 1928.)

SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wolfgang Ritter**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren zur Spaltung von Phthalaminsäuren*, dad. gek., daß man die wss. Lsg. der Phthalaminsäuren oder ihrer Salze in geschlossenem Gefäß zusammen mit alkal. wirkenden Mitteln auf höhere Temp. erhitzt. — Das Verf. läßt sich ohne weiteres in eisernen Gefäßen durchführen. Z. B. wird eine alkal. Lsg. der *Phthalaminsäure* aus *Monoäthylanilin* unter Zusatz von NaOH 40° Bé im Autoklaven während 8 Stdn. auf 180—220° erhitzt, Druck 10—15 at. Nach dem Abblasen mit Dampf wird der Dest.-Rückstand mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° Bé kongosauer gemacht u. abgekühlt, wobei die Phthalsäure auskristallisiert. Man erhält 98,7% *Monoäthylanilin*. — Aus der *Phthalaminsäure* des *Monobenzylanilins* erhält man die 98%ig. Base, F. 32,2°, in ähnlicher Weise, — aus *Diphenylphthalaminsäure* das *Diphenylamin*, F. 52,5°, u. aus *Dibutylphthalaminsäure* das *Dibutylamin*, Kp. 158—160°. (Hierzu vgl. D. R. P. 523 603; vorst. Ref.) (D. R. P. 526 881 Kl. 12q vom 25/10. 1928, ausg. 11/6. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Ulrich**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Oxyalkylaminen* durch Einw. von Alkylenoxyden auf NH<sub>3</sub> oder hydroaromat. Amine bei niedriger Temp., dad. gek., daß man gasförmiges Alkylenoxyd langsam in das Rk.-Gefäß einleitet u. hierbei für die Darst. von Monoxyalkylaminen eine Temp. von etwa 5—10°, für die Darst. von Trioxyalkylaminen eine Temp. von etwa 25—30° einhält. — Hierzu vgl. E. P. 306 563; C. 1929. I. 2692. — Nachzutragen ist, daß bei der Einw. von 44 Teilen *Äthylenoxyd* auf 210 Teile 47%ig. *Cyclohexylamin* bei 5—10° in 80—85%ig. Ausbeute *Cyclohexylmonoäthanolamin* (Kp.<sub>12</sub> 100—104°) erhalten wird. (D. R. P. 535 049 Kl. 12q vom 30/3. 1927, ausg. 3/10. 1931.) ALTPETER.

**Rheinische Kampfer-Fabrik G. m. b. H.**, Deutschland, *Gewinnung von Camphen aus Pinenchlorhydrat* durch Erhitzen in Ggw. von W.-Dampf auf 140—250°, z. B. durch Überleiten über Kontaktsubstanzen, wie Bimsstein, der sich in einem Glas- oder Quarzrohr befindet. (F. P. 711 011 vom 11/2. 1931, ausg. 1/9. 1931. D. Prior. 21/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Schering-Kahlbaum Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung von hydroaromatischen Carbonsäuren* durch Hydrierung von Alkalisalzen aromat. Carbonsäuren mit Ni-Katalysatoren. — Z. B. wird eine Lsg. des Na-Salzes der *Phthalsäure* bei 160° mit Ni-Trägerkontakt hydriert, wobei *Hexahydrophthalsäure* vom F. 213—215° erhalten wird. Aus *Naphthalensäure* erhält man bei 200° die *Tetrahydroverb.* vom F. 184—187°, — aus *Naphthoylbenzoesäure* bei 180—200° ein Gemisch der stereoisomeren *Perhydronaphthylmethylcyclohexancarbonsäuren* (vgl. D. R. P. 325 714; C. 1920. IV. 681.) (E. P. 353 373 vom 9/1. 1931, Auszug veröff. 13/8. 1931. D. Prior. 11/1. 1930.) ALTPETER.

**Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Charlottenburg, **Hans Jordan**, Berlin-Steglitz und **Reinhard Clerc**, Berlin), *Verfahren zur Herstellung von Alkylisoalkenylphenolen* durch Spaltung der Kondensationsprodd. aus m- oder p-Kresol u. Ketonen, I., dad. gek., 1. daß die zur Spaltung notwendige Wärme den verdampften Substanzen zugeführt wird. — 2. daß kontinuierlich gearbeitet wird u. vorgewärmtes Ausgangsmaterial zur Verwendung gelangt. — II. dad. gek., daß in dem zur Wärmespaltung dienenden Gefäß durch ständiges Zulaufenlassen von Ausgangsmaterial eine gleichbleibende Füllung erhalten wird u. die zum Anheizen auf die Spalttemp. notwendige Wärmemenge dem zu spaltenden Gut vorher zugeführt wird, wobei gegebenenfalls die abziehenden Dämpfe durch einen Dephlegmator geleitet werden können. — Man erhält die in dem Ref. über A. P. 1 679 664 (C. 1929. I. 2822) angegebenen Spaltprodd. (D. R. PP. 530 493 u. 530 494 Kl. 12 o vom 12/3. 1927, ausg. 29/7. 1931. Zuss. zu D. R. P. 501 723; C. 1930. II. 3850.) NOUVEL.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Darstellung von 5-Chlor-7-jod-8-diäthylaminoäthoxychinolin*. *5-Chlor-7-jod-8-oxychinolin* wird mit *Chloräthyl-diäthylaminhydrochlorid* u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton unter Rühren gekocht. Das *Prod.* ist ein zähfl., gelbes Öl; das *Monohydrochlorid* schm. bei 187—188°, das *Di-hydrochlorid* bei 153—154°. (Schwz. P. 146 120 vom 5/4. 1929, ausg. 16/6. 1931.) ALTP.

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: **Jacques Tréfouel**), Frankreich, *Darstellung von Chlornitrochinolinen* durch Aufbau aus Nitrochloranilinen nach SKRAUP. — Hierzu vgl. C. 1930. II. 2135. Nachzutragen ist, daß die Ausbeuten im Durchschnitt 65—80% betragen. (F. P. 711 663 vom 26/5. 1930, ausg. 15/9. 1931.) ALTPETER.

**Comp. de Béthune**, Frankreich, *Darstellung von Cyclopentenylbarbitursäuren*. Hierzu vgl. E. P. 349 455; C. 1931. II. 2061. Nachzutragen ist folgendes: Durch Einw. von  $\beta$ -Bromallylbromid auf 5-Cyclopentenylbarbitursäure in Ggw. von NaOH bei 15 bis 20° während 20 Stdn. erhält man die 5,5- $\beta$ -Bromallylcyclopentenylbarbitursäure, Kristalle aus 75%ig. A., F. 192—193°. (F. P. 38 680 vom 16/1. 1930, ausg. 26/6. 1931. Zus. zu F. P. 684 111; C. 1930. II. 1777.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder **Winfrid Henrich**), Leverkusen, und **Josef Hilger**, Köln-Mülheim), *Darstellung von 2,4-Di-(nitrophenyl)-6-halogentriazininen-1,3,5*, dad. gek., daß man 2,4-Dinitrophenyl-6-oxytriazine-1,3,5 mit den Halogeniden des P behandelt. — Hierzu vgl. E. P. 334 887; C. 1930. II. 3854. (D. R. P. 531 084 Kl. 12 p vom 8/5. 1929, ausg. 5/8. 1931.)

ALTPETER.

## X. Farben; Färberei; Druckerei.

**G. Raeman**, *Schiefergrau und Grau für Wolle*. Einheitliche Farben für Grau sind den üblichen Einstellungen aus Blau, Rot u. Gelb vorzuziehen, falls die angewandten Schwarz genügend lichtecht sind, was bei sauren Farben selten der Fall ist. *Blauholz* ist zu unecht, gut sind saure Farben auf Indigogrund. Von den *Nigrosinen* kommt höchstens *Nigrosin G* für Wolle in Frage. Gut licht-, wasch- u. reichicht sind *Alizarindirektgrau GL* u. *Anthracyanin-grau GL*. Gute Lichtechtheit, aber mäßige Waschechtheit hat *Supracyanin-grau GS*. *Cyananthrolichtgrau G* ist eine Einstellung aus echten Anthrachinonfarben, aber als Grau nur mäßig echt; besser ist *Supramin-schwarz BR*. Ähnlich dem vorigen ist *Radioschwarz ST*. Von mäßiger Lichtechtheit u. Egalisierung, sonst gut ist *Polargrau*. Die Marke *Polargrau grünlich* verträgt leichte Walke, die Lichtechtheit wird durch  $\text{CuSO}_4$  verbessert. Von mittlerer Echtheit ist *Neolangrau B neu*; besonders gut ist die Pottingechtheit, gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. Cl ist es schlecht; ähnlich, doch besser schwefelecht, sind die Marken *BS* u. *RS*. *Alizarincyanolgrau G* hat gute Licht-, aber mäßige Wasch- u. Walkechtheit. Bei den *Sulfon-grau G* u. *2G* hat nur *G* genügende Lichtechtheit. *Supracyanin-grau GLA* ist eine Einstellung, bei sonst mäßigen Eigg. ist es durch gute Straßenschmutzechtheit ausgezeichnet. *Sulfocyaninschwarz B, 2B, 4B* u. *BR* geben in schwach saurem Bade gute Graus; da sie auch neutral ziehen, eignen sie sich für Halbwole. Die Walkechtheit ist gut, die Schwefelechtheit schlecht, Lichtechtheit als Schwarz gut, als Grau mäßig. (Dyer Calico Printer 66. 351—52. 2/10. 1931.)

FRIEDEMANN.

**Ferd. A. Richter**, *Noch einiges über Asphalt und seine Verwendung zu Anstrichmitteln*. Allgemeine Angaben über Vork., chem. Zus., Lichtempfindlichkeit u. Löslichkeit von Asphalten u. die Eigg. von Asphaltlacken. (Farbe u. Lack 1931. 340—41. 15/7. 1931.)

SCHEIFELE.

**E. Markowicz**, *Fettsaure Aluminiumverbindungen und ihre Quellung in organischen Lösungsmitteln*. II. (Vgl. C. 1929. I. 944.) Gefälltes u. geschmolzenes Al-Palmitat u. -Stearat sowie geschmolzene schwach saure u. bas. Al-Linoleate wurden auf ihre Quellung in Bzl., Xylol, Dekalin, Terpentinöl, Sangajol u. Leinöl untersucht. Im allgemeinen wurden 20% der betreffenden Al-Salze in den Lösungsmm. angequollen, u. zwar bei den gefällten Prodd. k. u. w., bei den geschmolzenen nur w. Die resultierenden Quellkörper ließen sich in folgende Modifikationen einteilen: Undurchsichtige Pasten, durchsichtige Pasten, Salben, durchsichtige, elast. Gele, undurchsichtige, elast. Gele, durchsichtige, zähfl. Gele, undurchsichtige, zähfl. Gele u. Sole. Daneben gibt es Zwischenstadien. Tabellar. Übersicht. (Farben-Ztg. 36. 2050—51. 2086—87. 2122—24. 5/9. 1931.)

SCHEIFELE.

**Hans Wolff** und **J. Rabinowitz**, *Zur anstrichtechnischen Wirkung von Aluminiumstearat*. Vff. untersuchten die Wrkg. von Aluminiumstearat auf 1. das Absetzen von Farbkörpern in Mennige- u. Bleifarbe mit u. ohne Zusatz von 2% Aluminiumstearat, 2. die Verringerung des Ölbedarfs bei einer stark tonhaltigen Eisenrotfarbe u. 3. die Verwendung als Mattierungsmittel in reinem Esterharz- sowie in gleichteiligem Esterharz-Kolophoniumlack. Dabei ergab sich, daß durch Aluminiumstearat sowohl das Absetzen von Farbkörpern verringert als auch der Ölbedarf vermindert werden kann. Eine Herabsetzung des Ölbedarfs ist bereits bei einfachem Vermahlen des Pigments mit Aluminiumstearat möglich. Eine gleichzeitige Erhöhung der Rostschutzwrg. läßt sich jedoch nur dann erzielen, wenn das Vermahlen unter Zusatz von etwas Benzin ausgeführt wird. Auch die Streichfähigkeit wurde bei diesem Verf. bedeutend verbessert. Entgegen der Behauptung, daß möglichst saure Harzlacke zur Verwendung

mit Aluminiumstearat besonders geeignet seien, wurde festgestellt, daß diese Lacke im Gegenteil durch Aluminiumstearat noch verschlechtert werden, während bei reinen Esterharzlacken die Quellbarkeit verringert wird. Andererseits kann unter Umständen eine Hautbildg. verstärkt werden, wenn Aluminiumstearat in ungeeigneter Weise mit der Farbe kombiniert wird. (Farbe u. Lack 1931. 428—29. 16/9.) SCHEIFELE.

—, *Natriumsilicat, eine nützliche Chemikalie*. Verwendung von Natriumsilicat, insbesondere als Bindemittel für Feuerschutzfarben. (Times Imp. foreign Trade Engin. Suppl. 28. Nr. 664. 21. 28/3. 1931.) SCHEIFELE.

A.-B. Lorges, *Netzmittel und Emulgiermittel. Ihre Analyse und Prüfung*. (Rev. Chim. ind. 39. 130—34. 199—205. 293—97. 326—31. 40. 37—41. 169—73. 232—36. 1931.) SCHÖNFELD.

Th. Schickl, *Wie erkenne ich eine Schwefelfärbung?* Im Gegensatz zu direkten Farbstoffen bleiben Ausfärbungen von Schwefelfarbstoffen beim Abkochen mit W. oder mit verd. NH<sub>3</sub> unverändert. Zinnsalzlsg. entfärbt direkte Farben völlig, während Schwefelfarben meist nach Oliv umschlagen. Nachbehandelte Färbungen bleiben beim Abkochen mit NH<sub>3</sub>-Lsg. gleichfalls unverändert. Bas. Farbstoffe werden durch h. NaOH-Lauge zerstört, der äth. Auszug ergibt beim Ansäuern wieder die ursprüngliche Färbung. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergeben bas. Farbstoffe Lsgg. in der Farbe des Farbstoffs. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 531. 16/9. 1931.) FRIEDEMANN.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Wasch-, Reinigungs-, Netz- und Emulgierungsmitteln*, dad. gek., daß man Gemische höhermolekularer Alkohole, wie sie bei der katalyt. Hydrogenisation von Oxyden des Kohlenstoffs unter Druck neben oder statt Methanol erhalten werden, oder deren einzelne Bestandteile oder Fraktionen oder Destillationsrückstände in an sich bekannter Weise in ihre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ester bzw. deren Salze überführt. Dazu 2 Beispiele. (D. R. P. 535 853 Kl. 12o vom 28/3. 1929, ausg. 19/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Deutschland, *Netz-, Schaum-, Imprägnierungs- und Emulgierungsmittel*. Man setzt den neutralen, sauren oder alkal. Behandlungsbädern der Textilindustrie *Alkyl- oder Cycloalkylester* der Sulfonsäuren von substituierten aromat. KW-stoffen zu, z. B. die Ester von sulfonierten aromat. KW-stoffen, die durch Cl, NO<sub>2</sub>, OH oder COOH substituiert sind oder die Ester von *Naphthensulfonsäuren*. Die Ester können auch als Emulgierungsmittel bei der Herst. von *Pasten*, therapeut. u. kosmet. *Präparaten*, als Zusätze zu *Schädlingbekämpfungsmitteln*, als *Fellspalter*, als *Schutzkolloide* bei der Herst. von *Tinten*, sowie zum Emulgieren von *Fetten u. Ölen* verwendet werden. Die Monoester der aromat. *Sulfocarbonsäuren*, z. B. der *Sulfonaphthoesäuren* sind in freiem Zustande oder als Alkalisalze in W. ohne weiteren Zusatz von Emulgierungsmitteln l. (F. P. 705 708 vom 14/3. 1930, ausg. 11/6. 1931. D. Prior. 20/3. 1929. E. P. 350 595 vom 18/3. 1930, ausg. 9/7. 1931. D. Prior. 20/3. 1929.) SCHM.

H. Th. Böhme Akt.-Ges., Chemnitz, *Netz-, Durchdringungs-, Schaum- und Emulgierungsmittel*. Man verwendet die *Sulfonierungsprodd.* des *Laurylalkohols* oder *Myristylalkohols*. Die Prodd. sind auch als Zusätze zu *Schlichtemassen* geeignet u. wegen der leichten Löslichkeit der Ca-Salze auch als Zusätze zu *Färbe- oder Bleichbädern*, die mit hartem W. hergestellt sind, sowie als Zusätze zu den Behandlungsbädern in der *Lederindustrie*. (E. P. 350 432 vom 4/3. 1930, ausg. 9/7. 1931. D. Prior. 6/3. 1929.) SCHEDES.

Two-Tone Corporation, New York, übert. von: Pieter Mijer, New York, *Verfahren und Vorrichtung zum Färben von Textilstoffen*. Man verspritzt 2 Farbstofflsgg. zu feinsten Nebeln, scheidet aus diesen die größeren Tropfen ab u. führt die eine Seite des Gewebes unter den feinsten Tröpfchen des einen Farbstoffnebels, die andere Seite unter denen des anderen Farbstoffnebels durch. Die ganz feinen Tropfen dringen nicht wie die größeren durch das Gewebe durch, so daß man beide Seiten des Gewebes in verschiedenen Farben färben kann. Zweckmäßig erhitzt man das Gewebe vor dem Durchführen unter den verschiedenen Farbstoffnebeln. Die Vorr. zur Durchführung des Verf. ist durch 8 Zeichnungen erläutert. (A. P. 1 796 039 vom 30/6. 1924, ausg. 10/3. 1931.) SCHEDES.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung farbiger Musterungen auf Faserstoffen, Papier oder plastischen Massen* durch Einw. von Wärme u. Feuchtigkeit auf eine gefärbte Ware, die vor der Einw. der Wärme mit Stoffen behandelt ist, die unter dem Einfluß von Wärme u. Feuchtigkeit verändernd auf den aufgezogenen Farbstoff einwirken, dad. gek., daß man die Wärme u. Feuchtig-

keit lediglich an einzelnen Stellen der Ware unter Verwendung von Matrizen verschiedener Schichtdicke zur Einw. bringt. Beispiel: Ein mit Indigo gefärbtes Gewebe wird geklotzt mit 80 g ZnO, 600 g W., 200 g Natriumsulfoxylat, 40 g Anthrachinonteig, 50 g Benzylphenyldimethylammoniumchlorid. Läßt man das Gewebe glatt, gemeinsam mit einem gefalteten Stück Stoff, über einen h. Zylinder laufen, so werden lediglich die gegen den Zylinder gepreßten Stellen weiß geätzt. (D. R. P. 530 290 Kl. 18n vom 31/3. 1928, ausg. 25/7. 1931.) SCHMEDES.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, **Arnold Shepherdson** und **Leo Smith**, beide in Blackley, Manchester, *Verfahren zum Drucken von Stoffen, die aus Celluloseestern oder -äthern bestehen*, mit wasserunlöslichen Azofarbstoffen u. Nitrodiphenylaminfarbstoffen, gek. durch die Verwendung von Druckpasten, die Triäthanolamin enthalten (ca. 5%), zweckmäßig das Triäthanolamin des Handels. Man erhält tiefe Drucke. (E. P. 351 056 vom 21/3. 1930, ausg. 16/7. 1931.) SCHMEDES.

**Durand & Huguenin Akt. Ges.**, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Färben und Bedrucken von Mischgeweben aus Celluloseestern und Baumwolle mit Gallocyaninen*, dad. gek., daß man das nach dem Verf. des D. R. P. 526 193 mit Gallocyaninfarbstoffen gefärbte Gewebe nach der Fixierung des Farbstoffes auf der Celluloseesterfaser zur Fixierung des Farbstoffes auf der Baumwolle in an sich bekannter Weise mit einer Bichromatlg. behandelt. (D. R. P. 534 466 Kl. 8m vom 18/3. 1930, ausg. 26/9. 1931.) SCHMEDES.

**Durand & Huguenin Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Färben von tierischen Fasern mit Estersalzen von unlöslichen Farbstoffen*, die Chinongruppen oder chinonähnliche Gruppen — diese in reduzierter Form und verestert — enthalten, durch Aufziehenlassen dieser Estersalze aus saurem Bade auf die Faser u. Entwickeln der Färbung durch saure Oxydation, dad. gek., daß im Entw.-Bade l. Salze der Rhodanwasserstoffsäure, wie *Rhodanamon* oder *Rhodankalium*, mitverwendet werden. Als Farbstoffe sind angeführt die *Estersalze von Tetrabromindigo*, von *Leuko-4,4'-dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo*, von *Leukodibenzpyrenchinon* u. *Leuko-2-(5,7-dibromindol)-2-anthracenindigo*. An Stelle der Küpenfarbstoffe können auch Estersalze von unl. Azofarbstoffen verwendet werden, die Chinongruppen oder chinonähnliche Gruppen enthalten (siehe D. R. P. 461 500 u. E. P. 333 507), z. B. der Farbstoff aus diazotiertem *3-Chlor-2-amino-anthrahydrochinondischwefelsäureester* u. *2,3-Oxynaphthoesäure-o-anisidid*. (Oe. P. 124 716 vom 20/12. 1930, ausg. 10/10. 1931. D. Prior. 23/12. 1929.) SCHMEDES.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Streng**, Frankfurt a. M., und **Kurt Scholl**, Arnheim, Holland), *Verfahren zur Erzeugung von Weißreserven unter Eisfarben aus 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden*, dad. gek., daß man auf die mit der Lsg. eines 2,3-Oxynaphthoesäurearylides geklotzte u. getrocknete Baumwollware nichtflüchtige saure Mittel, wie schwefelsaure Tonerde, Weinsäure, Milchsäure, Citronensäure usw. aufdruckt, trocknet u. die getrocknete Ware dann mit Diazolsgg. von solchen Basen, welche in saurer Lsg. nicht mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden kuppeln, wie z. B. *4-Aminodiphenylamin* oder seine Deriv., entwickelt, wobei die Diazoverbb. entweder als neutrale Salze oder in so schwach alkal. Lsgg. angewendet werden, daß an den mit sauren Mitteln bedruckten Stellen die saure Rk. erhalten bleibt. Dann wird mit vorteilhaft angesäuertem W. nachbehandelt, gespült u. kochend geseift. (D. R. P. 531 474 Kl. 8 n vom 31/3. 1929, ausg. 10/8. 1931.) SCHM.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Franz Streng**, Frankfurt a. M., und **Kurt Scholl**, Arnheim, Holland), *Verfahren zur Herstellung von Buntreserven unter Eisfarben aus 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden*, dad. gek., daß man den im D. R. P. 531 474 genannten nichtflüchtigen sauren Mitteln Diazoverbb. von solchen Basen zusetzt, welche mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden in saurer Lsg. kuppeln, wie *4-Chlor-2-toluidin* oder *m-Chloranilin*. (D. R. P. 534 643 Kl. 8 n vom 4/4. 1929, ausg. 30/9. 1931. Zus. zu D. R. P. 531 474; vgl. vorst. Ref.) SCHMEDES.

**Louis Hermsdorf**, Chemnitz, Sachsen, *Verfahren zum Entfernen von Metallverbindungen aus mit Anilinschwarz gefärbten Textilien*, dad. gek., daß man diese mit verd. Flußsäure behandelt, die teilweise auch durch andere organ. oder anorgan. Säuren ersetzt werden kann. (D. R. P. 529 875 Kl. 8m vom 15/10. 1929, ausg. 18/7. 1931.) SCHMEDES.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von lumineszierenden oder phosphoreszierenden Textilmaterialien*. Man fixiert die Lumineszenz hervorrufenden Präparate, z. B. Sulfide des Zn, Ba, Ca, auf der Faser, indem man diese vor der Behandlung einer Quellung

unterwirft. Bei Stoffen aus Celluloseacetat oder anderen Celluloseestern verwendet man z. B. Aceton als Quellmittel. Zweckmäßig ist es, das Leuchtpräparat u. das Quellmittel gleichzeitig, z. B. unter Zusatz eines Verdickungsmittels, auf die Faser einwirken zu lassen. Die Textilien können vor der Einw. auch gefärbt werden u. die Einw. des Leuchtpräparates kann durch Aufdrucken in Form eines Musters erfolgen. (E. P. 340636 vom 8/10. 1929, ausg. 29/1. 1931.)

BEIERSDORF.

**Harold Grossman, Caldwell, und William S. Pritchard, New York, Beschleunigen des Absitzens von Pigmenten.** Zu der wss. Suspension des Pigmentes gibt man Al-Acetat. Das entstandene Al(OH)<sub>3</sub> wird koaguliert, wobei gleichzeitig das Pigment koaguliert wird. (A. P. 1 819 462 vom 24/2. 1927, ausg. 18/8. 1931.)

DREWS.

**Albin Winterling, Neunkirchen, Brennen von Ultramarin.** Man arbeitet nach dem Sodaverf. unter teilweiser Zuführung von Luft durch die Rk.-Masse. Bei den Tiegelöfen schiebt man zu geeigneter Zeit durch das Schauloch in Höhe der Ofensohle zwischen der äußersten Tiegelreihe u. der Ofenwandung mit den Feuerungskanälen je ein Fe-Rohr mit kleinen Löchern in Abständen von ca. 10 cm, welche gegen die Tiegelreihen gerichtet sind, in den Ofenraum. Mittels Gebläses wird an diesen O-ärmeren Stellen zwecks Verbrennung des S u. Oxydation Luft eingeblasen. (Oe. P. 124 709 vom 27/5. 1930, ausg. 10/10. 1931.)

DREWS.

**Josef Felix Turski, Warschau, Polen, Azofarbstoffe.** Man behandelt Aminoarylamide von o-Oxycarbonsäuren auf der Faser mit diazotierend wirkenden Mitteln u. neutralisiert dann; die diazotierte Verb. kuppelt mit sich selbst. Die Aminoarylamide erhält man durch Red. der Nitroarylamide oder durch Einw. der Diamine auf das Chlorid der o-Oxycarbonsäure. Durch Red. des m-Nitranilids oder des m-Nitro-toluidids der 2,3-Oxynaphthoesäure mit Na<sub>2</sub>S erhält man das *Aminoanilid* bzw. das *Aminotoluidid* der 2,3-Oxynaphthoesäure. Man suspendiert eine Mischung aus m-Phenylendiamin oder m-Toluyldiamin u. 2,3-Oxynaphthoesäure in Toluol u. gibt langsam PCl<sub>3</sub> zu. Salicylsäure kondensiert man mit m-Nitranilin u. reduziert mit Na<sub>2</sub>S. Man kondensiert 1 Mol. Benzidin mit 1 Mol. Salicylsäure. 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure kondensiert man mit 1 Mol. m-Nitranilin. m-Nitrobenzoesäure kondensiert man mit m-Nitranilin u. reduziert mit Na<sub>2</sub>S. Die so erhaltenen Verb. besitzen Affinität für alle Fasern. Eine Lsg. von m-Aminoanilid der 2,3-Oxynaphthoesäure in NaOH läßt man langsam in eine mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von NaNO<sub>2</sub> unter Rühren laufen, es entsteht ein roter Pigmentfarbstoff. Man kann diesen Farbstoff auch auf der Faser erzeugen. (E. P. 347 609 vom 28/1. 1930, ausg. 28/5. 1931.)

FRANZ.

**Scottish Dyes Ltd., Rhys Jenkin Loveluck, John Thomas, Ernest George Beckett, Grangemouth, Schottland, Herstellung von Derivaten der Benzoylbenzoesäure und des Anthrachinons.** Dichlor-2-benzoylbenzoesäuren, die das Chlor im Benzoesäurerest enthalten, werden mit Ammoniak oder Methylamin mit oder ohne Zusatz von Cu bei 120—140° umgesetzt, wobei Aminoderivv. von Chlor-2-benzoylbenzoesäuren erhalten werden, die durch Behandlung mit ringschließenden Mitteln, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oleum, in Aminochloranthrachinone übergeführt werden können. Die als Ausgangsprod. dienenden Dichlororthobenzoylbenzoesäuren sind beispielsweise aus Dichlorphthalsäureanhydrid, wie 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid, durch Kondensation mit Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> erhältlich. Z. B. werden 4 Teile aus 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid hergestellte Dichlor-2-benzoylbenzoesäure unter Rühren 12 Stdn. im Autoklaven mit 40 Teilen 30%ig. NH<sub>3</sub> auf 120° erhitzt. Das Rk.-Gemisch wird abgekühlt u. angesäuert, der Nd. wird abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. Die Hälfte des Chlors ist ersetzt worden. 2 Teile des Rk.-Prod., wahrscheinlich *Aminochlor-2-benzoylbenzoesäure*, werden in 20 Teilen Oleum von 5% gel., u. die Lsg. wird wenige Minuten auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird diese Rk.-Mischung zu 200 Teilen W. gegeben, der Nd. abfiltriert, säurefrei gewaschen u. getrocknet. Es scheint so hauptsächlich *1-Amino-2-chloranthrachinon* gebildet worden zu sein. Aus 4,5-Dichlor-2-benzoylbenzoesäure wird in ähnlicher Weise *2-Amino-3-chloranthrachinon* erhalten. (E. P. 347 613 vom 17/10. 1929, ausg. 28/5. 1931.)

R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellen von sauren Farbstoffen der Anthrachinonreihe.** 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsäure kondensiert man mit 2-Amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-4-sulfonsäure oder ihren Kernsubstitutionsprod. Die Farbstoffe färben grünstichigblau. Eine Mischung des N-Salzes der *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure* u. der *2-Amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-4-sulfonsäure*, erhältlich aus Tetrahydronaphthalin durch Sulfonieren,

Nitrieren u. Reduzieren, erhitzt man in W. unter Zusatz von Soda u. CuCl zum Sieden, der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade grünstichigblau. (E. P. 355 697 vom 26/4. 1930, ausg. 24/9. 1931.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellen von sauren Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Man kondensiert 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsäure oder ihre Salze mit Bz'-Aminodiphenylmethan-2-carbonsäure. Die Farbstoffe färben Wolle u. Seide wasch- u. walkecht blau. Man kann die Farbstoffe auch durch Einw. von Bz'-Aminodiphenylmethan-2-carbonsäure auf 1-Amino-2,4-dihalogenanthrachinon u. Ersatz des 2-Halogenes durch SO<sub>3</sub>H durch Behandeln mit Alkalisulfit herstellen. Durch Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClSO<sub>3</sub> gehen die Farbstoffe in neue grau-, braun- u. grünfärbende über. 2'-Aminodiphenylmethan-2-carbonsäure (I), Nadeln, F. 135—136°, erhältlich aus dem Lactam der o-Aminobenzoyl-o-benzoesäure durch Überführen in die o-Aminobenzoyl-o-benzoesäure u. Red. der letzteren, gibt in W. u. Soda mit dem Na-Salz der 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (II) einen Farbstoff, violette Krystalle, der Wolle u. Seide blau färbt. Den gleichen Farbstoff erhält man auch aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon u. I, u. darauffolgende Einw. von K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Behandelt man den aus II u. 2'-Aminodiphenylmethan-2-carbonsäure erhältlichen Farbstoff mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so erhält man einen Wolle u. Seide braun färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus 4'-Aminodiphenylmethan-2-carbonsäure, Nadeln, F. 174—175°, erhältlich aus 4-Chlorbenzoyl-o-benzoesäure u. NH<sub>3</sub> u. Red., u. II färbt grünstichigblau, durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht ein grau bis tiefschwarz färbender Wollfarbstoff. 3'-Aminodiphenylmethan-4',2-dicarbonensäure, darstellbar durch Red. von 3'-Aminobenzophenon-4',2-dicarbonensäure, gibt mit II einen Wolle u. Seide blau färbenden Farbstoff, der durch Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen blaugrün färbenden Wollfarbstoff liefert. 2'-Amino-4'-chloridiphenylmethan-2-carbonsäure, darstellbar durch Zers. des Lactams der 2-Amino-4-chlorbenzoyl-o-benzoesäure u. Red., gibt mit II einen blauen Farbstoff, der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen Wolle u. Seide braun färbenden Farbstoff liefert. (E. P. 355 716 vom 27/5. 1930, ausg. 24/9. 1931.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellen von sauren Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Man kondensiert 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsäure mit m-Aminobenzoyl-o-benzoesäure oder ihren Derivv. Man kann auch 1-Amino-2,4-dihalogenanthrachinon mit m-Aminobenzoyl-o-benzoesäuren kondensieren u. dann das 2-Halogenatom durch Alkalisulfit gegen die Sulfogruppe austauschen. Die Farbstoffe färben Wolle licht-, wasch- u. walkecht blau. Man kondensiert m-Aminobenzoyl-o-benzoesäure in W. u. Soda mit dem Na-Salz der 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (I) in Ggw. von CuCl u. fällt den Farbstoff mit Säuren. Der Farbstoff aus m-Amino-p-toluylo-benzoesäure u. I, aus 3'-Aminobenzophenon-4',2-dicarbonensäure, erhältlich durch Red. der Nitroverb., u. I liefern licht-, wasch- u. walkechte blaue Färbungen. (E. P. 355 743 vom 28/5. 1930, ausg. 24/9. 1931.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein, Robert Sedlmayr, Martin Corell, Heinrich Vollmann, Arthur Wolfram, Fritz Mayer, Heinrich Greune, Carl Zahn und Paul Ochwat), *Darstellung von Küpenfarbstoffen*. (Russ. P. 14 509 vom 9/7. 1925 u. 13/9. 1926, ausg. 31/3 1930. D. Priorr. 12/10. 1922, 8/8., 20/9. 1923, 30/1., 8/5. 1924, 14/3., 2/9., 30/12. 1925 u. 25/6. 1927. — C. 1924. I. 710 [E. P. 205 502], C. 1924. II. 2504 [E. P. 220 304], C. 1926. II. 653 [D. R. PP. 426 710 u. 426 711], C. 1926. II. 654 [E. P. 244 147], C. 1927. II. 336 [E. P. 263 845], C. 1928. II. 396 [D. R. P. 461 450] u. C. 1929. II. 496 [E. P. 306 874].) RICHT.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Delaware, *Herstellen von Schwefelfarbstoffpräparaten*. Eine wss. Paste aus dem aus 2,4-Dinitrophenol darstellbaren Schwefelfarbstoff u. Na<sub>2</sub>S wird auf einer Trockentrommel getrocknet u. dann in Flockenform abgeschabt, die erhaltenen nicht stäubenden Präparate sind l. in W. (E. P. 357 065 vom 25/2. 1931, ausg. 8/10. 1931. A. Prior. 25/2. 1930.) FRANZ.

**N. A. Saitzew**, U. S. S. R., *Verfahren zur Darstellung grüner Schwefelfarbstoffe*. Die aus p-Aminophenol u. einer 1-Arylamino-naphthalin-8-sulfonsäure gebildeten Indophenole werden mit Na<sub>2</sub>S in die entsprechenden Leukoverbb. übergeführt u. mit einer Cu-Salzlsg., z. B. CuSO<sub>4</sub>-Lsg., versetzt. — Z. B. wird p-Aminophenol in wss. NaOH gel. u. mit einer wss. alkal. Lsg. der 1-Phenylaminonaphthalin-8-sulfonsäure versetzt. Dann gibt man Eis dazu u. unter gutem Rühren eine 6,4 g akt. Cl im l. enthaltende NaOCl-Lsg., läßt 1 Stde. stehen, versetzt mit einer Na<sub>2</sub>S-Lsg. u. überläßt das Ganze während der Nacht sich selbst. Am anderen Tage gießt man eine CuSO<sub>4</sub>-Lsg. hinzu. Nach Zusatz von NaCl u. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H fällt die Cu-Leukoindophenolkomplexverb. aus,

die abfiltriert u. in üblicher Weise mit Na-Polysulfiden zum Schwefelfarbstoff verschmolzen wird. (Russ. P. 19 707 vom 16/12. 1927, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

## XI. Harze; Lacke; Firnis.

**Andrew Fraser**, *Anlage für die Fabrikation von Kunstharzen.* (Trans. Rubber Ind. 6. 516—25. April 1931.) SCHEIFELE.

**Ray C. Martin**, *Synthetische Harze.* Angaben über Zus. u. Eig. flüchtiger Kunstharzlake. (Metal Ind. [New York] 29. 293—94. Juli 1931.) SCHEIFELE.

—, *Pigmente und Farbstoffe für plastische Massen.* (Times Imp. foreign Trade Engin. Suppl. 28. Nr. 664. 17. 28/3. 1931.) SCHEIFELE.

**John Mc E. Sanderson**, *Resyle und die Farbenindustrie.* Vf. führt aus, daß die Resyle (modifizierte Glycerinphthalharze) die an sie gestellten Ansprüche (Ersatz teurer Bestandteile in der Farbenindustrie; Bldg. neuer Prodd. mit bisher unerreichten Eig.) befriedigend erfüllen werden. Einteilung u. Besprechung der Resyle nach 4 Gruppen. 1. Lacktyp oder gesättigte Resyle u. Resylbalsame. 2. Oxydierender Typ oder ungesättigte Resyle. 3. *Teglac* oder Glycerinphthalharze, mit natürlichen Harzsäuren modifiziert. 4. Verschiedene Typen für Spezialzwecke. (Drugs, Oils Paints 47. 136—38. Sept. 1931.) KÖNIG.

**W. Karo**, *Die deutschen Patente über Nitrocelluloselacke.* (Nitrocellulose 2. 150—52. 172—73. Sept. 1931.) H. SCHMIDT.

**L. R. Hickson**, *Celluloseesterlacke und -emailen.* Vf. berichtet über die Fortschritte im Jahre 1930 auf dem Gebiet der Celluloseesterlacke u. bespricht im einzelnen Celluloseester u. -äther, Lösungs- u. Weichhaltungsmittel, sowie Harze u. verschiedene andere Materialien. (Reports Progress appl. Chem. 15. 377—82. 1930. Sep.) SCHEIF.

—, *Äthyllaktat.* Reine Nitrocelluloselacke sowie solche mit Harzester, welche jeweils 5% hochsiedende Lösungsm., u. zwar Äthyllactat, Butylpropionat u. synthet. Amylacetat enthielten, wurden in frischem Zustande sowie nach einjähriger Lagerung in Kannen auf Säurezahl geprüft. Dabei ergab sich, daß Äthyllactat nicht stärker hydrolysierte u. damit prakt. ebenso stabil ist wie die anderen untersuchten Lösungsm. (Brit. ind. Finishing 2. 166. Sept. 1931.) SCHEIFELE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von in trocknenden Ölen und in flüchtigen, organischen Lösungsmitteln leicht löslichen, völlig homogenen Trockenstoffextrakten* aus der Gruppe der Schwermettall- u. Erdalkalisalze der Naphthensäuren, einzeln oder in Mischung untereinander u. in beliebiger Konz., dad. gek., daß als Lösungsm. die Fettsäuren trocknender oder halbtrocknender Öle, wie von Leinöl, Holzöl, Sojaöl, Mohnöl u. a. verwendet werden. Die Herst. der Lsgg. wird an die Herst. der Trockenstoffe unmittelbar in einem Arbeitsgang angeschlossen. Beispiel: 1000 Gewichtsteile techn. reine Naphthensäure werden bei Kochtemp. je nach der Säurezahl mit 200—210 Gewichtsteilen NaOH unter Rühren verseift, die klare Seifenlsg. wird mit einer Lsg. von etwa 630—650 Gewichtsteilen Kobaltsulfat ausgefällt, der entstandene Nd. h. ca. dreimal gewaschen, nach Ablassen des letzten Waschwassers durch einen kurzen Schmelzprozeß bei ca. 130° entwässert, wobei gleichzeitig die zum Lösen erforderliche Menge Leinölsäure zugesetzt wird. Die gangbarsten Konz. sind: fester Trockner zu Leinölsäure wie 1:1, 2:1, 4:1 usw. (Oe. P. 123 670 vom 29/8. 1930, ausg. 10/7. 1931. E. P. 339 865 vom 4/2. 1930, ausg. 8./1. 1931. D. Prior. 22/4. 1929.) ENGEROFF.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Georg Knöffler**, Düneberg), *Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten von Kunstharzen*, die trocknenden Charakter besitzen, dad. gek., daß man die Harze in Form wss. Emulsionen mit Luft oder O-haltigen Gasen behandelt. — Z. B. werden 600 Teile eines aus *Phthalsäureanhydrid*, *Glycerin* u. *Leinölsäure* hergestellten Harzes mit 2600 Teilen W., 5 Teilen Lederleim, 1,7 Teilen PbO, 0,6 Teilen MnCl<sub>2</sub> u. 5 Teilen NH<sub>3</sub> (D. 0,91) verührt. Durch das Gemisch wird 15—20 Stdn. bei 45° Luft geblasen, wodurch das fl. Harz in feste, körnige Form übergeht. In ähnlicher Weise läßt sich *Tallölglycerid* verfestigen. Als Öle sind auch *Ricinensäure* oder *Leinöl* verwendbar. (D. R. P. 533 799 Kl. 22 h vom 13/3. 1930, ausg. 18/9. 18931.) NOUVEL.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, V. St. A., *Herstellung von löslichem Polyvinylchlorid.* Man läßt Vinylchlorid bei 90—130° unter Druck (mindestens 13,5, zweckmäßig 34 Atm.) allmählich durch eine Rk.-Röhre laufen, in Ggw. eines Katalysators



u. eines Lösungsm., das kein Alkohol oder aliphat. KW-stoff sein soll, z. B. Toluol, Bzl., Solventnaphtha, Aceton, Äthylchlorid usw. Obwohl auch Alkohole u. aliphat. KW-stoffe in Mischung miteinander etwas l. Polymerisat geben, wird bei ihrer Verwendung das Rk.-Rohr verstopft. Die stündlich durch das Rk.-Rohr laufende Vinylchloridmenge soll  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  des Volumens des Rk.-Rohres betragen, die Konz. des gel. Vinylchlorids 50—70%. Das Polymerisat ist in aromat. KW-stoffen, auch Aceton, l., die Lsg. zeigt geringe Viscosität. Das Polymerisat kann durch längeres Erhitzen nicht in das  $\alpha$ -Polymere übergeführt werden. Es eignet sich zur Herst. von *Lacken*, *Überzügen* u. *elast. Massen*. — Eine Mischung aus 1500 Tln. Vinylchlorid, 1000 Tln. Toluol u. 45 Tln. Benzoylperoxyd wird unter einem N-Druck von 34 Atm. bei 115—120° durch eine 1 m lange, mit Pb ausgekleidete Röhre mit einem Volumen von 463 cm in einer Menge von 300 cm/Stde. getrieben. Man erhält das Polymere in einer Menge von 50,3% als braune Lsg. (SZ. 6.0.) Statt Benzoylperoxyd kann man auch Toluyl-, Palmityl-, Acetyl- oder Ba-Peroxyd, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ozon oder ein Ozonid verwenden. (F. P. 709 562 vom 16/1. 1931, ausg. 11/8. 1931. A. Prior. 20/1. 1930.) PANKOW.

**Albert Carbonel**, Frankreich, *Herstellung von plastischen Massen*. Phenole werden mit überschüssigem CH<sub>2</sub>O in Ggw. von Na-Alginat kondensiert. — Z. B. werden 1100 g *m-p-Kresol*, 2710 g CH<sub>2</sub>O u. 600 g Na-Alginat 39 Min. erhitzt. Man kühlt auf 50° ab, säuert schwach an, läßt 2 Tage absitzen, trennt die Schichten u. härtet das erhaltene *Harz* in Formen bei niedriger Temp. Die so darstellbaren Prodd. sind weiß u. lassen sich beliebig färben. (F. P. 711 130 vom 13/5. 1930, ausg. 4/9. 1931.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff oder Thioharnstoff und Formaldehyd oder dessen Polymeren* durch Erhitzen oberhalb 100° unter Druck in Ggw. von organ. Lösungsmm. mit freier OH-Gruppe. — Gleiche Gewichtsmengen *Dimethylolharnstoff* u. *Isobutanol* werden 2 Stdn. bei 135° u. 8 at erhitzt. Nach dem W.-Dampfdestillieren wird ein festes Kondensationsprod. erhalten, das zu Formstücken verpreßt oder zur Herst. von *Lacken* verwendet wird. — 240 Teile *Dimethylolharnstoff*, 60 Teile *Dimethylolthioharnstoff* u. 300 Teile *Isobutanol* werden 2 Stdn. bei 120° u. 7 at erhitzt u. in gleicher Weise aufgearbeitet. (F. P. 711 788 vom 23/2. 1931, ausg. 17/9. 1931. D. Prior. 26/3. 1930.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schladebach**, Dessau, und **Herbert Hähle**, Dessau-Ziebigk), *Verfahren, um Harzlösungen lichtecht zu färben*, dad. gek., daß man sie vor, bei oder nach dem Färben mit bas. Gruppen enthaltenden Azo- oder Anthrachinonfarbstoffen, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten u., soweit sie Anthrachinonfarbstoffe sind, den Rest des Anthrachinons nur einmal im Mol. enthalten, mit organ. Deriv. des NH<sub>3</sub> behandelt. — Z. B. erhält man mit *2-Amino-1-methylbenzolazo-2-aminonaphthalin* oder *4-Nitro-2-äthoxy-1-aminobenzolazo-2-aminonaphthalin* oder *Anilinazo-2-aminonaphthalin* u.  $\beta$ -*Aminoäthanol* einen orange bzw. blaurot bzw. gelborange gefärbten, mit *1-Methylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon* u. *Benzylamin* oder *Triäthanolamin* einen blauen, mit *1-Oxy-4-dioxäthylaminoanthrachinon* u. *Oxäthylbenzylamin* einen rotvioletten *Lack*. (D. R. P. 533 801 Kl. 22 h vom 23/8. 1927, ausg. 18/9. 1931.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Häuten, Folien Lacken und Überzügen mit Krystallmusterung*, gek. durch einen Zusatz von wasserunl. Harnstoff (Diäthylidiphenylharnstoff) oder Urethanderivv. (Fenchyl-, Isobornyl-, Phenyl-, Isobutylester der Phenylcarbaminsäure) zu der Celluloselg. Man vermischt z. B. 20 Teile Diäthylidiphenylharnstoff, 5 Teile Nitrocellulose, 2,5 Teile Butanol, 35 Teile Äthylacetat, 14,8 Teile Butylacetat, 22,7 Teile Bzn. (F. P. 704 878 vom 3/11. 1930, ausg. 28/5. 1931. D. Prior. 5/11. 1929.) ENGEROFF.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Rodleben b. Roßlau, Anhalt, *Verfahren zur Herstellung von Lacken, Filmen, plastischen Massen u. dgl. aus Celluloseäthern u. -ester, insbesondere Acetylcellulose*, gek., durch die Verwendung von Estern aliphat. oder aromat. Ketosäuren, insbesondere der Ketobuttersäure mit fettaromat., hydroaromat. oder hochmolekularen aliphat. Alkoholen als *Lösungs-, Gelatinierungs-, Weichhaltungsmittel*. — Beispiel: In einer geeigneten Apparatur werden 1,7 kg Acetylcellulose, 1,8 kg Alkohol, 2,0 kg Aceton, 18,0 kg Methyläthylketon, 1,2 kg Methylcyclohexylester der  $\beta$ -Ketobuttersäure bis zur erfolgten Lsg. u. Homogenität in üblicher Weise verrührt. Man erhält so nach erfolgter Klärung eine blanke Lsg., die beim Auftrocknen einen glatten, geschmeidigen Film hinterläßt. (D. R. P. 535 168 Kl. 22h vom 6/2. 1930, ausg. 7/10. 1931.) ENGEROFF.

**M. S. Ssokolow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von Lack*. Weitere Ausbdg. des Verf. nach Russ. P. 15486, darin bestehend, daß man eine Mischung aus Montanwachs, Leinöl, S u. Talg auf 400° erhitzt u. nach dem Erkalten mit Terpentinöl verd. (Russ. P. 18 847 vom 26/3. 1929, ausg. 31/1. 1931. Zus. zu Russ. P. 15 486; C. 1931. II. 504.)

RICHTER.

**Commercial Solvents Corp.**, Terre Haute, übert. von: **Charles L. Gabriel**, Terre Haute, Indiana, V. St. A., *Herstellung von Lacken* zum Grundieren auf glatten Flächen, z. B. Metall, bestehend aus 1,8 kg Schellack, gel. in 3,8 l A. u. 28 g Dibutylphthalat. An Stelle des letzteren können auch weitere Haftmittel, wie z. B. Alkylester der Citronen-, Apfel-, Malein-, Wein-, Phthal-, Oxal- u. Phosphorsäure, Trikresyl-, Triphenylphosphat, Acetin usw. verwendet werden. Für Spritzverf. empfiehlt sich eine Verdünnung mit Butylalkohol. (A. P. 1 813 735 vom 30/7. 1924, ausg. 7/7. 1931.)

ENGEROFF.

**Hudson Motor Car Co.**, übert. von: **Ralph Z. Hopkins** und **Albert E. Fellers**, Detroit, und **Oscar T. Coffelt**, Grosse Point, V. St. A., *Farb-, Lackanstriche u. dgl. auf Metallen*. Die Trägermetalle werden gereinigt, gebeizt, gewaschen u. mit seifenhaltigen Lsgg. behandelt, welche die anhaftenden Säurereste neutralisieren u. einen Rückstand hinterlassen, der sich in der aufzubringenden Farbe o. dgl. löst. (A. P. 1 814 600 vom 29/12. 1928, ausg. 14/7. 1931.)

KÜHLING.

**British Celanese Ltd.**, London, *Lacküberzug auf Holz oder anderem porösen Material auf Celluloseesterbasis* unter Aufbringung eines ein nicht trocknendes Öl enthaltenden Untergrundes. — Zunächst wird ein Gemisch aus 20 Teilen Cocosöl, 32 Teilen chinesisches Ton, 10,7 Teilen SiO<sub>2</sub> (Silix), 7,1 Teil Ruß u. 30 Teilen Gasolin aufgetragen. Nach 10 Min. wird der Überschuß abgerieben u. ein Lack aufgetragen, der 57 Teile Celluloseacetat, 57 Teile eines schmelzbaren u. l. Phenol-Aldehydharzes, 22,8 Teile Diäthylphthalat, 232 Teile Aceton, 145 Teile Bzn., 102 Teile A. u. 152 Teile Milchsäureäthylester enthält. (E. P. 342 211 vom 9/4. 1930, ausg. 19/2. 1931. A. Prior. 22/5. 1929.)

M. F. MÜLLER.

**Julius Lewy**, Berlin, *Farb- und Lackentfernungsmittel*, bestehend aus 90 Teilen Methylenchlorid, 5 Teilen Acetylcellulose u. 5 Teilen Stearin oder eines anderen Fettstoffes. Dabei wird von der Mitverwendung von A. oder eines Äthers abgesehen. (E. P. 357 184 vom 18/6. 1930, ausg. 15/10. 1931. D. Prior. 20/6. 1929.)

M. F. MÜLLER.

## XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

**T. R. Dawson**, *Hartgummi und dessen wichtigste Anwendungsmöglichkeiten*. (Times Imp. foreign Trade Engin. Suppl. 28. Nr. 664. 18. 28/3. 1931.)

SCHEIFELE.

**Paul Bary**, *Reaktion des Schwefeldioxyds und des Schwefelwasserstoffs in Kohlenwasserstoffen*. Die Bldg. von kolloidalem S durch Mischung von H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub> ist schon oft beobachtet worden, aber immer im wss. Medium. Die Rk. im KW-stoff-Medium ist weniger bearbeitet. PEACHEY (C. 1920. IV. 183) erzeugt so den S zur Vulkanisation des Kautschuks. Der S ist in diesem Falle sehr akt., diese Aktivität wird auf seine kolloidale Form zurückgeführt. Vf. wehrt sich gegen diese Auffassung, da kolloidaler S unl. ist u. die erste Stufe der Vulkanisation die Lsg. des S ist. Bei der Vulkanisation wird der amorphe S durch Hitze in l. verwandelt. PEACHEY vulkanisiert aber bei tiefer Temp. Vf. zieht die Bldg. von kolloidalem S in Zweifel. Es werden 2 Lsgg. von SO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S in Toluol bereitet u. gemischt. Die Mischung bleibt zunächst klar, um sich nach einiger Zeit zu trüben. Nach einigen Stunden hat sich am Glasrand S-Substanz abgeschieden, die mikroskop. untersucht wird. Man findet eine ölige Fl., die im Laufe von Tagen langsam kristallisiert. Vf. glaubt, daß die beobachteten Phänomene im Kautschuk die gleichen sind wie im Toluol u. daß die Aktivität des S durch seine feine Verteilung hervorgerufen wird, nicht aber durch seinen kolloidalen Charakter oder durch seine erst viel später eintretende Krystallisation. (Rev. gén. Caoutchouc 8. Nr. 71. 25—27. Mai-Juni 1931.)

BONDY.

**C. W. Sanderson**, *Der Wert des Kautschukkohlenwasserstoffes in Regenerat*. Durch Gebrauchsprüfung von Reifenmischungen, die mit Alkaliregenerat hergestellt waren, ergab sich, daß der Wert des Regenerat-KW-stoffes bis zu einem Maximum von 50% des Wertes für Rohkautschuk zunimmt. Die Abnutzungsfestigkeit nimmt infolge der mangelnden Ausgleichsmöglichkeit an Füllstoffen ab. (Ind. engin. Chem. 23. 989—91. Sept. 1931.)

ALBU.

**M. J. De France und W. J. Krantz**, *Der Wert des Weichmachungsmittels in Reifenmischungen*. Die Wrkg. von Kiefernteer, Mineralrubber u. Stearinsäure auf die Güte von Captaxbeschleuniger-Mischungen wurde durch Gebrauchs- u. Laboratoriumsprüfung untersucht. Eine Mischung von 100 Teilen Kautschuk, 40 Teilen Gasruß, 15 Teilen ZnO, 3 Teilen S, 1,25 Teilen Captax u. 4 Teilen Stearinsäure, zu der wechselnde Mengen der Weichmachungsmittel zugesetzt wurden, ergab bei Herabsetzung der Stearinsäuremenge, die in Mischungen mit 4 Teilen Kiefernteer vorgenommen wurde, eine Verminderung der Zugfestigkeit. Bei zunehmendem Geh. an Weichmachungsmitteln nimmt die Dehnung zu, Modul u. Zugfestigkeit dagegen ab. Eine genaue Übereinstimmung von Laboratoriums- u. Gebrauchsprüfung konnte nicht erzielt werden. (Ind. engin. Chem. 23. 824—27. Juli 1931. Akron, Ohio.) ALBU.

**T. L. Garner**, *Die Prüfung von Kautschukrüßen*. Die Prüfung soll sich erstrecken auf Ermittlung der Feuchtigkeit nach der Xylol-Methode u. der flüchtigen Substanz, des Aschegeh. u. in manchen Fällen des S-Geh. Zu diesem Zwecke mischt man Ruß mit einer Mischung aus 2 Teilen MgO u. 1 Teil wasserfreier Soda in einem Tiegel, bedeckt den Tiegelinhalt noch mit 1 g dieser Mischung u. erhitzt ihn langsam im Verlauf 1/2 Stde. auf Rotglut (elektr. Ofen), bis alle Rußteilchen verschwunden sind, u. bestimmt die gebildete SO<sub>2</sub> in der üblichen Weise. Die Best. des Farbvermögens usw. erfolgt zweckmäßig durch Verreiben von ZnO mit dem Ruß unter Zusatz von Glycerin bis zur steifen Paste. Die D. wird mit technisch hinreichender Genauigkeit am einfachsten durch Vergleichsbest. in entsprechenden Mischungen erhalten. Die Rußprüfung wird durch Ermittlung des Adsorptionsvermögens u. der versteifenden Wirkung ergänzt; letztere erfolgt durch Messung der Rußmenge in einer dünnen Kautschuklg., die in einer gegebenen Zeit nicht auscentrifugiert werden kann. (Chem. Age 22. 536. 7/6. 1930.) FROM.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, übert. von: **George Lutz**, Rocky River, V. St. A., *Herstellung des Piperidinsalzes der Pentamethylendithiocarbaminsäure*. Man läßt Piperidin auf CS<sub>2</sub> in Gasolin einwirken. Beim Erkalten krystallisiert das Salz aus u. wird bei 35° getrocknet. Es bildet ein farbloses Pulver, das als Beschleuniger verwendet werden soll. — Das Prod. ist reiner als die ohne Anwendung von Lösungsm. hergestellten. (A. P. 1 823 499 vom 11/5. 1929, ausg. 15/9. 1931.) ALT.

**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **Ludwig J. Christmann**, New Jersey, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*. Man verwendet Substanzen der Formel  $R-N\left\langle \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \right.$ , worin R bedeutet Aryl, R' Alkyl oder Aryl u. R'' Alkyl. Genannt sind Methyläthylphenylamin, Methylbenzylamin u. Tribenzylamin, (A. P. 1 825 654 vom 28/8. 1928, ausg. 6/10. 1931.) PANKOW.

**Oscar Churnside Hosking**, Sidney, *Kautschukregeneration*. Der grob gemahlene Altkautschuk wird mit geringen Mengen von in einem Lösungsm., wie Bzl. dispergierten Rohkautschuk, vermischt. Man läßt die M. bei rotm., also unwirksamen Licht trocknen u. verarbeitet auf Sohlen oder Fußbodenbelag oder unterwirft die trockene, jedoch poröse, schwammartige M. einer Druck- u. Wärmebehandlung, wodurch sie fest wird. Im Kautschuk erhaltenes Gewebe wird dabei ohne Zerstörung mitverarbeitet. (Aust. PP. 22 871/29 u. 25 638/30 vom 7/10. 1929, ausg. 5/11. 1930.) PANKOW.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Herstellung thermoplastischer Massen aus fetten Ölen*. Man setzt die Seife nicht wie im Hauptpat. nach, sondern vor oder während der Behandlung des Öls mit dem Gas zu, wobei unter Seifen nicht nur die Alkali-, sondern auch andere Salze höherer Fettsäuren, wie die Mg-Salze, entstanden werden sollen. Man kann die Seifen während der Behandlung in der M. entstehen lassen, z. B. durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkaliverbb. wie der Carbonate, Bicarbonate, Sulfit, Hydro- u. Bisulfite, Sulfide u. Sulfhydrate, zu den Ölen. — Eine Mischung von 5 Teilen NaHSO<sub>3</sub> u. 100 Teilen Fischöl wird bei Unterdruck bei 250 bis 260° 2 Stdn. unter Rühren erhitzt, wobei SO<sub>2</sub> entweicht. Man erhält eine pastenförmige M., die vulkanisiert kautschukartige Eigg. besitzt. (F. P. 38 919 vom 5/8. 1930, ausg. 10/8. 1931. E. Prior. 9/8. 1929. Zus. zu F. P. 700 074; C. 1931. II. 660.) PANKOW.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, übert. von: **Bunbury Hugh Mills**, Manchester, *Herstellung thermoplastischer Massen aus ungesättigten fetten Ölen*, dad. gek., daß man die fetten Öle bei Tempp. von 200° u. darüber in Ggw. indifferenten Gase polymerisiert u. noch Salze hochmolekularer, gesätt. Fettsäuren zu den Polymerisationsprodd. zufügt. Die Polymerisation wird im luftverdrängten Raum zu Ende geführt. Die so erhaltenen Prodd. lassen sich in Ggw. von Beschleunigern, Aktivatoren

u. unter Zugabe von Pigmenten u. Füllmitteln vulkanisieren. (Ung. P. 101 998 vom 6/8. 1930, ausg. 16/2. 1931. E. Prior. 8/8. 1929.) G. KÖNIG.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Bert. S. Taylor**, Akron, V. St. A., *Dekorieren von Gummwaren*. Vulkanisierte oder nicht vulkanisierte Gummwaren erhalten eine Bindschicht aus Nitrocelluloseester oder Schellacklg. oder Kautschuk. Diese wird nach kurzen Antrocknen mit Metallpulver eingestreut u. mit einer Deckschicht evtl. aus Kautschuk, der mit Chlorschwefeldämpfen vulkanisiert wird, überzogen. (A. P. 1 825 252 vom 19/4. 1929, ausg. 29/9. 1931.) BRAUNS.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, **Anthony James Hailwood**, **William Johnson Smith Naunton**, **Alexander Stewart** und **Arnold Shephardson**, Manchester, *Färben von Kautschuk*. (E. P. 334 688 vom 15/8. 1929, ausg. 2/10. 1930. Zus. zu E. P. 304 376; C. 1929. I. 2480. — C. 1931. II. 145 [F. P. 699 659].) PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Hans Tochtermann**, Mannheim, *Färben von Kautschuk*. (Nachtrag zu F. P. 673 981; C. 1930. I. 2322.) Man versetzt die Farbstoffdispersionen gleichzeitig mit schwer flüchtigen organ. Substanzen, wie *Alkoholen*, z. B. Butyl- oder Benzylalkohol, Glykol, Glycerin oder Cyclohexanol, *Estern*, z. B. Glycerinacetat oder Triarylphosphat, *Athern*, z. B. Äthylenglykolalkyl- oder -aryläther, *Ketonen*, z. B. Cyclohexanon, *Aminen*, z. B. Triäthanolamin, *Xylidinen*, *KW-stoffen*, z. B. fl. oder festes Paraffinwachs, Mineralöl, natürlichen vegetabil. oder animal. *Fetten*, *Wachsen* oder *Sulfonierungsprodd.* letzterer, z. B. Türkischrotöl, *Seifen* u. a. Sie bewirken eine bessere Verteilung des Farbstoffes im Kautschuk. (A. P. 1 823 921 vom 8/4. 1929, ausg. 22/9. 1931. D. Prior. 28/4. 1928.) PANKOW.

**Anode Rubber Co. Ltd.**, London, *Verfahren zur Erzeugung von gefärbten Niederschlägen organischer Stoffe auf elektrisch leitenden Gegenständen*. (D. R. P. 520 323 Kl. 39b vom 30/4. 1926, ausg. 10/3. 1931. A. Prior. 8/6. 1925. — C. 1926. II. 500 [A. P. 1 580 795].) FRANZ.

**Barrett Co.**, New Jersey, übert. von: **Arthur B. Cowdery**, Needham, *Herstellung von zur Färbung von Gummimassen geeigneten Pigmenten*. Steinkohlenteer, welcher wenigstens 40% eines vornehmlich aus feinverteiltem C bestehenden Rückstandes enthält, wird zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile dest. Der in Bzl. unl. Rückstand soll einen F. von ca. 220° F aufweisen; er dient zur Färbung von Gummi. (Hierzu vgl. E. P. 243 384; C. 1926. I. 2979.) (A. P. 1 820 444 vom 6/11. 1923, ausg. 25/8. 1931.) DREWS.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, England, *Herstellung von Kautschuküberzügen mittels Kautschukumwandlungsprodukten, Aldehydkondensationsprodukten oder ihren Mischungen*. Man kondensiert *HCHO*, seine Polymeren oder Derivv., wie *Methylal*, *Trioxymethylen*, *Paraformaldehyd* oder *Hexamethylentetramin* in Ggw. eines Kondensationsmittels mit *Kautschuk* oder *Ketonen*, wie *Cyclohexanon* oder seinen Substitutionsprodd., *Campher*, *Benzophenon*, *Acetophenon* oder *Aceton* oder ihren Mischungen u. erhält klebende Massen, die sich zur Herst. von Kautschuküberzügen auf Metall, Glas oder Hartkautschuk als Bindemittel eignen. Guttapercha kann der Klebmasse zugesetzt werden. — Man löst 20 g Methylcyclohexanon in 100 ccm PÄe., gibt 25 ccm Methylal zu u. unter Köhlen allmählich 50 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach 24 Stdn. gießt man das Gemisch in k. W., macht mit NH<sub>3</sub> alkal., trocknet, gibt eventuell die gleiche Menge Guttapercha zu, löst in CS<sub>2</sub>, streicht die Lsg. auf eine Metallfläche, preßt eine Kautschukplatte auf u. vulkanisiert. — 10 g gewalzter Kautschuk werden in 100 ccm Petroleum gelöst, 60 g Methylcyclohexanol, 50 ccm konz. HCl u. unter Köhlen 25 ccm Methylal zugesetzt. Man arbeitet weiter wie oben. — Die erhaltenen Umwandlungsprodd. können auch in wss. Dispersionen übergeführt u. durch Tauchen oder Elektrophorese auf die Metallfläche aufgebracht werden, worauf der eigentliche Kautschuküberzug ebenfalls elektrophoret. aufgebracht wird. Vor oder nach der Kondensation können Vulkanisiermittel, Farbstoffe, Erweicher, Beschleuniger, Schutzstoffe zugesetzt werden. (F. P. 709 816 vom 13/1. 1931, ausg. 13/8. 1931. E. Prior. 24/3. u. 5/6. 1930.) PANK.

**Harzer Achsenwerke G. m. b. H.**, Bormum am Harz, *Herstellung von säure- und alkalibeständigen Kautschukverkleidungen auf Metallgegenständen*. Die Verkleidung der Metallstücke mit Kautschuk wird mit Hilfe einer Zwischenschicht durchgeführt, die man nach dem Spritzverf. herstellt. Die Verkleidung kann auch auf durchlochten metall. Scheiben angebracht werden. (F. P. 678 592 vom 17/7. 1929, ausg. 2/4. 1930. D. Prior. 27/8. u. 15/9. 1928.) HORN.

**Anode Rubber Co., Ltd.**, England, *Kautschuküberzüge auf Metall*, Man scheidet auf dem Metall zunächst aus einer Dispersion eines Gemisches von einem thermoplast. Kautschukisomeren (A. P. 1 605 180; C. 1927. I. 3143) u. Harzen, wie Kopal u. a. *elektrophoretisch* einen als Zwischenschicht dienenden Kautschuküberzug ab u. hierauf aus einer gewöhnlichen Kautschukdispersion den eigentlichen Überzug. Man erhält durch die Zwischenschicht eine bessere Haftung. Fe wird vorher zweckmäßig galvan. mit Zn überzogen, da die Eisenoxyde den Kautschuk verfärben. (F. P. 703 072 vom 1/10. 1930, ausg. 23/4. 1931. A. Prior. 4/11. 1929.) PANKOW.

**Dunlop Rubber Co., Ltd.**, England, *Kautschuküberzüge auf Metall, Glas, Hartkautschuk*. (Nachtrag zu E. P. 343 531; C. 1931. II. 506.) Man kann die Einw. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw. auf Guttapercha oder Balata auch in Ggw. von Phenolen vor sich gehen lassen. Den Massen können ferner Vulkanisationsmittel, Beschleuniger, Farbstoffe, Erweicher usw. zugesetzt werden. (F. P. 707 969 vom 18/12. 1930, ausg. 17/7. 1931.) PANKOW.

**Ohio Rubber Co.**, übert. von: **Budd Bronson**, Ohio, *Kautschuküberzüge auf Holz*. Man überzieht das Holz, zweckmäßig eine Sorte, die wenig Harz, Gummi u. Öl enthält, zunächst durch Auftragen mit einer dünnen Metallschicht (aufspritzen von geschmolzenem Metall, wie Pb, auch Zn, Cu, Al, Messing), bringt auf diese Zwischenschicht eine Kautschukschicht u. vulkanisiert. (A. P. 1 819 147 vom 30/1. 1929, ausg. 18/8. 1931.) PANKOW.

**F. B. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **Harold Gray**, Akron, V. St. A., *Verbinden von Kautschuk mit Metall, Porzellan, Glas, Bakelit u. dgl.* unter Verwendung einer gut haftenden Zwischenschicht aus organ. Stoffen, welche unter Oxydation bei höherer Temp., z. B. 160°, erhärten. Zu diesen Stoffen gehören u. a. Kautschuk, Kautschukderiv., Canadabalsam, Harze, Kunstharze, trocknende Öle. Die eigentliche Kautschukschicht, z. B. ein mit Kautschuk versehener Gewebestreifen, wird aufvulkanisiert bzw. unter Druck u. Hitze aufgepreßt oder unter Verwendung eines Lösungsm. für beide Schichten aufgebracht. (A. P. 1 801 667 vom 22/4. 1927, ausg. 21/4. 1931.) BRAUNS.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

**H. Colin und P. Billon**, *Kali in der Schlempe von Zuckerrüben*. Die Zuckerrübenschlempe ist relativ reich an K<sub>2</sub>O. Letzteres ist fast ausschließlich an organ. Säuren gebunden u. läßt sich durch W. auslaugen. (Compt. rend. Acad. Sciences 192. 1746—48. 29/6. 1931.) GRIMME.

**H. Ellis**, *Die Mikroskopie der Stärke*. Nach einer Übersicht über die chem. u. biolog. Natur der Stärke u. die Anwendung der Stärke in der Textilindustrie beschreibt Vf. ihre mkr. Unters. Tabelle der Eigg. von Kartoffel-, Mais-, Reis- u. Weizenstärke. Die prakt. Identifizierung erfolgt am besten an Hand von Standardmustern. (Textile Recorder 49. No. 578. 23—25. 15/5. 1931.) FRIEDEMANN.

**O. W. Chapman und J. H. Buchanan**, *Die Eigenschaften der Stärke in bezug auf die Zeit der Bildung von Stärke-Gels*. Verss. der Vff. haben gezeigt, 1. daß die Zunahme der Kontraktion (Synaeresis) proportional verläuft mit dem Anwachsen der Oberflächenausdehnung des Gels; 2. daß die Kontraktion mit dem Alter des Gels größer wird; 3. daß sie in dem Maße abnimmt, wie die Konz. u. die korrespondierende Viscosität zunimmt; 4. daß sie nicht bemerkenswert beeinflußt wird durch die Art der Länge der Erhitzung; 5. daß sie verzögert oder verhindert werden kann durch Zufügung gewisser Salze u. 6. daß keine Beziehung besteht zwischen dem Durchschnittsdurchmesser der Stärkekörnchen u. der Zunahme der Kontraktion (Synaeresis). Es wurde weiter klargelegt, daß ein Rückgang der Viscosität von Stärkepasten zu verzeichnen ist, nachdem ein Maximal-Viscositätswert erreicht worden ist u. daß Gele, die sich aus der Paste gebildet haben, alsbald eine merkbare Kontraktion (Synaeresis) zeigen. (Iowa State College Journ. Science 4. 441—50. Juli 1930.) FRIESE.

**B. Lampe**, *Neue Gesichtspunkte für die Untersuchung von Kartoffelflocken und die Bewertung als Futtermittel und Brennereirohstoff*. (Vgl. C. 1931. II. 2074.) Vorschlag eines neuen Untersuchungsganges für Flocken: Best. des Klumpenanteiles, W.-Geh. der Flocken u. der Klumpen, Farbe, Geruch der lufttrockenen u. mit h. W. angerührten Flocken, Rk. des Dampfes, Titration des wss. Auszuges aus Flocken u. Klumpen, pH-Best. darin. Gegebenenfalls Sandgeh. u. A.-Ergiebigkeit. — Ansäuern der Maische auf

0,2° hatte die A.-Ergiebigkeit von 37 auf 38 für 100 kg erhöht u. eine reinere Gärung bewirkt. (Ztschr. Spiritusind. 54. 254—55. 8/10. 1931. Berlin N 65, Seestr. 13.) Gd.

**F. Lafeuille**, Paris, *Rotierender Krystallisor, insbesondere für die Zuckerindustrie*, gek. durch eine auf der Zu- u. Ableitung des W. oder Heizdampfes gegenüberliegenden Seite des rohrförmigen, durch gelochte Zwischenwände unterteilten Körpers angeordnete Brüdenabsaugkammer, die einen größeren Durchmesser als der rohrförmige Körper hat, dessen Verlängerung sie bildet u. mit dem sie durch Öffnungen in Verb. steht. — Die Vorr. eignet sich besonders für das Arbeiten mit Kochmassen, welche die Neigung haben, zu emulgieren. Infolge der Anwendung von Unterdruck werden die aus der Zers. von organ. Säuren stammenden Gase abgesaugt, so daß die Kochmassen ohne Unzuträglichkeiten geheizt werden können, ohne ein Aufblähen oder Verfärben infolge der Emulgierung befürchten zu müssen. (D. R. P. 490 347 Kl. 89d vom 27/1. 1926, ausg. 27/1. 1930. F. Prior. 20/5. 1925. Schwed. P. 67 169 vom 14/5. 1926, ausg. 9/4. 1929. F. Prior. 20/5. 1925.) DREWS.

**Hermann Claassen**, Dormagen, *Verfahren und Einrichtung zum mittelbaren Anwärmen von Zuckersäften durch Kesselgase*, dad. gek., daß die Wärme der Abgase vermittels eines W.-Kreislaufes auf den Saft übertragen wird. Die Einrichtung stellt ein geschlossenes System dar, das aus zwei Wärmern besteht, die durch Rohrleitungen mit eingebauter Umwälzpumpe verbunden sind. Das System ist mit W. gefüllt, in dem das im Abgaswärmer erwärmte W. nach dem Saftwärmer fließt, hier abgekühlt wird u. durch die Pumpe wieder in den Abgaswärmer gedrückt wird. (D. R. P. 535 928 Kl. 89 d vom 9/4. 1930, ausg. 16/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Joseph William Thompson und John William Hinchley**, London, *Verfahren zum Bleichen von Melasse* zwecks Weiterverarbeitung zu Hefe durch Elektrolyse nach dem Verd. der Melasse mit angesäuertem W. unter Verwendung von Kohlenplatten-elektroden. Die gebleichte Melasse liefert beim Vergären eine weiße Hefe. (E. P. 356 703 vom 2/6. 1930, ausg. 8/18. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Carl Rach**, New York, *Gewinnung von Stärkezucker (Dextrose)* aus Stärke durch Kochen mit HCl, durch Neutralisieren mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Filtrieren durch Tierkohle. Nach Best. des Traubenzuckergeh. der Lsg. wird eine berechnete Menge konz. NaCl-Lsg. zugesetzt. Durch Eindampfen wird Dextrose-NaCl (2C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)NaCl·H<sub>2</sub>O in kristallisierter Form erhalten. (A. P. 1 825 603 vom 17/3. 1930, ausg. 29/9. 1931.) M. F. M.

**Cornstalk Products Co., Inc.**, übers. von: **Elton R. Darling**, Danville, Ill., *Gewinnung von Xylan und Furfurol aus Maisstengeln von Zea mays*, dem gewöhnlichen Mais, durch Auskochen mit einer 1%ig. NaOH etwa 1 Stde. lang, wobei das Lignin in Lsg. geht, während das Xylan ungel. bleibt. Der ausgewaschene Rückstand wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, wobei das nicht isolierte Xylan in Furfurol übergeführt wird. Dieses wird mit W.-Dampf abgetrieben. (A. P. 1 825 307 vom 19/6. 1929, ausg. 29/9. 1931.) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**J.-H. Frydlander**, *Gärungscitronensäure*. Durch Beimpfung von Rohrzucker oder anderen Zuckerlsg. mit *Citromyces*, *Aspergillus niger*, *Mucor*- u. *Penicillium*arten gelingt es, aus einer ca. 5%ig. Lsg. unter Beigabe gewisser Nährstoffe Citronensäure zu erzeugen. Bei der Gärung spielt die Temp. eine wichtige Rolle, bei *Aspergillus* darf sie z. B. 20° nicht übersteigen. Das Optimum liegt etwa zwischen dem 8. u. 10. Tag der Pilzeinw. Bei *Citromyces* erreicht die Ausbeute 25—30%, bei *Aspergillus* 50% in bezug auf die angewendete Zuckermenge der Lsg. (Rev. Produits chim. 34. 581—86. 15/10. 1931.) FRIESE.

**H. Guinot**, *Isopropylalkohol als Vergällungsmittel*. Isopropylalkohol hat gegenüber CH<sub>3</sub>OH den Vorzug, auch durch azeotrop. Verf. nicht abtrennbar, leicht nachweisbar (vgl. NOETZEL, C. 1927. II. 1212) u. in n. A. nicht vorhanden zu sein. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 330—35. Sept. 1931. Melle, Frankreich.) GROSZFELD.

**F. Mach und M. Fischler**, *Die Zusammensetzung der Moste des Jahres 1930 in Baden*. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 330—94. Sept. 1931. Augustenberg, Staatl. Landwirtsch. Versuchsanst.) GROSZFELD.

**A. Heiduschka und E. Möhlau**, *Untersuchung von 1930-er Traubenmosten des Weinbaugebietes Pillnitz-Lößnitz-Meißen-Seußlitz*. (Vgl. C. 1931. II. 334.) (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 382—90. Sept. 1931. Dresden, Staatl. Landesstelle für öffentliche Gesundheitspflege.) GROSZFELD.

—, *Über die Herstellung von Kräuteressig*. Prakt. Angaben. Einzelheiten im Original. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 52. 558. 22/10. 1931.) GROSZFELD.

**Harry Lundin und Johan Schröderheim**, *Über die Fällung von Eiweißstoffen und ihrer Spaltungsprodukte mit Tannin*. Auf Grund von Verss. über den Einfluß der Acidität, der Tanninmenge, der Stickstoffkonz., der Temp., des A-, Salz- u. Zuckergeh. u. des Tanninpräparates auf das Ergebnis der Tanninfällung wird folgende Methode zur Best. des mit Tannin fällbaren Stickstoffs in Würze u. Bier angegeben: Ein etwa 80 mg N enthaltendes Vol. der zu untersuchenden Fl. wird in einem 200 ccm-Weithalskolben mit W. auf ca. 190 ccm verd., mit 4 ccm 4%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, der Kolben mit Gummistopfen verschlossen, geschüttelt u. 15' in einem Wasserbad von 20° gehalten. Hierauf wird mit W. auf 200 ccm aufgefüllt, mit 4 ccm 40%ig. Tanninlsg. versetzt u. nochmals geschüttelt. Filtriert wird bei ca. 20° durch ein Faltenfilter (SCHLEICHER u. SCHÜLL, Nr. 572<sup>1/2</sup>) u. das Filtrat zurückgegossen, bis es blank läuft. Bei Bier erhält man mitunter kein klares Filtrat. In diesem Fall verd. man die Ausgangsfl. aufs Doppelte. Im Filtrat wird der Reststickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Die Vorschrift gilt auch für die Best. des Tanninstickstoffs in Milch, Fleischhydrolysat u. WITTE-Pepton (Biochem. Ztschr. 48. 347—57. Wechschr. Brauerei 48. 347—52. 357—61. 22/8. 1931.) KOLBACH.

**L. Heintz**, *Titrimetrische Bestimmung des Weichharzes, des Hartharzes und der freien Fettsäure im Hopfen*. Bei der bisher üblichen Methode wurden die freien Fettsäuren mittitriert (vgl. HEINTZ, C. 1931. II. 2798), was bei dem neuen Verf. vermieden wird. 1. Best. des Weichharzes. 10 g gemahlener Hopfen werden mit PAe. im Soxhlet extrahiert (2<sup>1/2</sup> Stdn.), der PAe. verdampft, der Rückstand mit 50 ccm absol. A. 1/2 Stde. am Rückflußkühler gekocht (Veresterung der Fettsäuren!), erkalten gelassen, vom abgeschiedenen Wachs abfiltriert, Filtrat + Wasch-A. (94%ig) mit 94%ig. A. auf 200 ccm aufgefüllt u. 50 ccm nach dem WALPOLESCHEN Prinzip mit 1/10-n. alkoh. Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert. Die Phenolphthalein-Vergleichslsg. wird vorteilhaft ersetzt durch eine Lsg. von 1,55 ccm KMnO<sub>4</sub> in 100 ccm W. 2. Best. des Hartharzes. Der mit PAe. extrahierte Hopfen wird mit Ä. im Soxhlet ausgezogen (bis Ä. farblos abläuft, u. weiter verfahren wie beim Weichharz. 3. Best. der freien Fettsäure. 10 g Hopfen werden im Soxhlet mit Ä. extrahiert, u. weiter verfahren wie beim Weichharz, aber nicht mit absol. A. verestert. Die bei 3 verbrauchte Kalilauge weniger der bei 1 u. 2 entspricht dem Verbrauch für die Fettsäure. 1 ccm 1/10-n. Kalilauge = 36 mg Weichharz bzw. 27 mg Hartharz bzw. 28 mg Ölsäure. (Wechschr. Brauerei 48. 369—73. 29/8. 1931.) KOLBACH.

**Johann A. Wülfing und Heinrich Ueber**, Berlin, *Verfahren zur Reinigung von durch Gärung erhaltener Milchsäure*, dad. gek., daß die rohe Milchsäure einer Behandlung mit flüchtigen Lösungsm., wie Cl-Derivv. von CH<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> oder CS<sub>2</sub>, welche nicht die Milchsäure, sondern nur die riechenden Verunreinigungen zu lösen imstande sind, unterworfen wird. Zweckmäßig werden die Lösungsm. mit den riechenden Verunreinigungen mit neutralisierenden Mitteln, die mit den gel. Säuren wl. Salze bilden, insbesondere Ca(OH)<sub>2</sub>, behandelt. (E. P. 356 600 vom 10/12. 1930, ausg. 1/10. 1931.) EBEN.

**Hugo Windesheim**, Berlin, *Verfahren zum Reinigen von Bierhefe*, dad. gek., daß die Bierhefe einige Zeit innig mit Kohle vermischt, dann von dieser durch Waschen mit W. befreit u. nach dem Absetzenlassen der Hefe das überschüssige W. entfernt wird. Vgl. F. P. 698 316; C. 1931. I. 2949. (D. R. P. 536 061 Kl. 6a vom 7/11. 1929, ausg. 19/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

## XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

**F. T. Adriano und M. S. de Guzman**, *Der Phosphor- und Calciumgehalt einiger philippinischer Nahrungsmittel*. Tabelle von P- u. Ca-Analysen der üblichen Nahrungsmittel. (Philippine Agriculturist 20. 43—48. Juni 1931.) GROSZFELD.

**K. Braunsdorf**, *Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Wabenhonig*. (Vgl. C. 1931. II. 926.) Kennzeichen der Waben verschiedener Stadien. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 357—64. Sept. 1931. Magdeburg, Chem. Unters.-Anst. der Stadt.) GROSZFELD.

**A. Sanna**, *Eine bitter schmeckende Honigart aus Gallura*. In Gallura auf Sardinien findet sich ein Honig von deutlich bitterem Geschmack, der sich aber hinsichtlich

seiner allgemeinen Eigg. nicht von anderen Honigarten unterscheidet. Die Abweichung im Geschmack wird wohl durch einen Geh. an *Arbutin*, vielleicht aber auch noch durch andere Substanzen verursacht. Die wss. Lsg. des Honigs wurde mit Bleiacetat behandelt, filtriert, dann das Blei mit H<sub>2</sub>S entfernt. Die Lsg. wurde auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand mit KOH ausgezogen u. aus dem Filtrat nach Ansäuern ein flockiger Nd. erhalten, der aus verd. A. krystallisierte u. bei 144—147° schm. Charakterist. für *Arbutin*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, waren: Blaufärbung der wss. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub>, Saphirblaufärbung mit Na-Phosphormolybdat in verd. HCl, dann NH<sub>3</sub>. Aus dem in KOH unl. Teil des Rückstandes wurde *Methylarbutin*, F. 147°, gewonnen, das die Farbbrk. des Arbutins nicht zeigte. Das Arbutin des Honigs stammt aus *Arbutus Unedo* L., woraus es samt dem Methyläther in analoger Weise isoliert wurde. Charakterisiert wurde es durch das *Pentaacetylderiv.*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>, F. 137°, u. das *Pentabenzoylderiv.*, F. 166°. Der Methyläther wurde zu *Methylhydrochinon*, F. 51—52°, hydrolysiert. (Annali Chim. appl. 21. 397—402. Aug. 1931. Sassari, Univ.) HELLRIEGEL.

**E. Parisi**, *Über die Gegenwart eines neuen Zuckers in rechtsdrehenden Honigen*. Während n. Honig schwach links dreht, trifft man ab u. zu auch rechtsdrehende Coniferenhonige, welche naturrein sind. Nach Entfernen der Glucose durch Behandeln mit Eg., u. Vergärung des aus der essigsäuren Lsg. gewonnenen Zuckergemisches mit Bierhefe verblieb ein rechtsdrehender amorpher Zucker, der als *Glucobiose* identifiziert wurde. F. 180—203°, Geschmack schwach süß,  $\alpha_D = +110^\circ$ , Reduktionsvermögen 41,7 (Glucose = 100), F. des Osazons 198—200°,  $\alpha_D$  desselben = +27,6°, F. des p-Nitrosoazons 135°. Die Drehung des Zuckers geht unter Einw. von Emulsin von 10,6° auf 9,8° zurück. (Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 14. 125—30. 1931. Bologna.) GRI.

**Sybil Woodruff und Helen van Gilder**, *Mikrophotographische Studien an Rohrzuckerkrystallen*. Vff. untersuchen den Einfluß von Temp. u. vor allen Dingen von Beimengungen auf die Ausbildung von Rohrzuckerkrystallen, eine Frage, die für die Kunsthonigfabrikation von Interesse ist. Die Krystallisationstemp. war meist 40°. Die zur Krystallisation angesetzten Sirupe enthielten auf 200 g Rohrzucker ca. 30 g W. Sirupe, welche 43,43% oder mehr Invertzucker enthalten, krystallisieren nicht, solche mit 16,30—23,55% bilden einen halbf. Krystallbrei u. solche mit 6—15,8% Invertzucker geben eine plast., knetbare M. In Ggw. von 11,1% Invertzucker oder mehr haben die Rohrzuckerkrystalle eine maximale Länge von 10,0—13,2 Mikron. In Schmelzen mit ca. 7% hatten die größten Krystalle Längen von 15—19 Mikron. Wenn die Krystallgröße 19—25,5 Mikron überschreitet, erzeugen die Prodd. ein sandiges Gefühl im Mund. Die Krystallgröße änderte sich beim Aufbewahren nicht. (Journ. physical Chem. 35. 1355—67. Mai 1931. Berkeley, Univ.) OHLE.

**Miklós Janicsek**, *Beiträge zur Beurteilung der Majoran-Gewürzwaren*. Waschen u. Trocknen (max. 40°) des Majorangewürzes. Chem. Analyse des Gewürzes, Konstanten von verschiedenen Majoranölen. — Auf Grund der Analyse der durch Vakuumdest. des Öles gewonnenen Fraktionen wurde festgestellt, daß der Aromastoff des Gewürzes ein Terpinenol-4-ester mit einer unbekanntem, leicht oxydierbarem aliph. Säure ist. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Ertesítője 7. 450—71. 15/9. 1931. Budapest, Kgl. ungar. Drogenversuchsstat.) SAILER.

**E. Vollhase**, *Zur Beurteilung von Dosenwürsten*. (Vgl. C. 1928. II. 1832.) Herst. von Dosenwürsten u. Auswirk. einzelner Handhabungen bei Unters. u. Beurteilung derselben. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 343—52. Sept. 1931. Rostock, Hygien. Inst.) GROSZFELD.

**S. J. Watson**, *Verdaulichkeit und Futterwert von Trebermehl*. Analyse u. Verdauungsverss. an 2 Schafen ergaben, W. 5,5, Rohprotein 47,0 (verdaulich: 30,50), Ä.-Extrakt 13,9 (15,57), N-freie Extraktstoffe 27,1 (18,89), Rohfaser 4,9 (1,15), Reinprotein (28,43)%, Stärkeäquivalent für 100 lb 72,68. (Journ. agricult. Science 21. 410—13. Juli 1931. Jealotts Hill, Bracknell, Berks.) GROSZFELD.

**S. J. Watson**, *Untersuchungen zur intensiven Bewirtschaftung der Weiden*. IV. *Verdaulichkeit und Futterwert von künstlich getrocknetem Gras*. (Vgl. C. 1931. I. 1661.) Verdaulichkeit u. Futterwert waren nach Verss. an 2 Schafen u. 5 Kühen hervorragend, besser als bei gutem Heu. Auch der Milchertrag der Kühe, die das Futter gern nahmen, war optimal. (Journ. agricult. Science 21. 414—24. Juli 1931. Jealotts Hill, Bracknell, Berks.) GROSZFELD.

**S. J. Watson**, *Untersuchungen zur intensiven Bewirtschaftung der Weiden*. V. *Verdaulichkeit und Futterwert von in einem Siloturm gewonnener Grassilage und die Verdaulichkeit sowie der vergleichende Ertrag von künstlich getrocknetem Gras gleicher Her-*



*kunst.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Nach den Verss. wird im Siloturm ein Futter von hohem Futterwert u. gutem Einfluß auf den Milchertrag erhalten. Bei künstlich getrocknetem Gras ist aber Gesamtausbeute u. besonders Geh. an verdaulichem Reinprotein, bezogen auf das frische Gras, höher. (Journ. agricult. Science 21. 425—41. Juli 1931.) G.D.

**S. J. Watson**, *Untersuchungen zur intensiven Bewirtschaftung der Weiden. VI. Verdaulichkeit und Futterwert von in Stapeln hergestellter Grassilage.* (V. vgl. vorst. Ref.) Die Art der Graskonservierung durch Aufschichtung in Stapeln (Einzelheiten im Original) erwies sich besonders dann als nützlich, wenn eine gute Heubereitung, z. B. beim Grummet auf Witterungsgründen ausgeschlossen ist. Das Silagefutter bewährte sich als Winterfutter für Kühe. (Journ. agricult. Science 21. 452—57. Juli 1931.) G.D.

**S. J. Watson**, *Untersuchungen zur intensiven Bewirtschaftung der Weiden. VII. Verdaulichkeit und Futterwert von in einer Grube bereitetem Grassilofutter.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Verdaulichkeit aller Bestandteile entsprach abgesehen von der Proteinverminderung gutem Wiesenheu. Das Futter wurde 4 Wochen nach Herst. verfüttert u. von den Tieren gern genommen. Bei schlechtem Wetter ist daher diese Futterkonservierung einem minderwertigen Heu vorzuziehen. (Journ. agricult. Science 21. 469—75. Juli 1931.)

GROSZFELD.

**Aktiebolaget Cloetta**, Ljungsbro (Erfinder: **N. F. Hagström**), *Vermehren der Vitaminwirkung von Schokolade.* Schokolade wird mit Phosphatiden versetzt, welche in mit ultravioletten Strahlen behandelte Kakaobutter gel. sind. (Hierzu vgl. z. B. F. P. 627 927, C. 1928. I. 1469.) (Schwed. P. 67 206 vom 8/12. 1926, ausg. 16/4. 1929.)

DREWS.

**Sweets Laboratories Inc.**, V. St. A., *Kaugummimasse.* Man versetzt *Latex* mit *Alkalilsg.*, läßt die M. stehen, bis sie sich in eine kremartige obere u. eine bernsteinfarbige untere Schicht teilt. Die letztere wird entfernt u. die kremartige Schicht, die den Kautschuk enthält, wird mit etwa 10 Teilen *NaOH* versetzt, worauf nach Stehenlassen die wss. Fl. abgelassen wird. Das Prod. versetzt man mit *Cumaronharz* u. erhitzt es, bis eine homogene M. entsteht, in der die Reste des Alkalis durch Zusatz von z. B. organ. Säuren neutralisiert werden. (F. P. 39 051 vom 11/9. 1930, ausg. 26/8. 1931. Zus. zu F. P. 691 808; C. 1931. I. 707.)

SCHÜTZ.

**Consumers Tobacco Co., Inc.**, übert. von: **Robert Graham Mewborne**, Albuquerque, New Mexico, *Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Nicotin aus Tabak* unter Verwendung von W. oder W.-Dampf als Extraktionsmittel, wobei der Tabak keine Schädigung erleidet. Dabei wird teilweise unter Erwärmen gearbeitet, um das W. in Form von W.-Dampf gleichzeitig mit Nicotin abzutreiben, u. teilweise unter Kühlung, um den W.-Dampf innerhalb der Tabakblätter in Form von W. niederzuschlagen, das beim Verdampfen das Nicotin mitreißt. Dazu mehrere Abb. (A. P. 1 823 554 vom 26/12. 1925, ausg. 15/9. 1931.)

M. F. MÜLLER.

**Schlotterhose & Co., Maschinenfabrik**, Wesermünde-Geestemünde, *Gleichzeitiges Entölen und Entsalzen von Fischen*, 1. dad. gek., daß das Gut nach dem Vortrocknen bei einer Temp. unter 100° u. bis zu einem Feuchtigkeitsgrad, bei dem die gebildete konz. *Salzlsg.* noch nicht auskristallisiert, mittels *Fettlösemittel*, vorzugsweise vom spezif. Gewicht über 1, extrahiert wird. — 2. dad. gek., daß zur vollständigen Entsalzung der noch w. u. wasserhaltigen Futterstoffe mittels geringer W.-Mengen im Gegenstrom oder durch Berieselung vor dem endgültigen Trocknen behandelt wird. (D. R. P. 531 325 Kl. 53g vom 7/7. 1929, ausg. 8/8. 1931.)

SCHÜTZ.

## XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

**Bruno Hassel**, *Die Verseifung der freien Fettsäuren in der Miscella.* Extraktionsbenzin ist das beste Lösungsm. für die Miscellanneutralisation. Die Neutralisation der Öllsg. in Bzn. mit wss. alkoh.  $\text{NH}_3$  führt zwar zu neutralen u. schleimfreien Ölen, hat aber den Nachteil, daß sie Entsäuerungsgefäße von sehr großem Umfang erfordert u. daß diese emailliert sein müssen. Für Cottonöl ist das Verf. unbrauchbar, weil der Farbstoff nicht entfernt wird. Im allgemeinen bietet das Verf. nur dort Vorteile, wo die Miscella direkt aus der Extraktion anfällt. (Seifensieder-Ztg. 58. 575—76. 617. 634. 648—49. 665—66. 1/10. 1931.)

SCHÖNFELD.

**Wilhelm Loew**, *Fortschritte in der Olivenölgewinnung.* (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28. 317—19. 25/9. 1931.)

SCHÖNFELD.

**Aurelio O. Cruz** und **Augustus P. West**, *Zusammensetzung von philippinischem Erdnußöl*. Das philippin. Erdnußöl enthält (als Glyceride) 53,9% Ölsäure, 27,0% Linolsäure, 8,5% Palmitinsäure, 3,6% Stearinsäure, 3,4% Arachinsäure, 2,4% Lignocerinsäure, 0,3% Unverseifbares. Die Zus. entspricht weitgehend derjenigen amerikan. Erdnußöle, nur enthält ersteres etwas mehr Linol- u. Palmitinsäure. (Philippine Journ. Science 46. 199—206. Okt. 1931.) SCHÖNFELD.

**M. P. Gapotschko**, *Chemische Charakteristik der Früchte von krimischen Mandeln*. Die Konstanten des Öles aus den Mandelkernen u. dem äußeren Pericarp sind sehr verschieden. Einem hohen Fettgeh. der Mandeln entspricht ein geringerer Eiweißgeh. Der N der Samen besteht ausschließlich aus Protein. Das Verf. von WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER zur Trennung von Lignin u. Cellulose u. Verzuckerung der Cellulose (Ber. Dtsch. chem. Ges. 46 [1913]. 2401) wurde am Pericarp geprüft. Es ergab u. a. die Möglichkeit der theoret. Überführung des reinen Zellstoffs in Glucose. (Bull. appl. Botany Genetics Plant-Breed. 25. Works Biochemistry cultivated Plants 2. [russ.] 175—95. 1931.) SCHÖNFELD.

**E. P. Griffing** und **C. L. Alsberg**, *Zusammensetzung der Kapoksamene. Kapoksameneöl* hat die  $D_{25}^{25}$  0,9225,  $n_D^{25}$  = 1,4691, VZ. 191,6, JZ. (HANUŠ) 94,1, Unverseifbares 0,94%, SZ. 9,65, gesätt. Fettsäuren 17,15%, ungesätt. Fettsäuren 76,32%. Die N-Verteilung im Samen entspricht der in der Baumwollsaat. (Ind. engin. Chem. 23. 908—09. Aug. 1931.) SCHÖNFELD.

**William Rabak**, *Durch poröses Verpackungsmaterial verursachte Ranziditätszunahme*. Es wird über einige Beobachtungen über den Einfluß von porösen Pappkartons auf die Ranziditätsbeschleunigung von Backfetten berichtet. Am geeignetsten sind mit einem festen Lacküberzug versehene Kartons. Ein Wasserglasüberzug auf porösem Karton erhöht nicht die Widerstandsfähigkeit des Fettes. (Oil Fat Ind. 8. 373—74. Okt. 1931.) SCHÖNFELD.

**K. Löfl**, *Über Fettansätze für Seifen*. (Seifensieder-Ztg. 58. 647—48. 24/9. 1931.) SCHÖNFELD.

**E. O. Rasser**, *Billige Transparentseifen. Eine neue Herstellungsmethode*. Besprechung der Eigg. der mit Methylhexalin hergestellten Diaphonin-Kaliseifen. (Seifen-Fachblatt 3. 207—08. 15/9. 1931.) SCHÖNFELD.

**F. H. Rhodes** und **C. H. Bascom**, *Einfluß des  $p_H$  auf die Waschkraft von Seifen*. Der Einfluß von alkal. Salzen u. NaOH auf das Waschvermögen der Seife wurde bei gleichzeitiger Best. des  $p_H$  untersucht. Ganz geringe Mengen freien Alkalis erhöhten, etwas größere Mengen NaOH erniedrigten die Waschkraft der Seife. Ähnliche Resultate ergaben  $Na_3PO_4$  u.  $Na_2CO_3$ . Geringe Mengen Borax hatten keinen Einfluß auf die Waschkraft, größere Mengen erniedrigten sie. NaOH,  $Na_3PO_4$  u.  $Na_2CO_3$  zeigen als Zusätze zur Seife den größten Effekt bei  $p_H$  = 10,7 (0,6% NaOH, 6,7%  $Na_3PO_4$ , 16,2%  $Na_2CO_3$ ). (Ind. engin. Chem. 23. 778—80. Juli 1931.) SCHÖNFELD.

**Fr. Bolm**, *Über den Sesamölnachweis in der Margarine*. Bei Verwendung einer bestimmten Sorte PAe. des Handels versagte die Rk. nach BAUDOUIN, wurde aber nach Dest. des PAe. n. Vorzuziehen ist die  $SnCl_2$ -Rk. nach SOLTSIEN: 0,5 cem Fett, in 5 cem PAe. gel., werden mit 1 cem  $SnCl_2$ -Lsg. geschüttelt u. in sd. W. gehalten. Beim Wagsieden des PAe. tritt meist die Rotfärbung ein, evtl. stellt man das Reagensglas noch einige Zeit in sd. W. (Ztschr. Unters. Lebensmittel 62. 353—57. Sept. 1931. Altona, Chem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel u. gerichtl. Chemie.) GROSZFELD.

**Peter Krebitz**, Deutschland, *Seife in Form von Schnüren, Bändern*. Man erhält verarbeitungsfähige Seifen, wenn man dem Seifenkörper, Marseillerseife oder ähnliche Seifen ohne besonderes vorhergehendes Trocknen 5—15% wasserfreie, feste Alkaliphosphate, wie z. B. *Trinatriumphosphat*, einverleibt. (F. P. 701018 vom 25/8. 1930, ausg. 10/3. 1931. D. Prior. 3/10. 1929.) ENGEROFF.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Radebeul, Dresden (Erfinder: **Richard Feibelmann**, Radebeul), *Verfahren zur Herstellung von trockenen, halbaren, beim Lösen in Wasser aktives Chlor liefernden Gemischen*, dad. gek., daß man arom. N-Dichlorsulfonamide mit alkal. reagierenden Salzen, wie Soda, Trinatriumphosphat oder Borax, mischt. (D. R. P. 528 579 Kl. 8i vom 4/3. 1928, ausg. 1/7. 1931.) SCHMED.

**Joseph-Augustin-Léon-Marie Orioux de la Porte**, Frankreich, *Reinigungs- und Bleichmittel* für Haushaltswäsche, bestehend aus einer Mischung von Soda (100 g), Na-Perborat (5 g) u. Na-Pyrophosphat (10 g), der 10 cem einer Lsg. aus 1 Teil Tetra-

chlorkohlenstoff, 1 Teil Tetrachloräthan u. 2—5 Teilen Terpentin zugesetzt sind. (F. P. 705 673 vom 6/2. 1930, ausg. 11/6. 1931.) SCHMEDES.

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

**Günter Rordorf**, *Johannisbrotkernmehl*. *Johannisbrotkerne* liefern ein Mehl, dessen Quellfähigkeit 5—10-mal so groß ist wie die der Stärke. Dieses Mehl ergibt gute u. sehr ausgiebige Appreturen, die Baumwollstoffen einen weichen, wollähnlichen Griff verleihen. (Ztschr. ges. Textilind. 34. 411. 15/7. 1931.) FRIEDEMANN.

—, *Kautschuk in der Papierfabrikation*. Eine Übersicht über die Verwendungsmöglichkeiten u. die entsprechende Patentliteratur. (India Rubber World 85. Nr. 1. 53—55. 1/10. 1931.) FROMANDI.

**W. Schmid**, *Neuere Wege zur Qualitätsverbesserung von Zellstoffen*. Die Vorteile der Zwangszirkulation nach MORTERUD u. der zylinderlosen Warmlufttrocknung nach dem Verf. der A. BOL. SVENSKA FLÄKTFABRIKEN werden besprochen. (Papierfabrikant 29. Nr. 23a. 48—52. Juni 1931.) KRÜGER.

**J. Duclaux und J. Barbière**, *Veränderung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrocellulose mit der Temperatur*. Die durch 17-jähriges Lagern bei ca. 18° u. durch verschieden langes Erhitzen auf 100 oder 110° hervorgerufenen Änderungen der Viscosität von Nitrocellulosen in Aceton werden verglichen. Für 3 stabile Nitrocellulosen ist die im Lagervers. beobachtete Änderung der durch 18-std. Erhitzen auf 110° bewirkten vergleichbar, danach Temp.-Koeff. für 10° = 2,7; für 2 wenig stabile Nitrocellulosen entspricht die Veränderung beim Lagervers. der Veränderung nach 2½ Stdn. bei 100°, d. h. Temp.-Koeff. für 10° = 3,8. (Journ. Chim. physique 28. 257—59. 25/5. 1931.) KRÜGER.

**O. Faust**, *Zur Bewertung des Zellstoffs*. Hinweis auf die Bedeutung der Kettenlänge des Cellulosemoleküls u. der Gleichmäßigkeit der Kettenlänge für die Eigg. eines Zellstoffs. (Papierfabrikant 29. Nr. 23a. 46—48. Juni 1931.) KRÜGER.

**Albert Küng**, *Die Permanganatchlorverbrauchsahl (PCIZ.) zur Bestimmung des Aufschlußgrades von Zellstoffen*. Beschreibung einer modifizierten BJÖRKMAN-Methode, bei der die KMnO<sub>4</sub>-Menge auf 100 cem 1/10-n. Lsg. u. die Rk.-Zeit auf 1 Min. erhöht ist, u. die Pipettenabmessungen so gewählt sind, daß bei einer Einwaage von 2,0 g der 10-fache Betrag der abgelesenen cem KMnO<sub>4</sub>-Lsg. („Permanganat-Chlorverbrauchsahl“ PCIZ.) den Cl<sub>2</sub>-Verbrauch pro t Zellstoff angibt. (Papierfabrikant 29. Nr. 23a. 73—77. Juni 1931. Cellulosefabrik Attisholz.) KRÜGER.

**C. R. Nodder**, *Die Bestimmung der Löslichkeitszahl: Eine Mikromethode zur Messung, in welchem Umfang Cellulose chemisch verändert oder abgebaut worden ist*. Die Methode von BIRTWELL, CLIBBENS u. GEAKE (C. 1929. I. 952) wird auf kleine Materialmengen angewandt. Von dem 6 Stdn. unter Rückfluß mit 20%ig. NaOH gekochten, gewaschenen, getrockneten u. feinzerteilten Material wird 0,1 g (lufttrocken) in ein Reagensglas mit Schliffstopfen eingewogen, mit 1 cem 10-n. NaOH, 15 Min. in ein W.-Bad von 15° eingestellt, 4 cem dest. W. zugesetzt u. 1 Stde. unter gelegentlichem Schütteln im W.-Bad gehalten. Zur Filtration wird ein kleines gefrittetes Glasfilter (SCHOTT, 30a G 3) mit dickwandigem Gummischlauch am unteren Ende einer 2 cem-Pipette befestigt, 2 cem in einen 100 cem-Kolben abpipettiert, 10 cem 1/2-n. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. (mit 230 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im l) zugesetzt, mit einer Glasbirne verschlossen u. 1 Stde. unter gelegentlichem Schütteln in einem lebhaft sd. W.-Bad erhitzt u. nach dem Abkühlen mit 1/10-n. Ferroammoniumsulfat mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> als äußerem Indicator titriert. Löslichkeitszahl = 1,688 (a — b) (a u. b = cem verbrauchte Fe<sup>II</sup>-Lsg. durch 10 cem der K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. bzw. durch den Kolbeninhalt). Bei Ausführung der Unters. bei 20° müssen die Ergebnisse durch Multiplikation mit 1,16 auf 15° korrigiert werden. Die Löslichkeitszahl gestattet, zwischen einer Schädigung durch chem. Angriff (oder durch Lichtwrkg.) u. anderweitiger Schädigung (mechan. Wrkg. der Mikroorganismen) zu unterscheiden. Angriff durch Mikroorganismen verändert auch bei starker Festigkeitsabnahme die Löslichkeitszahl höchstens unbedeutend. Die Best. der Löslichkeitszahl ist einfacher u. bei starker Schädigung empfindlicher als die Best. der Viscosität in Kupferamin u. der Kupferzahlbest. im allgemeinen weitaus vorzuziehen. (Journ. Textile Inst. 22. Transact. 416—24. Aug. 1931.) KRÜGER.

**K. Heinrich**, *Ein einfaches Verfahren zur Umrechnung des Titers in eine andere Numerierung*. Es ist gezeigt, wie ohne Rechnung aus einem Diagramm die ver-

schiedensten Garnnummern in Abhängigkeit vom Titer abzulesen sind. (Kunstseide 13. 369—71. Okt. 1931.) SÜVERN.

**British Research Association for the Woollen and Worsted Industries** und **Albert Theodore King**, „Torrison“ Headingly Lane, Leeds, York, *Verfahren zum Bleichen von Textilfasern und -stoffen und zum Abziehen von Färbungen*, gek. durch die Verwendung eines Gemisches von Na- oder K-Bisulfit u. -Sulfit vom molekular. Verhältnis  $\text{SO}_2 : \text{NaOH} = 1 : 1,25 - 1,35$  ( $2\text{NaHSO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Beim *Bleichen* von Wolle läßt man eine Lsg. von 2%  $\text{SO}_2$  ca. 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. oder 2 Stdn. bei 120° F einwirken, während man beim Abziehen von Färbungen zweckmäßig bei 150° C arbeitet. Bei Verwendung konz. Lsgg. setzt man zum Schutz der Wolle NaCl oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bis zur Sättigung zu. Die konz. Lsgg. geben der Wolle ein glänzendes Aussehen ähnlich einem Mercerisierereffekt u. einen volleren Griff. Das Präparat wird in üblicher Weise so eingestellt, daß eine Lsg. von 2%  $\text{SO}_2$  einen pH-Wert von 6,8 hat. (E. P. 332 389 vom 6/7. 1929, ausg. 14/8. 1930.) SCHEMDES.

**Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges.**, Berlin-Charlottenburg (Erfinder: **Kurt Lindner**), *Verfahren zum Fetten, Glätten, Schlichten oder Lackieren von Textilfasern und Leder*, 1. dad. gek., daß Sulfonierungsprodd. von Gemischen von Leinöl mit vorwiegend aus Ölsäure oder Ölsäureglyceriden bestehenden Fettstoffen, gegebenenfalls nach erfolgter Neutralisation, in wss. Lsg. zur Anwendung gelangen. — 2. dad. gek., daß außer den *Leinölsulfonaten* noch andere für das Fetten, Glätten, Schlichten u. Lackieren geeignete Zusätze Verwendung finden. (D. R. P. 524 349 Kl. 8k vom 13/7. 1927, ausg. 6/5. 1931.) BEIERSDORF.

**Deutsche Acetat-Kunstseiden Akt.-Ges.**, „Rhodiaseta“, Freiburg i. Br., *Verfahren zur Erzielung von Kreppeffekten* unter Verwendung von überdrehten Schußfäden u. nachträglichem Naßbehandeln, dad. gek., daß als hochgedrehte Fäden solche aus Acetylcellulose verwendet werden, der vor dem Spinnen in der Spinnflüssigkeit l. u. mit W. eine hohe Lösungstension aufweisende Stoffe einverleibt worden sind, z. B. anorgan. Salze, wie  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , oder Salze organ. Säuren, wie die der Milchsäure. (D. R. P. 529 800 Kl. 8a vom 12/4. 1930, ausg. 17/7. 1931.) SCHEMDES.

**Wilhelm Hugo Francke**, Aarau, Schweiz, *Behandlung von Garnen und Fäden mit Flüssigkeiten*, insbesondere Seide u. Kunstseide auf Spulen oder Kettbäumen. Die Wicklung des Garns wird so durchgeführt, daß sich von außen nach innen durchgehende Kanäle bilden, durch welche von innen oder außen die Bleich-, Färbefl. oder Luft zum Trocknen durchtreten kann. Zweckmäßig werden die Enden des Spulkerns während des Spulens durch Stifte erweitert, damit zum Schluß, nach Entfernung dieser Stifte die Spulköpfe entspannt werden. Der mit Löchern u. Ringen versehene Spulkern besteht aus weichem Kautschuk mit einer steifen Oberfläche aus Textilmaterial oder Hartgummi. Das Verf. wird an Hand von Zeichnungen näher erläutert. (E. P. 354 437 vom 27/5. 1930, ausg. 3/9. 1931. D. Prior. 27/5. 1929.) ENGEROFF.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Haag, Holland, *Verfahren und Vorrichtung zum Wasserdichtmachen von Faserstoffbahnen, insbesondere Papier- und Pappbahnen*, durch Aufbringen eines wasserabstoßenden Stoffes, insbesondere bituminöser Art, mittels eines Auftragzylinders, der in einer wss. Dispersion des wasserabstoßenden Stoffes umläuft, dad. gek., daß eine regelbare, aber konstante Menge des wasserabweisenden Stoffes in Form einer zu konz. Dispersion kontinuierlich einem Vorrats- oder Verteilungsbehälter für die Dispersion entnommen u. vor oder beim Eintritt in den Behälter mit dem Auftragzylinder mit der zur Konstanthaltung des Fl.-Spiegels in diesem Behälter erforderlichen W.-Menge verd. wird. Mehrere Abb. erläutern die Einrichtung. Vgl. E. P. 319 212; C. 1930. I. 1405. (D. R. P. 536 019 Kl. 55f vom 14/9. 1929, ausg. 20/10. 1931. A. Prior. 17/9. 1928.) M. F. MÜLLER.

**Flintkote Co.**, Boston, Massach., übert. von: **Lester Kirschbraun**, Leonia, N. J., *Herstellung von wasserdichtem Papier*. Der Papierstoff wird in einem Holländer möglichst fein gemahlen, dann wird ein schmelzbares wasserfestes Bindemittel, z. B. Bitumen, zugesetzt u. die M. homogen verrührt, wobei nachher ein tonähnliches Schutzkoll. zugesetzt wird. Nach dem Aufbringen auf die Papiermaschine wird das W. entfernt, wobei gleichzeitig sich das geschmolzene Bitumen auf der Faser niederschlägt. (A. PP. 1 827 700 u. 1 827 701 vom 13/5. 1929, ausg. 13/10. 1931.) M. F. MÜ.

**N. V. Rotterdamsche Soda-en Chemicalienfabriek voorheen C. Kortman en Schulte**, Rotterdam, *Verfahren zum Paraffinieren von Verpackungsmaterial*, insbesondere von Kartons, durch Auftragen eines Gemisches aus 60 Teilen Paraffin,

10 Teilen Kreide u. 6 Teilen Zinkweiß. In gleicher Weise können auch Gips, Schwergspat, Kaolin o. dgl. zugesetzt werden. (Holl. P. 25 197 vom 16/3. 1929, ausg. 15/10. 1931.) M. F. MÜLLER.

**Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag**, Falun (Erfinder: J. W. Bergman), *Verwertung des in den Abfallaugen der Cellulosekochung mit Natriumsulfid erhaltenen Alkalis*. Die zu hoher Konz. eingeehten Abfallaugen werden in oxydierender Atmosphäre verbrannt. Das zurückbleibende Alkali wird an Stelle von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Kochprozeß verwandt. (Schwed. P. 66 727 vom 13/8. 1925, ausg. 29/1. 1929.) DREWS.

**Courtaulds Ltd.**, London, und **Horace James Hegan**, Lynwood, *Überführen von Alkali- oder Erdalkalipolysulfiden in Monosulfide*. Die betreffenden Lsgg. werden der elektrolyt. Red. im Kathodenraum einer Diaphragmazelle unterworfen. Dieses Verf. eignet sich u. a. zur Regenerierung von bei der Entschwefelung von Kunstseide anfallenden Alkalisulfidlsgg. (E. P. 354 607 vom 27/9. 1930, ausg. 3/9. 1931.) DREWS.

**Henry Dreyfuß**, London, *Herstellung und Behandlung von Textil- und anderen Materialien, welche Cellulose enthalten*. Um Bändern, Fäden, Filmen, Geweben usw. aus Viscose u. anderen Cellulosederivv. eine höhere Festigkeit zu verleihen, soll man ihnen Mineralsäuren einverleiben, welche noch einen organ. Rest, vorzugsweise solchen mit einer Carboxylgruppe, enthalten. Dies kann schon während des Fabrikationsprozesses geschehen, indem man als Fällbad eine mindestens 20%<sub>ig</sub>. Lsg. der Säure verwendet oder man kann die Lsg. der Säure auch auf das fertige Prod. einwirken lassen. Geeignete Säuren sind z. B. Methyl- u. Äthylensulfosäure, Propyl-1,2- oder 1,3-Disulfosäure, Sulfocessigsäure, Sulfosalicylsäure, Sulfophthalsäure, Sulfocitronensäure, Naphthalinsulfosäuren, Naphtholsulfosäuren, Methylphosphinsäure, Nitrophenylphosphinsäure, Propan-β-carboxy-α-phosphinsäure. (E. P. 335 894 vom 31/5. 1929, ausg. 30/10. 1930.) BEIERSDORF.

**William Harrison**, Kilmacoll, England, *Herstellung von Kunstseide aus Viscose oder Celluloseestern*, wobei der Kern des Fadens während des Fällungsprozesses unverändert bleibt u. durch eine nachfolgende Einw. von Quellmitteln das Innere des Fadens stärker zum Quellen gebracht wird, als die Oberfläche, u. zwar diametral zu dieser, so daß die Krystallite der Fadenoberfläche im rechten Winkel zur Faserachse verlagert werden. — Viscose wird in üblicher Weise versponnen, jedoch mit der Maßgabe, daß, je stärker die Spinn säure, desto höher der Reifegrad, u. je niedriger die Badtemp., desto kürzer die Einwirkungsdauer bei größeren Öffnungen der Spinnbrause u. höherer Abzugsgeschwindigkeit ist. Die Fäden werden direkt im Anschluß an das Fällbad mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na-Acetat neutralisiert, gewaschen u. mit schwachem Alkali oder 1—20%<sub>ig</sub>. NH<sub>3</sub> behandelt. — Beim Spinnen von Nitro- oder Acetylcellulose wird die Oberfläche des gebildeten Fadens mit 10%<sub>ig</sub>. Sulfidlsg. oder NaOH zu Cellulose regeneriert. Die so vorbehandelten Fäden gelangen in ein Quellbad von mehr als 40%<sub>ig</sub>. wss. Aceton oder Ameisen-, Essigsäure, Formaldehyd, Milchsäure u. dgl. Während des Quellprozesses können die Fäden gestreckt u. gegebenenfalls noch nachbehandelt werden. (E. P. 351 527 vom 25/3. 1930, ausg. 23/7. 1931.) ENGEROFF.

**Oskar Kohorn & Co. und Alfred Georg Perl**, Wien, *Herstellung von Kunstseide nach dem Streckspinnverfahren*. Die Wrkg. des Härte- bzw. Säurebades auf Kupferseide wird dadurch eingeschränkt, daß die Fäden sofort nach Verlassen des Bades oder auf der Aufnahmevorr. einem Waschprozeß mit W., Salzlgg. oder schwachem Alkali ausgesetzt werden. Die Seide besitzt danach größere Dehnung u. Festigkeit. (E. P. 351 429 vom 17/12. 1929, ausg. 23/7. 1931. Oe. Prior. 21/1. 1929.) ENGEROFF.

**Oscar Kohorn & Co. und Alfred Perl**, Wien, *Herstellung von Kupferoxyd-ammoniakstreckspinnseide*. Um Fäden von hervorragender Weichheit zu erhalten, wird der Faden nach Verlassen des Fällbades bzw. -trichters direkt über eine Rolle von 20—80 mm Durchmesser geführt, die einen eigenen Antrieb besitzt oder von dem laufenden Faden in Bewegung gesetzt wird oder als Schwingrolle ausgebildet ist, u. die den Faden mit derselben Geschwindigkeit durch das Härte- (Säure-)bad führt, mit der er vom Haspel aufgewickelt wird. Gegebenenfalls schaltet man zwischen Spinntrichter u. Rolle noch eine Umlenkstange. Nach einer Abänderung des Verf. kann der Faden mit einer größeren Geschwindigkeit, als von dem Aufnahmeorgan aufgenommen, durch das Härtebad geführt werden, wenn die Abzugsrolle eine höhere Geschwindigkeit als der Haspel erhält. (E. P. 317 442 vom 31/7. 1929, ausg. 9/10. 1929. Oe. Prior. 16/8. 1928 u. E. P. 319 658 [Zus.-Pat.] vom 2/8. 1929, ausg. 20/11.

1929. Oe. Prior. 25/9. 1928 u. E. P. 350 974 [Zus.-Pat.] vom 10/12. 1929, ausg. 16/7. 1931. Oe. Prior. 12/4. 1929.) ENGEROFF.

**Kodak Ltd.**, London, und **Kodak-Pathé Soc. Anon.**, Paris, übert. von: **Samuel Edward Sheppard** und **James Green Mc Nally**, Rochester, V. St. A., *Herstellung von Filmen*, dad. gek., daß das auf einer Unterlage ausgegossene Filmband aus Celluloseacetat oder -nitrat nach dem Koagulieren in einer Fl. oder mit Dampf oder nach dem Trocknen u. erneuter Quellbehandlung in Aceton-Wasser zwischen Walzen gestreckt u. unter Spannung getrocknet wird. Als Fällmittel für Celluloseacetatfilme werden zweckmäßig Diamylphthalat, Dibutylphthalat, Amylbenzoat, Äthylenglykol, Trikresylphosphat oder Monochlornaphthalin verwendet. Die Streckung beträgt 10% u. mehr; der Film schrumpft u. längt kaum mehr nach dieser Behandlung, u. sein Quellvermögen beschränkt sich auf die Veränderung der Dicke. Zeichnungen erläutern das Verf. (E. P. 344 170 vom 4/2. 1930, ausg. 26/3. 31. A. Prior. 8/2. 1929. F. P. 689 574 vom 7/2. 1930, ausg. 9/9. 1930. A. Prior. 8/2. 1929.) ENGEROFF.

**Gennady Frenkel**, England, *Herstellung von Folien und Filmen aus Cellulose und deren Derivaten*. Man stellt auf einer üblichen Filmherstellungsvorr. nur einen dünnen Film (von etwa 0,01 mm Stärke) her u. benutzt ihn nach dem Trocknen als Träger für weitere in fl. Zustand aufgebraachte Schichten, die in beliebiger Weise u. auf beliebigen Vorr. aufgebracht werden. Die verschiedenen aufeinanderfolgenden Schichten können aus voneinander verschiedenen Cellulosearten oder Cellulosederivatarten bestehen. Celluloseesterschichten können durch Verseifen für das Lösungsm. einer neuen Schicht ganz oder nahezu unempfindlich gemacht werden. (F. P. 698 801 vom 9/7. 1930, ausg. 5/2. 1931. Aust. P. 28 067/1930 vom 28/7. 1930, ausg. 7/5. 1931.) ENGER.

**Carl Gustav Schwalbe** und **Rudolf Sieber**, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-Industrie und anderen Zellstoff verarbeitenden Industrien. 3., vollst. umgearb. Aufl. Berlin: J. Springer 1931. (XIV, 547 S.) gr. 8°. Lw. 33.—.

Die deutsche Zellstoff-, Holzschliff-, Papier- und Pappenindustrie. Berlin: Mittler 1931. (XI, 293 S.) gr. 8°. = Verhandlungen u. Berichte d. Unterausschusses f. allg. Wirtschaftsstruktur. 5. Arbeitsgruppe, Bd. 10. nn. M. 17.—; geb. nn. M. 19.—.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

**W. R. Ormandy**, *Kohle: rauchlose Brennstoffe und Öl vom nationalen Standpunkt aus*. Vergasung, Verflüssigung, Hydrierung von Kohlen. Es werden die Möglichkeiten besprochen durch direkte Hydrierung der Kohle oder durch Hydrierung der Tieftemperaturteere Öl zu gewinnen. Der Halbkoks stellt einen wertvollen rauchlosen Hausbrennstoff dar. (Colliery Guardian and Journ. Coal Iron Crades 143. 1210—13, 1292—96. Okt. 1931.) K. O. MÜLLER.

**W. R. Ormandy**, *Die zukünftige Entwicklung der Kohle* (Vgl. vorst. Ref.) (Chem. Age 25. 329—31. 355—57. 24/10. 1931.) K. O. MÜLLER.

**J.-J. Pittard**, *Das Bitumen im urgonischen Kalkstein und in der Molasse von Pyrimont (Ain). Beitrag zum Studium seiner Entstehung*. Das Bitumen ist aus dem Kalkschiefer in die Molasse (gehärteter Mergel) gewandert. (Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 13. 142—52. Mai/Juni 1931.) CONSOLATI.

**Arch L. Foster**, *Das Bindemittel, der kritische Faktor bei der Brikettierung von Petroleumkoks*. Getrockneter u. gepulverter Petroleumkoks wird in der Wärme mit einem schweren Petroleumrückstandsöl als Bindemittel (Erweichungspunkt 138 bis 146° F., Penetration bei 77° F. 8—12, flüchtige Anteile 0,01%) gemischt u. bei einem Druck von 80—100 Pfund brikettiert. Beschreibung u. Abbldg. der Spezialmaschinen im Original. (National Petroleum News 23. Nr. 39. 25—29. 30/9. 1931.) K. O. MÜLLER.

**N. P. Tschishewski**, *Reaktionsfähigkeit des Kokses aus einem Gemisch von Donscher und Moskauer Kohle*. Es wurde festgestellt, daß ein Zusatz Moskauer Kohle zur Donkohle den Hochofenprozeß günstig beeinflusst. (Berg-Journ. [russ.: Gornyj Shurnal] 1931. No. 5. 58—60.) SCHÖNFELD.

**I. Rabinowitsch**, *Erdgas aus der Apscheronhalbinsel*. Die KW-stoffe des Erdgases des Bakubezirkes bestehen fast restlos aus CH<sub>4</sub> u. enthalten nur geringe Mengen höherer KW-stoffe. Dennoch ist eine Gasolin-Gewinnung in Anbetracht der gewaltigen Erdgas mengen rentabel. (Petroleum-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] 1931. Nr. 6. 37—41.) SCHÖNFELD.

—, *Eigenschaften einiger Ostexasrohöle*. (Revue Pétrolifère 1931. 1411. 17/10.) NAPHTALI.

**H. R. Lang**, *Beitrag zur spezifischen Wärme etlicher Rohöle und ihrer bis 100° abgetropften Rückstände.* (Vgl. C. 1931. I. 190.) Die Abweichungen in den Temp.-Kurven der spez. Wärmen für getoppte u. ungetoppte Proben wurden der Wegnahme der leichten Fraktionen zugeschrieben, eine Interpretation, die aber für Mid-Continentöl nicht zutrifft, da hier die Werte der spez. Wärme trotz Wegnahme von 4,6 Gew.-% leichter Anteile unverändert blieben. Abweichungen in der Nähe des Siedebeginns oder bei entlüfteten Ölen konnten nicht geklärt werden. Je größer der Verkokungsrückstand (nach CONRADSON) ist, um so kleiner ist die spez. Wärme, doch ließ sich zwischen Asphaltgeh. des Öls u. spez. Wärme keine Beziehung aufstellen. (Journ. Inst. Petroleum Technologists 17. 585—91. Okt. 1931.) K. O. MÜLLER.

**D. G. Brandt**, *Neue Entwicklung der Raffinationsmethoden.* Allgemeiner Überblick. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 10. 102—03. Okt. 1931.) K. O. MÜLLER.

**Masakichi Mizuta**, *Einige Eigenschaften und Zusammensetzungen von Benzinfraktionen typischer japanischer Rohöle.* IV. Teil. (III. vgl. C. 1931. II. 2681.) Zur Best. der Aromaten in straight-run-Bzn. stellte Vf. fest, daß deren Extraktion aus dem KW-stoffgemisch mit fl. SO<sub>2</sub> sehr unvollkommen ist, u. daß die Nitriermethode ebenfalls ungenaue Werte liefert. Die Sulfurierungsmethode THOLES (Messung der D. des Bzn. vor u. nach der Sulfurierung) gibt auch ungenaue Werte, während diejenige mit 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nachheriger Best. des Anilinpunktes bei Einhaltung genauer Arbeitsweise (Umrechnungsfaktor für Differenz im Anilinpunkt vor u. nach der Sulfurierung für Bzl. 1,231, Toluol 1,182, Xylol 1,223 u. Schneiden der Fraktionen bei 97° u. 120°) gute Werte liefert. (Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 34. 330B—331B. Sept. 1931.) K. O. MÜLLER.

—, *Hypochloritbehandlung von Naturgasolin.* Beschreibung der Hypochlorit-Raffinationsanlage für SHAMROCK-Naturgasolin der MAGNOLIA-PETROL-CO. Auf 1000 Gallons werden 1,32 pounds Calciumhypochlorit verwendet. (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 10. 110—14. Okt. 1931.) K. O. MÜLLER.

—, *Vakuumausrüstung für Gasölherstellung.* Beschreibung einer Vakuumanlage zur Gew. von Gasöl (Arbeitsweise, Durchsatz, Aufarbeitung u. Reinigung der Prodd.). (Refiner and natural Gasoline Manufacturer 10. Nr. 10. 87—90. Okt. 1931.) K. O. MÜ.

**A. Dudenko**, *Untersuchung über die Schwefelverbindungen im Crackbenzin.* Untersuchung wurde ein durch Cracken von Gasöl erhaltenes Druckdestillat. Das Prod. enthielt 0,066% Gesamt-S, davon 0,01% H<sub>2</sub>S, 0,005% elementaren S, 0,004% Mercaptane, 0,006% Disulfide, 0,003% Sulfide. Nach H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Reinigung sind verblieben: 0,002% H<sub>2</sub>S, 0,007% S, 0,001% Mercaptane, 0,01% Disulfide, 0,01% Sulfide, Rest-S 0,032%. (Petroleum-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe Neftjanoe Chosjaistwo] 1931. Nr. 6. 42—44.) SCHÖNFELD.

**A. Lion**, *Feuergefährlichkeit und Feuerfestigkeit der Kraftstoffe.* Brandsachen in Garagen, Lagern u. an Kraftfahrzeugen. (DINGLERS polytechn. Journ. 346. 153—54. Sept. 1931.) POETSCH.

**M. Dolch**, *Notwendigkeit eines Ausbaues unserer Kohlenuntersuchung und Richtlinien für einen solchen.* Vf. gibt nach ausführlicher Begründung der Unzulänglichkeiten der bisher üblichen Unters.-Methoden ein Ver. an, das gestattet, in einem Zuge die folgenden, leicht reproduzierbaren Feststellungen zu machen: Bestst. des W.-Geh. der Kohle, des bei der Entgasung sich bildenden Konst.- oder Zers.-W., der Urteer- ausbeute, Best. des Gasausbringens bis 530° bzw. 750° in Hinsicht auf Menge, Zus., D., Heizwert u. des Gasausbringens von 530 bzw. 750° bis 1000° hinsichtlich der gleichen Werte, Best. der Menge des vollständig ausgegärten Koks u. seines Aschengeh. Beispiel. An Stelle der als unzuverlässig abgelehnten Best.-Methode des W.-Geh. im strömenden inerten Gas oder mit Hilfe von Xylol wird eine kryohydrat. Best.-Methode vorgeschlagen. Ferner wird eine neue Methode zur direkten Best. des O.-Geh. des Brennstoffes beschrieben, die auf einer Verbrennung im geschlossenen System mit bestimmten Mengen O<sub>2</sub> beruht. (Brennstoff- u. Wärmewirtschaft 13. 157—65. 178—81. Okt. 1931. Halle a. S., Univ.-Inst. f. techn. Chemie.) BENTHIN.

**Koks- und Halbkoks-Brikettierungs-Ges. m. b. H.**, Berlin, *Brikettieren von Halbkoks*, unter Verwendung von anorgan. u. organ. Bindemitteln. Je mehr gasbildende Bestandteile der (Braunkohlen-)Halbkoks enthält, um so größer ist der Zusatz an organ. Bindemitteln. (Tschechosl. P. 29 539 vom 9/7. 1927, ausg. 10/8. 1929.) SCHÖNF.

**G. S. Petrow** und **K. I. Tarassow**, U. S. S. R., *Verfahren zur Herstellung von mit Wasser emulgierbaren Chlorkohlenwasserstoffen*. Die Chlorkohlenwasserstoffe werden mit Sulfonsäuren vermischt, die durch Sulfonierung einer Mischung aus Phenolen u. Terpenen entstehen, u. gegebenenfalls neutralisiert. (Russ. P. 15 745 vom 12/5. 1928, ausg. 30/6. 1930.) RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Winkler**, Ludwigshafen a. Rh.), *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Wassergas und anderen brennbaren Gasen*. Verf. zur Herst. von Wassergas u. anderen brennbaren Gasen in einer Schicht von feinkörnigem Brennstoff unter Aufwirbelung des Vergasungsgutes nach D. R. P. 437 070, dad. gek., daß die Vergasungsmittel im Schacht des Gaserzeugers oberhalb der Brennstofffüllung vorehitzt u. von oben gegen den in Bewegung befindlichen Brennstoff geblasen werden. — 2. Einrichtung zur Ausführung des Verf. nach Anspruch 1, dad. gek., daß unterhalb des im oberen Schachtraum des Gaserzeugers angeordneten Vorehitzers für die Vergasungsmittel u. oberhalb der Brennstoffsäule ein Wärmespeicher eingebaut ist, der den Durchtritt der frischen Kohle von der darüberliegenden Beschickungsstelle zum Vergasungsraum gestattet. (D. R. P. 535 535 Kl. 24 e vom 8/4. 1928, ausg. 12/10. 1931. Zus. zu D. R. P. 437 970; C. 1927. I. 1103.) DERSIN.

**Jean-J. Chartrou**, Pétroles naturel et artificiel. Paris: Armand Colin 1931. (206 S.) 16<sup>o</sup>. 10.50 fr.

**Wilfrid Francis** and **H. M. Morris**, Relationship between oxidizability and composition of coal. Washington: Gov't Pr. Off., Sup't of Doc. 1931. (47 S.) 8<sup>o</sup>.

## XXIV. Photographie.

**R. Ed. Liesegang**, *Das Problem der „Übersättigung“ in der Photographie*. Es werden — unter besonderer Berücksichtigung der Theorien der physikal. u. chem. Entw. — die Vorstellungen diskutiert, die man sich vom Zustand übersätt. Lsgg. (bzw. unterkühlter Schmelzen) zu machen hat. Bei sehr vielen theoret. Erörterungen müssen statt der üblichen reduzierten Löslichkeiten (bzw. FF.) die wahren Löslichkeiten (bzw. FF.) eingesetzt werden, die die betreffenden Werte für den Fall der Abwesenheit von Keimen angeben. (Photogr. Korrespondenz 67. 227—29. Okt. 1931. Frankfurt a. M., Inst. f. physikal. Grundlagen d. Med.) LESZYNSKI.

**S. E. Sheppard**, *Die relative Menge von Photosilber und Reifungskeimen im photographischen latenten Bild*. (Photogr. Industrie 29. 1089—90. 1114—16. 7/10. 1931. — C. 1931. II. 2959.) LESZYNSKI.

**A. Steigmann**, *Über die Temperaturentschwefelung durch Silbersalze*. (Vgl. C. 1927. II. 1532.) Gefälltes AgCl wird — mit Leitungs-W. ( $pH = \sim 6,8$ ) aufgeschlämmt — ohne Gelatinezusatz durch Thiosinamin kaum oder nur spurenweise geschwefelt, während dasselbe AgCl — mit einer Gelatineslg. ( $pH = 5,4$ ) aufgewirbelt — bei gleicher Temp. (80°) den S des Thiosinamins stark an sich reißt. Bei Verss. mit AgNO<sub>3</sub> ließ sich kein entsprechender Einfluß der Gelatine feststellen. Ag-Carbonat u. -Phosphat werden ebenfalls — auch ohne Ggw. von Gelatine — durch Thiosinamin geschwefelt. Die Verss. führen Vf. zur Annahme von Gelatinesilbersalzen, wenigstens bei den leichter l. Halogeniden, wie AgBr u. AgCl. Diesen Gelatinesilbersalzen werden stark schwefelaktivierende Eigg. zugeschrieben. Nach H. H. SCHMIDT ist anzunehmen, daß alle Reifungsrrkk. am Ag<sub>2</sub>O einsetzen. (Photogr. Korrespondenz 67. 232—33. Okt. 1931. Heidelberg.) LESZYNSKI.

**C. D. Hallam** und **R. S. Cox**, *Dreifarbenhalbtönung mittels einer Farbenkarte*. Es wird eine Korrektionsmethode für die Tonwerte angegeben. Die Farben des Originals werden mit den entsprechenden Farben einer Farbenafel verglichen. Die Farbtafel wird nach einer Skala von 7 Abstufungen hergestellt u. wird mit den gebräuchlichen Dreifarbendruckfarben gedruckt. (Photographic Journ. 71. 310—12. Aug. 1931.) FRIES.