

# Chemisches Zentralblatt.

1934 Band II.

Nr. 26.

26. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Harden F. Taylor**, *Was ist falsch an der chemischen Ausbildung?* (J. chem. Educat. 11. 511—16. Sept. 1934. New York City, The Atlantic Coast Fisheries Comp.) SKAL.

**George M. Bateman**, *Die absteigende Linie in der wissenschaftlichen Ausbildung.* Vf. verlangt eine Verbesserung der Unterrichtsmethoden in Literatur u. Laboratorium u. betont die Notwendigkeit ausgedehnter Ausbildungskurse in Physik u. Chemie. Kritik an dem üblichen System der Lehrbücher. (J. chem. Educat. 11. 540—42. Okt. 1934. Tempe, Arizona.) ECKSTEIN.

**H. Lindner**, *Die physikalisch-chemische und technologische Ausbildung der Chemiker.* Vortrag. Es werden Ausbildungsfragen für die Chemiker behandelt, deren Arbeitsgebiet außerhalb der eigentlichen chem. Industrie liegt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 548—54. Juli 1934. Berlin.) PANGRITZ.

**W. C. Pierce** und **E. L. Haenisch**, *Ein System zum Anlernen von Studierenden in der quantitativen Analyse.* Den Studenten werden einfache volumetr. u. gravimetr. Analysen vorgelegt, die je nach der Genauigkeit der Ausführung gemäß den Abweichungen von der gegebenen Toleranz „zensiert“ werden. (J. chem. Educat. 11. 565—67. Okt. 1934. Chicago, Ill., Univ.) ECKSTEIN.

**Arthur W. Davidson**, *Eine einfache Darstellung der Begriffe „Osmose“, „osmotischer Druck“ und „osmotische Arbeit“.* Eine einfache Darst. für Unterrichtszwecke wird angegeben. (J. chem. Educat. 11. 499—502. Sept. 1934. Lawrence, Univ. of Kansas.) SKALIKS.

**G. P. Baxter**, **P. Curie**, **P. Lebeau**, **O. Hönigschmid** und **R. J. Meyer**, *Vierter Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie.* 1934. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 881—900. Juli 1934. — C. 1934. II. 189.) E. HOFF.

**E. N. Gapon**, *Das periodische System von D. I. Mendelejew und seine derzeitige Entwicklung.* (Chemist. socialist. Agric.: [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 1934. Nr. 4/5. 3—12. April/Mai.) SCHÖNFELD.

**J. Mattauich**, *Zur Systematik der Isotopen.* (Vgl. C. 1934. II. 2645.) Vf. stellt eine Auswahlregel für die Möglichkeit stabiler Isotopen auf, wonach es keine Isobaren zu den Isotopen der Elemente mit ungerader Ordnungszahl u. keine Isobaren mit ungerader Massenzahl gibt. Bzgl. der Ausnahmen von dieser Regel glaubt Vf. aus experimentellen Gründen feststellen zu können, daß sie in den meisten Fällen nicht endgültig gesichert sind. — Auf Grund jener Auswahlregel u. gewisser ebenfalls empir. Besetzungsgrenzen wird ein Isotopenschema aufgestellt. Die hierin noch offenen Plätze werden noch unentdeckten Isotopen zugeordnet. Dabei zeigt sich, daß für die Elemente 43 u. 61 kein Platz in diesem Schema übrigbleibt, was ihre große Seltenheit erklärlich macht. Das experimentelle Bild der bekannten Isotopen gerader Elemente wird durch das Schema gut wiedergegeben. — Im Anhang weist **G. Beck** darauf hin, daß sich jene empir. Regelmäßigkeiten auf Grund der gegenwärtigen Theorie des  $\beta$ -Zerfalles plausibel machen lassen. (Z. Physik 91. 361—71. 5/10. 1934. Wien, I. phys. Inst. d. Univ.) ZEISE.

**Giovanni Bottecchia**, *Schwerer Wasserstoff und schweres Wasser.* Überblick über Entdeckung u. Eigg. mit ausführlichen Tabellen u. Literaturangaben. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 390—409. Juni 1934. Padua, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

**Tsunahiko Shide I**, *Das ultrarote Absorptionsspektrum von schwerem Wasser.* Nach Messungen des Vf. mit ca. 70%<sub>ig.</sub> schwerem W. treten die H<sub>2</sub>O-Banden bei 1,98, 1,46 u. 1,18  $\mu$  in schwerem W. stark zurück, während neue, kräftige Banden bei 2,11 u. 1,64  $\mu$  neben einer schwachen Bande bei 1,32  $\mu$  erscheinen. In Analogie zur MECKESCHEN (C. 1933. I. 3417) Interpretation der H<sub>2</sub>O-Banden werden die Banden bei 1,32 u. 1,64  $\mu$  als Kombinationschwingungen  $\nu(\sigma) + \nu(\pi) + \delta(\pi)$  bzw.  $\nu(\sigma) + \nu(\pi)$  von HDO u. die RAMAN-Frequenz 2623  $\text{cm}^{-1}$  als Schwingung  $\nu(\pi)$  des HDO angenommen. Hiermit werden folgende Werte abgeschätzt:  $\delta(\pi) = 1470 \text{ cm}^{-1}$  (6,8  $\mu$ ),  $\nu(\sigma) =$

3477  $\text{cm}^{-1}$  ( $2,9 \mu$ ),  $\nu(\pi) = 3,8 \mu$  u.  $\nu(\sigma) + \delta(\pi) = 4950 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,01 \mu$ ). Andererseits kann man auf Grund der RAMAN-Frequenz  $2515 \text{ cm}^{-1}$  des  $\text{D}_2\text{O}$  annehmen, daß die Kombinationsbande  $\nu(\sigma) + \nu(\pi)$  des  $\text{D}_2\text{O}$  eine Absorption bei ca.  $2,0 \mu$  bewirken sollte. Diese beiden Kombinationsbanden des  $\text{HDO}$  u.  $\text{D}_2\text{O}$  könnten dann durch Überlagerung das beobachtete Bandenmaximum bei  $2,11 \mu$  ergeben. Die provisor. Ergebnisse werden tabellar. zusammengestellt u. mit denen von CASSELMANN (C. 1934. I. 2542) verglichen. (Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 16. 362—64. Okt. 1934.) ZEISE.

George Glockler und H. M. Davis, *Die Acetylenbindungsfrequenz in schwerem Acetylen ( $\text{C}_2\text{D}_2$ )*. Gasförmiges  $\text{C}_2\text{D}_2$  von 2 at Druck u. einem Vol. von 33  $\text{cm}^3$  wird in einem Pyrexgefäß einer Hg-Strahlung ausgesetzt. Dabei bewirkt die Hg-Linie 4358 eine RAMAN-Streuung. Eine Streufrequenz wird auf 4 verschiedenen Platten mit Sicherheit bei  $1761 \text{ cm}^{-1}$  gefunden u. der Schwingung um die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zugeschrieben. Dagegen liefert  $\text{C}_2\text{H}_2$  unter denselben Bedingungen eine Streufrequenz von  $1973,1 \text{ cm}^{-1}$  (nach anderen Autoren  $1978 \pm 5$ ,  $1974 \text{ u. } 1979 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ). Wenn man nun mit Hilfe der MECKESCHEN (C. 1930. II. 3372) Beziehung für den einfachen harmon. Oscillator:  $\nu = (\frac{1}{2}\pi)(k/\mu)^{1/2}$  die Frequenz des  $\text{C}_2\text{D}_2$  aus der des  $\text{C}_2\text{H}_2$  berechnet, dann ergibt sich für diese der Wert  $1901 \text{ cm}^{-1}$ , der erheblich größer als der beobachtete Wert ist. Vff. folgern, daß entweder jene Beziehung hier nicht anwendbar ist, oder daß die Kraftkonstante  $k$  der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung durch die Einführung der D-Atome an Stelle der H-Atome erheblich geändert wird. Letzteres ist aber unwahrscheinlich. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Physic. Rev. [2] 46. 535. 15/9. 1934. Minneapolis, Minnesota.) ZEISE.

Oswaldo de Almeida Costa, *Über den möglichen Einfluß von Deuteriumoxyd auf gewisse biologische Wirkungen von Mineralwässern*. Vf. diskutiert die Möglichkeit, daß ein hoher Geh. an  $\text{D}_2\text{O}$  möglicherweise für die Toxizität mancher Mineralwässer („Giftbrunnen“ von Gastein) verantwortlich ist u. erörtert die Möglichkeit der Anwendung von  $\text{D}_2\text{O}$  bei der Bekämpfung des Krebses. (Bol. Ass. brasil. Pharmaceut. 15. 201—04. Mai 1934. Rio de Janeiro, Pharmaz. Fak.) WILLSTAEDT.

William H. Woglom und Lawrence A. Weber, *„Schweres Wasser“ und Tumorstadium*. Mäusen wurde nach einer Trockendät „schweres W.“, dessen Wasserstoff zu weniger als  $0,5\%$  aus Deuterium bestand, in Form einer physiol. Kochsalzlg. subkutan injiziert. Die so behandelten Tiere zeigten nach Inokulation von Mäusesarkom 180 u. Mäusecarcinom 63 keinerlei Unterschiede im Wachstum der Tumoren im Vergleich zu Kontrolltieren. (J. Amer. med. Ass. 102. 1289—90. 21/4. 1934. New York, Inst. of Cancer Research, Columbia University.) WESTPHAL.

T. Cunliffe Barnes, *Die Kontroverse über die physiologische Wirkung von Trihydrol in flüssigem Wasser*. Angeregt durch die Unters. von ELLIS u. SORGE (C. 1934. II. 6) gibt Vf. einen Überblick über die einschlägige Literatur, wobei auch die negativen Ergebnisse der Unters. von MENZIES (C. 1932. II. 3370) kritisiert werden. — Unter der Bezeichnung „Trihydrol“ ist das höchste  $\text{H}_2\text{O}$ -Polymer in W. gemeint, obwohl dies ebenso gut ein Aggregat von 23 Moll. oder Hexahydrol oder ein kleineres Aggregat von W.-Moll. sein kann. (Science, New York. [N. S.] 79. 455—57. 18/5. 1934. Yale- Univ., Osborn Zoolog. Lab.) ZEISE.

Alan W. C. Menzies, *Die Kontroverse über die physiologische Wirkung von Trihydrol in flüssigem Wasser*. Erwidern auf die vorst. ref. Kritik von BARNES. (Science, New York. [N. S.] 80. 72—73. 20/7. 1934. Princeton, Univ.) ZEISE.

G. Rumer, *Zur Quantentheorie der Valenz*. Es wird auf den Unterschied in den Eigg. zwischen leichten u. schweren Elementen in der III. Gruppe des period. Systems hingewiesen u. als Superposition von fast entarteten Zuständen gedeutet. Es wird weiter eine allgemeine Methode zur Behandlung der orbitalen Valenz entwickelt, die sich eng an ausgearbeiteten Formalismus der Spinvalenz anschließt. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4. 668—73. 1933. Moskau, Phys.-chem. Inst. L. J. KARPOW, Abt. f. Aufbau d. Materie.) KLEVER.

A. A. Shuchowitzki, *Strukturformeln und die Theorie der Spinvalenz*. An einigen Beispielen wird die Möglichkeit besprochen, den chem. Valenzbegriff mit der quantenmechan. Vorstellung der Valenz, durch Einführung der Begriffe der Teilbarkeit der Valenz u. der oszillierenden Valenz, in Einklang zu bringen. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4. 663 bis 667. 1933. Moskau, Phys.-chem. Inst. L. J. KARPOW, Abt. f. Aufbau d. Materie.) KLEVER.

**W. A. Noyes**, *Elektromere Theorien in der organischen Chemie*. (Vgl. C. 1934. II. 2944.) Weitere Stellungnahme zur Elektronentheorie der organ. Chemie von ROBINSON. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 716—17. 17/8. 1934. Pilgrim, Mich. U. S. A.) CORTE.

**R. Robinson**, *Elektromere Theorien in der organischen Chemie*. Erwiderung zur vorstehenden Arbeit von NOYES. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 717. 17/8. 1934. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Lab.) CORTE.

**T. S. Wheeler**, *Elektronentheorien der organischen Chemie*. (Vgl. auch vorst. Reff.) Krit. Stellungnahme zu den Elektronentheorien von INGOLD u. von ROBINSON (vgl. NOYES, C. 1934. II. 2944), sowie deren Anwendung zur Auslegung experimenteller Ergebnisse. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 717—18. 17/8. 1934. Bombay.) CORTE.

**Werner Kuhn**, *Das Problem der absoluten Konfiguration optisch-aktiver Stoffe*. Zusammenfassender Vortrag. (Vgl. hierzu C. 1934. II. 553. 554.) (Kem. Maanedssbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 15. 61—67. 1934.) WILLSTAEDT.

**P. W. Bridgman**, *Zwei neue Phänomene bei sehr hohem Druck*. Vf. findet bei Zimmertemp. u. 25 000 kg/qcm eine 2. Modifikation von festem Bi, die um 4% dichter als die fl. Phase ist u. den Hochdruckmodifikationen des Eisens ähnelt. Die Umwandlung geht mit einer Volumabnahme von 9% — Die irreversible Umwandlung von weißem zu schwarzem P ist bisher nur oberhalb 200° u. etwa 12 000 kg/qcm beobachtet worden. Vf. hat sie bei Zimmertemp. durch Anwendung eines Druckes von etwa 35 000 kg/qcm erzielen können, doch scheint sie nicht so vollständig zu sein wie bei höheren Temp. Die D. des erhaltenen schwarzen P beträgt nur 2,59 (gegen 2,69 des regulären schwarzen P). Ferner ist bemerkenswert, daß die Umwandlung bei Zimmertemp. ihren Ausgang nicht von der n. Form des weißen P nimmt, sondern von der unterhalb —80° beständigen Modifikation. Der neue schwarze P könnte also möglicherweise eine von der des bisher bekannten etwas abweichende Natur haben. (Physic. Rev. [2] 45. 844—45. 1/6. 1934. Harvard Univ.) SKALIKS.

**Th. Förster** und **K. H. Geib**, *Die theoretische Behandlung chemischer Reaktionen in strömenden Systemen*. Vff. erörtern eine chem. Rk.  $A + B \rightarrow C$ , die bei großem Überschuß von A in erster Ordnung verläuft. Es wird angenommen, daß die Rk. in einer weiten zylindr. Röhre stattfindet, durch welche das Gemisch langsam strömt; in den (engen) Zu- u. Ableitungsrohren soll keine Rk. stattfinden. Die Endkonz. c des Stoffes B hängt von der Aufenthaltsdauer im Reaktionsgefäß ab, die sowohl durch die makroskop. Strömungsgeschwindigkeit als auch durch die Diffusion bestimmt ist. Zur Berechnung von c wird die Diffusionsgleichung angesetzt u. unter passenden Randbedingungen integriert. Man erhält c in Abhängigkeit von der Anfangskonz., der Strömungsgeschwindigkeit, dem Diffusionskoeff., der Geschwindigkeitskonstante, der Rohrlänge u. mittleren Strömungsgeschwindigkeit. Für die Grenzfälle überwiegenden Transportes durch Strömung bzw. Diffusion ergeben sich 2 bereits bekannte Formeln. (Ann. Physik [5] 20. 250—60. Juni 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chem.) ERTZ.

**A. v. Kiss** und **A. Urmánczy**, *Die Dunkelreaktion zwischen Natriumformiat und Jod*. Die Rk. von Jod u. Natriumformiat geht, wie die entsprechende Rk. zwischen Jod u. HCOOH (vgl. C. 1933. II. 2367), zwischen freiem Jod u. Formiationen gemäß der stöchiometr. Gleichung:  $\text{HCOO}' + \text{J}_2 = \text{H}' + 2 \text{J}' + \text{CO}_2$  glatt bimolekular vor sich. Die Geschwindigkeit dieser Rk. wird von Vff. in reinem W. u. in KBr-, KCl- u. KJ-Lsgg. bei 15°, 25°, 35° u. 45° im Dunkeln gemessen. Die reine Mediumwrkg. gehorcht bei allen untersuchten Neutralsalzen dem früher bewiesenen einfachen Gesetz (vgl. l. c.). In KBr-Lsgg. wird ein Teil des Jodes wegen der Bldg. der weniger reaktionsfähigen  $\text{J}_2\text{Br}'$ -Ionen inaktiviert, was in der Beeinflussung des Geschwindigkeitskoeff. zum Ausdruck kommt. In chloridhaltigen Lsgg. entstehen die  $\text{J}_2\text{Cl}'$ -Ionen, die ebenfalls weniger reaktionsfähig sind. Endlich bildet sich in KJ-Lsgg. das Trijodion  $\text{J}_3'$ , wobei sich wiederum eine negative Rk.-Geschwindigkeitsbeeinflussung zeigt. Die damit in Widerspruch stehenden Ergebnisse von DOOSAY u. BHAGWAT (vgl. C. 1934. I. 2545) werden von Vff. auf Vers.-Fehler zurückgeführt. Außer diesen bei 25° ausgeführten Vers. werden Unters. bei 15°, 35° u. 45° durchgeführt zur Best. des Temp.-Koeff. der Geschwindigkeitskonst. Bei derselben Temp. ist bis zu 0,5 mol. Salzkonz. K unabhängig von den Anfangskonz. der Rk.-Komponenten bzw. von den KBr-, KCl- u. KJ-Zusätzen. Der Temp.-Koeff. der Geschwindigkeitskonst. beträgt zwischen 15—25° 3,83; zwischen 25 u. 35° 3,43 u. zwischen 35 u. 45° 3,15; nimmt also mit der Temp. ab. Er liegt niedriger als der von DOOSAY u. BHAGWAT angegebene Wert, dagegen etwas höher als der normale. Zwischen 15 u. 45° wird für die Aktivierungsarbeit der Rk. der Wert 23 480 cal, für den Häufigkeitsexponenten der Wert 16,856

erhalten. (Z. anorg. allg. Chem. **219**. 348—56. 29/9. 1934. Szeged (Ungarn), Univ., 2. Chem. Inst.)  
E. HOFFMANN.

G. Wietzel und A. Scheuermann, *Die Katalyse in der angewandten Chemie*. II. *Übersicht über den gegenwärtigen Stand in der chemischen Großindustrie*. (I. vgl. C. 1934. II. 339.) Gedrängte Übersicht über die gegenwärtig in der chem. Industrie angewandten katalyt. Verff. Besprochen werden von anorgan. Katalysen: die Ammoniak-synthese,  $H_2$ -Gewinnung aus Wassergas u. aus Methan, Oxydation von  $NH_3$  u.  $SO_2$ . Einen breiteren Raum nimmt die Besprechung typ. Beispiele katalyt. Umwandlungen in der organ. Chemie ein, wobei auf die Mannigfaltigkeit der erzielbaren Prodd. am Beispiel des  $C_2H_4$  hingewiesen wird. Als Beispiel für eine Oxydation in der Gasphase wird die Formaldehydgewinnung aus Methanol, in fl. Phase die Herst. von Essigsäure aus Acetaldehyd erwähnt. Es folgt Aufzählung der wichtigsten Hydrirerkk. Näher eingegangen wird auf die katalyt. Öl- u. Kohlehydrierung, die in Wirklichkeit ein Komplex von Spaltungen, Hydrierungen u. Dehydrierungen ist. Erwähnt werden ferner Hydratationen (Acetaldehyd aus  $C_2H_4$ ) u. Dehydratationen ( $A. \rightarrow C_2H_2$ ), Spaltungen (Fettsplattung) u. Kondensationsrkk. (Chemiker-Ztg. **58**. 737—42. 12/9. 1934.)  
RÖTGER.

A. W. Stepanow, *Über den Mechanismus der plastischen Deformation*. II. *Über den Einfluß der plastischen Deformation auf die Phasenumwandlungen*. (I. vgl. C. 1934. I. 3831.) In Ergänzung der oben zitierten I. Arbeit werden einige Tatsachen genannt, welche die Annahme bestätigen, daß während der plast. Deformation bei der Umwandlung der mechan. Energie in Wärme auf den Gleitflächen Gitterdissoziation stattfindet. Insbesondere werden verschiedene Fälle betrachtet, bei denen plast. Deformation ohne Temp.-Änderung Phasenumwandlungen hervorruft u. die Geschwindigkeit solcher Umwandlungen beeinflußt. (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 706—13. 1934. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.)  
SKALIKS.

Maurice Ewing, A. P. Cray und A. M. Thorne jr., *Fortpflanzung elastischer Wellen in Eis*. I. Ausführlicher Bericht über die bereits C. 1934. II. 2951 referierten Verss. (Physics **5**. 165—68. Juni 1934.)  
EISENSCHITZ.

Maurice Ewing und A. P. Cray, *Fortpflanzung elastischer Wellen in Eis*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Ausführlicher Bericht über die bereits C. 1934. II. 2951 referierten Verss. (Physics **5**. 181—84. Juli 1934.)  
EISENSCHITZ.

Alexander Findlay, *The Spirit of chemistry: an introduction to chemistry for students of the liberal arts*. London: Longmans 1934. (526 S.) 8°. 10 s. 6 d.

Georg Hahn, *Die homöopolare Bindung. Eine allgemein anwendbare Elektronentheorie der Valenz*. Frankfurt a. M.: W. Isensee 1934. (VIII, 96 S.) 8°.

Ignacio Puig, *Curso general de Química*. 3. ed. Barcelona: Manuel Marín 1934. (XVIII, 657 S.) 8°. 16.—.

#### A. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. Heisenberg, *Über die mit der Entstehung von Materie aus Strahlung verknüpften Ladungsschwankungen*. Vf. zeigt, daß sich nach der Theorie von DIRAC (C. 1930. II. 3303. 3364) im allgemeinen für das mittlere Schwankungsquadrat der Ladung im Teilvolumen  $v$  (das gegen das Gesamtvolumen als klein vorausgesetzt wird) ein größerer Wert ergibt als nach der klass. Statistik u. daß der Überschuß auf die mögliche Entstehung von Materie bei der Ladungsmessung im Vol.  $v$  zurückzuführen ist. Überall dort, wo zur Messung eines physikal. Sachverhaltes große elektromagnet. Felder angewendet werden, hat man mit einer bisher nicht beachteten Störung des Beobachtungsobjektes durch das Beobachtungsmittel zu rechnen, nämlich mit der Erzeugung von Materie durch den MeBapp. an der Oberfläche des betrachteten Raumbereiches. (Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. **86**. 317—22. 1934. Leipzig.)  
ZEISE.

Giulio Racah, *Über die Ausstrahlung beim Stoß schneller Teilchen*. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Strahlungsquants beim Zusammenstoß eines geladenen Teilchens mit einem festen Kern wird berechnet. Die DIRACsche Störungstheorie wird angewandt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen mit dem Impuls  $p_0$  durch das COULOMB-Feld eines Kerns unter gleichzeitiger Aussendung eines Quants gegebener Energie den Impuls  $p$  bekommt, wird dabei betrachtet. Die Störung ist gegeben durch das COULOMB-Feld des Kerns u. die Wechselwrkg. zwischen Teilchen

u. Strahlungsfeld. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 461—76. Juli 1934. Firenze, Istituto Fisico di Arcetri.)  
SCHNURMANN.

**Leo Pincherle**, *Eigenfunktionen für Elektronen schwerer Elemente*. Auf Grund der Integration der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Potential von der Form  $[a/(e^{kr} - 1)] + [b/(e^{kr} - 1)^2]$  werden die Eigenfunktionen für den Fall von Elektronen berechnet, die sich im Zentralfeld mit diesem Potential bewegen; die so erhaltenen Eigenfunktionen können, wie der Vergleich bei Berechnung des Intensitätsverhältnisses einiger Röntgenstrahlen zeigt, vorteilhaft als Ersatz von H-Eigenfunktionen verwendet werden. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 372—79. Juni 1934. Rom, Univ., Physik. Inst.)  
R. K. MÜLLER.

**Angelo Drigo**, *Über die künstliche Radioaktivität*. Zusammenfassender Bericht über die Verss. zur Erzeugung künstlicher Radioaktivität mittels  $\alpha$ -Strahlen, Deutonen, Protonen u. Neutronen, über die vermutlich dabei auftretenden Rkk., die Lebensdauern der instabilen Isotope u. die Zerfallsprodd. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 482—94. Juli 1934. Padova, Physikal. Inst. d. Univ.)  
SCHNURMANN.

**Enrico Fermi**, *Durch Beschießung mit Neutronen erzeugte Radioaktivität*. Bei der Erzeugung künstlicher Radioaktivität mittels  $\alpha$ -Teilchen, Protonen oder Deutonen ist man wegen der COULOMBSCHEN Abstoßung auf die leichten Kerne beschränkt. Das ist jedoch nicht der Fall bei Beschießung mit Neutronen. Vf. hat solche Verss. erstmalig unternommen (vgl. C. 1934. II. 12) u. gefunden, daß hierbei kein Unterschied im Verh. leichter u. schwerer Elemente auftritt. Die Stoßquerschnitte der Elemente, die die Erscheinung mit merklicher Intensität zeigen, ist von der Größenordnung des geometr. Querschnitts des Kerns. Darum löst ein beträchtlicher Teil der Neutronen, die den Kern treffen, den Effekt aus. Das gebildete akt. Prod. ist manchesmal ein Isotop des beschossenen Elements, manchesmal hat es ein oder zwei Atomnummern weniger. Hier scheint ein Unterschied im Verh. leichter u. schwerer Elemente zu bestehen. Die von den aktivierten Elementen ausgesandten Elektronen sind stets negativ. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 429—41. Juli 1934.)  
SCHNURMANN.

**E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, F. Rasetti und E. Segrè**, *Künstliche Radioaktivität durch Neutronenbeschießung*. V. Vervollständigung der früheren Ergebnisse durch Verss. mit Na, V, Cr, Mn, As, Rb, Rh, Cd, Ir, Au, Th u. U. Bei letzterem wurde außer den schon bekannten Perioden von 10 sec, 40 sec u. 13 min eine lange bestimmt von ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stde. Die chem. Rkk. zur Trennung des akt. Prinzips werden angegeben, die die Annahme zu bestätigen scheinen, daß es sich um Elemente mit größerer Atomnummer als 92 handelt. (Ric. sci. Progresso teen. Econ. naz. 2 (5). 21—22. 31/7. 1934. Rom, Physikal. Inst. d. Univ.)  
SCHNURMANN.

**E. Amaldi, E. Fermi, F. Rasetti und E. Segrè**, *Neue, mittels Neutronenbeschießung erzeugte Radioelemente*. Zusammenstellung der Elemente, die durch Neutronenbeschießung radioakt. werden. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 442—51. Juli 1934.)  
SCHNURMANN.

**E. Amaldi und E. Segrè**, *Vorzeichen und Energie der von mit Neutronen aktivierten Elementen ausgesandten Elektronen*. Vff. wenden in einer WILSON-Kammer die Trochoidmethode an u. benutzen außerdem eine Al-Absorptionsschicht. Sie stellen so fest, daß die von den mit Neutronen aktivierten Radioelementen ausgesandten Teilchen negative Elektronen sind. Manchmal sind sie von  $\gamma$ -Strahlen begleitet. Die Arbeit enthält eine Tabelle mit den Energiewerten. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 452 bis 460. Juli 1934.)  
SCHNURMANN.

**L. Emo**, *Beitrag zur Anregung der Neutronen im Beryllium*. Vf. setzt die Messungen von BERNARDINI (C. 1934. I. 655) fort u. schließt aus seinen Ergebnissen, daß für Reichweiten zwischen 40 u. 35 mm die Neutronenanregung ziemlich komplexen Charakter hat. Der Beginn der Neutronenemission, die auf einen Resonanzvorgang zurückzugehen scheint, erfolgt plötzlich mit einer bestimmten Reichweite. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 357—60. Juni 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Chemie.)  
R. K. MÜLLER.

**Ida Noddack**, *Über das Element 93*. Die Arbeit beschäftigt sich mit den Unterss. von FERMI (C. 1934. II. 13) u. KOBLIC (C. 1934. II. 1725) über die Entdeckung des Elementes 93. Die Verss. FERMIS werden näher beschrieben. Er bestrahlte zum Studium der induzierten Radioaktivität des Urans Uranylnitratlsg. mit Neutronen u. konnte mit Hilfe des GEIGER-Zählers feststellen, daß die Lsg. radioakt. geworden war u.  $\beta$ -Strahlen aussandte. Aus den neu entstandenen Radioelementen konnte er eins

mit der Halbwertszeit von 13 Min. auf chem. Wege abtrennen u. behauptet, daß es das Element 93 wäre, weil es mit keinem  $\beta$ -strahlenden Element in der Nähe des Urans isotop sei. Keins der untersuchten Elemente fiel bei einer Manganfällung aus. FERMI hat aber vergleichende Verss. mit Polonium nicht unternommen, das nahezu quantitativ in den  $\text{MnO}_2$ -Nd. eingeht. Auch andere Verss. sprechen nicht einwandfrei dafür, daß es sich um das Element 93 handelt. — Vf. stellte fest, daß in Proben, die nach KOBLIC das Element 93 enthalten sollten, Mischsalze von Silber u. Thalliumvanadat u. Wolfram vorliegen, die die nach KOBLIC für das Element 93 charakterist. Rkk. geben. Daraufhin hat KOBLIC seine Behauptung von der Auffindung des Elementes 93 zurückgenommen. (Angew. Chem. 47. 653—55. 15/9. 1934. Berlin.) SENFTNER.

**G. G. Harvey**, *Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Stickstoff bei kleinen Winkeln und hohem Druck*. Vf. läßt gefilterte  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung an  $\text{N}_2$  bei einem Druck von 1270 lbs/in.<sup>2</sup> bei der Temp. 21° streuen. Dies entspricht einer D. von 0,10 g/cm. Ein gut definierter Streuwinkel wurde mit Hilfe von gekreuzten Spalten nach SOLLER erhalten. Es wurde ein ziemlich flaches Maximum bei 6° gefunden, unterhalb dessen die Streuung etwas abnimmt u. sich scheinbar einem Endwert für sehr kleinen Winkel nähert, in Übereinstimmung mit der DEBYESchen Theorie. (Physic. Rev. [2] 45. 848—49. 1/6. 1934. Univ. of Chicago, Ryerson Phys. Lab.) SKALIS.

**P. S. Williams**, *Diffuse Streuung von Röntgenstrahlen an Natriumfluorid*. III. Anwendung hochmonochromatischer Strahlung. (II. vgl. C. 1934. I. 3172; vgl. auch C. 1934. I. 2247.) Die  $\text{Mo L}\alpha$ -Linien (0,71 Å) wurden, zusammen mit einem kleinen Anteil an Strahlung der Wellenlänge 0,35 Å aus dem kontinuierlichen Spektrum, durch Krystallreflexion isoliert u. von einem NaF-Krystall bei Zimmertemp. gestreut. Die Ionisationsströme wurden mit einer Verstärkeranordnung gemessen. Verglichen wurde mit der Streuung von Paraffin bei 90°. Es ergab sich, daß die THOMSONSche Streuung  $S_{\text{class}}$  zwischen  $x = (\sin \Phi/2)/\lambda = 0,1$  u.  $x = 1,0$  in guter Übereinstimmung ist mit früheren Messungen des Vf. (vgl. C. 1933. I. 1572). Ein Vergleich der beobachteten Streuungen  $S_{\text{class}}$  mit den aus den wellenmechan. Atomstrukturfaktoren unter der Voraussetzung a) der Existenz, b) des Fehlens von Nullpunktsenergie berechneten Werten zeigte (besonders im wahrscheinlicheren Falle a) eine Diskrepanz, die eine Modifikation der Theorie als notwendig erscheinen läßt. (Physic. Rev. [2] 46. 83—86. 15/7. 1934. Washington Univ., Dept. of Physics.) SKALIS.

**F. C. Chalkin**, *Die Feinstruktur der  $\text{K}\alpha$ -Linie von Beryllium*. Kurze Mitteilung über spektroskop. Messung der  $\text{Be K}\alpha$ -Linie. Sie besteht aus zwei verschwommenen Komponenten, die einen Abstand von 5,3 Å haben. Die längerwellige Komponente ist die stärkere. Sie wird entsprechend einer ähnlichen Deutung beim Kohlespektrum als  $\text{K}\alpha_{1,2}$ , der Begleiter als  $\text{K}\alpha_3$  aufzufassen sein. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die eine Linie dem reinen Be, die andere dem Oxyd zuzuschreiben ist. (Nature, London 133. 293—94. 24/2. 1934. London, Univ. College, Physics Laboratories.) SKALIS.

**Laurence H. Carr**, *Die L-Absorptionsdiskontinuitäten von Wismut*. Ausführliche Mitt. über die C. 1934. II. 2359 referierte Arbeit. (Physic. Rev. [2] 46. 92—95. 15/7. 1934. Univ. of Chicago.) SKALIS.

**E. Wilhelmy**, *Quadrupollinien in der K-Serie von Ruthenium*. Ausführliche Mitteilung über die C. 1934. II. 2171 referierte Arbeit. Außer den beiden Linien  $\text{K}\beta_4$  ( $\text{K-N}_{IV}\text{N}_V$ ) u.  $\text{K}\beta_5$  ( $\text{M}_{IV}\text{M}_V$ ) wurde noch eine sehr schwache Linie  $\text{K}\beta_6 = 558 \text{ XE}$ . beobachtet, die durch singuläre Elektronenübergänge zwischen bekannten Niveaus nicht erklärt werden kann. Intensitätsverhältnis  $\text{K}\beta_6 : \text{K}\alpha_1 = 1 : 2000$ . — Die Breite der Komponenten von  $\text{K}\beta_5$  ist kleiner als die von  $\text{K}\alpha_1$ , d. h. kleiner als 11 Volt. Intensitätsverhältnis  $\text{K}\beta_4 : \text{K}\alpha_1 = 1 : 160$ ,  $\text{K}\beta_5 : \text{K}\alpha_1 = 1 : 400$ . (Physic. Rev. [2] 46. 130—32. 15.7. 1934. Univ. of Chicago, Ryerson Phys. Lab.) SKALIS.

**H. Hulubei** und **Y. Cauchois**, *Schwache Linien in den  $\text{K}\beta$ -Spektren der Elemente 42 (Molybdän), 45 (Rhodium) und 47 (Silber)*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 1477.) Es werden einige schwache Linien  $\beta_0, \beta_4, \beta_5, \beta_6, \beta_7, \beta_8$  der K-Serien von Mo, Rh u. Ag ausgemessen. 9 Linien sind neu: Ag  $\text{K}\beta_0$ , Rh  $\text{K}\beta_8$ , Ag  $\text{K}\beta_6$ , Mo  $\text{K}\beta_7$ , Rh  $\text{K}\beta_8$ , Ag  $\text{K}\beta_8$ , Mo  $\text{K}\beta_8$ , Rh  $\text{K}\beta_9$  u. Ag  $\text{K}\beta_9$ . Wegen der übrigen Linien müssen die früheren Veröffentlichungen (C. 1933. I. 1081, 1409, 2511; 1933. II. 1477) herangezogen werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 1222—23. 26/3. 1934.) SKALIS.

**Arthur Edward Ruark**, *Röntgenwellenlängen, mit Krystall- und Strichgittern gemessen*. Ausführliche Mitteilung über die C. 1934. II. 2357 referierte Arbeit. (Physic. Rev. [2] 45. 827—31. 1/6. 1934. Univ. of Pittsburgh, Dept. of Physics.) SKALIS.

**A. H. Jay**, *Die Ermittlung kleiner Röntgenwellenlängendifferenzen mit der Pulvermethode*. Der Abstand der Cu-K  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dubletts wird an der (234)-Interferenz des Quarzes mikrophotometr. ermittelt, auf Exzentrizität, Absorption u. Divergenz korrigiert u. daraus die Wellenlängendifferenz zu 3,833 X-E. berechnet. (Proc. phys. Soc. 46. 713—20. Sept. 1934. Manchester, United Steel Co., Central Research Dept.) SKAL.

**Asutosh Mookherjee**, *Die Orientierung der CO<sub>3</sub>-Gruppen im Ammoniumcarbonatkrystall*. Es wurde die magnet. Anisotropie von NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> gemessen u. gefunden, daß die CO<sub>3</sub>-Gruppen im Krystall alle mit ihren Ebenen parallel zu (100) orientiert sind u. daß die Dimensionen der CO<sub>3</sub>-Gruppen prakt. die gleichen sind wie in den n. Carbonaten. Damit werden die Folgerungen der Strukturanalyse von MOONEY (C. 1933. I. 562) bestätigt. Anders liegen die Verhältnisse beim KHCO<sub>3</sub>. Dieser Krystall hat eine viel schwächere Anisotropie, woraus hervorgeht, daß die Ebenen der verschiedenen CO<sub>3</sub>-Gruppen merklich gegeneinander geneigt sind. (Physic. Rev. [2] 45. 844. 1/6. 1934. Calcutta.) SKALIKS.

**Robert A. Merrill**, *Spektralmultipletts, die zu Anordnungen des Typus  $d^k m s$  und  $d^k m s n s$  gehören*. Ausführliche Arbeit zu der (C. 1934. II. 1588) referierten kurzen Mitteilung. Die behandelten Multipletts sind: Y I 4 d (<sup>2</sup>D) 5 s 6 s, Cu I 3 d<sup>9</sup> (<sup>2</sup>D) 4 s 5 s, Zr I 4 d<sup>2</sup> (<sup>3</sup>F) 5 s 6 s, Ni I 3 d<sup>8</sup> (<sup>3</sup>F) 4 s 5 s, Co I 3 d<sup>7</sup> (<sup>4</sup>F) 4 s 5 s, Fe I 3 d<sup>8</sup> (<sup>5</sup>D) 4 s 5 s u. Ti I 3 d<sup>2</sup> (<sup>3</sup>F) 4 s 6 s. (Physic. Rev. [2] 46. 487—501. 15/9. 1934. Univ. of Wisconsin, Dep. of Physics.) ZEISE.

**G. Hettner, R. Pohlmann und H. J. Schumacher**, *Die Struktur des Ozonmoleküls und seine Banden im Ultrarot*. Ausführliche Arbeit zu der (C. 1934. I. 1610) referierten kurzen Mitteilung. Das Mol.-Modell wird eingehend diskutiert. Als wahrscheinlichste Form ergibt sich die eines gleichschenkligen Dreiecks mit einem halben Winkel an der Spitze von 19,5°. (Z. Physik 91. 372—85. 5/10. 1934. Berlin. I. Phys. Inst. u. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

**Lyman G. Bonner**, *Das Schwingungsspektrum von Wasserdampf*. Das nicht-lineare Mol. H<sub>2</sub>O wird vollständiger als in der früheren (C. 1934. II. 199) Arbeit nach demselben Verf. behandelt, das ADEL u. DENNISON (C. 1933. II. 988) bei dem linearen Mol. CO<sub>2</sub> angewendet haben. Die Übertragung auf den Fall des H<sub>2</sub>O wird dadurch erschwert, daß der Ausdruck für die kinet. Energie nicht streng, sondern nur durch eine Störungsmethode behandelt werden kann. Der Ausdruck für die Schwingungsenergie wird unter Berücksichtigung der Anharmonizität durch Verwendung der zweiten, dritten u. vierten Potenzen der Koordinaten in der Potentialfunktion abgeleitet. Ferner wird eine Methode angegeben, nach der komplizierte Ausdrücke für die kinet. Energie mit Hilfe der Störungstheorie behandelt werden können. Ihre Anwendung auf das Spektrum des W.-Dampfes an Hand der Messungen von MECKE u. Mitarbeiter (C. 1933. II. 14) liefert die Grundschnwingungsfrequenzen  $\omega_1 = 3899,0$ ,  $\omega_2 = 3807,7$  u.  $\omega_3 = 1654,5$  cm<sup>-1</sup>, sowie (mit den MECKE'schen Werten  $\beta = 104^\circ 36'$  u.  $r = 0,9558$  Å für die Gleichgewichtsform des Mol.) die folgenden Bindungskonstanten:  $a = 8,233 \cdot 10^8$ ,  $b/2r^2 = 0,376 \cdot 10^8$ ,  $c = -0,0757 \cdot 10^8$  dynen/cm. Diese Werte stimmen gut mit denen überein, die VAN VLECK u. CROSS (C. 1933. II. 1843) nach einer ganz anderen Methode gefunden haben. — Unter der Annahme, daß die Gleichgewichtsabstände u. Kraftkonstanten des isotop. Mol. D<sub>2</sub>O dieselben wie im H<sub>2</sub>O sind, berechnet Vf. für das D<sub>2</sub>O die Frequenzen  $\omega_1 = 2865,4$ ,  $\omega_2 = 2764,7$  u.  $\omega_3 = 1209,7$  cm<sup>-1</sup> sowie die Koeff. X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, . . . in dem Ausdruck für die Gesamtenergie des Mol. Hieraus ergeben sich für die Lagen der Grundschnwingungsbanden die Werte 2790, 2655 u. 1180 cm<sup>-1</sup>. Da aber die Berechtigung jener Annahme bisher nicht bewiesen worden ist, stellen diese Ergebnisse nur eine provisor. Voraussage dar. (Physic. Rev. [2] 46. 458—64. 15/9. 1934. Californ. Inst. of Technol., Gates Chem. Labor.) ZEISE.

**Paul C. Cross**, *Die Struktur des Schwefelwasserstoffmoleküls auf Grund einer neuen Schwingungs-Rotationsbande bei 10100 Å*. Durch photograph. Registrierung von ca. 100 Linien in einer neuen Bande bei 10100 Å, die in einem Rohr von 71 Fuß Länge in Absorption aufgenommen wird, ergeben sich folgende Mol.-Konstanten des H<sub>2</sub>S:

Zustand	Trägheitsmomente			Winkel	H—S-Abstand
	I <sub>A</sub>	I <sub>B</sub>	I <sub>C</sub>		
Grundzustand . .	2,68	3,08	5,85 · 10 <sup>-40</sup>	92° 20'	1,35 Å
Anregungszustand .	2,81	3,32	6,20 · 10 <sup>-40</sup>	93°	1,39 Å

Jene Bande wird als Kombinationsschwingung  $\nu_{\sigma} + 3\nu_{\pi}$  aufgefaßt, mit  $\nu_{\sigma}$  bei ca. 9911  $\text{cm}^{-1}$ . Das elektr. Moment schwingt parallel zur Achse des kleinsten Trägheitsmomentes, senkrecht auf der Symmetrieachse des Mol. — Bei ca. 11000 Å tritt eine sehr schwache Absorption auf, die wahrscheinlich auf der Kombinationsschwingung  $3\nu_{\sigma} + \nu_{\pi}$  beruht. — Diese Zuordnungen sind mit denjenigen von MECKE (C. 1932. I. 3149) verträglich, abgesehen davon, daß  $\nu_{\sigma}$  bei ca. 2630  $\text{cm}^{-1}$  liegen sollte. Da die Absorption bei 3790  $\text{cm}^{-1}$  wahrscheinlich der Schwingung  $\nu_{\sigma} + \nu_{\delta}$  entspricht, so sollte  $\nu_{\sigma}$  bei ca. 1260  $\text{cm}^{-1}$  liegen, wo ROLLEFSON (C. 1930. I. 1593) tatsächlich Absorption gefunden hat. — Vf. gedankt an jenen Werten der Trägheitsmomente eine Korrektur bzgl. der Streckung des Mol. infolge der Rotation anzubringen u. hiermit die Entropie zu berechnen. (Physic. Rev. [2] 46. 536—37. 15/9. 1934. Pasadena, Calif. Inst. of Technol.) ZEISE.

**Kwan'ichi Asagoe und Yutaka Inuzuka**, *Über die kontinuierlichen Emissionsspektren von Jod*. Die Wellenlängen der in Emission auftretenden Jodbanden werden gemessen u. das Verh. dieser Banden unter verschiedenen Anregungsbedingungen u. Drucken untersucht. Sämtliche bekannten Jodkontinua werden in 4 Klassen eingeordnet u. die Deutungsvers. anderer Autoren erörtert. Vf. gibt eine neue mögliche Deutung an. (Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku [Sect. A.] 2. 73—87. 20/9. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) ZEISE.

**Toshiko Yuasa**, *Wellenlängenverschiebungen der Spektrallinien von Sb infolge von Druckänderungen*. Vf. untersucht die Verschiebungen u. Erscheinungsformen der bei relativ hohen Drucken (einige cm Hg u. 1 at) angeregten Sb-Linien durch Vergleich mit den Wellenlängen bei Drucken von einigen mm Hg. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den Spektralserien diskutiert. Die Änderungen der Wellenlängen u. der Erscheinungsformen der Linien in Abhängigkeit vom Druck sind um so größer, je größer die Hauptquantenzahl  $n$  u. die innere Quantenzahl  $j$  sind. Die Funkenlinien Sb III werden stärker verschoben als die Sb II-Linien u. diese wiederum stärker als die Sb I-Linien. Zu großen Änderungen des Aussehens der Linien gehören stets große Verschiebungen. — Diese Ergebnisse lassen sich durch einen STARK-Effekt in den elektr. Kraftfeldern der benachbarten Ionen deuten. (Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku [Sect. A.] 2. 57—71. 20/9. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) ZEISE.

**C. Tingwaldt**, *Die Absorption der Kohlensäure im Gebiet der Bande  $\lambda = 2,7 \mu$  zwischen 300 und 1100° abs.* Der Absorptionsverlauf der  $\text{CO}_2$ -Bande bei  $2,7 \mu$  wird in Abhängigkeit von der Temp. u. Schichtdicke untersucht. Aus den gefundenen Absorptionswerten wird die Emission nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz mit der Strahlungsformel von PLANCK berechnet u. mit den von SCHACK (Z. techn. Physik 5. 267 [1924]) angegebenen Werten verglichen. Ergebnis: Trotz der in mancher Beziehung rohen Grundlagen der SCHACKSchen Überlegung ist die Übereinstimmung der beiderseitigen Zahlenwerte, wenn man von den niedrigsten Temp. absieht, überraschend gut. Dies bedeutet eine Bestätigung der SCHACKSchen Werte  $E_{\infty}$  für die  $\text{CO}_2$ -Bande  $\lambda = 2,7 \mu$  u. der zugrunde liegenden Beziehung SCHACKS zwischen Emissionsvermögen u. Schichtdicke. Dies gilt aber nicht für die übrigen Hauptbanden des  $\text{CO}_2$ , sofern die Meßergebnisse von DREISCH (C. 1933. I. 3281) zu Recht bestehen. (Physik. Z. 35. 715—20. 15/9. 1934. Berlin, Phys.-Techn. Reichsanstalt.) ZEISE.

**E. Rosa**, *Intensitätsmessungen an verbotenen Linien in den Spektren der Alkalimetalle*. Vf. untersucht die ersten Glieder der verbotenen Reihen  $2p - mp$  der Alkalimetalle bei Anregung durch ein elektr. Ionenfeld; es wird der Gang der Intensität bei Änderung des Terms unter Berücksichtigung der Plattenempfindlichkeit geprüft. Die Linien  $2p - 4p$  des Li u.  $2p - 6p$  des Na zeigen größere Intensität als die vorhergehenden, sonst liegt stets der  $n$ . Gang vor. Durch Rechnung wird für den Fall der Erhöhung der DD. durch Verwendung größerer Mengen Metall in der Kohle gezeigt, daß im allgemeinen der Gang der Werte mit der Größenordnung der Linie von den Vers.-Bedingungen nahezu unabhängig ist. Für das elektr. Ionenfeld bei  $a_{3d}^{3p}$  ergibt sich schätzungsweise ein Wert von  $10^4$  V/cm. (Nuovo Cimento [N. S.] 11. 380—89. Juni 1934. Neapel, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

**E. David**, *Spinwechselwirkung mit Austausch bei Alkaliatomen*. Während sich die verkehrten Alkalidubletts ohne Berücksichtigung der Austauschintegrale der Spinwechselwrkg. nicht erklären lassen, ergibt sich aus dem Ansatz der Eigenfunktion des Gesamatoms als Determinante aus den HARTREE-Funktionen der einzelnen Elektronen bei der Durchführung der Störungsrechnung eine Aufspaltung der Spin-



störungsenergie in ein klass. u. ein Austauschintegral. Hierbei wird für Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen mit Eigenrotation der Operator von BREIT verwendet. — Diese Theorie wird auf das einfachste Beispiel, den 2 p-Term des Li angewandt, obwohl dieser keine verkehrte, sondern nur eine anomal kleine Dublett-aufspaltung vom Betrage  $+0,34 \text{ cm}^{-1}$  zeigt. Theoret. ergibt sich das klass. Integral zu  $+0,71$ , das Austauschintegral zu  $-0,45 \text{ cm}^{-1}$ , zusammen  $+0,26 \text{ cm}^{-1}$ . Die Abweichung vom Betrage  $0,06 \text{ cm}^{-1}$  bedeutet eine  $6\%$ ig. Ungenauigkeit der gesamten Elektronenwechselwrkg. Somit wird das Li-Dublett durch den negativen Beitrag des Austauschintegrals erklärt. (Z. Physik **91**. 289—317. 5/10. 1934. Hamburg.) ZEISE.

**Hans Barth**, Über die Intensitätsverhältnisse der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie  $\lambda = 4555 \text{ \AA}$  und das Kernmoment der Cäsiumatome. Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cs-Linie  $4555 \text{ \AA}$  wird photograph. photometr. gemessen u. das Ergebnis  $1,41 \pm 0,05$  gefunden. Hieraus ergibt sich das Kernmoment des Cs-Atoms zu  $i = 5/2$ , im Einklange mit dem Befunde von VENKATESACHAR (C. 1933. II. 2639). (Z. Physik **91**. 272—83. 2/10. 1934.) ZEISE.

**W. R. Fredrickson** und **Martin E. Hogan jr.**, Die ultravioletten Banden von Berylliumchlorid. Im Spektrum eines in einer  $\text{Cl}_2$ -Atmosphäre brennenden Be-Bogens finden Vff. ein Bandensystem im nahen Ultraviolett ( $3468\text{—}3700 \text{ \AA}$ ). Jede Bande zeigt 4 Köpfe, entsprechend den Zweigen  $R_1, R_2, Q_1$  u.  $S_{R_{21}}$ ; letztere sind nur ca.  $\frac{1}{3}$  so intensiv wie die anderen. Das System beruht auf einem  ${}^2\Pi - 2\Sigma$ -Übergang, wobei die Kopplung des Zustandes  ${}^2\Pi$  zwischen den HUNDschen Fällen  $a$  u.  $b$  liegt. Die Köpfe der  $\text{BeCl}^{35}$ -Banden werden in ein quadrat. Schema eingeordnet u. die Schwingungsformel zunächst für die  $Q_1$ -Köpfe, dann durch Zufügung des Korrekturgliedes  $\Theta(v' + \frac{1}{2})(v'' + \frac{1}{2})$  auch für die anderen Bandenköpfe abgeleitet:

$$R_1: \nu = 28\,030,55 + 813,64 \cdot V' - 1,96 \cdot V'^2 - 839,38 \cdot V'' + 7,78 \cdot V''^2 - 6,03 \cdot V' V'' \text{ cm}^{-1},$$

$$R_2: \nu = 28\,008,03 + 809,06 \cdot V' - 2,33 \cdot V'^2 - 831,14 \cdot V'' + 6,52 \cdot V''^2 - 5,54 \cdot V' V'' \text{ cm}^{-1},$$

$$Q_1: \nu = 27\,970,46 + 824,19 \cdot V' - 6,03 \cdot V'^2 - 846,58 \cdot V'' + 5,11 \cdot V''^2 \text{ cm}^{-1},$$

wobei zur Abkürzung  $v' + \frac{1}{2} = V'$  u.  $v'' + \frac{1}{2} = V''$  gesetzt ist. — Eine vollständige Rotationsanalyse kann zwar wegen des Übereinandergreifens der Zweige jeder Serie nicht durchgeführt werden. Jedoch ergeben sich aus den  $S_{R_{21}}$ -Banden die Werte  $B_2' = 0,925$ ,  $B_2'' = 0,943 \text{ cm}^{-1}$ , u. aus den  $R_1$ -Banden  $B_1' = 0,689$ ,  $B_1'' = 0,707$ , also die Mittelwerte  $B' = 0,8$  u.  $A/B = 31$ . — Der Isotopieeffekt des Cl wird in den Serien  $-1$  u.  $+1$  u. in dem  $S_{R_{21}}$ -Kopf der (0,0)-Bande beobachtet. — Aus der Schwingungsformel für die  $Q_1$ -Köpfe ergeben sich für den oberen u. unteren Zustand die Spaltungsenergien  $D' = 3,47$  bzw.  $D'' = 4,33 \text{ eV}$ . Hieraus erhält man für die atomare Anregung  $2,59 \text{ eV}$ , was mit dem Übergang  ${}^1D \rightarrow {}^1P$  im Be-Atom ( $2,70 \text{ eV}$ ) gut übereinstimmt. (Physic. Rev. [2] **46**. 454—58. 15/9. 1934. Syracuse-Univ.) ZEISE.

**H. Schüler** und **Th. Schmidt**, Das Kernmoment vom Cassiopeium (Lutecium). Hyperfeinstrukturaufnahmen der Linien 5477, 5403, 5135, 4994, 4942, 4905, 4658, 4519, 4499, 3968 des Cp. Die Termanalyse ergibt den Wert  $J = 5/2$  für das Kernmoment. (Naturwiss. **22**. 714. 19/10. 1934. Potsdam, Astrophysik. Observ.-Inst. f. Sonnenphysik.) LESZYNSKI.

**H. Schüler** und **H. Gollnow**, Das Kernmoment des Terbioms. Mit einem ca.  $30\%$ ig. Tb-Präparat werden zwischen  $6500$  u.  $4000 \text{ \AA}$  Aufnahmen der Hyperfeinstruktur gemacht. Die beobachteten Aufspaltungen liegen zwischen  $0,1\text{—}1 \text{ cm}^{-1}$ . Mehr als vier Komponenten werden bei keiner Linie gefunden. Nur einer der beiden beteiligten Terme spaltet auf. Für das mechan. Kernmoment des Tb ergibt sich der Betrag  $i = \frac{3}{2}$ . Die Angaben von KING (C. 1931. I. 1721) u. GRACE (C. 1934. I. 2252) können nicht bestätigt werden. (Naturwiss. **22**. 730. 26/10. 1934. Potsdam, Astrophys. Observat.-Inst. f. Sonnenphysik.) ZEISE.

**Harry Hill**, Hyperfeinstruktur in Silber. Mit einem Étalon aus Quarzplatten mit Al-Überzug u. einem ZEISS-Spektrographen wird in den Ag-Resonanzlinien eine Hyperfeinstruktur gefunden, die in beiden Fällen aus je 2 Komponenten mit einer Aufspaltung von ca.  $0,06 \text{ cm}^{-1}$  besteht. Dieses Ergebnis steht zwar im Widerspruch mit dem von MOHAMMAD u. SHARMA, aber im Einklang mit den Beobachtungen anderer Autoren. (Physic. Rev. [2] **46**. 536. 15/9. 1934. Chicago, Univ., RYERSON-Phys. Lab.) ZEISE.

**Janina Swietoslawska**, Beitrag zur Erforschung der Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes. Die von VAN DER LINGEN im Fluoreszenzspektrum des Cd-Dampfes beobachtete Fluktuationsbande wird in Abhängigkeit von der Anregungsart

(Funkenstrahlung von Ag, Fe, Zn, Mg, Mn u. Cr) untersucht. Ergebnisse: 1. Die langwellige Grenze u. die ersten Fluktuationsmaxima der Bande sind von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung abhängig; mit zunehmender Wellenlänge werden sie nach höheren Frequenzen verschoben. 2. Auch der Verwaschungsgrad der Maxima hängt von der Anregungsart ab u. nimmt mit wachsender Wellenlänge der anregenden Strahlung zu. (Z. Physik 91. 354—60. 5/10. 1934. Warschau.) ZEISE.

**W. C. Price**, *Die Absorptionsspektren von Formaldehyd und Cyanwasserstoff im fernen Ultraviolett*. Zwischen 1750 u. 1150 Å hat Vf. ein neues Absorptionsspektrum des HCHO gefunden, das sehr intensiv ist. Die meisten Banden erscheinen bei einem Druck von 0,1 mm; sie bestehen hauptsächlich aus 2 elektron. Serien mit derselben Grenze. Von jeder Serie werden ca. 7 Glieder beobachtet. Die unteren sind mit zahlreichen Schwingungsübergängen verbunden; die oberen können mit Hilfe einer RYDBERG-Serie extrapoliert werden u. liefern ein Ionisierungspotential von 10,9 eV, das mit dem nach der Elektronenstoßmethode gefundenen Wert  $11,3 \pm 0,5$  eV gut übereinstimmt. In der Gegend von 1740 Å zeigen die Banden starke Prädissoziation, vermutlich durch Wechselwrgk. mit dem Anfangszustand, wobei der Zerfall  $\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{C} + \text{O}$  stattfindet. Für die Energie der C=O-Bindung ergeben sich so 164 kcal, in naher Übereinstimmung mit dem thermochem. Werte. — Die ultravioletten Absorptionsspektren von HCHO,  $\text{C}_2\text{H}_2$  u.  $\text{C}_2\text{H}_4$  sind einander sehr ähnlich. — Für HCN findet Vf. Absorptionsbanden zwischen 1450 bis unterhalb 1000 Å. Bei 1400 Å haben sie einfache Köpfe u. Rotabschattierung. Sie gehorchen der Formel:  $\nu = 68645 + 901(v + \frac{1}{2}) - 22(v + \frac{1}{2})^2$ . Bei  $v = 4$  setzt leichte Prädissoziation ein. Die Banden bei den kleineren Wellenlängen besitzen größere Schwingungszahlen u. führen zu einem Ionisierungspotential von ca. 14,8 eV. Hier wie bei den anderen erwähnten Moll. scheinen 2 Absorptionsarten zu existieren. (Physic. Rev. [2] 46. 529. 15/9. 1934. Johns Hopkins-Univ., Dep. of Physics.) ZEISE.

**G. Herzberg und J. W. T. Spinks**, *Über das Rotations-schwingungsspektrum des Acetylens ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )*. (Vgl. C. 1934. II. 2350.) Mit Hilfe der neuen Infrarotplatten der Agfa wird eine  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Bande bei 1,174  $\mu$  aufgenommen u. genau vermessen. Außerdem werden die schon früher untersuchten Banden bei 1,016 u. 1,037  $\mu$  erneut aufgenommen u. ausgemessen. Dabei werden in der Nähe von 1,04  $\mu$  noch 2 weitere, bisher unbekannt gewesene, schwache Banden gefunden, von denen die eine keinen Intensitätswechsel zeigt. Die Messungen der 3 intensiven Banden sind so genau, daß der Einfluß der Streckung des Mol. infolge der Rotation erstmals untersucht werden kann. Für die Konstante  $D$ , die diesem Streckungseffekt Rechnung trägt, ergibt sich der Wert  $1,83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Hiermit berechnen die Vff. in der bei zweiatomigen Moll. üblichen Weise für die Rotationskonstante des Grundzustandes den Wert  $B_0'' = 1,17692 \text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einem Trägheitsmoment des  $\text{C}_2\text{H}_2$  im Grundzustande von  $I_0'' = 23,502 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ . Für den hypothet. schwingungslosen Grundzustand ergeben sich die Werte  $B_0''' = 1,1838 \text{ cm}^{-1}$  u.  $I_0''' = 23,365 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ . Wegen der Einzelkernabstände vgl. die frühere kurze Mitteilung (l. c.) u. die demnächst erscheinende ausführliche Arbeit über das Spektrum von  $\text{C}_2\text{HD}$ . — Durch die genaue Best. der Null-Linie der Bande bei 1,174  $\mu$  u. die erwähnte Unters. des  $\text{C}_2\text{HD}$ -Spektrums ergibt sich, daß die Einordnung der  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Banden von SUTHERLAND (C. 1934. I. 663) u. MECKE (C. 1933. II. 3372) nicht richtig sein kann. Vff. geben eine neue Einordnung an, die zum Teil mit der von LOCHTE-HOLTGREVEN u. EASTWOOD (C. 1932. II. 2926) übereinstimmt. Hiermit ergeben sich folgende Schwingungskonstanten:  $\omega_1 + x_{11} = 1974$ ;  $\omega_2 = 3358,4$ ;  $\omega_3 = 3318,4$ ;  $\omega_4 + x_{44} = 729,3$ ;  $\omega_5 = 644,3$ ;  $x_{22} = +13,6$ ;  $x_{33} = -28,1$ ;  $y_{33} = -2,3$ ;  $x_{55} = -26,3$ ;  $x_{12} = x_{13} = -4,9$ ;  $x_{23} = -112,1$ ;  $x_{14} = -1,3$ ;  $x_{15} = -0,2$ ;  $x_{24} = -9,3$ ;  $x_{25} = -1,2$ ;  $x_{35} = -12,4$ ;  $x_{45} = -18,8$ . (Z. Physik 91. 386—99. 5/10. 1934. Darmstadt, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) ZEISE.

**A. Boutaric**, *Der Ramaneffekt*. Zusammenfassende Darst. Experimentelle Anordnung, Eigg. u. Theorie des Ramaneffektes. Fortsetzung angekündigt. (Ind. chimique 21. 566—69. Aug. 1934. Fac. des Sciences de Dijon.) DADIEU.

**H. Epstein und W. Steiner**, *Messung des Raman-Effektes bei tiefen Temperaturen*. Es wird eine Apparatur konstruiert u. genau beschrieben, mit deren Hilfe sich bei jeder Temp. zwischen 50 u.  $-150^\circ$  völlig klare Krystalle erzeugen u. während langer Belichtungszeiten (100 Stdn.) selbsttätig auf  $0,2^\circ$  konstant halten lassen. Durch entsprechende Maßnahmen (Temp.-Konstanz auf  $0,1^\circ$ ) wurde der Spektrograph voll ausgenutzt u. der Meßfehler der schärferen Linien auf  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  verringert. Zur Erregung diente eine besonders konstruierte He-Lampe (Osram). Einige intensive Ramanlinien

des Bzl. ( $\Delta\nu = 990, 1176$  u.  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) werden genauer vermessen u. gezeigt, daß die Frequenzerniedrigung beim Übergang fl.—fest ca.  $2\%$  beträgt. Als polares Mol. wird HJ (erstmalig) untersucht. Die Substanz zers. sich bei der Bestrahlung u. liefert eine Schwingungsramanlinie bei  $2165$  (fl.) u.  $2160 \text{ cm}^{-1}$  (fest); das entspricht einem Unterschied von ca.  $2,5\%$ . Die Größenordnung dieser Frequenzabnahmen ist theoret. verständlich. (Z. physik. Chem. Abt. B. **26**. 131—57. Nature, London **133**. 910—11. 1934. Physikal. chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

DADIEU.

**S. C. Sirkar**, *Einfluß elektrischer Felder auf die Polarisation der Ramanlinien*. Der Effekt eines elektr. Wechselfeldes von  $15000$  bis  $25000 \text{ V pro cm}$  auf die Polarisation der Ramanlinien wird studiert. Manche der Linien zeigen eine Zunahme der Polarisation, manche eine Abnahme, während wieder andere unbeeinflusst bleiben. So z. B. erfährt die starke Linie des *Cyclohexans* bei  $1028 \text{ cm}^{-1}$  eine Zunahme des Depolarisationsfaktors um ca.  $16\%$ , während der der Bzl.-Linie  $3062 \text{ cm}^{-1}$  um ca.  $10\%$  erniedrigt wird. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **8**. 377—85. April 1934. Calcutta.)

DADIEU.

**I. Ramakrishna Rao**, *Struktur und Polarisation der Ramanbanden des Wassers*. Es wird gezeigt, daß die Streifenstruktur der mit dem HILGERSCHEN  $E_1$ -Quarzspektrographen aufgenommenen Ramanbanden des W. nur vorgetäuscht ist u. durch Interferenzeffekte an den Quarzteilen des Instrumentes entstehen. Ähnlich anormale Effekte fanden sich bei der Unters. der Polarisation der W.-Banden mit dem analogen  $E_2$ -Quarzspektrographen. Es hat sich daher als ratsam erwiesen, polarisiertes Licht nicht mit Quarzspektrographen zu untersuchen. (Z. Physik **90**. 658—62. 6/9. 1934. Andhra Univ. Waltair.)

DADIEU.

**M. Magat**, *Über das Ramanspektrum des flüssigen Wassers*. Erster Teil. Das Ramanspektrum des durch mehrfache Dest. über  $\text{KMnO}_4$  u. Filtration durch ein Kolloidiumfilter gereinigten W. wird aufgenommen. Die Erregung erfolgte sowohl mit der Hg-Linie  $4358 \text{ \AA}$  (Filterung durch eine Lsg. von Viktoriablauf B in A) als auch im Ultraviolett durch Hg  $2537 \text{ \AA}$  (Filterung durch  $\text{Cl}_2$  unter Druck). Vf. findet Ramanbanden bei  $152$ — $225, 600, 1659, 2135, 3200, 3400, 4023$  u.  $5100 \text{ cm}^{-1}$ , daneben ca.  $20$  Linien ganz in der Nähe der erregenden Frequenz (von  $20$  bis  $220 \text{ cm}^{-1}$ ), die teilweise auch als anti-STOKESsche Linien aufscheinen. Wenn die Frequenzen  $1600, 3200$  u.  $3400 \text{ cm}^{-1}$  als Grundschwingungen aufgefaßt werden, dann können die meisten im Ramaneffekt u. im Ultrarot beobachteten Banden erklärt werden. Die Bande  $152$  bis  $225 \text{ cm}^{-1}$  wird einer zwischenmolekularen Schwingungsfrequenz eines Mol.-Komplexes von  $2$  oder mehreren Moll. zugeordnet, was mit einer ganzen Reihe von Eigg. des fl. W. in Übereinstimmung steht. Ähnliche Annahmen werden für die Bande bei ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  gemacht. Auf diese Weise lassen sich auch die übrigen, durch die  $3$  Grundschwingungen allein nicht erklärbaren Banden im Ramaneffekt u. Ultrarotspektrum deuten. (J. Physique Radium [7] **5**. 347—56. Juli 1934. Lab. de Phys. exp. du Coll. de France.)

DADIEU.

**Dixon Callihan** und **E. O. Salant**, *Verschiebene Streustrahlung an kristallinem HCl und HBr*. Die Ramanspektren von kristallinem HCl u. HBr werden knapp unterhalb des F. dieser Substanzen aufgenommen. Man bekommt breite, verwaschene Banden von  $2743$  bis  $2748$  bzw.  $2449$ — $2480 \text{ cm}^{-1}$ . Der Unterschied dieser Werte gegenüber den Werten im Gaszustand ist zu groß, um durch die LORENTZ-LORENZ-Kräfte allein erklärt zu werden. Die Ramanbande des kristallinen HCl korrespondiert mit dem hochfrequenten Ast von  $2$  von HETTNER gefundenen ultraroten Absorptionsbanden, nicht aber mit dem Zentrum dieser Banden. Aus der Verschiebung dieser Bande, die bei Erniedrigung der Temp. gegen höhere Frequenzen hin erfolgt, geht hervor, daß es sich um einen Q-Zweig handelt. Das Fehlen eines R-Astes wird festgestellt. (J. chem. Physics **2**. 317—19. Juni 1934. New York, Univ., Washington Square Coll., Dep. of Phys.)

DADIEU.

**A. Eucken** und **H. Ahrens**, *Die Normalschwingungen des Schwefelhexafluorids*. Fünf von den insgesamt vorhandenen sechs Normalschwingungen des  $\text{SF}_6$ , die teils als Ramanlinien, teils als Ultrarotbanden opt. akt. sind, werden durch entsprechende spektr. Messungen festgelegt. Die letzte, sowohl im Raman- wie im Ultrarotspektrum inakt. Schwingung ergibt sich dann aus dem Temp.-Verlauf der Molwärme. Die im Ultrarotspektrum auftretenden überzähligen Banden können in guter Übereinstimmung mit den für ein Oktaedermolekül gültigen Auswahlregeln als Kombinationsschwingungen gedeutet werden. (Z. physik. Chem. Abt. B. **26**. 297—311. 1934. Physikal. chem. Inst. d. Univ. Göttingen.)

DADIEU.

Don M. Yost, Carsten C. Steffens und Siegfried R. Gross, *Die Ramanspektren und Molekularkonstanten der Hexafluoride von Schwefel, Selen und Tellur*. Die Ramanspektren der gasförmigen u. fl. Hexafluoride des S, Se u. Te werden aufgenommen. Bei allen Stoffen werden 3 Ramanlinien gefunden, wie es die Auswahlregeln für ein regelmäßiges oktaedr. Mol. verlangen. Unter der Voraussetzung eines Zentralkraftsystems werden Formeln für die 3 Frequenzen abgeleitet u. die zugehörigen Schwingungsformen angegeben. Die Kräfte zu den Atomen können unter diesen Voraussetzungen ermittelt werden u. es besteht leidliche Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Frequenzen. Die Größen der verbotenen Frequenzen werden geschätzt u. für die freie Energie der Bldg. des Mol. SF<sub>6</sub> bei 25° wird ein Wert von ca. — 238000 cal/Mol errechnet. (J. chem. Physics 2. 311—16. Juni 1934. California, Inst. of Technology, Chem. Lab.) DADIEU.

V. N. Thatte und A. S. Ganesan, *Ramaneffekt in geschmolzenen anorganischen Nitraten*. Die Ramanspektren folgender geschmolzener Nitrates werden aufgenommen: LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. TlNO<sub>3</sub>. Das Aufnahmegefäß befand sich in einem elektr. geheizten Ofen, der mit einem Glasfenster versehen war, durch welches die Beleuchtung mit einer Hg-Lampe erfolgen konnte. Die erhaltenen Frequenzen werden mit denen im kristallisierten u. gel. Zustand verglichen. In Schmelzen u. Lsgg. erscheinen, wie zu erwarten, nur die Linien des NO<sub>3</sub>-Ions. Während die Hauptfrequenz bei ca. 1050 cm<sup>-1</sup> in den Lsgg. für alle Nitrates prakt. gleich ist, treten im kristallisierten wie im geschmolzenen Zustand merkl. Unterschiede auf. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 8. 341—44. April 1934. Nagpur, Coll. of Science.) DADIEU.

I. Ramakrishna Rao, *Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen*. Es zeigt sich, daß die Ramanfrequenzen des Na-Nitrates, die im kristallinen Zustand bei 726, 1071, 1389 u. 1670 cm<sup>-1</sup> liegen, sich in der Lsg. nach 721, 1049, 1361 u. 1683 cm<sup>-1</sup> verschieben, während die inakt. Frequenz der Schmelze bei 1053 cm<sup>-1</sup> liegt. Die Linien der Lsg. sind diffuser u. zwar für die verschiedenen Linien in verschiedenem Maße. Die inakt. Frequenz der Lsg. ändert sich etwas mit der Temp.; die Linie wird dabei auch diffuser. Für den kristallinen Zustand läßt sich eine derartige Änderung nicht nachweisen. Alle diese Erscheinungen lassen sich durch eine Veränderung der relativen Lage des N zu den O-Atomen im NO<sub>3</sub>-Ion deuten. Die die erregenden Linien begleitende Streuung wird auf die starke Anisotropie dieses Ions zurückgeführt. (Z. Physik 90. 650—57. 6/9. 1934. Andhra Univ. Waltair.) DADIEU.

Elizabeth R. Laird und Dorothy A. Franklin, *Das Ramanspektrum von Natriumnitrat, Natriumacetat und Essigsäure*. Die Ramanspektren von NaNO<sub>3</sub>, Na-Acetat u. Essigsäure werden aufgenommen. Bei NaNO<sub>3</sub> kann der von GERLACH angegebene geringe Frequenzunterschied in verd. u. konz. Lsgg. sowie der Unterschied zwischen Kristall u. Lsg. bestätigt werden. Bei Na-Acetat ist zwischen der 1-n. u. übersättigten Lsg. kein Unterschied zu beobachten. Das feste Na-Acetat ergab einen starken kontinuierlichen Untergrund u. schwache Ramanlinien in ungefähr der gleichen Lage wie die Lsg. Fast alle Linien unterscheiden sich von den in Essigsäure gefundenen. Zwischen den Spektren des Eisessigs u. der 28%ig. Säure bestehen ebenfalls merkl. Unterschiede. (Physic. Rev. [2] 45. 738. 15/5. 1934. Mount Holyoke Coll.) DADIEU.

Louis Médard, *Ramaneffekt der Hydroxylgruppe*. Mit dem Zwecke, die Existenz u. die genaue Lage der OH-Frequenz zu ermitteln, werden die Ramanspektren folgender sorgfältig gereinigter Verbb. aufgenommen: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100%ig), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (100%ig), Salpetersäure, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, n-Propyl- u. Isopropylalkohol, n-Butyl- u. tert. Butylalkohol. In allen diesen Fällen wird eine meist schwache, diffuse Ramanbande im fraglichen Intervall erhalten, während bei Aufnahmen an Glykol, Glycerin, HCOOH u. CH<sub>3</sub>COOH — vermutlich wegen des starken kontinuierlichen Untergrundes — OH-Banden nicht beobachtet werden konnten. Es wird erwähnt, daß die OH-Schwingung — im Gegensatz zur NH- u. SH-Schwingung — stets eine breite, verwaschene Bande hervorruft. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1407—09. 16/4. 1934.) DADIEU.

G. Bolla, *Über das Ramanspektrum des Äthylalkohols*. Das Ramanspektrum des A. wird bei Erregung mit der Hg-Linie 2537 Å u. einem Spektrographen hoher Auflsg. (Hilger E<sub>1</sub>) aufgenommen. Die Ramanlinien haben keine Feinstruktur, sind jedoch, wie die Mikrophotometerkurven zeigen, eigentlich Banden mit Halbwertsbreiten, die zwischen 15 u. 40 cm<sup>-1</sup> liegen. Eine sehr breite, der OH-Schwingung zuzuordnende Linie liegt bei 3360 cm<sup>-1</sup>. Mit Ausnahme der Bande bei 432,7 cm<sup>-1</sup>, die nach Rot

abschattiert ist, haben alle Banden ein symm. Profil. (Z. Physik 89. 513—21. 16/6. 1934. Mailand, Physik. Institut. d. Univ.) DADIEU.

G. Bolla, *Neue Frequenzen im Ramanspektrum des Äthylalkohols*. Bei Erregung mit der Hg-Linie 2537 Å u. starker Überbelichtung wird das Ramanspektrum des A. mit einem HILGERSchen  $E_2$ -Quarzspektrographen aufgenommen. Es werden im ganzen 56 Frequenzen festgestellt, von denen 42 als Kombinationen von 14 Grundschwingungen dargestellt werden können. Diese letzteren umfassen die intensivsten bisher bekannten Frequenzen sowie auch einige neue Banden (3632, 3359, 3240,3, 1617,8, 256,6  $\text{cm}^{-1}$ ). Analogien mit dem Ramanspektrum des W. führen zu der Annahme, daß diese Frequenzen mit der OH-Gruppe des A.-Mol. im Zusammenhang stehen. (Z. Physik 90. 607—22. 6/9. 1934. Mailand, Physikal. Institut. d. Univ.) DADIEU.

A. Langseth, J. Utoft Sørensen und J. Rud. Nielsen, *Ramanspektrum von Schwefelkohlenstoff*. Das Ramanspektrum des fl.  $\text{CS}_2$  wird mit einem Spektrographen hoher Dispersion (7 Å pro mm bei 4400 Å) aufgenommen. Erregung mit vier 32 cm langen Glas-Hg-Lampen, Filterung des Erregerlichtes durch eine wss. Lsg. von Chininsulfat. Es werden folgende Linien gefunden: 2 Triplets bei 383, 395 u. 403  $\text{cm}^{-1}$ , bzw. 640,9, 648,3, 656,5  $\text{cm}^{-1}$  u. ein Quartett bei 787,7, 796,0, 804,9 u. 812,6  $\text{cm}^{-1}$ . Die von BHAGAVANTAM angegebenen Linien bei 1229 bzw. 1577  $\text{cm}^{-1}$  können dagegen trotz starker Überbelichtung nicht bestätigt werden. Die relativen Intensitäten der stärkeren Linien werden ermittelt, mit einem Spektrographen kleinerer Dispersion auch die Depolarisationsgrade der 2 stärkeren Liniengruppen bestimmt u. die dabei verwendete Versuchsanordnung eingehend beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der von FERMI, DENNISON u. PLACZEK gemachten Annahme, wonach die Aufspaltung der einzigen bei einer linearen symm. zu erwartenden Frequenz auf eine zufällige Entartung der nahe beieinander liegenden Schwingungen  $\nu_1$  u.  $2\nu_2$  zurückzuführen ist. (J. chem. Physics 2. 402—09. Juli 1934. Univ. Copenhagen u. Univ. Oklahoma.) DADIEU.

S. Bhagavantam und A. V. Rao, *Rotationsramaneffekt in Flüssigkeiten: I. Benzol*. (Vgl. auch C. 1934. II. 2180.) Die Intensitätsverteilung der unafgel. Verbreiterungen, welche die Rayleighlinien des Bzl. begleiten, werden quantitativ studiert. Die Spaltbreite beträgt weniger als 0,01 mm, störendes Nebenlicht erscheint sorgfältigst vermieden u. für die aus der Überexposition folgende Verbreiterung wird eine besondere Korrektur angebracht. Auf diese Weise können die „Flügel“ bis auf eine Entfernung von 6  $\text{cm}^{-1}$  an die Zentrallinie heran verfolgt werden. Die Intensität der Verbreiterung beginnt mit einem Maximum in oder sehr nahe dem Zentrum der Rayleighlinie u. fällt sehr rasch ab, bis eine Entfernung von ca. 20  $\text{cm}^{-1}$  erreicht ist. Dann nimmt die Schwärzung langsam ab, ist aber bis zu einer Entfernung von 130  $\text{cm}^{-1}$  zu verfolgen. Die Ergebnisse werden vom Standpunkt der bestehenden Theorien diskutiert u. es muß geschlossen werden, daß die Gesamtverbreiterung keinesfalls als bloßer Rotations-effekt gedeutet werden kann. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 8. 437—43. Juni 1934. Physics Department Univ. College of Science a. Technology, Andhra Univ. Waltair.) DADIEU.

F. W. Crawford und J. Rud Nielsen, *Das Ramanspektrum des Fluorbenzols*. Das Ramanspektrum des *Fluorbenzols* wird in der WOODSchen Anordnung mit einem HILGERSchen  $E_1$ -Quarzspektrographen aufgenommen. Filterung des Primärlichtes durch eine Lsg. von J in  $\text{CCl}_4$ . Weitere Aufnahmen mit einem ZEISSschen 3-Prismen-Glasspektrographen werden zur Ermittlung der relativen Intensitäten mikrophoto-metr. ausgewertet. Es konnten folgende Frequenzen ermittelt werden: 241, 517, 613, 804, 829, 997, 1009, 1157, 1220, 1265, 1440, 1496, 1561, 1599, 3076, 3677  $\text{cm}^{-1}$ . In bezug auf die starken Linien besteht gute Übereinstimmung mit anderen Beobachtern (PAI, C. 1934. II. 21 u. MURRAY u. ANDREWS, C. 1934. II. 568), bei den schwächeren Linien bestehen einige Unterschiede. Im Gegensatz zu PAI ordnen Vff. die Linie 517  $\text{cm}^{-1}$  der C—F-Bindung zu. (J. chem. Physics 2. 567—71. Sept. 1934. Oklahoma, Univ., Departm. of Physics.) DADIEU.

A. Bláha und F. Schacherl, *Der Einfluß von Schwefeldioxyd und von Schwefelwasserstoff auf das Leuchten von Phosphor*. Ausführliche Mitt. zu C. 1932. II. 502. Vff. untersuchen quantitativ den Einfluß von  $\text{SO}_2$  u. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf die obere Druckgrenze des Leuchtens von Phosphor in Sauerstoff bei 0—100% Konz. des Zusatzstoffes u. bei 15,20 u. 25° (für  $\text{SO}_2$ ) bzw. 0,5 u. 10° (bei  $\text{H}_2\text{S}$ ). Das von TAUSZ u. GÖRLACHER (C. 1930. II. 705) angegebene Minimum bei 1,25%  $\text{SO}_2$  wird nicht aufgefunden. — Die Abhängigkeit des oberen Grenzdrucks  $p_x$  von der Konz.  $x$  (Verhältnis von Zusatz

zu O<sub>2</sub>) läßt sich wie bei allen hemmenden Zusätzen durch  $p_x = k/(a + x)$  wiedergeben. Mit dieser Gleichung wird der obere Leuchtdruck in reinem O<sub>2</sub> berechnet; die berechneten Werte stimmen mit den von TAUSZ u. GÖRLACHER (l. c.) gemessenen überein: der obere Leuchtdruck wächst rascher als linear mit der Temp. Die Wirksamkeit der Zusätze steigt mit der Temp. an. — Die Neigung der Tangente an die Kurve  $p_x$  gegen  $x$  ist ein Maß der Wirksamkeit der Zusätze; es ergibt sich folgende Reihe zunehmender Wirksamkeit: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S; CCl<sub>4</sub>; SO<sub>2</sub>; Bzl.; Cyclohexan; Methylcyclohexan; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>; Propylen; Cyclohexen, NO<sub>2</sub>; Isopren; Eisencarbonyl. — Die Wrkg. der Zusätze erklären Vff. nach SEMENOFF (C. 1929. II. 2949) durch Abfangen von O-Atomen aus den Rk.-Ketten des Phosphorleuchtens. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 6. 287—301. Juli/Aug. 1934. Brünn, MASARYK-Univ. Inst. für anorgan. Chem.)

LORENZ.

**Paul Harteck**, *Über den derzeitigen Stand der Photochemie*. (Angew. Chem. 47. 647—49. 15/9. 1934. Hamburg, Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.) LESZYNSKI.

**A. C. Byrns** und **G. K. Rollefson**, *Die Bildung von Chlorheptoxyd bei der Belichtung von Gemischen aus Chlor und Ozon*. Der experimentelle Befund von ROLLEFSON (vgl. C. 1934. II. 1576), daß die bei der Belichtung von Cl<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-Gemischen auftretende Druckänderung nicht zur Erklärung der entstandenen Sauerstoffmenge genügt, ist nicht, wie seinerzeit angenommen, auf die Bldg. von ClO<sub>3</sub> allein, sondern auf die zusätzliche Bldg. von Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zurückzuführen, das als farblose Fl. isoliert wird. Ihr F. liegt unterhalb von 190° absol. Die Fl. löst sich langsam in W.; die wss. Lsg. reagiert nicht mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Menge des erzeugten Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> scheint dem Anfangsdruck des O<sub>3</sub> proportional zu sein u. etwas mit dem Cl<sub>2</sub>-Druck zuzunehmen. Dagegen hängt sie zwischen 20 u. 30° nur wenig von der Temp. ab. — Durch den Nachweis der Bldg. von ClO<sub>3</sub> u. Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in jenen Gemischen wird jeder Deutung ihres Verh., bei der die Druckänderung als Maß des entstehenden Sauerstoffes angesehen wird, der Boden entzogen. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1250—51. Mai 1934. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

ZEISE.

**G. Temple**, *Introduction to quantum theory*. New York: Van Nostrand 1934. (196 S.) 8°. 3.75.

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

**R. Warnecke**, *Experimentaluntersuchungen über die Sekundäremission des Tantals*. Die Zahl der Sekundärelektronen, die pro Primärelektron von einer Tantal-scheibe emittiert werden, wird als Funktion der Geschwindigkeit der Primärelektronen (0—1000 V) untersucht. Die Messungen finden bei besten Reinheitsbedingungen unter tiefem Druck (10<sup>-8</sup> mm Hg) statt. Speziell wurde nach krit. Potentialen gesucht, welche eine scharfe Änderung der Sekundäremission charakterisieren würden. Es wurden in der Tat 9 solcher Potentiale gefunden, welche offenbar als charakterist. für Ta anzusehen sind. Einige fallen mit den krit. Potentialen, die in den Röntgenemissionskurven gefunden wurden, zusammen. Ein sicherer Schluß auf die Beziehung zwischen den beiden Effekten kann hieraus jedoch nicht gezogen werden. — Weiter wurden die Geschwindigkeitsverteilungskurven der Sekundärelektronen für verschiedene Primärgeschwindigkeiten aufgenommen. Sie zeigen, daß diese Geschwindigkeiten zwischen 0 u. der Primärgeschwindigkeit liegen. Man muß also wohl annehmen, daß immer eine Gruppe reflektierter Primärelektronen existiert, u. daß diese einen immer schwächeren Anteil der gesamten Sekundäremission ausmacht, wenn die Primärgeschwindigkeit ansteigt. (J. Physique Radium [7] 5. 267—82. Juni 1934. Forschungs-lab. d. Gesellschaft „La Radiotechnique“.)

ETZRODT.

**Alan W. Foster**, *Die Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften und der spezifischen Wärme von Nickel-Chromlegierungen*. Die Thermokraft gegen Cu von Ni u. 2 Legierungen mit 1 u. 2% Cr wird zwischen +180° u. +430° gemessen. Die Legierungen zeigen beim Curiepunkt nur 30 bzw. 10% der Änderung des THOMSON-Koeff., die beim reinen Ni auftritt. — Zur Messung der spezif. Wärme von Metallen in Drahtform wird eine Methode angegeben u. zur Messung des Ni u. der beiden Legierungen zwischen 100 u. 400° angewandt. Der Sprung der spezif. Wärme der Legierungen am CURIE-Punkt beträgt 55 bzw. 30% des Sprunges von reinem Ni. Die CURIE-Temp. liegen nach den thermoelektr. Messungen bei 353° (0% Cr), 310° (1%), 254° (2%). (Philos. Mag. J. Sci. [7] 18. 470—88. Sept. 1934. Leeds, Univ., Physics Lab.) ETZRODT.

**M. Koretz**, *Zur Änderung des Widerstandes der Alkalimetalle im Magnetfeld*. Berechnung von  $\Delta W/W$  im Anschluß an Arbeiten von NORDHEIM. Die für Li u. Na be-

rechneten Werte werden mit den empir. von KAPITZA (C. 1929. II. 141) verglichen; sie differieren in beiden Fällen um mehrere Zehnerpotenzen von diesen. (Physik. Z. Sowjetunion 5. 877—86. 1934. Swerdlowsk, Physiko-Techn. Inst. d. Urals.) ETZRODT.

**W. Meissner**, *Magnetische Effekte bei Eintritt der Supraleitfähigkeit*. (Nach Messungen mit **R. Ochsenfeld** und **F. Heidenreich**.) Ausführlichere Wiedergabe der C. 1934. I. 514 referierten Arbeit mit einigen Ergänzungen. Die Verss. wurden später in der Hauptsache mit Zinn-Einkristallen in Voll- u. Hohlzylinderform ausgeführt. Außerdem wurde das Feldverh. in der Nähe zweier stromdurchflossener Supraleiter untersucht. Die Hysteresiseffekte (Durchlaufen verschiedener Widerstandskurven am Sprungpunkt bei sinkender u. steigender Temp.) werden vom Gesichtspunkt der neu gefundenen magnet. Effekte eingehend besprochen. (Z. ges. Kälte-Ind. 41. 125—30. Aug. 1934.) ETZRODT.

**S. S. Dharmatti**, *Anomaler Diamagnetismus von Selen*. Mit einer magnet. Waage nach WILSON wird die diamagnet. Suszeptibilität von gepulvertem Selen verschiedener Feinheit bestimmt. Der Diamagnetismus wird kleiner mit zunehmender Feinheit der Teilchen, u. schließlich wird das Pulver paramagnet.; bei noch weiter gehender Verkleinerung steigt der Paramagnetismus an. Kolloidales Selen ist noch stärker paramagnet. als die feinsten Pulver. — Nach VAIDYANATHAN (C. 1931. I. 429) u. RAO (C. 1931. II. 2973) nimmt die diamagnet. Suszeptibilität von kolloidalem Bi, Sb, Ag, Au ebenfalls mit kleiner werdender Teilchengröße ab. Nach MATHUR u. VARMA (C. 1931. II. 2973) beruht dies größtenteils auf Oxydation, während RAO die Abnahme auch nach Beseitigung des Oxyds noch fand. — Vf. wäscht zur Beseitigung des Selenoxyds die Pulverproben mit absol. A. aus u. findet bei allen untersuchten Proben, daß der Paramagnetismus noch bestehen bleibt. (Nature, London 134. 497. 29/9. 1934. Bombay, Chem. Labb., Royal Inst. of Science.) ETZRODT.

**E. Lopuchin**, *Magnetische Eigenschaften von Stahl und Eisen bei Dehnung*. An C-Stählen mit 0,094—0,256% C u. mehreren Ni-Cr-Stählen werden Verss. ausgeführt, die ergeben, daß die Magnetisierung bei Dehnung ausschließlich unter der Wrkg. des Erdmagnetismus auftritt; wird der Erdmagnetismus durch ein Kompensationsfeld aufgehoben, so tritt keine Selbstmagnetisierung auf. Weiterhin wird eine Methode zur Best. der Elastizitätsgrenze mit Hilfe der magnet. Kurve, die bei der Dehnung der Stäbe im Erdfeld aufgenommen wird, beschrieben. Diese Methode kann mit einer Genauigkeit von 3% bei weichen Fe- u. Stahlsorten mit C-Gehh. bis 0,3% angewendet werden, für härtere Stähle sowie für legierte Stähle ergibt die Methode infolge der Hysteresiserscheinung keine zuverlässigen Resultate. (Physik. Z. Sowjetunion 5. 57—74. 1934. Baku, Prüf.-Lab. Azneft.) EDENS.

**H. Zeise**, *Spektralphysik und Thermodynamik. Die Berechnung von freien Energien, Entropien, spezifischen Wärmen und Gleichgewichten aus spektroskopischen Daten und die Gültigkeit des dritten Hauptsatzes*. Berichtigungen u. Ergänzungen zu den C. 1933. II. 3105 u. C. 1934. I. 831 ref. Teilen des Sammelreferats. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40. 662—69. Sept. 1934. Berlin.) LESZYNSKI.

**E. Bright Wilson jr.**, *Die Entartung, Auswahlregeln und andere Eigenschaften der Normalschwingungen einiger mehratomiger Moleküle*. Die Anzahl, die Entartung u. Symmetrien der Grundschwingungen werden für eine Reihe von Moll. vom Typus  $XY_n$  (wobei  $n$  von 2—8 variiert) angegeben. Bis zum Typus  $XY_6$  werden alle möglichen Fälle behandelt, beim Typus  $XY_7$  u.  $XY_8$  nur die wichtigeren Modelle. Die Auswahlregeln für die entsprechenden Raman- u. Ultrarotspektren, die Polarisationszustände der Ramanlinien u. die Rotationsstruktur der Schwingungsbanden sind in den angeführten Tabellen der bearbeiteten 99 Modelle enthalten. Bei einer Anzahl besonders wichtiger Fälle werden die möglichen Schwingungsformen durch Figuren veranschaulicht. (J. chem. Physics 2. 432—39. Juli 1934. Chem. Labor. California Instit. of Technology.) DADIEU.

**M. Ruhemann** und **A. Lichter**, *Zustandsdiagramme niedrigschmelzender Gemische. I. Das System Methan-Athylen*. Die moderne Technik benötigt die Kenntnis der Gleichgewichte fest-fl. im Gebiet tiefer Temp., doch liegt kaum Material vor, obwohl die Messungen calorimetr. bequem durchzuführen sind; Abkühlungs- u. Erwärmungskurven, spezif. Wärmen, Wärmetönungen. Benutzt wird eine Vorr. mit zwei Vakuummänneln, in deren Innerem ein elektr. beheiztes, ringförmiges Gefäß liegt; Temp.-Messung mit einem Pt-Widerstandsthermometer. Meßbereich 50—120° K; gearbeitet wird mit 4—5 ccm Fl. — Das System  $CH_4$ - $C_2H_4$  hat bei  $84,55 \pm 0,05^\circ K$  einen eutekt. Punkt mit  $12,2 \pm 0,2$  Vol.-%  $C_2H_4$ , ferner eine Mischungslücke. Auf

der Methansäure lösen sich  $2,5 \pm 0,3\%$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, auf der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Seite ca.  $5\%$  CH<sub>4</sub>. Das Schmelzen eines binären Gemischs geht in zwei Etappen vor sich: Das Eutektikum schm. scharf, die überschüssige Komponente bzw. die gesätt. feste Lsg. in einem breiteren Temp.-Intervall. Die Schmelzwärme des reinen Äthylens ist ca. 0,70 kcal. — Die Keimbildungsgeschwindigkeit des CH<sub>4</sub> ist größer als die des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Auf Grund der Gleichgewichtskurven werden die zusätzlichen spezif. Wärmen der Gemische in inhomogenen Gebiet berechnet u. mit den Meßergebnissen verglichen. Dafür keine Zahlenangaben. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Physik. Z. Sowjetunion 6. 139—49. 1934. Charkow, Ukrain. phys.-techn. Inst.)

W. A. ROTH.

**B. Ruhemann** und **M. Ruhemann**, *Anomale spezifische Wärmen*. In vorst. Ref. wird an dem System CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> für die überschüssige spezif. Wärme die Formel abgeleitet:  $\Delta C = Q/(l - x)^2 \cdot dx/dT$ , wo  $Q$  die Schmelzwärme einer Komponente,  $l$  der konstante  $\rho/\rho_0$ -Geh. der anderen Komponente,  $x$  die variable Entfernung von einem Punkt des Phasendiagramms zur Liquiduskurve ist. Die so für verschiedene  $l$ -Werte berechneten Kurven ähneln auffallend den Anomalien, die man bei den spezif. Wärmen reiner Substanzen beobachtet hat (Änderung von  $C_p$  beim Übergang zur Supraleitfähigkeit, beim CURIE-Punkt,  $\lambda$ -Phänomen bei Helium u. NH<sub>4</sub>Cl). Vielleicht handelt es sich bei diesen Anomalien ebenfalls um Phasenveränderungen in binären Systemen. Die bisherigen Erklärungen werden kritisiert. Sowohl supraleitende wie magnet. Systeme sind inhomogen. Beim  $\lambda$ -Phänomen liegen Komponenten oder Radikale in zwei verschiedenen Energiezuständen vor, von denen die eine Art therm. erregt ist. Ist diese in der bei tiefen Temp. stabilen unl., so ist die oben aufgeführte Formel anwendbar. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 186—88. 1934. Charkow, Ukrain. phys.-techn. Inst.)

W. A. ROTH.

**J. Ponsinet**, *Principes de l'électrochimie*, 2 e éd. Paris: Armand Colin 1934. (215 S.) 16°.

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

**E. M. Bruins**, *Über lyotrope Effekte*. (Vgl. C. 1934. II. 1427.) Die allgemeine Formel für den lyotropen Effekt  $L$  eines Salzes, dessen Kation u. Anion die lyotropen Zahlen  $T$  u.  $N$  entsprechen, lautet:

$$L(aN^2T + bN + cT + d) + NT + eN + fT + g = 0,$$

wobei  $a, b, c, d, e, f$  u.  $g$  Konstante sind; sind für jeden  $T$ -Wert  $L$  u.  $N$  unendlich u. für jeden  $N$ -Wert  $T$  u.  $L$  unendlich, dann lautet die Formel  $L = aN^2 + bN + cT + d$ . Vf. beschreibt die Darst. dieser Beziehung im dreidimensionalen Diagramm den Koordinaten  $L, N$  u.  $T$ . Es zeigt sich, daß es ein krit. Kation gibt, für das die lyotrope Reihe der Anionen verschwindet, das Kation mit der lyotropen Zahl  $T_k$ ; analog verhält es sich mit dem Anion mit der lyotropen Zahl  $N_k$ . Für die Viscosität ist bei 2—2-wertigen Elektrolyten das krit. Anion SO<sub>4</sub>'''. Bei 2—1-wertigen Elektrolyten sind die krit. Zahlen  $N = 14,9$  u.  $T = 0,01$ . (Chem. Weekbl. 31. 479—80. 28/7. 1934. Amsterdam.)

R. K. MÜLLER.

**N. P. Peskow** und **E. M. Preiss**, *Die Alterung von Solen*. I. *Die Alterung von Harzsolen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 3548 referierten Arbeit. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.]: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4. 383—94. 1933. Moskau.)

KLEVER.

**C. B. Joshi**, **P. M. Barve** und **B. N. Desai**, *Die Änderung der Ladung, Leitfähigkeit, Stabilität und Zusammensetzung von kolloidem Arsensulfid unter der Einwirkung von Licht*. Durch die Unters. von FREUNDLICH u. NATHANSON (Kolloid-Z. 28 [1921]. 258) ist bekannt, daß kolloides As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> beim Belichten trübe u. instabiler wird. Vf. stellen fest, daß die Ladung der Teilchen beim Belichten abnimmt, während die Leitfähigkeit infolge Hydrolyse in arsenige Säure u. H<sub>2</sub>S zunimmt. Letzterer wird photochem. oxydiert u. liefert kolloiden S. Im Zusammenhang mit der Ladungsabnahme geht die Stabilität gegenüber MgCl<sub>2</sub> zurück; gegenüber KCl steigt sie zuerst, um dann auch abzunehmen. (Current Sci. 3. 105. Sept. 1934. Bombay 7, Phys. Chem. Lab., Wilson Coll.)

LECKE.

**N. W. H. Addink**, *Über die Struktur monomolekularer Schichten der Myristinsäure*. Vf. wiederholt die Vers. von SCHULMANN u. RIDEAL (C. 1931. I. 1582) u. bestätigt die Realität eines metastabilen, expandierten, fl. Films, der bei rascher Kompression auf  $41 \text{ \AA}^2$  anfängt, beständig ist, u. bei weiterer Kompression in einen stabilen Film übergeht, der von  $23 \text{ \AA}^2$  bis  $33 \text{ \AA}^2$  homogen u. von  $41 \text{ \AA}^2$  bis  $38 \text{ \AA}^2$  inhomogen ist. Die Umwandlung vom metastabilen in den stabilen Zustand braucht



Zeit. Weitere Unterss., ob die Ansichten von CARY u. RIDEAL (C. 1926. I. 1126) oder von LANGMUIR (C. 1934. I. 3038) bzgl. der Umwandlung des Films vom fl. expandierten in den fl. kondensierten Zustand (vgl. ADAM u. JESSOP, C. 1926. II. 2399) richtig sind, bestätigen die LANGMUIRSCHEN Vermutungen, u. zwar ist der Film zwischen  $41 \text{ \AA}^2$  u.  $37 \text{ \AA}^2$  inhomogen, weil er sowohl Micellen, als auch noch nicht umgewandelten, expandierten Film enthält u. erscheint zwischen  $33 \text{ \AA}^2$  u.  $25 \text{ \AA}^2$  homogen, weil jetzt die micellare Verteilung so ist, daß die Elektrode die inhomogenen Stellen nicht mehr zu isolieren vermag. Die Umwandlung in zwei verschiedenen Zeitabschnitten, einem kurzen u. einem langen, erfolgt so, daß bei der Kompression zunächst das überschüssige W. zwischen den Mol.-Ketten verdrängt wird, was wenig Zeit braucht, u. dann sich in dem fl. kondensierten Film, der aus ungeordneten Mol.-Ketten besteht, diese Ketten parallel zueinander lagern, was längere Zeit beansprucht. Der Umwandlungspunkt in den festen Film ist dann scharf. Vf. setzt obige Umwandlung in Parallele zu derjenigen einer Fl. in einen fl. Krystall. (J. chem. Physics 2. 574—77. 822. Sept. 1934. Cambridge.)

VOSSEN.

Mary D. Waller, *Über den Vergleich der Viscositätswerte von Flüssigkeiten*. Vf. vergleicht die Viscositäts-Temp.-Kurven verschiedener Fl. auf einer gemeinsamen Temp.-Skala, die den Bereich zwischen F. u. Kp. umfaßt u. in gleiche Teile geteilt ist. Vergleich der Viscositäten von Metallen u. Bzl. ergibt, daß trotz verschiedenen Verlaufs der Kurven das Verhältnis der Viscositäten an den 2 Bezugspunkten immer zwischen 1,6 u. 3 liegt. Bei Paraffinen, ihren Monobromderivv. u. bei Ä. verlaufen die Kurven steiler. Die Kurven für fl.  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  verlaufen parallel, wenn  $\eta$  in logarithm. Maßstab eingetragen wird. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 18. 505—16. Sept. 1934. London, School of Medicine for Women.)

EISENSCHITZ.

A. M. Rente und F. E. Seuffert, *Porters Regel. Graphische Auswertung von Daten über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität bei Elektrolytlösungen*. Zur genäherten Berechnung der Temp.-Abhängigkeit der Viscosität von Elektrolytsgg. schlagen Vff. eine graph. Methode vor, die auf der folgenden Annahme beruht: Wenn bei einem Fl.-Paar die Temp. gleicher Viscosität in ein Diagramm eingetragen werden, erhält man eine Gerade. — Vff. haben diese Annahme an zahlreichen Elektrolytsgg. bestätigt u. finden außerdem, daß meistens die Geraden für verschiedene Konz. derselben Elektrolyten sich in einem u. demselben Punkt schneiden. (Ind. Engng. Chem. 26. 550—51. Mai 1934. Detroit, Wayne Univ.)

EISENSCHITZ.

G. P. Lutschinsky, *Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Schwefelsäure und ihren Chloriden*. Messung der Viscosität u. D. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $15-80^\circ$ , von  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  u. von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10$  bis  $+60^\circ$ . Bei diesen 3 Fl. wird die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität durch die Formel von BATSCHINSKY richtig wiedergegeben, d. h. die reziproke Viscosität ist eine lineare Funktion des spezif. Volumens. (Z. physik. Chem. Abt. A. 169. 269—74. Juli 1934.)

EISENSCHITZ.

M. S. Belenki, W. P. Shuse und L. I. Kowalewa, *Benetzungswärme von metallisierter Kohle mit Benzol*. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4. 417—22. 1933. — C. 1933. II. 845.)

KLEVER.

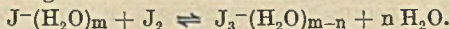
## B. Anorganische Chemie.

Aurelio Serra, *Reaktionen im festen Zustand und bei gewöhnlicher Temperatur*. Pyrit, Arsenkies, Bleiglanz, Covellin u. Tetraedrit rufen, in Pulverform angewandt, auf Blechstreifen von Ag, Zn, Sn u. Drähten von Au oder Pb bei gewöhnlicher Temp. innerhalb 24 Stdn. deutlich mehr oder weniger starke Braun- oder Schwarzfärbung hervor. Cu-Blech liefert mit Pyrit oder Arsenkies Covellin u. Kupferglanz, mit Covellin Kupferglanz, mit Tetraedrit Braunfärbung. Ähnlich wie die genannten Mineralien verhalten sich auch Hauerit, Kobaltglanz, Markasit, Realgar, Molybdänglanz u. Buntkupfererz. (Periodico Mineral. 5. 175—79. Mai 1934.)

R. K. MÜLLER.

S. Raichstein, L. Ewentow und I. Kasarnowski, *Untersuchungen über Polyjodide und analoge Verbindungen*. I. Löslichkeit von Jod in Jodkaliumlösungen und die Hydratation des Jodions. Es wurde die Löslichkeit von J in wss. KJ-Lsgg. mit u. ohne Zusatz von Rohrzucker bestimmt. Bei Ggw. von Rohrzucker erhöht sich die Löslichkeit des J in verd. KJ-Lsgg., in konz. Lsgg. dagegen wird dieselbe erniedrigt. Die Erhöhung der Löslichkeit im Konz.-Gebiet unter  $2,66 \text{ n}$ . wird durch eine Herabsetzung der Aktivität des W. durch Rohrzucker gedeutet; bei höheren Konz. dagegen findet eine Komplexbldg. der Saccharose mit dem J-Ion statt, wodurch die Löslichkeit des

Jods herabgesetzt wird. Die Unters. spricht somit dafür, daß in nicht zu konzentrierten J-Lsgg. hydratisierte J-Ionen vorhanden sind u. daher das Gleichgewicht in J-KJ-Lsgg. wie folgt angenommen werden kann:



(Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4. 674—82. 1933. Moskau, KARPOW-Inst. f. physikal. Chem.) KLEV.

**H. W. Melville** und **H. L. Roxburgh**, *Die Oxydation von Phosphin in Gegenwart von Wolfram und Molybdän.* (Vgl. C. 1933. II. 1298.) Gasmische von Phosphin u. O<sub>2</sub> stehen in einer schon früher beschriebenen Apparatur (l. c.) mit hocherhitzten Mo- oder W-Drähten eine bestimmte Zeitlang in Berührung u. werden dann auf ihren Geh. an verschiedenen Gasen hin analysiert. Der Gesamtdruck wird dabei unterhalb der Explosionsgrenze gehalten. In einzelnen Versuchsreihen werden die PH<sub>3</sub>-Drucke konstant gehalten u. die O<sub>2</sub>-Drucke verändert oder umgekehrt. Es zeigt sich bei Mo-Drähten an der Unabhängigkeit der Rk. vom PH<sub>3</sub>-Partialdruck, daß sie nicht homogen verläuft, sondern nur an der Oberfläche des Drahtes statthat. (Ein schwaches Glimmen spricht dafür, daß Spuren in homogener Rk. reagieren.) Dabei entstehen aus PH<sub>3</sub> schrittweise PH<sub>2</sub>, PH oder P, die so lange adsorbiert bleiben, bis sie nach Bldg. von P<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> verdampfen. Bei gleichen O<sub>2</sub>- u. PH<sub>3</sub>-Drucken besteht Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße von PH u. O<sub>2</sub> u. anschließender HPO<sub>2</sub>-Bldg., bei höheren O<sub>2</sub>-Drucken für die Bldg. höheroxydierter Phosphorsäuren. — Die Adsorptionsfähigkeit des W für PH<sub>3</sub> ist nicht so groß wie die des Mo; hier wird daher eine unmittelbare Oxydation des PH<sub>3</sub> oder seiner Dissoziationsprodd. durch O<sub>2</sub> schon auf der Metalloberfläche möglich. Für jedes der beiden Metalle liegen so die Verhältnisse für die Einleitung einer Kettenrk. sehr ungünstig. Dasselbe Ergebnis liegt für die Verwendung von Quarz- u. Pyrexglasfäden vor. — Die Zers.-Geschwindigkeit (l. c.) an Mo ist bei 856° etwas langsamer als die der Oxydation; es ist zu erwarten, daß bei höheren Temp. die Oxydationsgeschwindigkeit viel größer, bei niedrigeren Temp. aber geringer als die Zers.-Geschwindigkeit wird u. dann diese den Vorrang erhält, so daß der noch anwesende O<sub>2</sub> keine Wrkg. ausüben könnte. An W sind beide Geschwindigkeiten gleich. — In einem Quarzgefäß stößt atomarer Wasserstoff, der durch Zusammenstöße von H<sub>2</sub> mit opt. angeregtem Hg erzeugt wird, auf PH<sub>3</sub>- oder NH<sub>3</sub>-Mole. An den W- u. Mo-Drähten tritt darauf eine Rückbldg. der schon entstandenen P(N)H<sub>2</sub>- usw. Radikale zu P(N)H<sub>3</sub> ein; die katalyt. Zers. von PH<sub>3</sub> u. NH<sub>3</sub> wird verlangsamt. (J. chem. Soc. London 1934. 264—72. März.) ROGOWSKI.

**B. B. Wassiliew**, **J. L. Ettinger** und **M. P. Golowkow**, *Die Ammoniakate von Natrium- und Calciumcyaniden und Chloriden.* Das Ammoniakat des CaCl<sub>2</sub> wird durch Überleiten von NH<sub>3</sub> über CaCl<sub>2</sub>, das des Ca(CN)<sub>2</sub> nach dem Verf. von FRANCK u. FREITAG (vgl. C. 1927. I. 267) gewonnen, die Ammoniakate von NaCl u. NaCN sind aus Lsgg. von NaCl bzw. NaCN in fl. NH<sub>3</sub> nur in zugeschmolzenen Glasröhren unter fl. NH<sub>3</sub> beständig. Die Unbeständigkeit der l. NaCl- u. NaCN-Solvate im Gegensatz zu der größeren Beständigkeit der unter den üblichen Bedingungen erhaltenen unl. CaCl<sub>2</sub>- u. Ca(CN)<sub>2</sub>-Solvate, die Vff. feststellen, steht in Übereinstimmung mit der BILTZschen Regel in bezug auf die Beständigkeit von Ammoniakaten. Die kristall-opt. Daten: 1. CaCl<sub>2</sub>·6 NH<sub>3</sub>, schwach doppelbrechend, opt. positiv,  $N m(\beta)$  = zwischen 1,52 u. 1,49;  $2V = 45^\circ$ ; 2. CaCl<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>, schwach doppelbrechend, opt. positiv,  $2V = 40^\circ$  sonst wie 1. 3. Ca(CN)<sub>2</sub>·2 NH<sub>3</sub>, mittel doppelbrechend, opt. negativ,  $2V = 0^\circ$ ;  $N m(\beta) = 1,47$ . Keine der 3 Substanzen zeigt besondere morpholog. Eigentümlichkeiten. — Die Löslichkeiten von NaCl- u. NaCN-Ammoniakaten in fl. NH<sub>3</sub> werden polytherm. bestimmt u. graph. wiedergegeben. Im System NaCl-NH<sub>3</sub> ergänzen die Ergebnisse diejenigen von PATSCHEKE (vgl. C. 1933. II. 660). Für das System NaCN-NH<sub>3</sub> gilt: Die Löslichkeit von NaCN in NH<sub>3</sub> nimmt mit steigender Temp. zu. NaCN kristallisiert aus NH<sub>3</sub>-Lsgg. in Form von isotropen Würfeln. Die bei tiefer Temp. beständigen anisotropen Ammoniakate von NaCN bilden rosettenförmige Kristalle, während die NaCl-Ammoniakate anisotrope faserige Kristalle bilden, die zu radialstrahligen Sphäroliten oder sternförmigen Gebilden vereinigt sind. — NaCl u. NaCN kristallisieren gemeinsam aus NH<sub>3</sub>-Lsgg. in Form von isotropen Mischkristallen. Für das ternäre System NaCN-NaCl-NH<sub>3</sub> gilt, daß mit zunehmender Temp. die Löslichkeit von NaCN begünstigt ist gegenüber der von NaCl. NaCl u. NaCN kristallisieren aus Lsgg. in fl. NH<sub>3</sub> in der gleichen Mischkristallform wie aus geschmolzenen Salzen, was nach Vff. für eine geringe Rk.-Fähigkeit des fl. NH<sub>3</sub> als

Lösungsm. spricht. (Z. anorg. allg. Chem. 219. 341—47. 29/9. 1934. Leningrad, Staatl. Inst. f. angewandte Chem.) E. HOFFMANN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Willi Kleber**, *Über die Ableitung der 32 Klassen mit funktionentheoretischen Hilfsmitteln.* (Zbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 1934. 241—50. Heidelberg, VICTOR GOLDSCHMIDT-Inst. f. Kristallforsch.) SKALIKS.

**W. L. Bragg**, *Erforschung der Mineralwelt durch Röntgenstrahlen.* Vortrag über die wichtigsten Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von Mineralien (Baugruppen, Klassifikation der Mineralien, Eig. u. Struktur, Beziehung der D. zur Geometrie der Kristalle). (Nature, London 134. 401—04. 15/9. 1934.) SKALIKS.

**Shukusuké Kôzu und Katsutoshi Takané**, *Krystallstruktur des Cancrinit von Dôddô, Korea.* I. Es wurden Röntgenaufnahmen von dem früher (C. 1934. II. 3104) chem. u. therm. untersuchten Mineral hergestellt. Eine LAUE-Aufnahme nach der Basis zeigt, daß der Kristall nicht hexagonal holoedr. sein kann; Ätzvers., Dreh- u. Schwenkaufnahmen bestätigen diesen Befund u. führen auf die Raumgruppe  $C_6^c$ . Identitätsperioden:  $a = 12,72$ ,  $c = 5,18 \text{ \AA}$  in Übereinstimmung mit vorliegenden Werten der Literatur. Der Elementarkörper enthält 1 Mol. der Formel  $3(969 \text{ Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 974 \text{ Si}_2\text{O}_4) \cdot 2(747 \text{ Ca}(\text{Na}_2)\text{CO}_3 \cdot 5 \text{ CaSO}_4 \cdot 220(3 \text{ H}_2\text{O}))$ . (Proc. Imp. Acad. Tokyo 9. 56—59. 1933. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Inst. of Mineralogy, Petrology and Economic Geology. [Orig.: engl.]) SKALIKS.

**Shukusuké Kôzu und Katsutoshi Takané**, *Krystallstruktur des Cancrinit von Dôddô, Korea.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der vorst. referierten Arbeit wird auf Grund der Raumerfüllungs- u. Symmetriebeziehungen eine sehr wahrscheinliche Struktur abgeleitet. Parameterwerte für sämtliche Atome werden angegeben (vgl. Original) u. durch Berechnung einer Anzahl von Intensitäten geprüft. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 9. 105—08. 1933. [Orig.: engl.]) SKALIKS.

**F. A. Bannister und M. H. Hey**, *Die Kristallstruktur und die optischen Eigenschaften von Matlockit (PbFCl).* Bestätigung der Feststellung von NIEUWENKAMP (vgl. C. 1934. I. 1179), daß Matlockit nicht die Zus.  $\text{Pb}_2\text{OCl}_2$ , sondern PbFCl hat. Chem., kristallograph., röntgenograph. u. opt. Unters. eines Einkrystals. Die Strukturunters. führt bis auf eine kleine Verschiedenheit im Bleiparameter zum gleichen Ergebnis wie die von NIEUWENKAMP u. BIJVOET (vgl. C. 1932. I. 2927) durchgeführte Unters. des synthet. PbFCl. Die beobachtete opt. Zweiachsigkeit wird auf subparallele Verwachsungen von mehreren einachsigen Individuen zurückgeführt. Die Erklärung dieses Phänomens durch Spannungen wird durch Kühl- u. Abschreckvers. widerlegt. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 23. 587—97. Sept. 1934. Mineral Dept. of the British Museum of Natural History.) SKALIKS.

**Satoyasu Iimori, Jun Yoshimura und Shin Hata**, *Über den thermolumineszierenden Feldspat aus der Gegend von Naegi.* Die Feldspäte sind Mikroklinperthite aus einem Pegmatit mit 0,1—0,25  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,1—0,26  $\text{CaO}$ , 0,07—0,90  $\text{MgO}$  u. 0,01—0,05 seltenen Erden, u. zeigen eine sehr starke Thermoluminescenz, ohne daß beim Erhitzen u. Abkühlen ihre typ. Struktur verloren geht. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 24. Nr. 513 bis 523; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 58—59. Sept. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) ENSZLIN.

**Satoyasu Iimori, Jun Yoshimura und Shin Hata**, *Der saure Ton, welcher aus einem Perthit entstanden ist.* Aus dem oben beschriebenen Feldspat (vgl. vorst. Ref.) entsteht bei der Verwitterung ein saurer Ton mit dem Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  von 7,8, welcher außerdem 0,037% seltene Erden enthält, die mit w. HCl ausgelaugt werden können. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 24. Nr. 513/23; Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 59. Sept. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) ENSZLIN.

**Charles Snowden Piggot**, *Die isotopische Zusammensetzung der Bleie von Great Bear Lake.* Das Blei aus den Radiumminen von Great Bear Lake ist, soweit es aus den Pechblendegängen selbst stammt, durchweg radioakt. Ursprungs, u. zwar auch dann, wenn es in Form von Bleiglanz auftritt. Es wurde jedoch auch Bleiglanz aus gewöhnlichem Blei bestehend in der Nähe der Pechblendegänge gefunden. (J. Geology 42. 641—45. Aug./Sept. 1934.) ENSZLIN.

**Ida Noddack und Walter Noddack**, *Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente.* Aus zahllosen Meteoritanalysen, die sich auf alle bekannten Elemente erstrecken u. deren Resultate in Tabellenform u. Kurven wiedergegeben sind, kon-

struieren Vff. den Begriff der „absol. Häufigkeit“ der Elemente folgendermaßen: Wählt man ein materielles System genügend groß u. frei von allen stofflichen Differenzierungen, so gelangt man immer zu derselben Häufigkeitsverteilung der Elemente. Diese stellt eine universelle Funktion der Materie dar. Aus Abweichungen der Häufigkeiten in einem begrenzten stofflichen System (Erdrinde) von den absol. Häufigkeiten lassen sich Schlüsse auf die Entstehungsbedingungen dieses Systems ziehen. Dies geschah durch genaueste Analyse zahlreicher Eruptivgesteine auf fast alle Elemente. Den Quotienten  $Q = \text{ird. Häufigkeit} : \text{meteorit. Häufigkeit}$  nennen Vff. den Verteilungskoeff. ( $Q$ ) Erdrinde : Weltall. Werte von  $Q > 1$  finden sich fast nur bei Elementen, die in oxyd. Form, von  $Q < 1$ , die in sulfid. oder gediegener Form gefunden werden. Als wichtigsten Schluß aus weiteren näher angeführten Beobachtungen geben Vff. die Wahrscheinlichkeit an, daß der Aufbau der Erde nicht aus einem Gasball, sondern allmählich oder period. aus Meteoriten oder Meteorstaub erfolgte (etwa entsprechend der Planetesimalhypothese von CHAMBERLIN-MOULTON). Aus Unters. über die Verteilung der Elemente in den Mineralien ergibt sich, daß alle Elemente in allen Mineralien zu finden sind. Die meisten Elemente können mineralbildend auftreten, alle Elemente aber, auch die häufigsten, kommen in disperser Form als Beimengung fremder Mineralien vor. Mathemat. Ableitung der „Mineralbildungszahl“, aus der die Abhängigkeit der Zahl der Mineralien von der Planetengröße abgeleitet werden kann. (Svensk kem. Tidskr. 46. 173—201. Aug. 1934. Berlin.) ECKSTEIN.

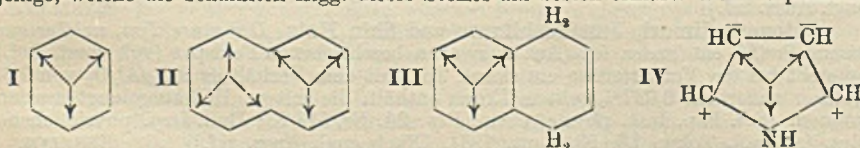
**G. A. Harcourt**, *Die selteneren chemischen Bestandteile einiger Eruptivgesteine*. Die spektrograph. Unters. einiger Granite nach der Pulvermethode ergab das Vorhandensein von Ba, Sr, Mn, B, Cr, V, sowie teilweise auch Sn, Pb, Ag u. Co. Mn ist hauptsächlich an die Fe-Mg-Mineralien gebunden. Ba kommt ebenso wie Sr in den Feldspäten vor. B ist wahrscheinlich in Turmalin vorhanden. Cr u. V sind an die Erzminerale gebunden. Pb dürfte als Zerfallsprod. radioakt. Mineralien vorhanden sein. (J. Geology 42. 585—601. Aug./Sept. 1934.) ENSZLIN.

**G. v. Hevesy, A. Merkel und K. Würstlin**, *Die Häufigkeit des Chroms und Mangans*. Röntgenspektroskop. wurden über 1000 Gesteinsproben auf ihren Geh. an Cr u. Mn untersucht. Den größten Cr-Geh. besaßen die Tiefengesteine, den geringsten die Essoxite. Der mittlere Cr-Geh. der Eruptivgesteine beträgt 1 Teil Cr auf 2000 Teile des Gesteins. Von den Eruptivgesteinen sind die Diorite am reichsten, die Essoxite am ärmsten an Mn. Der mittlere Mn-Geh. beträgt 1 g Mn auf 1000 g Gestein. (Z. anorg. allg. Chem. 219. 192—96. 14/8. 1934. Freiburg i. Br., Univ., Inst. f. physikal. Chem.) KLEVER.

## D. Organische Chemie.

**John Smith Reese**, *Orientierende Einflüsse im Benzolring*. Zusammenfassender Bericht. (Chem. Reviews 14. 55—102. Febr. 1934. Baltimore, Maryland, The JOHNS HOPKINS Univ., Depart. of Chemistry.) KALTSCHMITT.

**G. B. Bonino**, *Betrachtungen über die Struktur von Kernen mit aromatischem Charakter*. Auf Grund der neuesten Ergebnisse der physikal.-chem. Forschungen, besonders der Messungen des Ramanspektrums des Bzl. u. seiner substituierten Derivv. u. der röntgenograph. Messungen hält Vf. die Formulierung I des Bzl.-Kernes für diejenige, welche die bekannten Eigg. dieses Stoffes am besten erklärt. Dem Naphthalin



erteilt er das Symbol II. Durch Aufnahme von  $H_2$  bekommt man dann III mit einer wahren aliph. Doppelbindung. Das Pyrrol wäre entsprechend IV zu formulieren. (M. R. Accad. Sci. Ist. Bologna Classe Sci. fisich. [8] 10. 12 Seiten. 1933. Sep.) GERKE.

**A. Neuhaus**, *Über die Molekularrefraktion kristallisierter organischer Verbindungen und ihre Brauchbarkeit für Konstitutionsfragen*. Von der Erwartung ausgehend, daß die Mol.-Refr. organ. Verbb. beim Aggregatsprung fl.-fest besonders gut übereinstimmende Werte liefert, u. daß die an organ. Verbb. im fl. Zustand abgeleiteten atomaren Refraktionsäquivalente (EISENLOHR, v. AUWERS u. a.) in erster Näherung auch für den Kristallzustand ihre Gültigkeit behalten, verglich Vf. die aus experimentellen

Daten bestimmten Mol.-Refr. einiger kristallisierter Stoffe mit den aus den bekannten Konstitutionsformeln theoret. zu berechnenden Werten. Zur Berechnung der experimentellen Mol.-Refr. wurde die LORENTZ-LORENZ-Formel benutzt; als Brechungsindex  $n$  hierbei ein Mittelwert aus den Brechungsexponenten der Kristalle  $\alpha$ ,  $\beta$  u.  $\gamma$  eingesetzt:

$n_m = \sqrt{\frac{2}{3} \alpha \cdot \beta \cdot \gamma}$ . Für die drei Kristallformen des  $\alpha$ -Follikelhormons u. für das Follikelhormonhydrat war die Übereinstimmung mit den theoret. Werten gut, auch mit den von BUTENANDT u. WESTPHAL gefundenen Zahlen für den gel. Zustand. Bei den folgenden, nur aus C, H, O u. evtl. N bestehenden Substanzen stimmten die experimentellen u. theoret. Werte im allgemeinen gut überein (auftretende Abweichungen wurden konstitutiven Einflüssen zugeschrieben); Bernsteinsäure, d-Weinsäure, Asparagin (Monohydrat), Harnstoff, Rohrzucker, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, 2,4- u. 2,6-Dinitrotoluol, Oxalsäuredimethylester, o-, m-, p-Benzoluidid, o-, p-Acetyluidid, Benzil, Benzalanilin, Kodein + H<sub>2</sub>O, Isokodein, Pseudokodein. Bei einigen reinen Kohlenwasserstoffen (Anthracen, Dibenzyl, Fichtelit, Naphthalin, Phenanthren, Aenaphthen) war dagegen die Übereinstimmung außerordentlich unbefriedigend (Depression z. B. größer als 12 beim Phenanthren). Diese starken Abweichungen werden als gesetzmäßig angesehen oder auch ungenauen Meßwerten zugeschrieben. Für die beiden Corpus-luteum-Krystallisate (Luteosteron C u. D) findet Vf. Werte der Mol.-Refr., die sich um den Wert von etwa 3 voneinander unterscheiden. Vf. sieht in dem für Luteosteron C gefundenen Wert von  $90,15 \pm 0,7$  eine Bestätigung der bekannten Bruttoformel; für die Konjugation der Doppelbindung zur Ketogruppe ergibt sich wegen der geringen Genauigkeit von  $n_D$  kein Anhaltspunkt. Zur Erklärung des Unterschiedes zwischen den Mol.-Refr.-Werten der beiden Hormonkrystallisate glaubt Vf. annehmen zu können, daß „Luteosteron D“ ein Molekül H<sub>2</sub>O mehr enthält als Luteosteron C; die von anderen Autoren für wahrscheinlich angesehene Polymorphie hält Vf. für völlig ausgeschlossen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 1627—36. 12/9. 1934. Breslau, Mineralog. Inst. d. Univ. u. Techn. Hochschule.) WESTPHAL.

**R. Mendes da Costa**, *Stereoisomerie und Absorption von  $\beta$ -Anisylacrylsäuren*. Beim Belichten der Na-Salze von  $\beta$ -Anisylacrylsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -anisylacrylsäure u.  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -anisylacrylsäure erhielt Vf. die entsprechenden Allosäuren, u. zwar Allo- $\beta$ -anisylacrylsäure zu 50% (F. 65°), Allo- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -anisylacrylsäure (F. 113°) zu 30%, u. Allo- $\beta$ -methyl- $\beta$ -anisylacrylsäure (F. 110°) zu 35%. Diese Säuren sind viel leichter l. in A., Ä., Bzl. u. h. W. als ihre Isomeren. — Die Spektralunters. vieler Stereoisomerenpaare ergab, daß die beiden Isomeren im Ultraviolett verschieden absorbieren, doch kann man aus dem Absorptionsspektrum nicht allgemein auf die Struktur schließen. — Allo- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -anisylacrylsäure gab bei Dehydratisierung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei -10° 3-Methoxy- $\alpha$ -methylindon, F. 142°, während  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -anisylacrylsäure unter denselben Bedingungen keine cycl. Verb. gab, woraus hervorgeht, daß die Säure mit niedrigerem F. die cis-Konfiguration besitzt. Die Intensität der Absorptionsbanden (vgl. Original) nimmt beim Übergang von den  $\beta$ -Anisylacrylsäuren zu den entsprechenden Allosäuren stark ab, u. die Lage der Absorptionsbanden ist bei den Allosäuren mehr oder weniger stark nach Ultraviolett verschoben. Vf. folgert aus der Gleichförmigkeit, mit der sich die Absorptionen je zweier Isomere unterscheiden, daß den Allosäuren die cis-Konfiguration zukommt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 1996—98. 4/6. 1934.) CORTE.

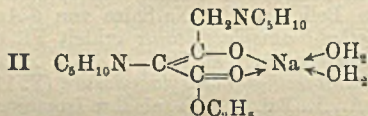
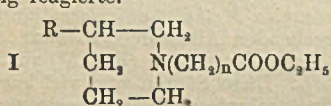
**Norman Fisher** und **S. M. McElvain**, *Die Acetessigesterkondensation*. VII. Die Kondensation verschiedener Alkylacetate. (VI. vgl. C. 1934. II. 1120.) Es wurde die Ausbeute an Acetessigestern bei der Kondensation von verschiedenen Essigsäurealkylestern (Methyl, Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, Isopropyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl) unter möglichst gleichen Bedingungen bestimmt. Damit sollte das Gleichgewicht der reversiblen Kondensationsrk. in Abhängigkeit vom Alkyl ermittelt werden. Die durchweg hohen Ausbeuten wurden dank der Anwendung besonders sorgfältig dargestellter Alkoxyde erhalten; diese Tatsache spricht dafür, daß eben das Na-Alkoholat u. nicht das Na-Metall das kondensierende Agens ist. Mit Ausnahme des Methylacetats sind die Acetate primärer Alkohole die aktivsten, weniger die der sekundären, während der tertiäre Butylester die geringste Ausbeute gab. Bei längerer Kondensationsdauer (bis zu 32 Stdn.) geben die Ester sekundärer Alkohole die höchsten Ausbeuten; z. T. ist die längere Dauer auf mangelhafte Homogenität der Rk.-Mischung zurückzuführen. Die Temp. ist von geringem Einfluß. Das Unvermögen des Phenylesters, die Kondensation einzugehen, beweist die Zwischenbildg. eines Salzes der Enolform

des Kondensationsprod. durch Umsetzung der sauren Enolform mit dem Na-Alkoholat (bzw. -Amid).

**Versuche.** *Acetessigsäurealkylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOR}$ . Die Zahlen hinter den Formeln bedeuten:  $\text{Kp.}_{11}$ ,  $\text{D.}_{25}^4$ ,  $n_{\text{D}}^{25}$ .  $\text{R} = \text{Propyl}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3$ , 78°, 0,9959, 1,4205. *Isopropyl*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3$ , 69°, 0,9835, 1,4153. *n-Butyl*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3$ , 90°, 0,9761, 1,4245. *Isobutyl*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3$ , 84,5°, 0,9697, 1,4219. *sek.-Butyl*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3$ , 79,1°, 0,9701, 1,4208. *tert.-Butyl*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3$ , 71,5°, 0,9698, 1,4178. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1766—69. 4/8. 1934. Wisconsin, Univ.)

BERSIN.

**W. B. Thomas und S. M. McElvain**, *Die Acetessigesterkondensation*. VIII. *Die Kondensation der  $\omega$ -Piperidinoester*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Es war beobachtet worden (MC ELVAIN u. ADAMS, C. 1924. I. 1935), daß der  $\omega$ -Piperidinoester I ( $\text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $n = 2$ ) in Xylol lebhaft mit Na reagierte, während sich der homologe Ester I ( $\text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $n = 1$ ) weder mit Na noch mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  umsetzen ließ. Die Vers. zur Kondensation homologer Ester (I,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $n = 1-4$ ) mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  bei n. Druck gaben unbefriedigende Resultate, daher wurde der sich bildende A. bei vermindertem Druck abdest. (vgl. BRIESE u. MC ELVAIN, C. 1938. II. 535). Nur im Falle des *Piperidinoessigsäureäthylesters* gelang die Isolierung des *Dipiperidino- $\beta$ -ketonsäureesters*. Dieser zeigte ein eigenartiges Verh. Nach Zugabe von W. zu der mit Bzl. + Ä. versetzten Rk.-Lsg. kristallisierte das *Dihydrat* des *Na- $\alpha,\gamma$ -Dipiperidinoacetessigesters* aus. Entwässern durch Dest. mit Bzl. lieferte ein in Ä. u. PAE. l., wasserfreies Salz. Auf Grund dieser Eig. wird dem *Dihydrat* die Konst. einer „chelate“-Verb. II zugeschrieben. — Die Isolierung der höheren Ketonsäureester gelang nicht, daher wurden nach der Hydrolyse die  $\omega,\omega'$ -*Dipiperidinoketone*,  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_n]_2\text{CO}$ , herausgearbeitet. — In der Kondensationsgeschwindigkeit unterscheiden sich  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Piperidinoester kaum, die  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Deriv. reagieren entschieden langsamer. — Eine erneute Unters. von I ( $\text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $n = 1$ ) ergab, daß bei vermindertem Druck mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  doch noch A.-Abspaltung zu beobachten ist, während metall. Na nicht angegriffen wird. Ebenso verhielt sich I ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $n = 1$ ), während  $\gamma$ -Piperidinobuttersäureäthylester mit Na heftig reagierte.



**Versuche.**  *$\omega$ -Piperidinoester*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_2\text{H}_5$ .  $n = 3$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ ,  $\text{Kp.}_{19}$  128—130°,  $\text{D.}_{25}^{25}$  0,9599,  $n_{\text{D}}^{25} = 1,4539$ .  $n = 4$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ ,  $\text{Kp.}_{10}$  132—134°,  $\text{D.}_{25}^{25}$  0,9540,  $n_{\text{D}}^{25} = 1,4552$ . — *Natrium- $\alpha,\gamma$ -Dipiperidinoacetessigsäureäthylester-Dihydrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II). —  $\gamma$ -Piperidinobuttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , F. 71—72°. —  $\omega,\omega'$ -*Dipiperidinoketone*,  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_n]_2\text{CO}$ .  $n = 1$ , *Dihydrochlorid*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , F. 175—195° (Zers.).  $n = 2$ , *Dihydrochlorid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , F. 212—214°; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{ON}_5$ , F. 96—97°.  $n = 3$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{ON}_2$ ,  $\text{Kp.}_3$  188—190°,  $\text{D.}_{25}^{25}$  0,9594,  $n_{\text{D}}^{25} = 1,4865$ ; *Dihydrochlorid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , F. 241—242°; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ON}_5$ , F. 82 bis 83°.  $n = 4$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{ON}_2$ ,  $\text{Kp.}_2$  220—221°,  $\text{D.}_{25}^{25}$  0,9508,  $n_{\text{D}}^{25} = 1,4853$ ; *Dihydrochlorid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , F. 222—223°; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{ON}_5$ , F. 88—89°. — *Hydrochloride der  $\omega$ -Piperidinosäuren*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ .  $n = 2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$ , F. 206—209°.  $n = 3$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NCl}$ , F. 189—190°.  $n = 4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NCl}$ , F. 198—200°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1806—09. 4/8. 1934. Madison, Wisconsin, Univ.)

BERSIN.

**E. Horn, M. Polanyi und D. W. G. Style**, *Über die Isolierung von freiem Methyl und Äthyl bei der Reaktion von Na-Dampf mit Methyl- und Äthylbromid*. Nach der Gleichung  $\text{Na} + \text{RHl} = \text{NaHl} + \text{R}$  wurden Methyl- u. Äthylradikale erzeugt, indem Na-Dampf mit Hilfe eines Trägergases ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  oder  $\text{N}_2$ ) mit  $\text{CH}_3\text{Br}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  zusammengebracht wurden (Apparatur schemat. gezeichnet), u. die Rk.-Prod. in einem zweiten Rk.-Raum zum Nachweis mit einem geeigneten Reagens vermischt wurden. Letzteres bestand einerseits aus gasförmigem Chlor bei Anwesenheit von Wasserstoff als Trägergas; in einem solchen  $\text{Cl}_2/\text{H}_2$ -Gemisch können Radikale bekanntlich eine Kettenrk. im Sinne  $\text{R} + \text{Cl}_2 = \text{RCl} + \text{Cl}$ ;  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ ;  $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$  usw. auslösen; aus der Bestimmung der Länge dieser Rk.-Kette u. dem festgestellten Umsatz des Na-Dampfes bei Abschaltung des Halogenalkyls wird die Menge des gebildeten Radikals berechnet. Es wurde besonders darauf geachtet, daß kein  $\text{Cl}_2$  aus dem zweiten Rk.-Raum in den Erzeugungsraum für die Radikale zurückdiffundiert. Als zweites Reagens zum Nachweis der Radikale wurde Joddampf

verwendet. Durch Überleiten des Trägergases über festes Jod wurde im zweiten Rk.-Raum ein Jodpartialdruck von etwa  $3 \cdot 10^{-2}$  mm erzeugt, u. das nach der Gleichung  $R + J_2 = RJ + J$  gebildete  $CH_3J$  bzw.  $C_2H_5J$  in einem schlangenförmigen Ausfriergefäß, das zur Kondensation von nebelbildenden Stoffen geeignet ist, verdichtet. Durch Dest. bei  $-50^\circ$  wurden die Alkyljodide gewonnen u. titrimetr. bestimmt. Nach beiden Arbeitsweisen wurde eine Menge freier Radikale erhalten, die etwa 10% des primär umgesetzten Alkylbromids entspricht. Wurde der Partialdruck des zu der Primärk. eingeführten Na-Dampfes von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  auf  $90 \cdot 10^{-4}$  gesteigert, so nahm die Ausbeute an nachweisbaren freien Radikalen von 7% auf 2% ab; da aber hierbei zugleich die Vers.-Temp. von 210° auf 290° steigt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, wieweit die Konz. der primär entstehenden Radikale an dieser Erscheinung maßgebend beteiligt ist. Durch Ermittlung der Form der Abhängigkeit der Ausbeute vom Na-Dampfdruck u. aus anderen Gründen wird die Annahme nahegelegt, daß bis etwa 250° die Ausbeute durch eine bimolekulare Rk. der freien Radikale bedingt ist, während sich bei höheren Temp. Zers.-Erscheinungen bemerkbar machen. Die unter dieser Voraussetzung berechnete bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Radikalvereinigung ergibt sich zu etwa  $10^{14}$ , d. h. sie entspricht einer Umsetzung, die bei jedem Stoß verläuft. Die größte beobachtete Laufstrecke der freien Radikale betrug 8 cm. (Z. physik. Chem. Abt. B. 23. 291—304. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) WESTPHAL.

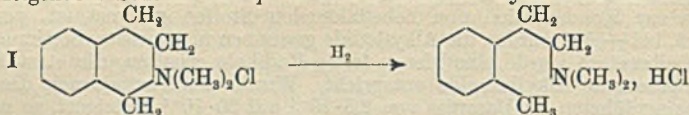
**E. Horn und M. Polanyi**, *Über die Isolierung von freien Phenylradikalen bei der Reaktion von Na-Dampf mit Brombenzol*. Mit Hilfe der bei der Rk. von Na-Dampf mit  $C_6H_5Br$  beschriebenen Methode (vorst. Ref.), die freien Radikale durch Joddampf nachzuweisen, haben Vf. bei der Umsetzung von  $C_6H_5Br$  mit Na-Dampf die  $C_6H_5$ -Radikale nachgewiesen. Da bei den Vers.-Temp. keine Zers.-Erscheinungen auftraten, das umgesetzte  $C_6H_5Br$  bis zu 91% als Diphenyl nachgewiesen wurde u. aliph. Jodverb. nicht nachgewiesen werden konnten, so wurde das gesamte, organ. gebundene Jod, das sich in den Rk.-Prodd. vorfand, als an  $C_6H_5$  gebunden betrachtet. Die Entbindung des Jods erfolgte in alkoh. Lsg. mit Na. Aus den Vers. ergibt sich (vgl. Tabelle im Original), daß die Ausbeute an freiem Phenyl bis zu 2% beträgt. Steigerung des Na-Partialdrucks u. der Temp. bewirkt eine fallende Tendenz der Ausbeute. Die früher vorgeschlagene Erklärung dieser Erscheinung durch eine bimolekulare Rk. der freien Radikale erhält durch fast quantitative Bldg. des dimeren Prod. eine weitere Stütze. (Z. physik. Chem. Abt. B. 25. 151—52. April 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) CORTE.

**W. Voss und M. Lax**, *Über arylschweflige Säure Salze*. III. Mitt. *über Ester der schwefligen Säure*. (II. vgl. C. 1931. I. 2604.) Die frühere Angabe (C. 1931. I. 2603), daß ARBUSOW zur Darst. von *Diäthylsulfid* A. in sd.  $SOCl_2$  eingetropt hat, beruht auf einem Irrtum im Referat C. 1909. II. 685. Die Originalangaben von ARBUSOW beziehen sich auf den Umsatz von A. mit *Schwefelchlorür* u. nicht auf den Umsatz mit  $SOCl_2$ . — Im Gegensatz zu BUCHERER (D. R. P. 451980; C. 1928. I. 2310) können arylschweflige Säure Salze bei der Überführung von Phenolen in Amine mittels der *Sulfidreaktion* als Zwischenprodd. nicht mehr in Betracht gezogen werden, da die Sulfitrk. in W. bei höherer Temp. erfolgt, die dargestellten typ. Vertreter der von BUCHERER diskutierten Zwischenprodd., das  $\beta$ -naphthyl- u. das phenylschweflige Säure Na ( $R \cdot O \cdot SO \cdot NaO$ .  $R = C_{10}H_7$  bzw.  $C_6H_5$ ), gegen W. noch empfindlicher sind als das methylschweflige Säure Salz ( $R = CH_3$ ) u. in neutraler, saurer u. alkal. Lsg. momentan völlig zers. werden. — Die von SCHALL (J. prakt. Chem. [2] 48 [1893]. 241) für die durch Einw. von  $SO_2$  auf Na-Phenolat u. Naphtholat erhaltenen Salze angenommene Konst.  $R \cdot O \cdot SO_2 \cdot Na$  ist ohne entscheidende Beweiskraft.

**Versuche**. *Phenylschweflige Säure Natrium*,  $C_6H_5 \cdot SO_2Na$ ; Bldg. durch Eintropfenlassen von Phenol in Xylol in Na in Xylol unter Erwärmen u. Einleiten von  $SO_2$  unter Eiskühlung; weißes, sehr hygroskop. Pulver; beschränkt haltbar. —  $\beta$ -Naphthylschweflige Säure Natrium,  $C_{10}H_7 \cdot SO_2Na$ , Bldg. u. Verh. wie beim Phenolderiv. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1916—19. 7/11. 1934. Breslau, Techn. Hochsch.) BUSCH.

**Hermann Emde und Herbert Kull**, *Abbau quartärer Ammoniumverbindungen mit Natriumamalgam, eine Übersicht*. XII. Mitt. *über Kohlenstoffdoppelbindung und Kohlenstoff-Stickstoffbindung*. (XI. vgl. C. 1933. I. 767.) Übersicht über den Verlauf von HOFMANN'schem u. hydrierendem Abbau unter besonderer Berücksichtigung des Rk.-Verlaufes bei Alkaloiden. Hervorzuheben ist, daß es Vf. gelungen ist, *Allyltrimethylammoniumchlorid* katalyt. in *Propylen*, *Trimethylamin* u.  $HCl$  hydrierend zu

spalten, was mit Na-Amalgam nicht möglich ist (vgl. EMDE, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 247 [1909]. 377), sowie ferner durch katalyt. Hydrierung, *Isochinolin* gemäß folgendem Schema mit quantitativer Ausbeute hydrierend abzubauen:



Dagegen liefert I mit Na-Amalgam o-Vinylbenzyltrimethylamin (vgl. EMDE, Liebigs Ann. Chem. 391 [1912]. 88). (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 272. 469—81. März 1934. Königsberg, Pharmazcut. Inst. d. Univ.) CORTE.

**Julius v. Braun und Gottfried Manz**, *Die Umsetzung von Aldehyden mit Metallen und ihre katalytische Druckhydrierung*. Bei der Hydrierung von nichtaromat. Aldehyden unter Druck bei höherer Temp. in Ggw. von Ni bilden sich (vgl. C. 1923. III. 1473) neben den erwarteten primären Alkoholen gesätt. OH-Verbb. mit doppelter C-Zahl. — Es wird gezeigt, daß die Vorstufe für das höhermolekulare Red.-Prod. eines Aldehyds  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  das Aldol  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CHO}$  bzw. der ungesätt. Aldehyd  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{R}) \cdot \text{CHO}$  sein muß, die sich offenbar unter den angewandten Bedingungen ohne Kondensationsmittel so außerordentlich leicht bilden mußten. — Fettaldehyde  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  werden, wenn man sie unter N in Stahlautoklaven erhitzt, schnell verändert; es entstehen dabei erstens  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Aldehyde  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{R}) \cdot \text{CHO}$ , die sich beim Hydrieren erwartungsgemäß in die den Ausgangspunkt der Unters. bildenden verzweigten Alkohole  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  verwandeln, u. zweitens viel höher sd. Verbb., die sich mit den Aldehyden isomer erweisen, die dreifache Molekulargröße besitzen, jedoch nicht die Paraldehyde  $[\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}]_3$ , sondern Glykolester der Formel  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$  darstellen. — Diese Klasse von Verbb. wurde von LIEBEN u. Schülern (vgl. NEUSTÄDTER, Mh. Chem. 27 [1906]. 903 u. früher) entdeckt u. ihre Konst. höchst wahrscheinlich gemacht. In vorliegender Arbeit wird ihre Bauart, besonders das Vorhandensein der verzweigten C-Kette u. der Sitz des Säurerestes am primären OH, noch durch 2 Umformungen erhärtet: 1. Durch Oxydation verwandeln sie sich in Ketoester  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ , neben denen in kleiner Menge die gleichen unsymm.  $\alpha$ -Diketone  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  entstehen, die verhältnismäßig leicht aus den Glykolen  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  durch oxydativen Aufbau gefaßt werden konnten. 2. Durch W.-Austritt gehen sie in ungesätt. Ester  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$  über, die nach der Verseifung die ungesätt. primären Alkohole  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , u. dann durch Zufuhr von 2 H die gesätt. primären Alkohole  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  liefern. — Im Gegensatz zu der Annahme von LIEBEN etc. glauben Vff., daß die OH-Gruppe des Aldols für die Bldg. der Stoffe mitbestimmend ist, u. daß man es mit einer der CLAISENSchen Esterbldg. ganz analogen Umformung, die sich intramolekular abspielt, zu tun hat (vgl. II 1—5); auch die Aldolbldg. glauben Vff. bei alkal. Rk. auf die Mitwirkung des Alkalis zurückführen zu dürfen; in II, 5 u. III, 3' wird das Me gegen H mit W. oder A. ausgetauscht. — Die Beobachtungen bei der Einw. der Metalle auf Fettaldehyde lassen sich gut in diesen Rahmen einfügen. — Die Veränderung eines Aldehyds beim Erhitzen in einer Stahlbombe erfolgt unter Mitwirkung des Gefäßmaterials; es ließ sich stets Metallpulver, besonders Cu-Pulver (aus dem Cu-Dichtungsring) nachweisen. Aldehyde wirken auch bei Raumtemp. in Abwesenheit von Luft u. Feuchtigkeit, unter primärer, deutlicher H-Entw., auf feinverteilte Metalle wie Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Zn, Mg ein: es bilden sich gefärbte Lsgg.; allmählich (bei Mg sehr bald) scheidet sich flockiges Metallhydroxyd ab, dann sondert sich W. ab u. bei Aufarbeitung nach längerem Stehen lassen sich, wie beim Erhitzen in der Metallbombe, ungesätt. Aldehyde u. Glykolester isolieren, nur ist die Bldg. der letzteren sehr viel geringer. Offenbar bilden sich zunächst unter H-Entw. Metallenolate 2', daraus die Aldolverb. 3', die sich mit geringerer Leichtigkeit über 3 u. 4 in die Ester 5 verwandeln u. daher in der Kälte Zeit haben, vorwiegend in ungesätt. Aldehyde u. Metallhydroxyde zu zerfallen, die z. T. wohl wieder durch überschüssigen Aldehyd zu Metall reduziert werden. — In der Wärme spielt sich der Übergang 3'  $\rightarrow$  3  $\rightarrow$  4  $\rightarrow$  5 leichter u. in größerem Umfang ab, die Red. von Metallhydroxyd zu Metall ist vollständiger u. die ungesätt. Aldehyde dürften auch direkt durch W.-Austritt entstehen. — In ihrem Wirkungsgrad Aldehyden gegenüber sind die Metalle deutlich verschieden; die Alkalität des Glases stört nicht bei Verss. in Gefäßen aus Jenaer Glas bei Raum-





beim Verseifen mit wss.-alkoh. KOH *n*-Buttersäure u. das Glykol  $C_8H_{18}O_2$ ;  $Kp_{-12}$  131 bis  $133^\circ$ ;  $D_{25}^{24}$  0,9789;  $n_D^{12} = 1,4537$ . — Das Glykol gibt mit 1 Mol. Buttersäurechlorid in Pyridin Verb.  $C_{12}H_{24}O_3$  zurück, mit 2 Mol. Buttersäurechlorid dagegen den Diester  $C_{16}H_{30}O_4 = C_8H_{16}(O \cdot CO \cdot C_3H_7)_2$ ,  $Kp_{-12}$  154—158°, der auch aus dem Monoester  $C_{12}H_{24}O_3$  + 1 Mol.  $C_3H_7 \cdot COCl$  entsteht. — Das Glykol  $C_8H_{18}O_2 = C_3H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_3H_7) \cdot OH$  oder sein Monobuttersäureester,  $C_{15}H_{24}O_3$ , gibt mit konz. HCl bzw. HBr bei  $120^\circ$  das entsprechende Dichlorid,  $C_8H_{16}Cl_2$ ,  $Kp_{-0,2}$   $50^\circ$  bzw. Dibromid,  $C_8H_{16}Br_2$ ,  $Kp_{-0,2}$   $82^\circ$ ; sind beide unbeständig. — Das Glykol gibt bei Oxydation mit BECKMANNscher Mischung (auf 2 at O ber.) unter Durchleiten von W.-Dampf anscheinend den Oxyaldehyd,  $C_3H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO$ ,  $Kp_{-12}$  100— $103^\circ$ ; Monoxim,  $Kp_{-12}$  140— $145^\circ$ . Neben dem Oxyaldehyd entsteht 3,4-Diketo-*n*-heptan,  $C_3H_7 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$ ;  $Kp_{-12}$  147— $149^\circ$ ; Dioxim, F.  $172^\circ$ ; Phenylsazon, F.  $106^\circ$ . — Das Diketon entsteht in geringer Menge auch aus dem Ester  $C_{12}H_{24}O_3$  in Eg. +  $CrO_3$  neben dem Ketoester,  $C_{12}H_{22}O_3 = C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$ ,  $Kp_{-12}$  130— $134^\circ$ . Der Ketoester gibt bei alkal. Verseifung den Ketoalkohol  $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ , der sich leicht polymerisiert. — Der Glykolester  $C_{15}H_{24}O_3$  gibt in Methylchlorid +  $PCl_3$  bei  $0^\circ$ , dann bei  $35$ — $40^\circ$ , nach Dest. u. alkal. Verseifung *n*-Buttersäure u.  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -*n*-propyl-allylalkohol,  $C_8H_{16}O = C_3H_7 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ ;  $Kp_{-12}$  68— $71^\circ$ ; riecht angenehm;  $D_{25}^{24}$  0,8414;  $n_D = 1,4418$ . — Gibt mit Acetylchlorid in Pyridin, erst bei  $0^\circ$ , dann bei  $50^\circ$ , den Essigsäureester  $C_{10}H_{18}O_2$ ,  $Kp_{-12}$  79— $81^\circ$ . — Nimmt mit Pd +  $H_2$  in  $CH_3OH$  2 H auf u. gibt nach dem Verseifen den  $\beta$ , $\beta$ -Äthyl-*n*-butyläthylalkohol,  $Kp_{-11}$  78— $80^\circ$  (s. o.). — Der ungesätt. Alkohol gibt mit PBr<sub>3</sub> in  $CH_2Cl$  bei  $0^\circ$  u. 15— $20^\circ$  das Bromid  $C_8H_{15}Br = C_3H_7 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot Br$ ,  $Kp_{-12}$  68— $70^\circ$ ; riecht ähnlich dem Allylbromid; mit k. W. erfolgt HBr-Bldg., mit  $N(CH_3)_3$  in Bzl. Bldg. des quartären, etwas hygroskop. Bromids, F. ca.  $175^\circ$ , mit  $(NH_4)SCN$  in A. schon bei  $0^\circ$   $(NH_4)Br$ -Bldg.; erwärmt man hinterher u. arbeitet das Umsetzungsprod. auf, entsteht das Senföhl  $C_9H_{15}NS = C_8H_{15} \cdot N : C : S$ . — Die Ausbeute an dem Glykolester aus Butyraldehyd läßt sich prozentual nicht erhöhen, wenn man ihm ungesätt. Aldehyd zusetzt u. dann im Autoklaven erhitzt; Äthylpropylacrolein bildet also bei der Glykolenstehung keine Zwischenphase. Daß es auch durch direkten W.-Austritt zwischen 2 Mol. Butyraldehyd entstehen kann, zeigt das Verh. in Ggw. von Benzaldehyd, wobei  $\alpha$ -Äthylzimaldehyd,  $C_{11}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CHO$  entsteht;  $Kp_{-10}$  126— $128^\circ$ ;  $D_{25}^{19}$  1,0201;  $n_D^{18} = 1,5847$ . — Gibt mit Pd +  $H_2$  in  $CH_3OH$   $\beta$ , $\beta$ -Äthylbenzylalkohol,  $C_{11}H_{18}O$ , gleicher Kp. wie der ungesätt. Aldehyd, riecht angenehm. — Über das Verh. von Butyraldehyd mit feingepulverten Metallen unter N vgl. die Einleitung. — Bei gleich langem Erhitzen von trimerem Butyraldehyd  $[C_3H_7 \cdot CHO]_3$  u. monomerem ist der Gesamtumsatz bei ersterem etwas geringer. — 4. Önanthol,  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHO$  (z. T. bearb. von H. Kröper). Das bei der Druckhydrierung des Önanthols neben Heptylalkohol (vgl. l. c.) entstehende höhermolekulare Prod. ist der  $\beta$ , $\beta$ -*n*-Heptyl-*n*-amyläthylalkohol  $C_{15}H_{30} \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot OH$ . — Gibt mit konz. HBr im Rohr das Bromid,  $C_{14}H_{29}Br$ ,  $Kp_{-11}$  154— $156^\circ$ , dieses in w. Bzl. mit  $N(CH_3)_3$  das quartäre Bromid, l. in Ä.; das quartäre Chlorid gibt ein Pt-Salz,  $C_{14}H_{26}N_2Cl_6Pt$ , aus 80%<sub>ig</sub>. A., goldgelbe Blättchen, F.  $218^\circ$  (Zers.). — Umsetzung des Bromids mit  $Ag_2O$  u. Spaltung der quartären Base gibt das tertiäre Amin  $C_{16}H_{33}N = C_7H_{15} \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ ;  $Kp_{-11}$  143— $145^\circ$  u. das Olefin  $C_{14}H_{28} = C_7H_{15} \cdot C(C_3H_7) : CH_2$ ;  $Kp_{-11}$  117— $118^\circ$ ; fast geruchlos;  $D_{25}^{25}$  0,7728;  $n_D = 1,4374$ . — Gibt beim Ozonisieren *n*-Heptyl-*n*-amylketon,  $C_{13}H_{26}O$ ;  $Kp_{-11}$  128— $129^\circ$ ; F.  $18,5^\circ$ ; riecht etwas ranzig, nach Cocosöl;  $D_{25}^{24}$  0,8244;  $n_D = 1,4320$ . — Önanthol gibt im Autoklaven unter N bei 200— $210^\circ$  (wobei sich etwas fein verteiltes Cu vorfindet)  $\alpha$ -Önanthylidenönanthol u. Verb.  $C_{21}H_{42}O_3 (= \text{Önanthsäureester des Glykols } C_{14}H_{30}O_2)$ . —  $\alpha$ -Önanthylidenönanthol,  $C_{14}H_{26}O$ ;  $Kp_{-12}$  145— $148^\circ$ ;  $D_{25}^{21}$  0,8476;  $n_D = 1,4570$ . Gibt bei der Druckhydrierung mit Ni +  $H_2$   $\beta$ , $\beta$ -Heptyl-*n*-amyläthylalkohol,  $Kp_{-10}$  148— $152^\circ$ , beim oxydativen Abbau mit  $KMnO_4$  bei  $0^\circ$  *n*-Capronsäure u. Önanthsäure. — Verb.  $C_{21}H_{42}O_3$ ,  $Kp_{-0,3}$  176— $178^\circ$ ;  $D_{25}^{17}$  0,9012;  $n_D = 1,4554$ ; ist der Önanthsäureester des Glykols  $C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$  u. gibt bei alkal. Verseifung Önanthsäure u. das Glykol  $C_{14}H_{30}O_2$ . — Gibt bei der Oxydation mit BECKMANNscher Mischung das Diketon  $C_6H_{13} \cdot CO \cdot CO \cdot C_5H_{11}$ ,  $Kp_{-12}$   $110^\circ$ . — Verh. des Önanthols Metallen u. Glas gegenüber beim Erhitzen u. in der Kälte wie das des Butyraldehyds (vgl. Original). — Önanthol gibt mit  $C_6H_5 \cdot CHO$  im Autoklaven unter N bei  $200^\circ$   $\alpha$ -*n*-Amylzimaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CH : C(C_3H_7) \cdot CHO$ ;  $Kp_{-13}$  155— $158^\circ$ ; findet unter dem Namen Flosal oder Jasminaldehyd als Fixateur Verwendung (vgl. C. 1928. II. 1217). — 5. Isovaleraldehyd,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHO$  (z. T. bearb. von H. Kröper). Seine Druckhydrierung führt

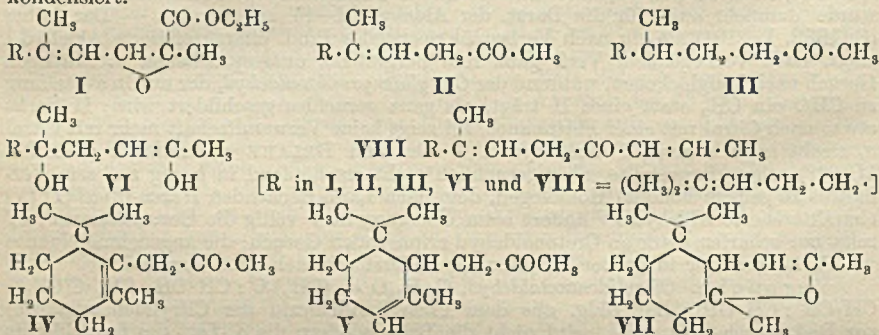
zum *Isoamylalkohol* u. dem *2-Isopropyl-5-methylhexanol-(1)*  $C_{10}H_{22}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$ ; Kp.<sub>11</sub> 92—95°; riecht nach Amylacetat. — *Bromid*  $C_{10}H_{21}Br$ , Kp.<sub>11</sub> 92—95°. — Gibt über das  $(CH_3)_3N$ -Prod. (F. 152°) die *Base*  $C_{12}H_{27}N = C_{10}H_{21} \cdot N(CH_3)_2$ , Kp. 196—198°. — *Jodmethylat*, F. 132. — Andererseits entsteht das *asymm. Isoamylisopropyläthylen*  $C_{10}H_{20} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2] : CH_2$ ; Kp. 150°;  $D_4^{24} = 0,9387$ ;  $n_D^{24} = 1,4202$ . — Das mit Ozon erhaltene *Isoamylisopropylketon*  $C_9H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$  hat Kp.<sub>10</sub> 58°;  $D_4^{25} = 0,8135$ ;  $n_D = 1,4147$ ; riecht minzig. — *Semicarbazon*, F. 119°. — Erhitzen des Isovaleraldehyds im Autoklav unter N bei 200° gibt  *$\alpha$ -Isovalerylidensovaleraldehyd*, Kp.<sub>10</sub> 78—80° u. den *Glykolmonoester*  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . — Der Ester (1 Mol) gibt in  $CH_2Cl_2$ -Lsg. mit  $PCl_3$  ( $\frac{1}{3}$  Mol) beim Destillieren des Rk.-Prod. u. alkal. Verseifung *Onantsäure* u.  *$\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutylallylalkohol*  $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C[CH(CH_3)_2]CH_2 \cdot OH$ ; Kp.<sub>12</sub> 80—85°;  $D_4^{20} = 0,8375$ ;  $n_D = 1,4485$ ; Geruch in großer Verdünnung angenehm, in konz. reizt er stark zum Husten. — Verh. des Isovaleraldehyds gegen Metalle wie das des Butyraldehyds. Dasselbe betrifft auch den *Acetaldehyd*, der sich mit Cu-Pulver blau, mit Co-Pulver tief grün färbt. Beim Aufarbeiten nach längerem Stehen wird *Crotonaldehyd* erhalten. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1696—1712. 10/10. 1934. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

**Julius v. Braun und Walter Rudolph**, *Darstellung  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyde nach der Chromochloridmethode*. Die früher (C. 1934. I. 1801) beschriebene Methode wurde nunmehr auch für die Darst. der Aldehyde I—IV angewendet. — Der früher (C. 1932. I. 2104) als ein nach Verbenaöl riechendes Prod. charakterisierte Aldehyd I zeigt, nach vorliegendem Verf. ganz rein hergestellt, ausgesprochenen u. kräftigen Geruch nach Maiglöckchen, während der *Citrylidenpropionaldehyd*, der nur in  $\alpha$ -Stellung zu CHO ein  $CH_3$  statt eines H trägt, als ganz geruchlos geschildert wird; II riecht etwas nach Citral mit einer Fettnuance, III zeigt keine Verwandtschaft mehr mit Citral u. riecht nach höheren Fettaldehyden. — Der von DELABY u. ALLÈGRE (C. 1931. II. 699) schon dargestellte, aber geruchlich nicht erschöpfend in bezug auf sein Verhältnis zu seinem höheren Homologen, dem nach Laub riechenden *Hexen-(2)-al-(1)* (V) charakterisierte Aldehyd IV ändert beim Übergang in V völlig die Geruchnuance; IV zeigt nur scharfen stark an Crotonaldehyd erinnernden Geruch; die angenehme Nuance von V kommt nur in großer Verdünnung äußerst schwach zum Vorschein.

**Versuche**. *Citrylidenacetaldehyd*,  $C_{12}H_{18}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH : CH \cdot CHO$  (I); Bldg. aus dem Phenylimidechlorid der Citrylidenessigsäure; zur Red. durch  $CrCl_2$  in Ä. wird nicht die Bzl.-, sondern die Ä.-Lsg. des Imidchlorids verwendet; Änderung der Aufarbeitung vgl. Original; Kp.<sub>0,15</sub> 81—82°;  $D_4^{20} = 0,9272$ ;  $n_D^{20} = 1,5250$ ; Mol.-Refr. berechnet für  $C_{12}H_{18}O'' = 56,4$ , gefunden 58,66. Verändert beim Stehen seine  $D_4$ , nach 2 Tagen auf 0,9410. Gibt, da es aus 2 raumisomeren Formen bestehen muß, ein Gemisch von Semicarbazonen. — Kondensation von Citronellal mit Malonsäure gibt in Ggw. von Pyridin ein Gemisch isomerer Säuren (Kp.<sub>12</sub> 178 bis 180°); gibt mit  $PCl_5$  ein Chloridgemisch (Kp.<sub>0,4</sub> 110—114°), dieses mit Anilin in Ä. ein Anilidgemisch, Kp.<sub>0,3</sub> 200—202°; daraus Krystalle der Zus.  $C_{18}H_{25}ON$ , F. 49—51°. Bei Benutzung des ganzen Anilids oder nur des festen Teils konnte beim Endprod. II in Kp. u. Geruch kein Unterschied wahrgenommen werden. Ob sich der feste Anteil vom Citronellal mit der Endgruppe  $(CH_3)_2C : CH \cdot \dots$  oder  $CH_3 \cdot (CH_2)_3 : C \cdot CH_2 \cdot \dots$  ableitet, wurde nicht untersucht. Über das Phenylimidechlorid resultierte wie früher mit  $CrCl_2$  usw. *Citronellidenacetaldehyd*,  $C_{12}H_{20}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO$  (II); Kp.<sub>12</sub> 108—110°; enthält offenbar noch eine kleine Beimengung;  $D_4^{20} = 0,91595$ ;  $n_D^{20} = 1,4733$ . — *Oxim* Kp.<sub>12</sub> 140°. — *Semicarbazon*,  $C_{18}H_{23} \cdot ON_3$ , aus wss.  $CH_3OH$ , F. 135°, erweicht über 120°. — Bearbeitet von Th. Plate: Citral gibt mit Ni +  $H_2$  unter Druck *3,7-Dimethyloctanol-(1)*,  $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ , das zum *Dimethyloctanal* in der inakt. Form oxydiert wird. Das höhermolekulare, bei der Red. mitentstehende *Prod.*  $C_{20}H_{32}O$  dürfte nach vorst. Arbeit die Konst.  $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$  besitzen. Der Aldehyd gibt in Pyridin mit Malonsäure bei 40—50° die ungesätt. *Säure*  $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ ; Kp.<sub>12</sub> 168—170°;  $D_4^{22} = 0,9094$ . — *Chlorid*, Bldg. in Bzl. mit  $PCl_5$ ; Kp.<sub>0,2</sub> 97°. — *Anilid*  $C_{18}H_{23}ON$ ; Kp.<sub>0,2</sub> 225°; Krystalle, F. 70°. — Gibt über das Phenylimidechlorid u. Red. mit  $CrCl_2$  etc. *Tetrahydrocitrylidenacetaldehyd*,  $C_{12}H_{22}O = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHO$  (III); Kp.<sub>14</sub> 122—125°;  $D_4^{23} = 0,8486$ ;  $n_D^{18} = 1,4586$ ; Mol.-Refr. berechnet für  $C_{12}H_{22}O'' = 57,16$ , gefunden 58,64. — *Semicarbazon*,  $C_{13}H_{25}ON_3$ , F. 142°.

— Das *Anilid der Pentensäure* gibt nach Umwandlung in das Imidchlorid, Behandlung mit  $\text{CrCl}_2$  u. vorsichtigem Aufarbeiten wegen seiner Flüchtigkeit mit Ä.-Dämpfen, bei der Dest., einen kleinen Rückstand hinterlassend, das *Penten-2-al-I*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$  (IV); Kp. 125—128°. — *Semicarbazon*, F. 180°. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ , goldgelbe Blättchen, aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 123°, statt 115° von DELABY u. ALLÈGRE (l. c.). (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 1735—39. 10/10. 1934. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

**Henri Barbier**, *Über das Methylgeranylketon*. Beim Citral u. Citronellal ließ sich die schon von DARZEUS (C. 1906. I. 669) gemachte Feststellung bestätigen, daß die Methode der Glycidesterkondensation bei den Aldehyden bei Anwendung von Chloressigester ungleich schlechter gelingt als bei seinen Homologen; im ersteren Fall wird fast nichts erhalten, mit  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester dagegen entsteht bei Anwendung von Citral Verb. I, die leicht in das Methylgeranylketon (II) überführbar ist; entsprechend wird aus Citronellal über den Methylglycidester das Methylcitronellylketon (III) gewonnen. II läßt sich nach Art der Ionone cyclisieren zu den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Isomeren des Cyclogeranylmethylketons (IV u. V); nebenher entsteht dabei aber das cycl. Oxyd VII, das sich von VI, der Enolfornm des Hydrats von II, ableitet; einen ähnlichen Fall hat VERLEY (Bull. Soc. chim. France [3] 17 [1897]. 181) bei der Cyclisation des Methylheptenons beobachtet. — II wurde mit Acetaldehyd zu VIII, einem Isomeren des Methyl- $\beta$ -ionons, kondensiert.



Versuche. *Methylglycidesterderiv. des Citrals*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2$  (I), aus obigen Komponenten mit Natriumäthylat bei unter 25°, Ansäuern nach einigen Stdn. u. W.-Zugabe. Farblose, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>2</sub> 135°. — *Glycidsäure* daraus, zunächst als in W. unl. Natriumsalz; das Kaliumsalz krystallisiert weniger leicht. Die wss. Lsg. des Na-Salzes zers. sich bei 60° zu II, ebenso bei gewöhnlicher Temp. unter  $\text{CO}_2$ -Entw. bei Zugabe von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (über die ölige Säure). — *Methylgeranylketon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  (II), farblose Fl. von angenehmem Geruch; Reinigung durch Dest. oder über das gut krystallisierende *Semicarbazon* (F. 126°). Kp.<sub>721</sub> 238°; Kp.<sub>2</sub> 94°;  $D_{15}^{20} = 0,8796$ ;  $n_D^{20} = 1,4598$ . — *Cyclogeranylmethylketon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  (IV u. V), durch 2-std. Rühren von II mit 3 Teilen 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder 80%ig. Phosphorsäure (Temp.-Erhöhung), Aufgießen auf Eis u. Dekantieren vom Öl, das mit W., dann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gewaschen u. destilliert wird. Zuerst geht das cycl. Keton,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  (VII) über, farblose, nach Minze riechende Fl. vom Kp.<sub>721</sub> 212°, Kp.<sub>2</sub> 55°,  $D_{20}^{20} = 0,9441$ ,  $n_D^{20} = 1,4760$ . — Weiterhin geht das  $\alpha$ -Isomere IV über, Kp.<sub>721</sub> 237°; Kp.<sub>2</sub> 72°,  $D_{20}^{20} = 0,9260$ ;  $n_D^{20} = 1,4790$ . F. des *Semicarbazons*: 166°. — Das  $\beta$ -Isomere V zeigt Kp.<sub>2</sub> 78°; F. des *Semicarbazons*: 175°. Der Geruch beider Substanzen ist iononartig, erinnert aber auch etwas an Campher. — *Äthylidenmethylgeranylketon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  (VIII), aus II u. Acetaldehyd mit gepulvertem Kali bei tiefer Temp.; farblose, angenehm riechende Fl. vom Kp.<sub>2</sub> 104°,  $D_{20}^{20} = 0,8929$ . F. des *Semicarbazons*: 89°. Statt wie bei VIII könnte die Kondensation auch an der Methylengruppe vor sich gegangen sein. — Der Methylglycidester des Citronellals, analog I dargestellt, bildet eine farblose Fl. vom Kp.<sub>2</sub> 129°. — *Methylcitronellylketon* daraus,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  (III), Kp.<sub>2</sub> 83°; Kp.<sub>733</sub> 241°;  $D_{20}^{20} = 0,8518$ ;  $n_D^{20} = 1,4505$ . Farblose, angenehm riechende Fl. (Helv. chim. Acta 17. 1026—30. 1/10. 1934. Genf, Lab. der Firma L. GIVAUDAN u. Cie.) KRÖHNKE.

**Emil Abderhalden, Werner Faust und Edgar Haase**, *Untersuchungen über das konfigurative Verhalten von Pseudoleucin bei der Waldenschen Umkehrung und über*

die Abspaltung von Halogen durch verdünntes Alkali aus raumisomeren  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionylaminosäuren. In Verfolg von Arbeiten über das konfigurative Verh. von Valin- u. Leucinisomeren bei der WALDENSCHEN Umkehrung wurde  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -trimethylpropionsäure (Pseudoleucin) durch Formylierung u. Brucinsalzbldg. in die beiden opt.-akt. Formen getrennt. Aus beiden Formen wurden die entsprechenden Bromfettsäuren nach bekannten Methoden hergestellt u. auf das Verh. bei der Aminierung in opt. Beziehung geprüft. Es zeigte sich, daß bei der Überführung der opt.-akt. Formen des Pseudoleucins in die zugehörigen Bromfettsäuren u. nachfolgender Aminierung unter Rückbldg. der Aminosäure ein Pseudoleucin jeweils von der Konfiguration des Ausgangsmaterials erhalten wird. Es findet somit kein Wechsel der Konfiguration statt. Eine weitere Frage war, welche der beiden opt.-akt. Formen des Pseudoleucins zur l-Reihe u. welches zur d-Reihe gehört. Nach Injektion einer wss. Lsg. von d-(-)-Pseudoleucin wurde aus dem Harn des verwendeten Hundes (+)-Toluolsulfopseudoleucin isoliert. Das gleiche Deriv. wurde auch direkt aus opt.-akt. Pseudoleucin gewonnen, wobei festgestellt wurde, daß aus dem nach links drehenden Pseudoleucin das rechtsdrehende Deriv. hervorgeht. Die im Tierorganismus abbaufähige Form hat nun sicher die Konst. der l-Reihe. Mithin hat die (+)-Form die Konfiguration der l-Reihe. Weiterhin wurden zur Best. der Konfiguration Fermentverss. angestellt. Beim Verss.,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionylaminosäuren durch Aminierung zu den entsprechenden Dipeptiden mit Pseudoleucin als Baustein umzusetzen, zeigte sich, daß dem Ersatz des Halogens durch die  $\text{NH}_2$ -Gruppe offenbar Schwierigkeiten entgegenstehen. Es wurde deshalb die Einw. des Trypsins auf d- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionyl-l-tyrosin, l- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionyl-l-tyrosin, d- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionyl-d-tyrosin, l- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionyl-d-tyrosin u. ferner die entsprechenden, Halogenacylverb. des l- u. d-Pseudoleucins untersucht. Es wurde nur das l- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionyl-l-tyrosin, wengleich auch nur geringfügig, aufgespalten; das gleiche war bei l- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionyl-l-pseudoleucin der Fall. Es geht damit auch aus diesen Verss. hervor, daß das in W. nach rechts drehende Pseudoleucin der l-Reihe konformativ angehört. Weiterhin wurde das Verh. der genannten Brom-trimethylpropionyltyrosine gegenüber verd. Alkali untersucht. An mehreren Beispielen konnte bisher gezeigt werden, daß die Halogenabspaltung bei den (d)-(d)- u. bei den (l)-(l)-Verb. viel langsamer erfolgt als bei den (l)-(d)- u. (d)-(l)-Körpern. Aus den angegebenen Tabellen ist ersichtlich, daß die Bromabspaltung beim l-(-)- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionyl-d-tyrosin am schnellsten erfolgt, dann kommt die entsprechende d-l-Verb. Bei der l,l- u. d,d-Form erfolgte die Rk. am langsamsten. In der Verfolgung der Art der Bromabspaltung ist somit offenbar ein Mittel vorhanden, die Konfiguration in fraglichen Fällen einwandfrei zu entscheiden.

Versuche. Die Darst. des d,l-Pseudoleucins erfolgte mit geringen Änderungen nach bekannten Methoden. Daraus wurde das Formyl-d,l-pseudoleucin,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  in üblicher Weise durch Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure erhalten, F. 210° nach Sintern bei 206°. Die Trennung in Formyl-l-(+)- u. Formyl-d-(-)-pseudoleucin erfolgte mit Brucin u. abs. A. Das Brucinsalz des Formyl-l-(+)-pseudoleucins schied sich ab, das andere war in der Mutterlauge. Nach Befreiung vom Brucin wurden beide Anteile durch  $1\frac{1}{2}$ -std. Kochen mit der 10-fachen Menge 10%ig. HBr vom Formylrest befreit u. das Hydrobromid in A. durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  zerlegt. Drehungsvermögen von l-(+)-Pseudoleucin:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10,01^\circ$  in W.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{29} = -8,19^\circ$  in 20%ig. HCl, von d-(-)-Pseudoleucin:  $[\alpha]_{\text{D}}^{28,5} = -10,15$  in W.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{28,5} = +8,36$  in 20%ig. HCl. Toluolsulfo-d-(-)-pseudoleucin durch Kupplung von d-(-)-Pseudoleucin mit Toluolsulfochlorid in bekannter Weise. F. 239—240° aus verd. A.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{29} = +47,1^\circ$ . Die Isolierung der gleichen Verb. aus Harn nach Zufuhr von 5 g d-Pseudoleucin vgl. im Original. Die Darst. der  $\alpha$ -Bromkörper erfolgte aus den Formylverb. mit NOBr nach E. FISCHER. l-(-)- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionsäure, F. 66°, Kp. 115—120° bei 12 mm,  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = -14,4^\circ$ . d-(+)- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionsäure, F. 70°, Kp. 115—120°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +14,0$ . Es erfolgte dann Aminierung u. Rückgewinnung, sowie Identifizierung der Aminosäuren durch Umsetzen mit 25%ig.  $\text{NH}_3$  bei 37°. l-(-)- u. d-(+)- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionylchlorid wurden aus den entsprechenden Bromfettsäuren durch Behandlung mit Thionylchlorid erhalten. Kp. 68—70°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -14,73$  bzw. +14,50°. Die Kupplung des Säurechlorids mit l- u. d-Tyrosinester sowie mit l- u. d-Pseudoleucin erfolgte in bekannter Weise. Über die Eigg. der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten in opt.-akt. Hinsicht von  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionyltyrosinen,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NBr}$ , u. ferner  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -trimethylpropionylpseudoleucinen vgl. die Zusammen-

stellung in der Tabelle im Original. Das Halogen ließ sich weder mit 25% ig. wss.  $\text{NH}_3$  noch mit fl.  $\text{NH}_3$  substituieren. Ausführliche Tabellen über die Ergebnisse der Auf- bzw. Abspaltungsverss. mit Trypsin u. Alkali sind angegeben. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 228. 187—97. 15/10. 1934. Halle a. S., Physiolog. Inst. d. Univ.) HEYNS.

**G. Toennies**, *Oxydation von Cystin mit Sulfomonopersäure*. Auf Grund der Säurebeständigkeit von *Cystindisulfoxyd* (LAVINE, TOENNIES u. WAGNER, C. 1934. II. 1761; vgl. TOENNIES u. LAVINE, C. 1933. II. 2661. 1934. II. 1761) wurde die Oxydation von wss. *Cystin*lsgg. mittels  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (GLEN, C. 1931. II. 879) untersucht. Je nach der Menge des letzteren bildet sich das *Monosulfoxyd*, *Disulfoxyd* oder *Cysteinsäure*. Die Oxydation des *Cystinperchlorats* in  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit einer methylalkoh. Lsg. von  $\text{H}_2\text{SO}_5$  führte zum *Monosulfoxyd*, das aber dismutativen Veränderungen unterliegt, so daß nach 5 Tagen wieder 70% *Cystin* nachweisbar sind. Die dabei auftretenden Drehungsänderungen werden auf eine teilweise Esterifizierung des *Cystins* zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2198. 11/10. 1934. Philadelphia, Lankenau Hosp.) BERSIN.

**Karl Freudenberg**, *Beiträge zur Chemie der Stärke und anderer Polysaccharide*. Vf. berichtet zusammenfassend über die in seinem Institut ausgeführten Unterss. über dieses Gebiet, speziell über die höheren Abbauprod. der *Stärke*, die kristallisierten *Dextrine* von SCHARDINGER, ihre Bedeutung für die Endgruppenbest. der *Stärke* u. über die serolog. wirksamen Polysaccharide. (Angew. Chem. 47. 675—77. 29/9. 1934. Heidelberg, Univ.) OHLE.

**Th. Lieser** und **Aug. Hackl**, *Die Xanthogenatbildung einiger polymerer Kohlenhydrate*. Im Rahmen einer größeren Unters. über die Konst. des *Cellulosexanthogenats* (vgl. C. 1934. II. 1114) wird der Verlauf der Xanthogenatbildg. bei den wichtigsten übrigen Polysacchariden, *Stärke*, *Glykogen*, *Lichenin*, *Mannan*, *Inulin* u. *Xylan*, untersucht. — Zur Entfernung der durch Nebenrkk. bei der Xanthogenatbildg. der Kohlenhydrate entstehenden Prodd. werden die *Na-Xanthogenate* in die *Cu-Xanthogenate* übergeführt (vgl. auch C. 1932. II. 1003) u. störendes Thiocarbonat u.  $\text{H}_2\text{S}$  durch  $\text{CO}_2$  zerstört. Die angewandte Methode wird im einzelnen beschrieben. Ferner wird eine Kurzxanthogenierung der in Alkali l. Polysaccharide durch 2-st. Schütteln dieser Lsg. mit  $\text{CS}_2$  bei schneller Xanthogenatbildg. erreicht, ohne daß die Wechselwrkg. zwischen Alkali u.  $\text{CS}_2$  nachweisbar ist. Aus den analyt. Befunden ergibt sich: Zur Xanthogenatbildg. der untersuchten Polysaccharide genügen stets geringere Alkalikonzz. als bei der *Cellulose*. Die Xanthogenatbildg. steigt — vielleicht mit Ausnahme des *Glykogens* — mit zunehmender Alkalikonzz. bis zu einem Optimum, um dann wieder zu fallen. Die optimale Zus. der Xanthogenate, mit Ausnahme des *Glykogens*, deutet wie bei der *Cellulose* auf ein Verhältnis  $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : \text{CS}_2$  hin. Auf Grund der Anschauungen bei der *Cellulose* ist zu folgern, daß auch die untersuchten Hochpolymeren (außer *Glykogen*) nach dem micellaren Prinzip gebaut sind, dergestalt, daß im Durchschnitt fast ebensoviel Zuckeranhydridketten an der Oberfläche der Micelle gelegen sind, als im Micellinneren. — Diskussion der Verss. u. 9 Diagramme im Original. (Technol. u. Chem. Papier- u. Zellstoff-Fabrikat. 31. 69—73. 20/10. 1934. Beil. z. Wbl. Papierfabrikat.) STENZEL.

**Kurt Brass** und **Eduard Kurz**, *Über die Einwirkung von Monochloressigsäureanhydrid auf Zucker und auf Cellulose, sowie auf deren Acetate*. (Vgl. C. 1933. I. 2392.) Vff. berichten über eine Chloracetylyse bei der Umesterung von *Triacetylcellulose* mit *Monochloressigsäureanhydrid* (vgl. F. P. 672 220; C. 1930. I. 1876). Aus nativer gereinigter *Baumwollcellulose* werden Chloressigsäureester einer abgebauten *Cellulose* erhalten. Der hohe OH-Geh. von 28,5% deutet ebenso wie die gefundene Cu-Zahl auf Freilegung weiterer OH-Gruppen hin. Verss. mit Eg. als Verdünnungsmittel führten zu einer Acetylcellulose [vgl. A. P. 1 880 808 (E. P. 287 880); C. 1928. II. 304]. Die Veresterung mit Monochloressigsäure wurde auf *Glucose* u. *Fructose* übertragen (C. 1933. I. 2392), deren genauer Verlauf im Vers.-Teil nachgeholt wird. Die Umesterung von *Triacetylcellulose* mit dem Anhydrid führt bei 65° zu einem Gemisch von viel *Aceto-(monochloraceto)-cellobiose* mit wenig *Acetodi-(monochloraceto)-cellobiose*, F. 215—215,5°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +41,97^\circ$ , u. einem gleichfalls kristallinen Mischpräparat von *Aceto-(monochloraceto)-glucopyranose*, als auch *Acetodi-(monochloraceto)-glucopyranose*. Bei 75° wurde ein Gemisch von viel  $\alpha$ -*Acetodi-(monochloraceto)-cellobiose* mit wenig  $\alpha$ -*Aceto-(monochloraceto)-cellobiose* (mit konstantem F. 206—211°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +41,35^\circ$ ) erhalten. Daneben trat wieder ein untrennbares kristallin. Mischpräparat von  $\alpha$ -*Aceto-(monochloraceto)-glucopyranose* u.  $\alpha$ -*Acetodi-(monochloraceto)-glucopyranose* (1:1) auf. F. 112—115°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +98,34^\circ$ . Die Umesterung mit dem Anhydrid allein führte zu einer einheitlichen kristallin.  $\alpha$ -*Acetodi-(monochloraceto)-glucopyranose*. Vff. schließen aus ihren

früheren Verss. (C. 1933. I. 2392), daß es sich um eine 1,6-Di-(monochloraceto)-2,3,4-triacetylglucopyranose handelt, die durch Umlagerung aus der zunächst entstehenden 1,4-Di-(monochloraceto)-2,3,6-triacetylglucopyranose entstanden ist. Das gleiche gilt für die erhaltenen Mischpräparate der Cellobiose.

Versuche. Einw. von Monochloressigsäure auf Cellulose (vgl. E. KURZ, Diss., Prag 1932). — Einw. von Monochloressigsäureanhydrid auf *Glucose*.  $\beta$ -*Glucose* mit Veresterungsgemischen in 8 verschiedenen Verss. bei Temp. zwischen 80 u. 115°. Einer der Verss. führt aus Pyridin zu:  $C_6H_8O_6(Cl \cdot CH_2 \cdot CO)_4 \cdot 3(C_5H_5N)$ . Hygroskop. Pulver. F. 131°.  $[\alpha]_D^{17} = +44,23^0$  (Chlf.), u.  $C_6H_8O_6(Cl \cdot CH_2 \cdot CO)_4 \cdot 4(C_5H_5N)$ . F. 116°.  $[\alpha]_D^{17} = +35,22^0$  (Chlf.). Ein anderer Ansatz wird mit Baryt verseift u. in das *Phenylglucosazon* (F. 204°) übergeführt. — Einw. von Monochloressigsäureanhydrid auf *Fructose* ergibt eine hellbraune, spröde Substanz (leicht zersetzlich).  $C_6H_8O_6(COCH_2Cl)_3$ .  $[\alpha]_D^{17} = -10,49^0$  (Chlf.). Aus Pyridin:  $C_6H_8O_6(COCH_2Cl)_3 \cdot 2(C_5H_5N)$ . Gelbliches hygroskop. Pulver. — *Triacetylcellulose* wird in Anhydrid bei 70° gel. u. mit  $H_2SO_4$  5,5 Stdn. bei 68° erwärmt. Fraktionierte Fällung mit PAc. Sternchen:  $\alpha$ -1,6-Di-(monochloraceto)-2,3,4-triacetylglucopyranose.  $C_{12}H_{20}O_{11}Cl_2$ . F. 93—94° (Misch-F. mit isomerem Präparat aus Pentaacetylglucose zeigt keine Depression).  $[\alpha]_D^{19} = +95,12^0$  (Tetrachloräthan). (Cellulosechem. 15. 99—102. 21/10. 1934. Prag, Inst. f. Organ.-chem. Technologie d. Dtsch. Techn. Hochsch.)

STENZEL.

William Herz, Über die Fraktionierung von *Acetylcellulose*. Die Unters. hatte zum Ziel, verschiedene Methoden zur Best. der Teilchengröße der Cellulose u. ihrer Deriv. an ein u. demselben Material zu prüfen. Techn. *Acetylcellulose* wird nach ROCHA fraktioniert (vgl. auch DERIPASKO, C. 1932. I. 1080). Die osmot. Messungen werden nach HERZOG u. SPERLIN bei verschiedenen Temp. u. Konz. in Methylglykolacetat vorgenommen. Aus der Tabelle der osmot. Drucke u. Mol.-Geww. zeigt sich, daß keine strenge Proportionalität zwischen Druck u. Temp. besteht. Bei höherer Konz. ist das VAN'T HOFFSCHE Gesetz nicht streng erfüllt. Der Kurvenverlauf macht die Extrapolation des osmot. Druckes auf die Konz. Null unzulässig. Das Auftreten von Minima der  $P/c - c$ -Kurve bei fallenden Konz. (etwa 0,5%) führt Vf. auf die Superposition von Teilchenaggregation bzw. -zerfall u. kinet. Behinderung zurück. Die viscosimetr. Verss. nach OSTWALD werden in Methylglykol, Methylglykolacetat u. Diacetonalkohol ausgeführt. Aus den angegebenen  $\eta_{rel.}/c$ -Kurven geht hervor, daß bei den Fraktionen mit größeren scheinbaren Mol.-Geww. die Linearität bei geringeren Konz. abnimmt als bei den scheinbar niedermolekularen Anteilen. Eine Nachprüfung des  $K_m$ -Wertes der STAUDINGERSCHEN Formel für  $1/\eta_{rel.}$  u.  $1/\eta_{rel.}^0$  ig. Lsgg. von 5 Fraktionen zeigt einen Mittelwert von  $11,0 \cdot 10^{-4}$ . Auf die Bemerkungen von L. UBBELOHDE (C. 1934. I. 1187) erwidert R. O. Herzog. (Cellulosechem. 15. 95—99. 21/10. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

STENZEL.

S. Rogovin und K. Tichonow, Untersuchungen auf dem Gebiete der Cellulosenitrierung. II. Nitrierung der Cellulose mit Salpetersäuredämpfen. (I. vgl. C. 1934. I. 3048.) *Baumwolle* wird in Dämpfen von 96% ig.  $HNO_3$  nitriert u. die erhaltenen Nitrocellulosen auf N-Geh., Löslichkeit, Viscosität u. Stabilität geprüft. Eine erste Vers.-Reihe stellt die Abhängigkeit des Nitrierungsgrades von der Nitrierdauer fest. Es zeigt sich, daß die Nitrierung mit  $HNO_3$ -Dämpfen viel langsamer vor sich geht als im fl. Medium auf Grund der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit der  $HNO_3$ -Dämpfe. Zur Erreichung einer acetonlöslichen Nitrocellulose mit 12,65% N-Geh. bei 20° braucht man 48 Stdn. Bei Erhöhung der Nitrierungstemp. wächst die Nitrierungsgeschwindigkeit bedeutend. Die Viscosität der bei höherer Temp. erhaltenen Präparate ist selbstverständlich geringer. Vff. schlagen für weitere Erhöhung der Nitrierungsgeschwindigkeit die Verwendung eines mehr destruktiven Materials vor. Die Stabilität der Präparate ist größer als die der im fl. Medium hergestellten (Abwesenheit der labilen Sulfoester). — Bei der Nitrierung mit  $HNO_3$ -Dämpfen während 24 Stdn. unter 20° wird mehr oder weniger stabiles Kolloxiln erhalten, dessen Stabilität größer als das unter gewöhnlichen Bedingungen erhaltene ist. — Abschließend wird die Nitriergeschwindigkeit mit Hilfe der SAKURADASCHEN Gleichung bestimmt. Durch Logarithmieren wird:

$$\lg X = \lg K + m \lg Z$$

( $X$  = Menge der ersetzten OH-Gruppe auf 100 Glucosereste,  $Z$  = Zeit,  $K$  u.  $m$ -Konstanten) erhalten. Durch Einsetzen der experimentellen Werte von  $X$  bei verschiedenem  $Z$  sind  $K$  u.  $m$  zu ermitteln. Der Mittelwert von  $K$  ergibt 69,2 (nach SAKURADA im fl. Medium 29,8) u.  $m = 0,3$  (nach SAKURADA 0,329). Durch Einsetzen der gefundenen Konstanten zeigt sich, daß die SAKURADASCHE Gleichung die Veresterungs-

geschwindigkeit auch bei Nitrierung mit  $\text{HNO}_3$ -Dämpfen mit genügender Genauigkeit wiedergibt (Diagramm im Original). (Cellulosechem. 15. 102—04. 21/10. 1934. Moskau, Inst. f. Kunstseide.)

STENZEL.

**Günther Schiemann** und **Sigurd Kühne**, *Zur Kenntnis der Nitrocellulosen. Baumwollinters, reiner Zellstoff mit 93%  $\alpha$ -Cellulose u. Transparit* werden nach bestimmten, systemat. abgeänderten Bedingungen nitriert u. die dabei erhaltenen etwa 60 Präparate auf N-Geh., Löslichkeit in Ä.-A. (4:3) untersucht u. die Viscosität in schwach verd. acet. Lsg. bestimmt. Das Mischungsverhältnis von Cellulose zu Nitriersäure wird mit 1:80 für am günstigsten gehalten. Der N-Geh. wird nach SCHULZE-TIEMANN bestimmt. Verss. zur Best. der Abhängigkeit des N-Geh. von der Zeit zeigen, daß nach 15 Min. prakt. vollständige Durchnitrierung erreicht wird. Weiter werden in den untersuchten Nitrierreihen die Veränderungen gemessen, die der N-Geh. bei stetig größer werdendem Verdünnen erleidet. Zwischen 3,5 u. 13,5% W.-Geh. ergeben sich gleichmäßig hohe N-Werte, während darüber u. darunter Abnahme zu verzeichnen ist. Der niedrige N-Geh. bei höchstkonz. Säure wird durch Quellung der Faser an der Oberfläche erklärt. Die Stabilisierung der Präparate wird nach HESS (C. 1932. I. 378. 2573) vorgenommen. Die Löslichkeit der Präparate in Ä.-A. (4:3) zeigt bei Erhöhung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Geh. der Säure keine Veränderung. Vollständige Lsg. wurde in einem Gebiet von ca. 11,8—12,7% N-Geh. beobachtet. Die Viscosität wurde in Acetonlsg. bei 20° bei einem Geh. von 0,14% gemessen. — Die Viscosität steigt bei den Nitrocellulosen aus Baumwollinters sowohl wie aus Zellstoff mit zunehmendem N-Geh. Die Viscositätswerte des hochnitrierten Transparits sind im Vergleich dazu auffallend niedrig. Vff. schließen daraus, daß ein Abbau der Cellulose bei Einw. von Nitriersäuren mit zu hohem W.-Geh. eintritt (die Meßanordnung mit Verwendung des Viscosimeters nach HOLDE-UBBELOHDE wird eingehend beschrieben). In einer Tabelle wird der Zusammenhang des N-Geh. mit dem mittleren Mol.-Gew. u. dem Polymerisationsgrad gebracht. Hierbei ergeben sich Molekularabmessungen ( $K_m = 13 \cdot 10^{-4}$  nach STAUDINGER), die zum Teil in das mkr. sichtbare Gebiet fallen würden. Vff. schließen auf einen sehr hohen Polymerisationsgrad bei Cellulosetrinitraten gegenüber den Nitrocellulosen mit niedrigem N-Geh. (6 Diagramme im Original). (Cellulosechem. 15. 78—85. 93—95. 21/10. 1934. Hannover, Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

STENZEL.

**Carl Trogus**, *Die Bedeutung der Knecht-Verbindung für die Nitrierung der Cellulose*. Nach Unters. von HESS u. Mitarbeitern (vgl. C. 1934. I. 533. II. 48) ist die Nitrierung von Cellulose mit den bekannten Nitriergemischen eine komplexe Rk., bei der als Rk.-Zwischenstufe eine lockere, mit W. leicht zerlegbare Additionsverb. von Cellulose mit  $\text{HNO}_3$  (Knechtverb.) eine Rolle spielt. Nach KNECHT, sowie HESS u. KATZ kommt dabei auf ein  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  ein  $\text{HNO}_3$ ; nach ANDRESZ auf zwei  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  ein  $\text{HNO}_3$ . Mit Hilfe der Bodenanalyse nach SCHREINEMAKER fand Vf. ein  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  auf ein  $\text{HNO}_3$ . Die Knechtverb. bildet sich nur in einem Konz.-Bereich, in dem nach KÜSTER u. KRÉMANN (therm. Analyse) das Monohydrat der Salpetersäure zugegen ist. Erhebliche Nitrierung erfolgt erst nach Überschreitung des Bereiches zunehmender Konz. an  $\text{HNO}_3$ . Für die Knechtverb. wird daher die Zus.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  angenommen. Die Knechtverb. läßt sich röntgenograph. auch im System  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nachweisen.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltige Nitriergemische enthalten demnach in gewissen Konz.-Bereichen das Salpetersäuremonohydrat. Die heterogene Natur der Umsetzung bedingt unter Umständen, daß durch die eigentliche Veresterungsrk. am Rk.-Ort so hohe lokale W.-Konz. auftreten, daß die örtlichen Rk.-Bedingungen denen für die Bldg. der Knechtverb. entsprechen. Die intermediäre Bldg. der Knechtverb. ist demnach auch bei Verwendung wasserarmer Nitriergemische nicht sicher auszuschließen. (Cellulosechem. 15. 104—07. 21/10. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.)

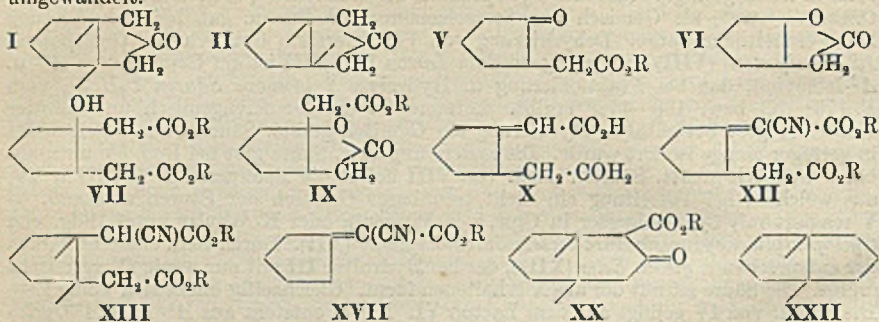
STENZEL.

**R. P. Linstead** und **E. M. Meade**, *Kondensierte Kohlenstoffringe*. Einleitung u. I. *Die Kondensation von fünfgliedrigen Ringen in cis- und trans-Stellung. Die Synthese der  $\beta$ -0,3,3-Bicyclooctanone und verwandter Verbindungen*. Cyclohexanringe können in ortho-Stellung sowohl durch cis- als auch trans-Valenzen in Übereinstimmung mit der modifizierten Spannungstheorie von SACHSE-MOHR verknüpft werden. Die trans-Verbb., die räumliche Anordnung besitzen, sind stabiler als die cis-Verbb. (HÜCKEL, C. 1925. I. 956; WINDAUS, HÜCKEL u. REVEREY, Ber. dtsh. chem. Ges. 56 [1923]. 95). Im Gegensatz dazu müssen Cyclopentanringe bei Abweichung von der ebenen Form Spannung aufweisen. Theoret. sollten also nur cis-Verbb. gebildet werden bzw. die trans-Verbb. unstabil sein. Die im folgenden referierten Ergebnisse zeigen volle Übereinstimmung mit dieser Theorie. — Zur Synthese von cis- (I) u. trans- (II) - $\beta$ -0,3,3-



*Bicyclooctanon* wurden die entsprechenden *cis*- (III) u. *trans*- (IV) -*Cyclopentan-1,2-diessigsäuren* benötigt. Zu deren Synthese wurde Kondensation von *1,2-Dibromcyclopentan* sowie von *2-Bromcyclopentan-carbonsäureäthylester* mit Na-Malonester erfolglos versucht, da leicht HBr-Abspaltung eintrat. *Cyclopentanon-2-essigsäureäthylester* (V) (dargestellt aus *Cyclopentanon-2-carbonsäureester* nach KÖTZ) gibt mit Bromessigester u. Zn in geringer Ausbeute *Cyclopentanol-1,2-diessigester* (VII). Die entsprechende *Oxysäure* wurde als Gemisch von Stereoisomeren erhalten u. gab bei Dehydrierung keine einheitliche Säure. Dehydrierung von VII liefert ein Gemisch von *Cyclopentan-1,2-diessigestern* (VIII) u. vorwiegend dem *Lacton* IX. VIII ist ein Gemisch von  $\Delta^{\alpha}$ - u.  $\Delta^{\beta}$ -Isomeren, das bei Fraktionierung u. Hydrolyse 2 isomere Säuren  $C_5H_8O_4$  vom F. 179° (X) bzw. 169—172° ergibt. Letztere ist ein Isomerengemisch unbekannter Konst. X gibt bei katalyt. Hydrierung ein Gemisch gesätt. Säuren, aus welchem III in geringer Menge isoliert wurde. Die andere ungesätt. Säure gibt bei Red. ein untrennbares Gemisch gesätt. Säuren. Red. von VIII liefert ein Estergemisch von III u. IV, aus welchem bei Verseifung ein nicht trennbares Gemisch der Säuren entstand. — V reagiert mit Cyanessigester in Ggw. von Piperidin oder K-Äthylat unter Bldg. von *Cyclopentylidencyanessigsäure-2-essigsäureäthylester* (XII). Durch Red. entsteht daraus der entsprechende gesätt. Ester (XIII), der bei Hydrolyse III mit nur wenig IV vermischt ergibt. Die Säure ist mit der aus X erhaltenen ident. Gleichzeitig bildet sich wenig I. — Die Darst. von IV gelingt aus dem *Lacton* VI. Dieses entsteht aus  $\Delta^1$ - oder  $\Delta^2$ -*Cyclopentenyllessigsäure* (XIV, XV) sowie aus *Cyclopentanol-1-essigester* (XVI) mit  $H_2SO_4$ , aus *Cyclopentylidencyanessigester* (XVII) mit Säuren u. durch Red. von *Cyclopentanon-2-essigsäure* (V, R = H). VI kann in *cis*- u. *trans*-Form existieren. Alle erhaltenen Präparate zeigen jedoch ähnliche Eig. Aus dem Verb. gegen W. u. Alkali, mit denen es wie ein normales  $\gamma$ -Lacton reagiert, wird auf *cis*-Konfiguration geschlossen, da das *trans*-Lacton leicht die entsprechende Oxysäure bilden müßte. VI gibt mit  $PBr_5$  u. A. oder mit alkoh. HBr (? *cis* + *trans*)-*2-Bromcyclopentanessigester* (XVIII), der sich bei Raumtemp. langsam in VI,  $C_2H_5Br$  u. a. zers. Mit Malonester in großem Überschuß u. Na entsteht bei 130° *Cyclopentan-1-malon-2-essigester* (XIX), während bei niedriger Temp. unter HBr-Abspaltung XIV entsteht. XIX gibt bei saurer oder alkal. Hydrolyse IV neben Essigsäure u. VI. Es dürfte also ein Gemisch von *cis*- u. *trans*-Isomeren sein, wobei nur die *trans*-Verb. n. verseift wird, während die *cis*-Verb. unter Abspaltung der Seitenkette VI liefert. Ähnliche Rkk. sind an quaternären C-Atomen beobachtet worden (KENNER, J. chem. Soc. London 1914. 2690; BEESLEY, INGOLD u. THORPE, J. chem. Soc. London 1915. 1087). Bei der Darst. von IV (*trans*-) aus VI (*cis*-) muß also eine Umlagerung stattfinden, die wahrscheinlich bei der Bldg. von XVIII erfolgt. — Beim Erhitzen mit einer Spur  $Ba(OH)_2$  wird III bei 280° zu I cyclisiert, während die Umwandlung von IV in II erst bei 320° erfolgt. Beide Ketone liefern verschiedene *Semicarbazone* vom F. 197—198° (I) u. 251° (II). Der Äthylester von III bildet bei der Rk. nach DIECKMANN *cis- $\beta$ -Bicyclooctanon- $\alpha$ -carbonsäureäthylester* (XX), der nach seinen physikal. Eig. hauptsächlich in der Enolform vorliegt. Alkal. Hydrolyse ergibt III, saure Hydrolyse I. Der Umstand, daß III u. IV bei verschiedenen Temp. cyclisiert werden, kann zur Trennung der aus VIII durch Red. entstehenden Säuregemische dienen. Kondensiert man ein solches Gemisch zuerst unterhalb 315°, so erhält man reines I, Kondensation bei 350° gibt reines II. Beim Kochen des Estergemisches von III u. IV mit Na in Bzl. wird nur III in einen dicycl. Ketoester (XX) übergeführt, der bei alkal. Hydrolyse III, bei saurer I bildet, während IV nicht reagiert. Die so erhaltene *trans*-Säure IV ist mit der aus VI erhaltenen ident. Die IV entsprechende *trans-Cyclohexan-1,2-diessigsäure* verhält sich bei der Cyclisierung u. Bldg. des Ketoesters entgegengesetzt zu dieser wie III (vgl. KANDIAH, C. 1931. II. 560; THAKUR, C. 1932. II. 2647; HÜCKEL u. FRIEDRICH, C. 1927. I. 1016). Dies Beispiel zeigt deutlich den Unterschied der Beweglichkeit zwischen 5- u. 6-gliedrigen Ringen. — I geht durch Red. nach CLEMMENSEN oder WOLFF in *cis-0,3,3-Bicycloctan* (XXII) über. Seine Eig. stimmen mit denen des Bicyclooctans von WILLSTÄTTER u. KAMETKA (Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 1480) überein; für letzteres ist die Struktur 0,3,3-unwahrscheinlich. Das von SCHROETER (Liebigs Ann. Chem. 426 [1922]. 1) beschriebene Bicycloctan kann wegen seiner hohen D. kein reines Prod. gewesen sein. — Zum Konstitutionsbeweis von I u. II wurde mit  $KMnO_4$  oxydiert, wobei *cis*- bzw. *trans-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-essigsäure* (XXIII, XXIV) entstehen sollte. Es zeigte sich aber, daß beide Ketone nur XXIII lieferten. Ähnliche Fälle von Konfigurationswechsel bei Oxydation sind von SEMMLER u. BARTELT (Ber. dtsh. chem. Ges. 41

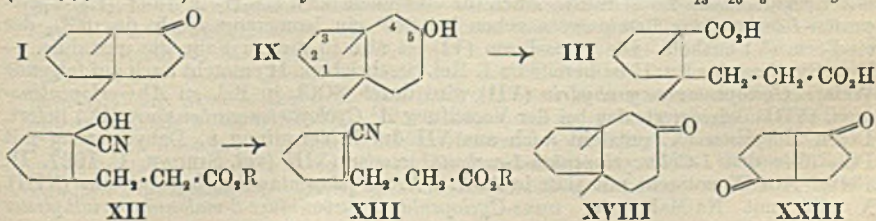
[1908]. 128. 381. 867) an Santen, von GIBSON u. SIMONSEN (C. 1929. I. 2880) an  $\delta$ - $\Delta^3$ -Caren beobachtet worden. Über einen anderen Konstitutionsbeweis vgl. nachst. Ref. Synthese von XXIII u. XXIV aus *Cyclopentan-1-carbonsäure-2-cyanessigsäure-diäthylester* (KON u. NANJI, C. 1933. I. 591) durch Hydrolyse. Die dabei entstehende *cis*-Säure XXIII vom F.  $89^\circ$  wird durch HCl bei  $180^\circ$  in die *trans*-Säure XXIV, F.  $66^\circ$ , umgewandelt.



Versuche. *Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester*,  $C_8H_{12}O_3$ . Aus Adipinsäure-äthylester mit Na (50% Überschuß) in Bzl. + wenig absol. A. (vgl. DOBSON, FERNS u. PERKIN, J. chem. Soc. London 1909. 2015), Kp.<sub>11</sub>  $102^\circ$ . — *Cyclopentanon-2-carbonsäure-2-essigsäurediäthylester*,  $C_{12}H_{18}O_5$  (vgl. KÖTZ, Liebigs Ann. Chem. 350 [1906]. 235). Voriges mit Na in Bzl. bis zum Aufhören der H-Entw. kochen, dann Chlor- (oder Brom-jessiger) zugeben u. einige Stdn. kochen. Kp.<sub>22</sub>  $150-180^\circ$ . Mit 2 Vol. konz. HCl in der Hitze verseifen (1 Stde.) u. decarboxylieren (5 Stdn.), die entstandene *Cyclopentanon-2-essigsäure*,  $C_7H_{10}O_3$  (V) im Vakuum dest. Kp.<sub>5</sub>  $170-180^\circ$ . Krystalle aus PAc., F.  $53^\circ$ . — *Äthylester*,  $C_9H_{14}O_3$ . Kp.<sub>13</sub>  $123^\circ$ . — *Semicarbazon*,  $C_9H_{13}O_3N_3$ , F.  $174^\circ$ . — *Cyclopentylidencyanessigsäure-2-essigsäurediäthylester*,  $C_{14}H_{19}O_4N$  (XII). Aus V mit Cyanessigsäure u. Piperidin. Ausbeute 10–35%, Kp.<sub>5</sub>  $180-205^\circ$ ,  $d_4^{20} = 1,111$ ,  $n_D^{20} = 1,4883$ . — *cis-Cyclopentan-1-cyanessigsäure-2-essigsäurediäthylester*,  $C_{14}H_{21}O_4N$  (XIII). Aus vorigem nur unvollkommen mit Al-Amalgam vollständig bei katalyt. Hydrierung mit PtO<sub>2</sub>. Kp.<sub>5</sub>  $170-173^\circ$ ,  $d_4^{20} = 1,0815$ ,  $n_D^{20} = 1,4623$ ,  $[R_L]_D = 67,91$  (ber. 67,78). Daraus durch Verseifung mit konz. HCl *cis-Cyclopentan-1,2-diessigsäure*,  $C_8H_{14}O_4$  (III). Nadeln, ll. in A. u. h. W. F.  $173^\circ$ . — *Diäthylester*,  $C_{12}H_{20}O_4$ . Aus dem Silbersalz. Kp.<sub>17</sub>  $160^\circ$ ,  $d_4^{18} = 1,0323$ ,  $n_D^{18} = 1,4521$ ,  $[R_L]_D = 63,28$  (ber. 63,34). — *Cyclopentanol-1,2-diessigsäurediäthylester*,  $C_{13}H_{22}O_5$  (VII). Aus V nach REFORMATSKI in geringer Ausbeute (ca. 20%), Kp.<sub>4</sub>  $143-144^\circ$ ,  $d_4^{20} = 1,1170$ ,  $n_D^{20} = 1,4678$ ,  $[R_L]_D = 64,22$  (ber. 64,87). Daraus durch Dehydrierung mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder mit SOCl<sub>2</sub> in Pyridin u. Ä. Gemisch von VIII u. IX, die durch fraktionierte Dest. getrennt wurden. a) Kp.<sub>3</sub>  $126$  bis  $128^\circ$ ,  $d_4^{20} = 1,0815$ ,  $n_D^{20} = 1,4876$ ,  $[R_L]_D = 61,68$ . Alkal. Hydrolyse gibt Säure  $C_9H_{12}O_4$ . Krystalle, F.  $169-172^\circ$ . b) Kp.<sub>3</sub>  $134-137^\circ$ ,  $d_4^{20} = 1,0795$ ,  $n_D^{20} = 1,4680$ ,  $[R_L]_D = 61,84$ . Daraus *Cyclopentylidenessigsäure-2-essigsäure*,  $C_9H_{12}O_4$  (X). F.  $179^\circ$ , daraus durch Red. III. c) Kp.<sub>3</sub>  $140-160^\circ$  ist *Cyclopentanol-1-essigsäure-2-essigsäurelacton* (IX),  $C_{11}H_{16}O_4$ . Kp.<sub>6</sub>  $166^\circ$ ,  $d_4^{20} = 1,430$ ,  $n_D^{20} = 1,4737$ . — *Cyclopentanol-2-essigsäurelacton*, (VI)  $C_7H_{10}O_3$ . Aus XIV mit 60% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei  $90^\circ$  (vgl. LINSTAD, C. 1932. I. 1654). Kp.<sub>20</sub>  $130^\circ$ ,  $d_4^{20} = 1,116$ ,  $n_D^{20} = 1,473$ ,  $[R_L]_D = 31,70$  (ber. 31,58). —  $\Delta^2$ -*Cyclopentenylmalonsäure*. Aus Cyclopentadien, F.  $148^\circ$ . —  $\Delta^2$ -*Cyclopentenyllessigsäure*. Aus voriger, Kp.<sub>13</sub>  $107-110^\circ$ . — (? *cis* + *trans*)-2-Bromcyclopentanessigsäure-äthylester,  $C_9H_{15}O_2Br$  (XVIII). Aus VI mit HBr in A. oder mit PBr<sub>2</sub> neben wenig Dibromid (Kp.<sub>7</sub>  $130^\circ$ ) Kp.<sub>15</sub>  $125^\circ$ . — *Cyclopentan-1-essigsäure-2-malonsäuretriäthylester*,  $C_{16}H_{26}O_6$  (XIX). Aus vorigem mit Malonester u. Na in Ä. Kp.<sub>5</sub>  $174^\circ$ . Daneben kleine Mengen *p*-Säure. Blättchen aus Bzl.-Bzn., F.  $94^\circ$ , halogenfrei, gibt mit FeCl<sub>3</sub> Braunfärbung. Konst. unbekannt. — *trans-Cyclopentan-1,2-diessigsäure*,  $C_8H_{14}O_4$  (IV). Aus XIX durch 6-std. Kochen mit konz. HCl. Kurze Prismen aus W. oder verd. Ä., F.  $137^\circ$  ( $132^\circ$ ). Daneben Essigsäure u. eine Säure, die VI zurückbildet. — *cis*- $\beta$ -0,3,3-Bicyclooctanon,  $C_8H_{12}O$  (I). Aus III beim Erhitzen auf  $280-310^\circ$ . Reinigung über das Semicarbazon u. Spaltung mit Oxalsäure. Kp.<sub>10</sub>  $78^\circ$ ,  $d_4^{19} = 1,0084$ ,  $n_D^{19} = 1,4799$ ,  $[R_L]_D = 34,96$  (ber. 34,76). *Semicarbazon*,  $C_9H_{15}ON_3$ . Prismat. Nadeln, F.  $197-198^\circ$ . — *cis-Bicyclooctan-2-on-1-carbonsäureäthylester*,  $C_{11}H_{16}O_3$  (XX). Aus dem Äthylester von

III mit Na in Bzl. Kp.<sub>17</sub> 136°,  $d^{19}_4 = 1,0791$ ,  $n_D^{19} = 1,4845$ ,  $[R_L]_D = 52,01$  (ber. für Ketoform 50,26, für Enol 51,31). Gibt mit FeCl<sub>3</sub> intensive dunkelblaue Färbung. Saure Verseifung liefert I, alkal. I u. III. — *trans*-β-0,3,3-Bicyclooctanon, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (II). Kp.<sub>756</sub> 190°. Semicarbazon, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>. Schmale Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 251°. — *cis*-Bicyclooctan, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> (XXII). Aus I mit Na u. Pd-BaSO<sub>4</sub> in A. Nach Abdestillieren des A. 2,5 Stdn. auf 200° erhitzen. Kp.<sub>748</sub> 137,5°,  $d^{16}_4 = 0,8702$ ,  $n_D^{16,2} = 1,4609$ ,  $[R_L]_D = 34,71$ . — *cis*-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-essigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (XXIII). Kristalle, F. 87–89°. — *trans*-Säure (XXIV). Dünne Nadeln aus PAc., F. 68°. Silbersalz, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Nadeln. (J. chem. Soc. London 1934. 935–46. Juli.) SCHÖN.

A. H. Cook und R. P. Linstead, *Kondensierte Kohlenstoffringe. II. Die Synthese von cis-α-0,3,3-Bicyclooctanon und verwandten Verbindungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. von *cis*- (I) u. *trans*- (II) -α-Bicyclooctanon ist von besonderem Interesse, da durch die Nachbarschaft der CO-Gruppe zur Brückenbindung eine direkte Umwandlung der Isomeren möglich erscheint. Die zur Synthese benötigten *cis*- (III) u. *trans*- (IV) -Cyclopentan-1-carbonsäure-2-propionsäuren werden am besten aus Indan-5-sulfosäure (VII) (SPILKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 26 [1893]. 1538) dargestellt. Synthese von VII nach BORSCHÉ u. POMMER (Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1921]. 102) verlief nicht zufriedenstellend. Das Na-Salz gibt mit KOH 5-Indanol (VIII) (BORSCHÉ u. JOHN, C. 1924. II. 188), das bei katalyt. Hydrierung in *cis*-5-Hydrindanol (IX) übergeht. Oxydation von IX liefert ausschließlich III, das beim Erhitzen mit HCl auf 180° IV bildet. Ebenso geht der Diäthylester von III bei Einw. von K in Ä. in den Ester IV über. — Zum Konstitutionsbeweis wurde versucht, III u. IV auf anderem Wege zu synthetisieren. Das Cyanhydrin von Cyclopentan-2-β-propionsäureäthylester (XII) wurde zum 1-Cyanocyclopenteno-2-β-propionsäureester (XIII) dehydriert, der aber ebenso wie der daraus entstehende Cyclopenteno-1-carbonsäure-2-propionsäure-diäthylester (XIV) nicht reduziert werden konnte. — Aus Cyclopentan-2-propionsäureester wurde nach LINSTEAD u. MEADE (vgl. vorst. Ref.) durch Kondensation mit Cyanessigester, Red. u. Verseifung *cis*-Cyclopentan-1-essigsäure-2-propionsäure dargestellt, die in Ggw. von Ba(OH)<sub>2</sub> bei 315–320° sich zu *cis*-5-Hydrindanon (XVIII) cyclisiert. Dieses entsteht auch aus IX durch Oxydation mit Chromsäure u. gibt ebenso wie dieses bei Oxydation mit HNO<sub>3</sub> III, womit für das letztere *cis*-Konfiguration bewiesen ist. — III geht beim Erhitzen mit Ba(OH)<sub>2</sub> auf 280–290° in I über. Der Äthylester von III gibt beim Kochen mit Na in Bzl. *cis*-α-Bicyclooctanon-β-carbonsäureester (XIX), der ebenso wie der isomere β-Ester (XX des vorigen Ref.) in der Enolform existiert. Hydrolyse ergibt I. Die *trans*-Säure IV gibt bei Cyclisierung bei 320° dasselbe *cis*-Keton I wie III, auch der Ester von IV gibt bei der DIECKMANN-Rk. den *cis*-Ketoester XIX. II konnte also nicht dargestellt werden. — Aus dem Semicarbazon von I entsteht bei Dest. mit NaOH *cis*-Bicyclooctan (XX). Oxydation von I mit HNO<sub>3</sub> liefert *cis*-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-essigsäure (XXI, vgl. nachst. Ref.). — Die α-Bicyclooctanonreihe ähnelt der α-Decalonreihe darin, daß sowohl die *cis*- wie *trans*-monocycl. Säuren dasselbe dicycl. α-Keton bilden, die Octanonreihe das *cis*-Keton, die Decalonreihe das *trans*-Keton. — Es folgt eine Zusammenstellung der Ergebnisse, die für den Konstitutionsbeweis wichtig sind. Ein Vergleich der Eigg. von XX mit denen von Decalin zeigt größere Ähnlichkeit mit *cis*-Decalin. Die Dichten aller *cis*-Ketone sind größer als 1, die aller *trans*-Ketone kleiner als 0,99 (Tabelle im Original), die α-Ketone haben größere Dichte als die β-Ketone. Die *cis*-Bicyclooctanone zeigen geringe Exaltation der Mol.-Refr., die *trans*-Ketone eine größere. — Das von RUZICKA, DE ALMEIDA u. BRACK (C. 1934. I. 1814) beschriebene Bicyclooctan-1,4-dion (XXIII) dürfte nach Eigg. u. Bildungsweise *cis*-Konfiguration besitzen. — Die Ergebnisse der Arbeit stützen die Annahme einer *trans*-Konfiguration der von WIELAND u. DANE (C. 1938. I. 3578) aus Desoxycholsäure erhaltenen dreibas. Säure C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. — *Cyclo-*



pentanon-2-carbonsäure-2-propionsäureester (X) gibt mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$   $\gamma$ -Carbäthoxysuberinsäureester. Bei der Rk. nach DIECKMANN entsteht daraus Cyclopentanon-2-carbonsäure-5- $\beta$ -propionsäureester.  $\gamma$ -Carboxysuberinsäure bildet bei Dest. mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  Cyclopentanon-2- $\beta$ -propionsäure u. keine Spur von Cycloheptanon. — *trans*- $\beta$ -Bicyclooctanon entsteht in geringer Menge aus dem Cyanhydrin des Cyclopentanon-2-essigsäureesters (XXVI) über die Cyclopentan-1-carbonsäure-1,2-diessigsäure (vgl. HIGSON u. THORPE, J. chem. Soc. London 1906. 1455).

Versuche. 5-Indanol. Nadeln aus PAc. F. 54—55°. Benzolat, F. 111—112°. — *cis*-5-Hydrindanol,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  (IX). Aus vorigem durch katalyt. Hydrierung in Eg. mit  $\text{PtO}_2$ . Kp.<sub>15</sub> 113°,  $n_{\text{D}}^{20,5} = 1,4931$ ,  $d^{20,5}_4 = 1,0062$ ,  $[\text{R}_L]_{\text{D}} = 40,50$  (ber. 40,87). Phenylurethan,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ . Nadeln, F. 121°. — *cis*-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-propionsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (III), aus vorigem mit konz.  $\text{HNO}_3$  bei 40°. Nadeln aus Salzsäure. F. 101°. Diamilid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ , Nadeln, F. 190°. Diäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Aus dem Silbersalz. Kp.<sub>20</sub> 160°,  $n_{\text{D}}^{23,4} = 1,4670$ ,  $d^{23,4}_4 = 1,0626$ ,  $[\text{R}_L]_{\text{D}} = 63,10$  (ber. 63,35). — *trans*-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-propionsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (IV). F. 101,5°. Diamilid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ . F. 192°. Diäthylester aus dem *cis*-Ester mit K in Ä. Kp.<sub>19</sub> 161°,  $n_{\text{D}}^{23,4} = 1,4655$ ,  $d^{23,4}_4 = 1,0540$ ,  $[\text{R}_L]_{\text{D}} = 63,58$  (ber. 63,35). — Cyclopentanon-2-carbonsäure-2- $\beta$ -propionsäurediäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (X). Aus Cyclopentanon-2-carbonsäureester mit Na u.  $\beta$ -Chlorpropionsäureester in Bzl. Kp.<sub>18</sub> 189°,  $n_{\text{D}}^{19,4} = 1,4563$ ,  $d^{19,4}_4 = 1,1004$ ,  $[\text{R}_L]_{\text{D}} = 63,33$  (ber. 63,35). — Cyclopentanon-2- $\beta$ -propionsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$  (XI). Aus vorigem. Kp.<sub>10</sub> 175°. Hexagonale Platten, F. 37°. — Semicarbazon  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ . Nadeln, F. 219°. Äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Kp.<sub>18</sub> 150°,  $d^{19,4}_4 = 1,0410$ ,  $n_{\text{D}}^{19,4} = 1,4514$ ,  $[\text{R}_L]_{\text{D}} = 47,67$  (ber. 47,84). Semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ . Lange Nadeln, F. 153,5°. Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4$ . Orangegelbe Nadeln, F. 92,5°. —  $\gamma$ -Carbäthoxysuberinsäureäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ . Aus dem Ester von XI mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , Kp.<sub>9</sub> 189°. —  $\gamma$ -Carboxysuberinsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Prismen, F. 111°. — Cyclopentanon-2-carbonsäure-5-propionsäurediäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . Kp.<sub>20</sub> 186°. — Cyclopentanon-2- $\beta$ -propionsäureäthylester-Cyanhydrin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$  (XII). Kp.<sub>9</sub> 154°. —  $\Delta^1$ - (oder  $\Delta^5$ )-1-Cyanocyclopentanon-2- $\beta$ -propionsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  (XIII). Aus vorigem mit  $\text{SOCl}_2$  in Ä-Pyridin. Kp.<sub>17</sub> 173°. — Cyclopentan-1-carbonsäure-2-propionsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$  (XIV). F. 122°. Diäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Aus XIII. Kp.<sub>20</sub> 171—172°. Bromester, Kp.<sub>15</sub> 197°. — Cyclopentyliden-1-cyanessigsäure-2- $\beta$ -propionsäurediäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$  (XV). Kp.<sub>17</sub> 220°. — *cis*-Cyclopentan-1-cyanessigsäure-2- $\beta$ -propionsäurediäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$  (XVI). Aus vorigem mit Al-Amalgam. Kp.<sub>12</sub> 202°. — *cis*-Cyclopentan-1-essigsäure-2-propionsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (XVII). Nadeln aus Bzl., F. 98°. — *cis*-5-Hydrindanon,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (XVIII). Aus vorigem mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bei 315—320°. Kp.<sub>11</sub> 96,5°,  $n_{\text{D}}^{18,1} = 1,4848$ ,  $d^{18,1}_4 = 1,0034$ ,  $[\text{R}_L]_{\text{D}} = 39,43$  (ber. 39,37). — Semicarbazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ . Schmale Nadeln, F. 203°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$ . Goldgelbe Platten, F. 163°. — *cis*- $\alpha$ -Bicyclooctanon,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  (I). Kp.<sub>15</sub> 71°,  $d^{19,5}_4 = 1,0099$ ,  $n_{\text{D}}^{18,5} = 1,4797$ ,  $[\text{R}_L]_{\text{D}} = 34,91$  (ber. 34,76). Flüchtigt mit W.-Dampf. Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Blättchen aus absol. A. Zers. 180°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$ . Goldgelbe Platten. F. 115 bis 116°. — *cis*- $\alpha$ -Bicyclooctanon- $\beta$ -carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (XIX). Kp.<sub>20</sub> 140°,  $n_{\text{D}}^{23,4} = 1,4797$ ,  $d^{23,4}_4 = 1,0825$ ,  $[\text{R}_L]_{\text{D}} = 51,40$  (ber. für Ketoester 50,26, für Enol 51,31). Gibt beim Kochen mit  $\text{HCl}$  I. Mit  $\text{FeCl}_3$  intensive Violettfärbung. Basisches Kupfersalz,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cu} \cdot \text{OH}$ . Apfelgrünes Pulver, F. 106°. (J. chem. Soc. London 1934. 946—56. Juli.)

SCHÖN.

A. H. Cook und R. P. Linstead, Kondensierte Kohlenstoffringe. III. Die Synthese von *cis*- und *trans*-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-essigsäure und die Stabilität ihrer Anhydride. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Anhydride von *cis*- u. *trans*-Hexahydrohomophthalsäure erleiden nach WINDAUS, HÜCKEL u. REVEREY (Ber. dtsh. chem. Ges. 56 [1923]. 91) bei 240° eine stereochem. Umlagerung, die zu einem Gleichgewicht mit 75% der *trans*-Form führt. Auch die entsprechenden *cis*- (I) u. *trans*- (II) -Cyclopentan-1-carbonsäure-2-essigsäuren geben bei 240° ein Isomerenmisch, das 86% der *cis*-Form (V) enthält. Die *trans*-Form (VI) ist also in diesem Falle die instabile. — Eine Synthese für I u. II ist bereits im I. Ref. beschrieben. II entsteht auch auf folgende Weise: Cyclopentanoncyanhydrin (VII) wird durch  $\text{SOCl}_2$  in Bzl. zu  $\Delta^1$ -Cyclopentenonitril (VIII) dehydriert, das bei der Verseifung  $\Delta^1$ -Cyclopentenocarbonsäure (IX) liefert. Deren Äthylester (X) entsteht auch aus VII durch Verseifung u. Dehydrierung mit  $\text{PCl}_5$  über den 1-Chlorcyclopentan-1-carbonsäureester (XII) (vgl. SIRCAR, C. 1927. II. 1349). Aus IX entsteht mit  $\text{HBr}$  in A.-Ä. 1-Bromcyclopentan-2-carbonsäureester (XIII). X gibt mit Na-Malonester *trans*-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-malonsäuretriäthylester

(XIV), der bei Verseifung über die entsprechende Säure II liefert. Der von SIRCAR (l. c.) angegebene F. 158° für II ist falsch.

Versuche. *Cyclopentanoncyanhydrin*  $C_5H_9ON$  (VII). Aus Cyclopentanon-bisulfid u. KCN bei 0°. Kp.<sub>14</sub> 114°. Zers. sich langsam unter Entw. von HCN, schneller in Ggw. von Basen. —  $\Delta^1$ -Cyclopentanonitril  $C_5H_7N$  (VIII). Kp.<sub>15</sub> 69°. —  $\Delta^1$ -Cyclopentencarbonsäure  $C_5H_8O_2$  (IX). Aus vorigem mit KOH. F. 121°, mit W.-Dampf flüchtig. *Äthylester*  $C_8H_{12}O_2$ . Aus dem Säurechlorid. Kp.<sub>10</sub> 75°. — *1-Bromcyclopentan-2-carbonsäureäthylester*  $C_8H_{13}O_2Br$  (XIII). Kp.<sub>24</sub> 126—127°. — *1-Cyanocyclopentan-2-carbonsäureäthylester*  $C_8H_{13}O_2N$ . Aus vorigem mit NaCN. Kp.<sub>23</sub> 135—140°. — *Cyclopentanol-1-carbonsäure*  $C_5H_{10}O_3$  (MEERWEIN u. UNKEL, Liebigs Ann. Chem. 376 [1910]. 156), F. 103°. *Äthylester*  $C_8H_{14}O_3$  (XI). Kp.<sub>23</sub> 100—01°. — *Cyclopentan-1-carbonsäure-2-cyanessigsäurediäthylester*  $C_{13}H_{19}O_4N$ . Aus X mit Cyanessigester u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp.<sub>12</sub> 182—184°. Gibt beim Verseifen II. — *trans-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-malonsäuretriäthylester*  $C_{15}H_{24}O_6$  (XIV). Kp.<sub>11</sub> 181—182°. — *trans-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-malonsäure*  $C_9H_{12}O_6$ . Nadeln, F. 181,5°, unl. in Chlf. u. Petroleum. — *trans-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-essigsäure*  $C_8H_{12}O_4$  (II). Nadeln, F. 66°. *Dianilid*  $C_{20}H_{22}O_2N_2$ . Aus dem Chlorid. Nadeln, F. 214°. *Anhydrid*  $C_8H_{10}O_3$  (VI). Aus II mit Acetanhydrid. F. 43—44°. *Anilsäure*  $C_{14}H_{17}O_3N$ . Aus vorigem mit Anilin, F. 130°. Daneben ein leichter I. Isomeres, F. 108°. — *Diäthylester*  $C_{12}H_{20}O_4$ . Aus II mit alkoh. HCl. Kp.<sub>18</sub> 148°. — *cis-Cyclopentan-1-carbonsäure-2-essigsäure*  $C_8H_{12}O_4$  (I). Nadeln aus HCl oder Bzn. F. 89°. *Anhydrid*  $C_8H_{10}O_3$  (V). Mit Acetylchlorid. Fl. — *Dianilid*  $C_{20}H_{22}O_2N_2$ . Prismen, F. 234°. *Anilsäure*  $C_{14}H_{17}O_3N$ . F. 115°, daneben Isomere. (J. chem. Soc. London 1934. 956—61. Juli. London, Imp. Coll.) SCHÖN.

J. J. Blanksma und G. Verberg, *Derivate des 3,5-Dinitroanilins*. Der schützende Einfluß der Methylgruppe, des Äthylharnstoffrestes, sowie der Carbmethoxy- oder Carbäthoxygruppe auf die Aminogruppe bei der Nitrierung arom. Amine ist wiederholt studiert worden. In Fortsetzung dieser Arbeiten wollen Vff. die Nitrierung von Derivv. des 3,5-Dinitroanilins, deren Aminogruppe durch obige Substituenten geschützt war, untersuchen. — *Darst. des 3,5-Dinitroanilins* aus 3,5-Dinitrobenzoesäure nach einer Modifikation der CURTISSCHEN Methode (vgl. LINDEMANN u. WESSEL, C. 1925. II. 1043). *3,5-Dinitrobenzazid*,  $C_7H_5O_5N_3$ , aus 3,5-Dinitrobenzoylchlorid u. NaN<sub>3</sub> in Eg., Nadeln aus PAe., F. 107° (Zers.). — *3,5-Dinitroanilin*,  $C_6H_7O_4N_3$ , durch Erwärmen des Azids mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem W.-Bad bis zur Beendigung der Gasentw., F. 163° aus verd. A. — *3,5-Dinitroacetanilid*, aus dem Azid mit Essigsäureanhydrid (+ wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Blättchen aus A., F. 191°. — *Halogenderivv. des 3,5-Dinitroanilins*. I. *3,5-Dinitro-4-bromanilin*. — *3,5-Dinitro-4-brombenzoesäure*, durch Nitrierung von p-Brombenzoesäure mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>, Nadeln aus A., F. 188°. — *3,5-Dinitro-4-brombenzoylchlorid*,  $C_7H_5O_5N_2ClBr$ , aus dem vorigen mit PCl<sub>5</sub> in Bzl., Nadeln, F. 90°. Mit Methanol bzw. A.: *Methyl-* bzw. *Äthylester* des vorrigen (FF. 125° bzw. 118°). Mit k. konz. Ammoniak *3,5-Dinitro-4-brombenzamid*,  $C_7H_7O_5N_3Br$ , hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 188°. Mit h. konz. Ammoniak *3,5-Dinitro-4-aminobenzamid*,  $C_7H_7O_5N_4$ , gelbe Blättchen aus Aceton, F. 259°. — *3,5-Dinitro-4-brombenzazid*,  $C_7H_5O_5N_3Br$ , aus dem vorigen mit NaN<sub>3</sub> wie oben, Nadeln aus PAe., F. 116°. — *3,5-Dinitro-4-bromanilin*,  $C_6H_7O_4N_3Br$ , aus dem vorigen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie oben, gelbe Blättchen aus A., F. 207°. — *3,5-Dinitro-4-bromacetanilid*,  $C_8H_7O_5N_3Br$ , aus dem Azid mit Essigsäureanhydrid wie oben, Nadeln aus A., F. 263°. — *3,5-Dinitro-4-bromphenylmethylurethan*,  $C_8H_9O_6N_3Br$ , aus dem Azid mit Methanol in sd. Chlorbenzol, goldgelbe Blättchen vom F. 189° aus Bzl.-PAe. — *3,5-Dinitro-4-bromphenyläthylurethan*,  $C_9H_9O_6N_3Br$ , analog vorigem mit A., goldgelbe Blättchen, aus Bzl.-PAe., F. 167°. — *3,5-Dinitro-4-chlorbenzazid*, aus 3,5-Dinitro-4-chlorbenzoesäure wie oben. Mit Methanol wie oben *3,5-Dinitro-4-chlorphenylmethylurethan*,  $C_8H_7O_5N_3Cl$ , gelbe Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 176°. Mit h. absol. A. der entsprechende *Äthylester*,  $C_9H_9O_6N_3Cl$ , gelbe Blättchen vom F. 153° aus Bzl.-PAe. — II. *3,5-Dinitro-2-chloranilin*. — *3,5-Dinitro-2-chlorbenzoesäure* durch Nitrierung von o-Chlorbenzoesäure (vgl. Gazz. chim. ital. 32 [1902]. 526). — *3,5-Dinitro-2-chlorbenzoylchlorid* nach ASHLEY, PERKIN u. ROBINSON (vgl. C. 1930. II. 914). Mit Methanol bzw. A. den *Methyl-* u. *Äthylester* der *3,5-Dinitro-2-chlorbenzoesäure* (FF. 91° bzw. 54°). Mit Ammoniak wie oben, je nach den Vers.-Bedingungen, *3,5-Dinitro-2-chlorbenzamid*, Nadeln aus W., F. 182°, oder *2-Amino-3,5-dinitrobenzamid*, gelbe Nadeln vom F. 284° aus Aceton. — *2-Chlor-3,5-dinitrobenzazid*,  $C_7H_5O_5N_3Cl$ , aus dem Chlorid wie oben, Ausfällen mit W., F. 64°. Beim Umkrystallisieren aus PAe. langsame Zers. — *2-Chlor-3,5-dinitroanilin*,  $C_6H_7O_4N_3Cl$ , durch vorsichtiges Erwärmen des vorigen mit

konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -W. (8:2), gelbe Blättchen aus verd. A., F. 168°. — 2-Chlor-3,5-dinitroacetanilid,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$ , aus dem Azid wie oben, Nadeln aus A., F. 153°. — Aus dem Azid mit Methanol u. A. wie oben Methyl- bzw. Äthyl-2-chlor-3,5-dinitrophenylcarbamate, gelbe Nadeln vom F. 119° bzw. Nadeln vom F. 98° aus A. — III. 2-Brom-3,5-dinitroanilin. — 2-Brom-3,5-dinitrobenzoesäure, durch Nitrierung von o-Brombenzoesäure u. Umwandlung in das Chlorid (F. 80°) nach MEISENHEIMER, ZIMMERMANN u. VON KUMMER (C. 1926. I. 1992). Rk. des letzteren mit Methanol, A. u. Ammoniak wie oben ergab den Methyl- bzw. Äthylester (FF. 109° bzw. 74°), sowie 2-Brom-3,5-dinitrobenzamid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$ , hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 216°. u. 2-Amino-3,5-dinitrobenzamid. — 2-Brom-3,5-dinitrobenzazid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$ , aus dem Chlorid mit  $\text{NaN}_3$  wie oben, F. 67° (Zers.). — 2-Brom-3,5-dinitroanilin, aus dem Azid wie oben, F. 180°. — 2-Brom-3,5-dinitroacetanilid,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ , aus dem Azid mit Essigsäureanhydrid wie oben, Nadeln aus A., F. 142—143°, die nach dem Schmelzen wieder fest werden u. dann den F. 181° zeigen. — Mit Methanol u. A. aus dem Azid wie oben Methyl- bzw. Äthyl-2-bromdiphenylcarbamate. Methyl-ester, Nadeln aus verd. Methanol, F. 123°. Der Äthylester, Nadeln aus verd. A., ist wie voriges dimorph, FF. 121° u. 131° (vgl. hierzu VAN ALPHEN, C. 1932. II. 2178). Reaktionen einiger Halogenivate des 3,5-Dinitroanilins mit Anilin. Wie LINDEMANN u. WESSEL (l. c.) feststellten, reagiert — im Gegensatz zur Acetylverb. — das Cl-Atom des 3,5-Dinitro-4-chloranilins nicht mit H. Anilin, so daß der hindernde Einfluß der Aminogruppe auf die Rk.-Fähigkeit des Cl-Atoms durch die Acetylierung beseitigt wird. Vff. prüfen nun, ob dieser Effekt auch durch Carbmethoxylierung bzw. Carbäthoxylierung der Aminogruppe eintritt, ob das Halogenatom im 2-Chlor-(brom)-3,5-dinitroanilin durch die Phenylaminogruppe ersetzbar ist, u. ob diese Rk. durch Acetylierung oder Carbalkoxylierung der Aminogruppe beschleunigt wird. Vff. stellten fest, daß die Angabe LINDEMANN'S u. WESSEL'S ungenau ist, eine Rk. des 3,5-Dinitro-4-chloranilins mit Anilin in alkoh. Lsg. tritt zwar nicht bei 130°, wohl aber beim Erhitzen auf 180° ein, doch war das Rk.-Prod. ein Gemisch, das nicht getrennt wurde. Einführung einer Carbäthoxygruppe in die Aminogruppe des 3,5-Dinitro-4-chloranilins erhöht die Rk.-Fähigkeit des Cl-Atoms; das Äthylcarbamate reagiert mit Anilin bei 100°. In gleichem Sinne, wenn auch nicht so stark, wirkt die Carbmethoxygruppe: Methyl-3,5-dinitro-4-bromphenylcarbamate reagiert erst bei 130°. Während 2-Chlor-(brom)-3,5-dinitroanilin ebenfalls erst bei 130° reagiert, tritt die Umsetzung der acetylierten u. carbalkoxylierten Derivv. schon bei 100° ein. Im Falle des 2-Chlor-(brom)-3,5-dinitroacetanilids entsteht nicht das erwartete 2-Anilido-3,5-dinitroacetanilid, sondern durch W.-Abspaltung aus dem letzteren das 1-Phenyl-2-methyl-5,7-dinitrobenzimidazol. — Methyl-3,5-dinitro-4-anilidophenylcarbamate, aus Methyl-3,5-dinitro-4-bromphenylcarbamate in Methanol bei 130°, rote Blättchen vom F. 188° aus Bzl.-PAe. — Äthyl-3,5-dinitro-4-anilidophenylcarbamate, aus Äthyl-3,5-dinitro-4-chlor-(brom)-phenylcarbamate in A. bei 100°, rote Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 151°. — 3,5-Dinitro-4-aminoacetanilid, aus 3,5-Dinitro-4-chloracetanilid mit alkoh.  $\text{NH}_3$  bei 100°, rote Krystalle aus Aceton-A., F. 234°. — 2-Anilido-4,6-dinitrodiphenylamin, aus 2-Chlor-(brom)-3,5-dinitroanilin in A. bei 130°, rote Verb. vom F. 129°. — Methyl-(äthyl)-2-anilido-3,5-dinitrophenylcarbamate, aus Methyl-(äthyl)-2-chlor-(brom)-3,5-dinitrophenylcarbamate in Methanol bzw. A. bei 100°, gelbe Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 143°, bzw. orange Nadeln aus Aceton-PAe., F. 102°. — 1-Phenyl-2-methyl-5,7-dinitrobenzimidazol, aus 2-Chlor-(brom)-3,5-dinitroacetanilid, lange Nadeln aus A., F. 192°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 [4] 15). 988—1000. 15/10. 1934. Leiden, Univ.) SCHICKE.

J. J. Blanksma und G. Verberge, Nitrierung von Derivaten des 3,5-Dinitroanilins. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über die Nitrierung vorstehender Verb., sowie des N-(3,5)-Dinitrophenyl-N'-äthylharnstoffs. Sie stellten fest, daß 3,5-Dinitroacetanilid bei —15° weder durch konz.  $\text{HNO}_3$ , noch  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  nitriert wird, während mit  $\text{HNO}_3$  aus N-(3,5-Dinitrophenyl)-N'-äthylharnstoff u. Methyl- u. Äthyl-3,5-dinitrophenylcarbamate eine N-nitrierte Verb. entsteht; Verb. letzterer Art sind bisher durch direkte Nitrierung substituierter arom. Urthane noch nicht erhalten worden. Mit  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  findet bei den Carbamaten Nitrierung im Kern (2- u. 4-Stellung) statt, die  $\text{NO}_2$ -Gruppe wandert also vom N in den Benzolkern.

Versuche. N-(3,5-Dinitrophenyl)-N'-äthylharnstoff,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ , aus 3,5-Dinitroanilin u. Äthylisocyanat in Bzl. bei 120°, Blättchen aus A., F. 155°. — 3,5-Dinitrophenylisocyanat,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_3$ , aus 3,5-Dinitroanilin u.  $\text{COCl}_2$  nach VITENET (Bull. soc. chim. (3) 21 [1899]. 586), gelbe Nadeln aus PAe., F. 89°; als Nebenprod. *symm. Di-(3,5-dinitrophenyl)-harnstoff*, Nadeln aus Aceton-PAe., F. 307°, entsteht auch aus dem

Cyanat mit W. Mit Methanol bzw. A. *Methyl-(Äthyl)-3,5-dinitrophenylcarbamat*, F. 127° bzw. 83°; entsteht auch durch Kondensation von 3,5-Dinitroanilin mit Chlorameisensäuremethyl- bzw. -äthylester in Bzl. bzw. verd. HCl. Mit Ammoniak *3,5-Dinitrophenylharnstoff*, Nadeln aus A., F. 206°. Mit  $C_2H_5NH_2$  bzw.  $CH_3NH_2$  voriges bzw. *N-(3,5-Dinitrophenyl)-N'-methylharnstoff*, Nadeln aus A., F. 179°. — *N-(3,5-Dinitrophenyl)-N'-äthyl-N'-nitroharnstoff*,  $C_9H_9O_7N_5$ , aus dem vorigen mit konz.  $HNO_3$  bei  $-15^\circ$ , Nadeln aus Aceton-PAc., F. 98°. Mit W. entsteht 3,5-Dinitroanilin, mit Methanol bzw. A. *Methyl-(Äthyl)-3,5-dinitrophenylcarbamate* — *3,5-Dinitrophenyl-nitromethylurethan*,  $C_8H_9O_8N_4$ , aus *Methyl-3,5-dinitrophenylcarbamate* wie voriges, aus Bzl.-PAc., F. 125°. Mit alkoh. Ammoniak *3,5-Dinitrophenylnitramin*,  $C_8H_9O_8N_4$ , F. 113°;  $NH_4$ -Salz, gelbe Nadeln, F. 190°; in der Phenolschmelze *3,5-Dinitrophenylmethylurethan*. — *3,5-Dinitrophenylnitroäthylurethan*,  $C_9H_9O_8N_4$ , aus Äthyl-3,5-dinitrophenylcarbamate wie voriges, gelbe Blättchen aus Bzl.-PAc., F. 102°; mit alkoh. Ammoniak Denitrirung wie bei vorigem. — *Methyl-2,3,5-trinitrophenylcarbamate*,  $C_8H_9O_8N_4$ , aus 3,5-Dinitrophenylcarbamate mit konz.  $HNO_3$ -konz.  $H_2SO_4$  bei  $-15^\circ$ , aus Bzl.-PAc., F. 143°; mit Acetamid u. Na-Acetat nach KYM (Ber. dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 3540) *Methyl-2-oxy-3,5-dinitrophenylcarbamate*, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 180°. Durch Hydrolyse mit  $H_2SO_4$  Pikraminsäure (F. 170°). — *Methyl-3,4,5-trinitrophenylcarbamate*, als Nebenprod. bei voriger Rk., verfilzte Nadeln aus Bzl.-PAc., F. 169°; entsteht in geringer Menge auch bei der Nitrierung des *Methyl-3,5-dinitrophenylcarbamats* mit  $HNO_3$  (s. oben). — *Äthyl-2,3,5-Trinitrophenylcarbamate*,  $C_9H_9O_8N_4$ , aus Äthyl-3,5-dinitrophenylcarbamate, 1. mit konz.  $HNO_3$ - $H_2SO_4$  wie voriges, 2. als Nebenprod. bei Nitrierung mit  $HNO_3$  (s. oben), gelbe Blättchen aus Bzl., F. 118°. In sehr geringer Menge entstand bei 1. eine Verb. vom F. 144°, die nicht identifiziert werden konnte. Mit Acetamid u. Na-Acetat wie oben *Äthyl-2-oxy-3,5-dinitrophenylcarbamate*,  $C_9H_9O_8N_4$ , gelbe Nadeln aus A., F. 150°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas (53 [4] 15). 1037—46. 15/10. 1934. Leiden, Univ.) SCHICKE.

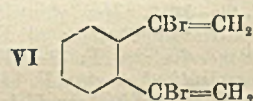
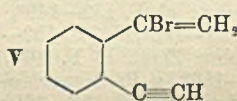
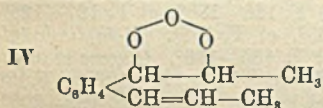
James M. L. Cameron und Frederick R. Storrer, *Die Umsetzungen der Nitrosulfonylchloride. III. Identifizierung und Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen als Nitrobenzolsulfonylhydrazone.* (II. vgl. C. 1931. I. 3347.) Vff. beschreiben eine Anzahl *Nitrobenzolsulfonylhydrazone*,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N : CRR'$  (I), verschiedener Aldehyde u. Ketone. Im folgenden sind die o-, m- u. p-Derivv. der einzelnen Oxoverbb. meist mit a), b) u. c) bezeichnet. Analysen u. Krystallform der einzelnen Verb. vgl. Original. Die Verb. schm. mit wenigen Ausnahmen unter Zers. — Entgegen dem früheren Befund läßt sich auch o-Nitrobenzolsulfonylhydrazid ohne Zers. isolieren u. trocknen. — *Acetaldehyd-p-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 121—122°. — *Aceton-p-nitrobenzolsulfonylhydrazon* (vgl. C. 1931. I. 3347) ist dimorph u. krystallisiert aus Aceton mit F. 169—171°, aus A. als stabilere Form mit F. 183—184°. — *Methyläthylketonderivv.*: a) F. 143—144°, b) F. 124—125°, c) F. 155—156°. *Furfurolderivv.*: a) F. 118—120°, b) F. 156—157°, c) F. 152°. *Isovaleraldehyd-p-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 132—133°. *Methylpropylketon-m-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 115°. *Methylisopropylketonderivv.*: a) F. 113 bis 114°, b) F. 129—130°, c) F. 127—128°. *Diäthylketon-o-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 99—101°. *Mesityloxyderivv.*: a) F. 139—140°, b) F. 128—130°, c) F. 127—128°. *Cyclohexanonderivv.*: a) F. 135—136°, b) F. 152—153°, c) F. 162°. *Methylisobutylketonderivv.*: a) F. 73—74° ohne Zers., b) F. 102°, c) F. 155—156°. *Glucose-m-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 149—150°. *p-Brombenzaldehydderivv.*: b) F. 175—176°, c) F. 186 bis 187°. *o-Nitrobenzaldehydderivv.*: a) F. 190—192°, b) F. 179—180°, c) F. 199—200°. *m-Nitrobenzaldehydderivv.*: a) F. 185—186°, b) F. 182—183°, c) F. 195—196°. *p-Nitrobenzaldehydderivv.*: a) F. 194—196°, b) F. 162—163°, c) F. 197—198°. *Benzaldehyd-o-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 170—171°. *Salicylaldehydderivv.*: a) F. 195—196°, b) F. 167 bis 168°, c) F. 192° (WITTE, C. 1932. I. 2835, gibt 178—179° an). *Brompiperonalderivv.*: a) F. 169—171°, c) F. 197°. *Acetophenonderivv.*: a) F. 138—140°, b) F. 175°, c) F. 192°. *Anisaldehydderivv.*: a) F. 116—118°, b) F. 130—131° ohne Zers., c) F. 160°. *Vanillinderivv.*: a) F. 168—169°, b) F. 159—160°, c) F. 166—167°. *Zimtaldehydderivv.*: a) F. 153 bis 155°, b) F. 188°. *Veratrumaldehydderivv.*: b) F. 181—182°, c) F. 188—189°. *Benzalacetonderivv.*: b) F. 176—177°, c) F. 173—174°. *Benzylacetonderivv.*: a) F. 95—96°, b) F. 131—132°, c) F. 153—154°. *Benzophenonderivv.*: a) F. 138—140°, b) F. 146—147°. *Phenyl-p-tolylketon-o-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 128—130° ohne Zers. *Benzoin-m-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 159—160°. *Benzilbis-m-nitrobenzolsulfonylhydrazon*, F. 166 bis 167°. — *2,4-Dinitrobenzolsulfonylhydrazone*, aus 2,4-Dinitrobenzolsulfonylhydrazid u. den Oxoverbb. in A. bei  $-10^\circ$ . *Acetonderivv.*  $C_9H_{10}O_6N_2S$ , Nadeln aus Aceton, F. 148°.

*Benzaldehydderiv.*  $C_{13}H_{10}O_6N_4S$ , gelbe Kryställchen, F. 188°. *Brompiperonalderiv.*  $C_{14}H_9O_8N_4BrS$ , gelbe Kryställchen, F. 177°. *Piperonalderiv.*  $C_{14}H_{10}O_8N_4S$ , orange Nadeln, F. 172—173°. *Benzophenonderiv.*  $C_{19}H_{11}O_6N_4S$ , gelbliche Kryställchen, F. 132 bis 133°. — *Aceton-2-chlor-5-nitrotoluol-4-sulfonylhydrazon*  $C_{10}H_{12}O_4N_3ClS$ , Prismen aus Aceton, F. 156—157°. *Benzaldehyd-2-chlor-5-nitrotoluol-4-sulfonylhydrazon*  $C_{14}H_{12}O_4N_3ClS$ , Prismen aus A., F. 158—160°. (J. chem. Soc. London 1934. 1330—32. Sept. Glasgow, Univ.) OSTERTAG.

René Deluchat, *Synthese von Glykolen*  $C_6H_4 \begin{cases} \text{CHOH}-R \\ \text{CHOH}-R \end{cases}$  *und einiger Derivate.*

*Synthese von Divinylbenzolen, Dipropenylbenzolen und Diäthynylbenzolen.* Die *o*-, *m*-, u. *p*-*Bis*-[oxyäthyl]-benzole (I), *Bis*-[oxypropyl]-benzole (II) u. *Bis*-[oxybenzyl]-benzole (III) der Formel  $C_6H_4 \begin{cases} \text{CHOH}-R \\ \text{CHOH}-R \end{cases}$  wurden durch Einw. der entsprechenden Organomagnesiumbromide auf die 3 isomeren Phthalaldehyde dargestellt. Dehydratisierung der *m*- u. *p*-Verb. von I u. II durch Dest. führt zur Verharzung,  $H_2SO_4$  greift fast nicht an; dagegen liefern die *o*-Verb. von I, II u. III bei Dest. oder mit  $H_2SO_4$  die entsprechenden Phthalane,  $C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}-R \\ >O \\ \text{CH}-R \end{cases}$ . Mit  $PBr_2$  in Chlf. liefern alle Glykole

die entsprechenden Dibromhydrine, mit Ausnahme von *o*-*Bis*-[oxybenzyl]-benzol, das Diphenylphthalan gibt. Die Dibromhydrine sind bei gewöhnlicher Temp. sehr stabil, dagegen zers. sie sich beim Erhitzen u. beim Vers. sie zu destillieren. Beim Erhitzen unter 3 mm Druck spalten die Verb. I u. II HBr ab unter Bldg. von Äthylenmonobromhydrinen oder Diäthylenen. Zur Darst. der Diäthylen-KW-stoffe wurden die Dibromhydrine mit überschüssigem Chinolin erhitzt. Es wurden so die 3 *Divinylbenzole* u. die 3 *Dipropenylbenzole* erhalten. Die 3 *Divinylbenzole* werden durch Hitze schnell polymerisiert. Bei gewöhnlicher Temp. findet ebenfalls Polymerisation statt u. zwar innerhalb einiger Tage bei der *m*- u. *p*-Verb. u. in einigen Wochen bei der *o*-Verb. Das Polymerisationsprod. ist eine farblose Gallerte, ähnlich der des Styrols, doch gibt sie beim Erhitzen nicht wieder das Ausgangsmaterial; sie verwandelt sich schnell in eine harzige, in allen gewöhnlichen Lösungsm. kaum l. M. Die 3 *Dipropenylbenzole* absorbieren bei gewöhnlicher Temp. spontan Luftsauerstoff; sie zeigen keine Neigung zur Polymerisation. Bei der Oxydation durch Luftsauerstoff bildet sich wahrscheinlich zunächst IV, das dann mit W. oder beim Erwärmen in den entsprechenden *Propenylbenzaldehyd* übergeht unter gleichzeitiger Bldg. von Acetaldehyd; bei der *o*-Verb. konnte *o*-*Propenylbenzaldehyd* als Semicarbazon nachgewiesen werden. Zur Darst. der *m*- u. *p*-*Diäthynylbenzole* wurden die Tetrabromderiv. der entsprechenden *Divinylbenzole* mit alkoh. KOH behandelt; dagegen führte diese Rk. bei der *o*-Verb. größtenteils zur Cyclisierung (z. B. Naphthalinbldg.) u. es konnte nur sehr wenig *o*-*Diäthynylbenzol* erhalten werden. Gute Ausbeuten an *o*-Verb. wurden dagegen bei Verwendung von Na-Äthylat in alkoh. Lsg. erhalten; als Intermediärprod. entstanden dabei V u. VI.



*Versuche.* Die Bromierung der 3 *Xylole* zu den  $\omega$ -Tetrabromderiv. wird eingehend beschrieben; *o*-*Xyloltetrabromid*, F. 116°; *m*-*Xyloltetrabromid*, F. 107°; *p*-*Xyloltetrabromid*, F. 169°. Die Darst. der 3 *Phthalaldehyde* aus den *Xyloltetrabromiden* wurde verbessert. *Phthalaldehyddisemicarbazon*, F. 240°; *Isophthalaldehyddisemicarbazon*, F. 296°; *Terephthalaldehyddisemicarbazon*, schm. nicht bei 410°. — *o*-*Xyloltetrabromid* gibt beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  *Phthalid*,  $C_8H_6O_2$ , F. 74°, das in *o*-*Carbonybenzylalkohol*, F. 124°, übergeführt wurde. — *Bis*-*o*-[oxyäthyl]-benzol,  $C_{10}H_{14}O_2$ , aus *Phthalaldehyd* u.  $CH_3MgBr$ ; aus Bzn. weiße Krystalle, F. 105°. — *Bis*-*m*-[oxyäthyl]-benzol,  $C_{10}H_{14}O_2$ , analog aus *Isophthalaldehyd*; Krystalle aus Ä. oder Chlf., F. 98°. — *Bis*-*p*-[oxyäthyl]-benzol,  $C_{10}H_{14}O_2$ , analog aus *Terephthalaldehyd*; Krystalle aus Ä., F. 80—81°. — *Bis*-*o*-[oxypropyl]-benzol,  $C_{12}H_{18}O_2$ , analog mit  $C_2H_5MgBr$ ; aus Bzn., F. 79°. — *Bis*-*m*-[oxypropyl]-benzol,  $C_{12}H_{18}O_2$ , F. 67°. — *Bis*-*p*-[oxypropyl]-benzol,  $C_{12}H_{18}O_2$ , lange Nadeln aus Ä., F. 118°. — *Bis*-*o*-[oxybenzyl]-benzol,  $C_{20}H_{18}O_2$ , analog mit Phenyl-MgBr; Reinigung über die Diacetylverb., die beim Verseifen mit



alkoh. KOH das Glykol gibt; Krystalle aus Bzl.-Pac., F. 90°; *Diacetylderiv.*,  $C_{24}H_{22}O_4$ , Krystalle aus Bzl. mit Ä., F. 106,5°. — *Bis-m-[oxybenzyl]-benzol*,  $C_{20}H_{18}O_2$ , feine Nadeln aus Bzn oder Chlf., F. 157°. — *Bis-p-[oxybenzyl]-benzol*,  $C_{20}H_{18}O_2$ , Krystalle aus Chlf., F. 172°. — *Dimethylphthalan*,  $C_{10}H_{10}O$ , aus Bis-o-[oxyäthyl]-benzol beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$ ; Kp.<sub>10</sub> 75°;  $d^{20}_4 = 0,9964$ ;  $n_D^{20} = 1,5134$ ;  $MR_D = 44,67$  (ber. 44,22); beim Aufbewahren scheiden sich weiße Krystalle, F. 132—134°, ab; an Luft verwandelt es sich in eine blutrote M. — *Diäthylphthalan*,  $C_{12}H_{16}O$ , analog aus Bis-o-[oxypropyl]-benzol; Kp.<sub>11</sub> 100°;  $d^{23}_4 = 0,9679$ ;  $n_D^{22} = 1,5120$ ;  $MR_D = 54,56$  (ber. 53,46). — *Diphenylphthalan*,  $C_{20}H_{16}O$ , aus Bis-o-[oxybenzyl]-benzol beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  oder beim Behandeln mit  $PBr_3$  in Chlf.; aus Chlf., F. 93° (Gelbfärbung bei 80°); werden die Krystalle längere Zeit auf 90° erhitzt, so schm. sie zu einer gelben Fl., die beim Abkühlen krystallisiert. Die erhaltenen Krystalle sind gelb u. schm. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure oder A. bei 76°. Die Lsgg. dieser Krystalle fluorescieren blaugrün, doch nimmt die Fluorescenz allmählich ab, u. die Lsg. scheidet wiederum weiße Krystalle vom F. 93° ab. Diese Umwandlung beruht möglicherweise in der Bldg. eines chinoiden Kerns, wodurch sich auch die Farbe erklären läßt. — *Dibromhydrin des Bis-o-[oxyäthyl]-benzols*,  $C_{10}H_{12}Br_2$ , aus dem Glykol mit  $PBr_3$  in Chlf. in der Kälte; Krystalle aus Chlf., F. 91°; beim langsamen Verdunsten der Chlf.-Lsg. konnte Vf. 2 Sorten Krystalle unterscheiden, die wie Bild u. Spiegelbild aussehen u. in Chlf. sehr schwache, entgegengesetzte opt. Drehungen zeigen. — *Dibromhydrin des Bis-o-[oxypropyl]-benzols*,  $C_{12}H_{16}Br_2$ , trichine Krystalle aus A., F. 46°. — *Dibromhydrin des Bis-m-[oxyäthyl]-benzols*,  $C_{10}H_{12}Br_2$ , Sirup, der sich nicht ohne Zers. dest. läßt. — *Dibromhydrin des Bis-m-[oxypropyl]-benzols*,  $C_{12}H_{16}Br_2$ , Sirup, läßt sich nicht unzers. dest. — *Dibromhydrin des Bis-p-[oxyäthyl]-benzols*,  $C_{10}H_{12}Br_2$ , Krystalle, F. 112°. — *Dibromhydrin des Bis-p-[oxypropyl]-benzols*,  $C_{12}H_{16}Br_2$ , Krystalle aus Bzl., F. 70°. — *Dibromhydrin des Bis-m-[oxybenzyl]-benzols*,  $C_{20}H_{18}Br_2$ , viscoser Sirup, der nicht krystallisierte. — *Dibromhydrin des Bis-p-[oxybenzyl]-benzols*,  $C_{20}H_{18}Br_2$ , Krystalle, F. 114—115°. — *Bromhydrin des 1-Oxyäthyl-3-vinylbenzols*,  $C_{10}H_{11}Br$ , beim Erhitzen des Dibromhydrins des Bis-m-[oxyäthyl]-benzols im Vakuum (5 mm) neben m-Divinylbenzol; Kp.<sub>3</sub> 86,5°;  $d^{20}_4 = 1,319$ ;  $n_D^{20} = 1,5905$ ;  $MR_D = 54,02$  (ber. 52,32); polymerisiert schnell zu einer glasigen, harten M. Mit  $Br_2$  in Chlf. entsteht das *Dibromid*,  $C_{10}H_{11}Br_2$ , Krystalle, F. 39°. — *Bromhydrin des 1-Oxyäthyl-2-vinylbenzols*,  $C_{10}H_{11}Br$ , analog neben o-Divinylbenzol; Kp.<sub>3</sub> 87,5°; Kp.<sub>10</sub> 115°;  $d^{21}_4 = 1,312$ ;  $n_D^{21} = 1,5872$ ;  $MR_D = 54,05$  (ber. 52,32). — *o-Divinylbenzol*,  $C_{10}H_{10}$ , beim Dest. des entsprechenden Dibromhydrins mit Chinolin; Kp.<sub>11</sub> 73,5°;  $d^{21}_4 = 0,934$ ;  $n_D^{21} = 1,5760$ ;  $MR_D = 46,06$  (ber. 44,05); polymerisiert sich nur langsam. — *Tetrabromid*,  $C_{10}H_{10}Br_4$ , Krystalle aus absol. A., F. 71—74°. — *m-Divinylbenzol*,  $C_{10}H_{10}$ , beim Dest. des entsprechenden Monobromhydrins mit Chinolin; Kp.<sub>3</sub> 52°;  $d^{22}_4 = 0,926$ ;  $n_D^{22} = 1,5745$ ;  $MR_D = 46,36$  (ber. 44,05); polymerisiert zu einer amorphen, harten, gelblichen M. *Tetrabromid*,  $C_{10}H_{10}Br_4$ , aus wss. A. weiße Krystalle, F. 64°. — *p-Divinylbenzol*,  $C_{10}H_{10}$ , analog aus dem entsprechenden Dibromhydrin; weiße Krystalle, F. 31°;  $d^{40}_4 = 0,913$ ;  $n_D^{40} = 1,5820$ ;  $MR_D = 47,45$  (ber. 44,05); polymerisiert sich zu einem gelblichen Harz. *Tetrabromid*,  $C_{10}H_{10}Br_4$ , Krystalle, F. 157°. — *o-Dipropenylbenzol*,  $C_{12}H_{14}$ , analog vorigem; Kp. 108,5—109°; F. —26°;  $d^{21}_4 = 0,9263$ ;  $n_D^{21} = 1,5752$ ;  $MR_D = 56,42$  (ber. 53,08). *Tetrabromid*,  $C_{12}H_{14}Br_4$ , weiße Krystalle aus A., F. 86°. Beim Liegen an der Luft absorbiert der KW-stoff Sauerstoff u. geht in eine Verb., Kp.<sub>2,5</sub> 92°,  $d^{24,5}_4 = 0,9567$ ;  $n_D^{24,5} = 1,5716$  über, die die SCHIFFSCHE Aldehydrk. gibt u. deren Semicarbazon (weiße Nadeln, F. 205°) die Zus.  $C_{11}H_{13}ON_3$  hat; die Verb. ist wahrscheinlich *o-Propenylbenzaldehyd*,  $C_{10}H_{10}O$ . — *m-Dipropenylbenzol*,  $C_{12}H_{14}$ , analog der o-Verb.; Kp.<sub>14</sub> 117—120°;  $d^{24}_4 = 0,9221$ ;  $n_D^{24} = 1,5780$ ;  $MR_D = 56,89$  (ber. 53,08). *Tetrabromid*,  $C_{12}H_{14}Br_4$ , Krystalle aus A., F. 98—99°. Der KW-stoff oxydiert sich an der Luft unter Bldg. einer starkriechenden Verb., Kp.<sub>3</sub> 95°;  $d^{19}_4 = 0,966$ ;  $n_D^{19} = 1,5795$ , von der die Bisulfidverb. u. das Semicarbazon (weiße Nadeln, F. 226°) dargestellt wurden. — *p-Dipropenylbenzol*,  $C_{12}H_{14}$ , analog der o-Verb., Reinigung durch Dest., Kp.<sub>2,1</sub> 96—97°; Krystalle aus A., F. 63°. *Tetrabromid*,  $C_{12}H_{14}Br_4$ , Krystalle aus A., F. 187°. Der KW-stoff oxydiert sich ebenfalls an der Luft unter Bldg. eines gelblichen Öls, das allmählich in ein Harz übergeht, aus dem durch Dest. wenig einer Verb., Kp.<sub>3</sub> 97°, erhalten wurde, die die SCHIFFSCHE Aldehydrk. gibt, u. die nach einiger Zeit viscos wird. Aus dem Oxydationsprod. wurde ferner ein Semicarbazon isoliert, das sich bei 280° in eine bräunliche M. verwandelt. Analyse des Harzes führte zur Formel  $C_{12}H_{14}O_3$ . — *p-Diäthylbenzol*,  $C_{10}H_8$ , durch Erhitzen von p-Divinylbenzol-

tetrabromid mit alkoh. KOH; gelbe Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 95°; riecht nach Anis; verfärbt sich am Licht; *Ag-Verb.*,  $\text{NO}_3\text{Ag} \cdot \text{AgC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CAg} \cdot \text{NO}_3\text{Ag}$ , verbrennt bei 280° ohne zu schm. — *m-Diäthynylbenzol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , analog vorigem;  $\text{Kp.}_{15}$  78°, F. —2,5°;  $d^{18}_4 = 0,9669$ ;  $n_{\text{D}}^{18} = 1,5841$ ;  $\text{MR}_{\text{D}} = 43,62$  (ber. 40,77). *Ag-Verb.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Ag}_2 \cdot 2 \text{AgNO}_3$ , siuert, ohne zu schm. bei ca. 280°. — *Verb. V*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ , aus *o*-Divinylbenzoltetrabromid mit alkoh. KOH,  $\text{Kp.}_{13}$  131°; entsteht auch analog mit alkoh. Na-Äthylat beim Kochen,  $\text{Kp.}_{11}$  127°;  $d^{21,5}_4 = 1,4105$ ,  $n_{\text{D}}^{21,5} = 1,6321$ . *Ag-Verb.*,  $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CAg} \cdot \text{AgNO}_3$ ; gibt mit Na-Äthylat *o*-Diäthynylbenzol. — *Verb. VI*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$ , entsteht aus *o*-Divinylbenzoltetrabromid beim Kochen mit alkoh. Na-Äthylat;  $\text{Kp.}_2$  125—126°;  $d^{23}_4 = 1,714$ ;  $n_{\text{D}}^{23} = 1,6366$ ; gibt mit Na-Äthylat *o*-Diäthynylbenzol u. *V*. — *o-Diäthynylbenzol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , aus *o*-Divinylbenzoltetrabromid beim Kochen mit alkoh. Na-Äthylat neben *V* u. *VI*;  $\text{Kp.}_{14}$  82°;  $d^{17,5}_4 = 0,9788$ ;  $n_{\text{D}}^{17,5} = 1,5915$ ;  $\text{MR}_{\text{D}} = 43,63$  (ber. 40,77), F. —20°; *Ag-Verb.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Ag}_2 \cdot 2 \text{AgNO}_3$ . (Ann. Chim. [11] 1. 181—255. Febr. 1934. École Normale Supérieure, Labor. de Chimie.)

CORTE.

**J. W. Pette**, *Kondensationen mehrwertiger Alkohole, Zuckerarten und Oxysäuren mit Aldehyden unter dem Einfluß von Phosphorpenoxyd*. (Vgl. C. 1931. II. 1274.) In Fortsetzung der Arbeit von VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA (vgl. Recueil Trav. chim. Pays-Bas 25 [1906]. 153. 162), die zur Kondensation von Zuckern u. Oxysäuren mit Benzaldehyd  $\text{P}_2\text{O}_5$  als W. absplattendes Mittel anwandten, untersucht Vf. den Einfluß von  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf die Kondensationen mehrwertiger Alkohole, Zucker u. Oxysäuren mit aromat. Aldehyden im Vergleich mit der Verwendung von HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie den Einfluß von Substitution im Kern des Benzaldehyds auf diese Rkk. Es ergab sich, daß die Anwendung des  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei der Kondensation von mehrwertigen Alkoholen befriedigende Ergebnisse liefert, obwohl die Ausbeuten etwas geringer als bei der Verwendung von HCl bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind. In der Regel werden sowohl mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  als auch mit HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die gleichen Verb. erhalten; eine Ausnahme bildet die Kondensation des Mannits mit *o*- u. *p*-Nitrobenzaldehyd. Mit einer Ausnahme, dem Di-(4-nitrobenzal)-mannit, reagieren sowohl im Mannit als auch im Erythrit alle Hydroxylgruppen. Die FF. der Kondensationsprodd. des Mannits u. Erythriths mit substituierten Benzaldehyden liegen gewöhnlich höher als die entsprechenden Benzaldehydverb. Während negative Substituenten (Cl u.  $\text{NO}_2$ -Gruppen) die Kondensation begünstigen, wird sie durch positive Gruppen ( $\text{CH}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{O}$ ) getrennt, eine Erscheinung, die auch bei der Kondensation der Oxysäuren beobachtet wurde. Der Verlauf der Kondensation der *d*-Weinsäure, der Citronensäure u. der *d,l*-Mandelsäure mit Benzaldehyd in Ggw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  hängt beträchtlich von verschiedenen Faktoren ab: 1. von der Verteilung der Reagentien, am augenscheinlichsten bei der Kondensation der Mandelsäure mit substituierten Benzaldehyden. 2. von der Temp.: die Kondensation der Mandelsäure erfolgt bei Raumtemp., der Weinsäure bei etwa 100°, während bei der Citronensäure noch höhere Temp. nötig sind. 3. von der Menge der Oxysäure zum Aldehyd: die Kondensation der Weinsäure verläuft befriedigender, wenn weniger als die theoret. Menge des Aldehyds angewandt wird. Die Kondensationsprodd. dieser Säuren werden viel leichter hydrolysiert als die entsprechenden Verb. der mehrwertigen Alkohole. Es ist bemerkenswert, daß bei diesen Kondensationen der Oxysäuren die Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe dieselbe Rolle spielt, wie die Hydroxylgruppe in einem mehrwertigen Alkohol. Von allen Kondensationsprodd., soweit sie opt.-aktiv sind, wurde die spezif. Drehung in Chlf. bestimmt.

**Versuche.** Die Kondensationen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  wurden nach VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA (l. c.) durch Verreiben der Oxyverb. mit dem Aldehyd, die Kondensation mit HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach MEUNIER (Ann. Chim. phys. (6) 22 [1891]. 412) durch Lösen der Oxyverb. in konz. HCl oder 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Schütteln mit der berechneten Menge des Aldehyds ausgeführt. Um die Zahl der eingetretenen Aldehydgruppen zu bestimmen, wurden neben der Elementaranalyse die gebildeten Kondensationsprodd. mit wss.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert u. die Menge des Aldehyds durch Fällung mit *p*-Nitrophenylhydrazin bestimmt. Angewandt wurden: Benzaldehyd, Anisaldehyd, *p*-Toluyaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd u. *o*-, *m*-, *p*-Chlorbenzaldehyd. — *Kondensationsprodd. des Mannits*. — *Tribenzal*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_6$ , mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder HCl, F. 223—224° bzw. 214°, aus Chlf.-A., Dioxan oder Dioxan-A.  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -16,5^{\circ}$  ( $c = 7,0192$ ). — *Tri-(4-methoxybenzal)*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_6$ , entsteht nur mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , F. 235°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -21^{\circ}$  ( $c = 2,55$ ). — *Tri-(4-methylbenzal)*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_6$ , mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; entsteht nicht mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , F. 255° aus  $\text{CCl}_4$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,5^{\circ}$  ( $c = 1,8828$ ). — *Tri-(2-nitrobenzal)*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{N}_3$ , mit HCl; mit  $\text{P}_2\text{O}_5$

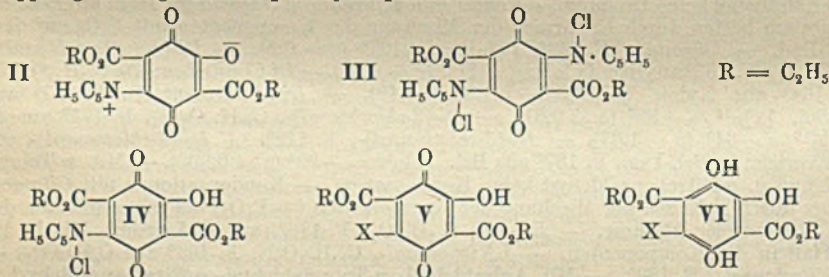
erfolgte keine Kondensation, F. 222° aus A.  $[\alpha]_D^{22,5} = -62^\circ$  ( $c = 2,09$ ). Die Bldg. einer sogen. kryptokrystallinen Form vom F. 75° u. viscosen Form, wie sie bei Ausführung der Kondensation mit  $H_2SO_4$  entstehen sollen (vgl. TANASESCU u. MACOVSKY, C. 1930. I. 2236), konnte Vf. nicht in vollem Umfang bestätigen. Ein reines Prod. vom F. 75° wurde nicht erhalten, es entstand unter diesen Bedingungen aber auch nicht obiges Acetal vom F. 222°. — *Tri-(3-nitrobenzal)-*, mit HCl (mit  $P_2O_5$  keine Kondensation), F. 268° aus Dioxan. — *Tri-(4-nitrobenzal)-* mit HCl (mit  $P_2O_5$  keine Kondensation), F. 296° aus Dioxan.  $[\alpha]_D^{21} = -54^\circ$  ( $c = 0,395$ ). — *Di-(4-nitrobenzal)-*,  $C_{20}H_{20}O_{16}N_2$ , p-Nitrobenzaldehyd zunächst in A. gel. u. dann wie voriges kondensiert, F. 285° nach zweimaligem Krystallisieren aus Dioxan, nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde im F. von 315—320° (Zers.) erreicht. Möglicherweise liegen Isomere vor; das Prod. vom F. 285° ist körnig u. hellgelb,  $[\alpha]_D = +57^\circ$  in Pyridin, das vom F. 315 bis 320° farblos u. faserig,  $[\alpha]_D = +106,5^\circ$  in Pyridin. — Bei Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit 50%  $H_2SO_4$  in Bzl. erhielt Vf. nicht den von SIMONET (Bull. soc. chim. (3) 29 [1903], 503) beschriebenen Mono-(4-nitrobenzal)-mannit, sondern einen isomeren *Tri-(4-nitrobenzal)-mannit*, aus A. F. ca. 150°.  $[\alpha]_D^{24}$  des Prod. vom F. 152° =  $-7^\circ$  ( $c = 3,57$ ). Umwandlung in das Isomere vom F. 296° gelang nicht. — *Tri-(2-chlorbenzal)-*,  $C_{27}H_{22}O_6Cl_3$ , mit  $P_2O_5$ , F. 260° aus  $CCl_4$ .  $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$  ( $c = 0,5120$ ). — *Tri-(3-chlorbenzal)-*, mit  $P_2O_5$ , in besserer Ausbeute mit HCl, F. 212° aus  $CCl_4$ .  $[\alpha]_D^{18} = -23^\circ$  ( $c = 2,0$ ). — *Tri-(4-chlorbenzal)-*, mit  $P_2O_5$  oder HCl, F. 187°.  $[\alpha]_D^{20} = +7^\circ$  ( $c = 2,052$ ). — *Tri-(4-chlor-3-nitrobenzal)-*,  $C_{27}H_{20}O_{12}N_3Cl_3$ , mit 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd + HCl, F. 300—302°. — 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd nach LEE (Diss. Leiden 1925) durch Nitrierung von 4-Chlorbenzaldehyd. F. des p-Nitrophenylhydrazons 283—284° aus A. — *Kondensationsprodd. des Erythrits*. — *Dibenzal-*, mit  $P_2O_5$ , HCl oder  $H_2SO_4$ , F. 201—202°. — *Di-(4-methoxybenzal)-*,  $C_{20}H_{22}O_6$ , mit  $P_2O_5$  (mit HCl u.  $H_2SO_4$  keine Kondensation). F. 219—220° aus  $CCl_4$  oder A. — *Di-(4-methylbenzal)-*,  $C_{20}H_{22}O_4$ , mit  $P_2O_5$  u.  $H_2SO_4$ , F. 235° aus  $CCl_4$  oder A. — *Di-(2-nitrobenzal)-*,  $C_{18}H_{16}O_8N_2$ , mit  $P_2O_5$  u. HCl, F. 241° aus Xylol. — *Di-(3-nitrobenzal)-*, mit  $P_2O_5$  oder HCl in absol. A., F. 269° aus Xylol. — *Di-(4-nitrobenzal)-*, mit  $P_2O_5$  besser HCl u.  $H_2SO_4$ , F. 286° (etwas Zers. u. Verfärbung bei 282°) aus Xylol. — *Di-(2-chlorbenzal)-*,  $C_{18}H_{16}O_4Cl_2$ , mit  $P_2O_5$ , HCl oder  $H_2SO_4$ , F. 222° aus Xylol. — *Di-(3-chlorbenzal)-*, mit  $P_2O_5$  oder HCl, F. 193° aus Xylol. — *Di-(4-chlorbenzal)-*, mit  $P_2O_5$  oder HCl, F. 235°. — *Di-(4-chlor-3-nitrobenzal)-*,  $C_{18}H_{14}O_8N_2Cl_2$ , mit 4-Chlor-3-nitrobenzaldehyd +  $P_2O_5$ , F. 253°. — *Kondensationsprodd. von Zuckern*. — *Dibenzal-l-xylose*, mit  $P_2O_5$ , F. 132°.  $[\alpha]_D^{19} = +26^\circ$  ( $c = 1,01$ ). — *Dibenzal-l-arabinose*,  $C_{10}H_{18}O_5$ , mit  $P_2O_5$  bei 0°, F. 157°, zeigt in Chlf. oder Methanol keine Drehung. — *Kondensationsprodd. von Oxy Säuren*. Rkk. mit d-Weinsäure am besten durch Erwärmen der Mischung der Komponenten mit  $P_2O_5$  auf dem W.-Bad. — *Dibenzal-*, F. 142°,  $[\alpha]_D^{18} = +127^\circ$  ( $c = 0,5$ ). — *Di-(4-methoxybenzal)-*,  $C_{20}H_{18}O_8$ , F. 155° aus Bzl.  $[\alpha]_D^{18} = +112^\circ$  ( $c = 0,66$ ). — *Di-(3-nitrobenzal)-*,  $C_{18}H_{12}O_{10}N_2$ , F. 165° aus Xylol.  $[\alpha]_D^{19} = +72^\circ$  ( $c = 0,49$ ). — *Di-(4-nitrobenzal)-*, F. 163° aus Xylol.  $[\alpha]_D^{19} = +39^\circ$  ( $c = 0,51$ ). — *Di-(2-chlorbenzal)-*,  $C_{18}H_{12}O_6Cl_2$ , F. 171° aus A.  $[\alpha]_D^{16} = -34^\circ$  ( $c = 1,07$ ). — *Di-(3-chlorbenzal)-*, F. 172°. — *Di-(4-chlorbenzal)-* wie die vorigen in Bzl.-Lsg., F. 187° aus Bzl.  $[\alpha]_D^{20} = +95^\circ$  ( $c = 0,996$ ). — Mit p-Toluylaldehyd u. o-Nitrobenzaldehyd keine Kondensation. — Kondensationen mit Citronensäure durch Erhitzen der Mischung der Komponenten (+  $P_2O_5$ ) bis zum Eintreten der Rk. über freier Flamme. — *Benzal*,  $C_{13}H_{12}O_7$ , F. 176°, aus Ä.-Ligroin. Mit h. W. Zerfall in die Komponenten. — *3-Nitrobenzal*,  $C_{13}H_{11}O_5N$ , F. 163° aus  $C_6H_5NO_2$ . — *4-Nitrobenzal*, F. 180°. — Mit Anisaldehyd, p-Toluylaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd u. o-, m-, p-Chlorbenzaldehyd keine Kondensation. — Kondensationen mit Mandelsäure verliefen am besten, wenn die Komponenten (+  $P_2O_5$ ) nach innigem Mischen bis zum Erweichen auf dem W.-Bad erwärmt wurden. — *Benzal*,  $C_{15}H_{12}O_3$ , F. 103° aus Ligroin. — *2-Nitrobenzal*,  $C_{15}H_{11}O_5N$ , F. 95° aus A. — *3-Nitrobenzal*, F. 104°. — *4-Nitrobenzal*, F. 106°. — *2-Chlorbenzal*,  $C_{15}H_{11}O_3Cl$ , F. 74° aus Ligroin. — *3-Chlorbenzal*, F. 63° aus PAc. — *4-Chlorbenzal*, F. 77° aus PAc. — Mit Anisaldehyd u. p-Toluylaldehyd, sowie Acetophenon keine Kondensation. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 ([4] 15). 967—87. 15/10. 1934. Univ. Leiden.) SCHICKE.

Henry O. Mottern, *Eine neue Vanillinsynthese*. Guajacol wird durch 3-std. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. etwas  $H_2SO_4$  auf 100° in 98% Ausbeute verestert zu Guajacolacetat, Kp.<sub>13</sub> 123—124°, das sich beim Behandeln mit  $AlCl_3$  bei 0° in sehr guter Ausbeute umlagert zu Apocynin (4-Oxy-3-methoxyacetophenon), F. 115°. Daraus mit der berechneten Menge Nitrobenzol in starker NaOH-Lsg. (100°; 24 Stdn.) in 85%

Ausbeute *Vanilloylameisensäure*, (4) (OH) (3) (OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·COCO<sub>2</sub>H (1), F. 133°, die beim Erhitzen mit Dimethyl-p-toluidin auf 170° bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entw. in 98% Ausbeute übergeht in *Vanillin*, F. 80°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2107—08. 11/10. 1934. New York [N. Y.])

BEHRELE.

**Hans Liebermann und David Lisser**, *Über die Einwirkung von Pyridin auf Dichlor-1,4-chinon-3,6-dicarbon säureester und über einige neue Derivate der Terephthal säure*. Das Pyridin wirkt beim Austausch der Cl-Atome des *Dichlor-1,4-chinon-3,6-dicarbon säurediäthylesters* (I) gegen Aryloxyreste nicht nur als HCl-abspaltendes Mittel; denn bei Pyridinzusatz zu einer Acetonlsg. von I scheidet sich das *Betain des 2-Oxy-5-pyridinium-1,4-chinondicarbon säureesters* (II) aus. Es dürfte sich zunächst der *Dipyridiniumchlorid-1,4-chinon-3,6-dicarbon säureester* (III) bilden, der sich mit Phenol zu *Diphenoxy-1,4-chinon-3,6-dicarbon säureester* umsetzt. Schon durch Spuren W. wird aus III eine Pyridiniumgruppe abgespalten u. durch OH ersetzt; der entstandene Ester (IV) geht dann unter HCl-Abspaltung in Betain II über. Mit der Betainformel II stehen Eigg. sowie Umsetzungen des Esters, die zu neuen Derivv. der Terephthal säure führten, in Einklang. Durch Red. entsteht aus ihm der *Trioxyterephthal säureester* (VI, X = H), der durch Verseifung die *Trioxyterephthal säure* liefert. Einw. von KOH führte zum *Dioxy-1,4-chinon-3,6-dicarbon säureester*, der durch Hyposulfit zum *Tetraoxyterephthal säureester* (VI, X = OH) reduziert wird. In gleicher Weise wirken Methanol u. A. (vgl. ZINCKE, J. prakt. Chem. [2] 82 [1910]. 17). Mit Phenol bzw. Anilin jedoch findet Ersatz des Pyridinrestes durch die Phenoxy- bzw. Anilidogruppe statt u. durch Red. der Chinone gewinnt man die entsprechenden substituierten Trioxyterephthal säureester. Mit HCl oder Acetylchlorid entsteht *Oxy-(acetoxy)-chlor-1,4-chinon-3,6-dicarbon säureester*, aus dem mit Anilin u. Phenol (in Ggw. von Pyridin) die gleichen Prodd. wie aus Betain II erhalten werden. Red. mit Hyposulfit liefert *Chlortrioxyterephthal säureester* (VI, X = Cl). Bei der Einw. von HBr auf Betain II verändern sich die Verhältnisse zugunsten der Pyridinverb.; diese wird sofort reduziert u. nicht weiter verändert, weil die Pyridingruppe in dem entstandenen salzartigen *Trioxyterephthal säureesterpyridiniumbromid* (VI, X = NBrC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) viel fester gebunden ist als in dem entsprechenden Chinon, so daß eine Wanderung des Halogens in den Kern ausbleibt. Die Bldg. des Betains II läßt einen sicheren Schluß zu, ob eine Rk. zwischen Dichlorester I u. einer hydroxyhaltigen Substanz stattgefunden hat oder nicht, denn nur in letzterem Falle kristallisiert das Betain aus, vorausgesetzt, daß die zur Rk. gebrachte Verb. nicht auf den Ester reduzierend wirkt, da sonst der zur Kupplung unfähige Dichlor-p-dioxyterephthal säureester entstehen würde.



**Versuche.** *Betain des 2-Oxy-5-pyridinium-1,4-chinon-3,6-dicarbon säurediäthylesters* (II), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus I u. Pyridin (in Aceton) nach Stehen in Eis rostbraune Stäbchen, F. 194° (Zers.). — *Trioxyterephthal säurediäthylester* (VI, X = H), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, durch Red. des vorigen mit Na-Hyposulfit in W., goldgelbe Nadeln aus verd. Aceton, F. 116°. *Triacetat*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>, Kryställchen aus verd. Aceton F. 100°. Aus dem Ester durch Verseifung mit 4%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. etwas Sulfit die *freie Säure* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, orangefarbene schief abgeschnittene Prismen, F. 247° (Zers.). — *Tetraoxyterephthal säurediäthylester* (VI, X = OH), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, aus II mit A. oder Methanol u. Red. wie oben, aus A. Nadeln, aus Chlf. Blättchen vom F. 178°. — *Phenoxyoxy-1,4-chinon-3,6-dicarbon säurediäthylester* (V, X = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, durch kurzes Kochen von II mit Phenol in Aceton-W., zinnoberrote Krystalle aus verd. Aceton, F. 128—130°. — *Phenoxy-trioxyterephthal säurediäthylester* (VI, X = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), durch Verseifung des vorigen wie oben, grünlichgelbe Nadeln oder Blättchen, F. 128°. *Triacetat*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>, zugespitzte

farblose Prismen aus Eg., F. 128°; schon gelindes Erwärmen der feuchten Substanz bewirkt Abspaltung der Acetylgruppen. Durch Verseifung die freie Säure,  $C_{14}H_{10}O_8$ , die über ihre Acetylverb. gereinigt wurde; goldgelbe Nadeln vom F. > 280°. Ausbeute 10%. — *Anilidooxy-1,4-chinon-3,6-dicarbonssäurediäthylester* (V, X =  $NHC_6H_5$ ),  $C_{18}H_{17}O_7N$ , aus II u. Anilin wie oben, lange carminrote Nadeln, F. 160°. — *Anilidotrioxylerephthalsäurediäthylester* (VI, X =  $NHC_6H_5$ ),  $C_{18}H_{15}O_7N$ , aus dem vorigen durch Red. wie oben, F. 102° aus verd. Methanol. — *Oxychlor-1,4-chinon-3,6-dicarbonssäurediäthylester* (V, X = Cl),  $C_{12}H_{11}O_4Cl$ , aus II mit rauchender HCl durch Erwärmen auf 45°, gelbe Nadelchen, F. 98°. *Acetat*,  $C_{14}H_{13}O_6Cl$ , grünlichgelbe Nadelchen aus Aceton-W., F. 107°. — *Chlortrioxylerephthalsäurediäthylester* (VI, X = Cl),  $C_{12}H_{13}O_4Cl$ , durch Red. des vorigen wie oben, lindengrünliche Prismen aus verd. Aceton, F. 110°. *Triacetat*,  $C_{18}H_{19}O_{10}Cl$ , aus verd. Eg., F. 104°. Durch Red. des Acetates des vorigen *Acetoxychlor-p-dioxylerephthalsäurediäthylester*,  $C_{14}H_{15}O_6Cl$ , hellgrünlichgelbe Nadeln, F. 85°. — *Trioxylerephthalsäurediäthylesterpyridiniumbromid* (VI, X =  $NBrC_5H_5$ ),  $C_{17}H_{18}O_7NBr$ , durch Einw. von HBr auf II, grünlichgelbe Nadelchen, F. 202° (ab 170° Zers.); mit KOH Zers. unter Pyridinabspaltung. (Liebig's Ann. Chem. 513. 180—89. 16/10. 1934. Berlin, Techn. Hochschule.) SCHICKE.

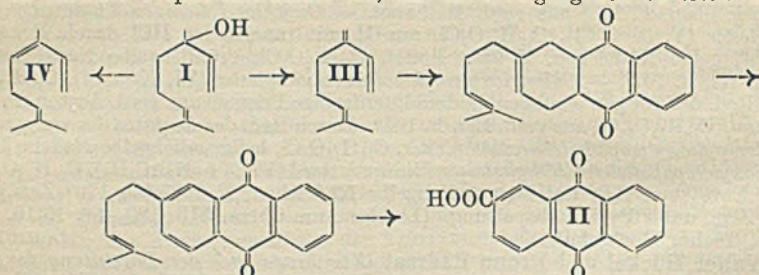
**Walter Hückel und Bruno Radszat**, *Zur Frage nach der Darstellung der Enolformen von Ketonen*. Nach GRIGNARD u. BLANCHON (C. 1931. I. 2035) soll durch Verseifung von Cyclohexenylacetat mit verd. Oxalsäure ein Prod. entstehen, welches 70 bis 75% Cyclohexenol enthält. KOHLER u. THOMPSON (C. 1933. II. 3120) konnten diese Angabe nicht bestätigen, sondern fanden, daß das Verseifungsprod. reines Cyclohexanon ist. Ihre Behauptung, daß GRIGNARD u. BLANCHON Cyclohexylacetat für Cyclohexenylacetat gehalten hätten, kann allerdings nicht zutreffen, denn auch diese Forscher hatten ihr Acetat nach MANNICH u. HÄNCU dargestellt. Nach den Verss. der Vff. beruht der Irrtum darauf, daß an Stelle des Enols unverseiftes Acetat zur Titration gelangt ist. Vff. haben das Acetat durch Kochen mit 10%ig. Oxalsäurelsg. unvollständig verseift u. dann einerseits durch Best. der VZ. die Menge unverseiften Esters, andererseits durch Bromtitration die Menge ungesätt. Substanz ermittelt; die Br-Menge entsprach immer genau der des unverseiften Esters. Um den katalyt. Einfluß des Glases auszuschalten, wurden die Verss. mit Quarzgeräten ausgeführt. Durch Verseifung von Cyclohexenylacetat mit Oxalsäure entsteht somit prakt. nur Cyclohexanon; die Umlagerung des Enols in das Keton geht rascher vor sich als die Verseifung des Acetats. — Darst. des Acetats nach MANNICH u. HÄNCU mit anderer Aufarbeitung: Eis einwerfen, mit Ä. aufnehmen, mit  $CaCl_2$  trocknen, mit WIDMER-Spirale fraktionieren.  $Kp_{12}$  68—69°,  $D_{20}^{20}$  1,0049,  $n_{D20}^{20} = 1,45862$ ,  $M_{H_2} = 38,03$  (ber. 38,13). In A. mit  $FeCl_3$  schwach blauviolett. (J. prakt. Chem. [N. F.] 140. 247—50. 24/7. 1934. Greifswald, Univ.) LINDENBAUM.

**H. Marjorie Crawford**, *Isomere Formen von 2,3,5,6-Tetramethyl-3-phenylcyclohexen-5-dion-1,4*. Die hochschm. Form von 2,3,5,6-Tetramethyl-3-phenylcyclohexen-5-dion-1,4 (L. J. SMITH u. CRAWFORD, C. 1928. I. 2389), F. 142°, gibt bei der Oxydation die hochschm. rac. Form der  $\alpha, \beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenylbernsteinsäure, F. 170—172°; das geometr. Isomere, die niedrighschm. Form,  $C_{18}H_{18}O_2$ , F. 72—73° (SMITH u. CRAWFORD, l. c., gaben F. 62° an), gibt bei Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton die niedrighschm. Form der  $\alpha, \beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -phenylbernsteinsäure,  $C_{12}H_{14}O_4$ , F. 158—160°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1803—04. 4/8. 1934. Poughkeepsie [N. Y.], Vassar Coll.) BEHRLE.

**B. A. Arbusow**, *Bemerkung zu den Mitteilungen über die Isomerisation von  $\alpha$ -Pinen zu einem aliphatischen Terpen (Alloocimen)*. (Vgl. C. 1934. I. 3741.) Feststellung der Identität des Additionsprod. von Maleinsäureanhydrid (I) + Terpen aus  $\alpha$ -Pinen mit dem Additionsprod. I + Alloocimen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1946. 7/11. 1934.) BERSIN.

**B. A. Arbusow und W. S. Abramow**, *Über die Dehydratation des Linalools und die Struktur des dabei erhaltenen Terpens*. Zur Konst.-Aufklärung des durch Dehydratation von Linalool (I) nach BROOKS u. HUMPHREY (C. 1918. II. 522) entstehenden KW-stoffs wurde dieser mit  $\alpha$ -Naphthochinon kondensiert, das Prod. dehydriert u. mit  $HNO_3$  oxydiert. Die Isolierung von Anthrachinon-2-carbonsäure (II) als Endprod. wird als Beweis für die Bldg. von Myrcen (III) bei der W.-Abspaltung aus I angesehen. Im Falle der Bldg. von 2,6-Dimethyloctatrien-(2,5,7) (IV) aus I hätte bei den genannten Operationen Anthrachinon-1,2-dicarbonssäure entstehen müssen. — Die Addition von Maleinsäureanhydrid an das Terpen aus I lieferte ein öliges Anhydrid, daraus die Säure,  $C_{14}H_{20}O_4$  (V), F. 111—113,5°, während DIELS u. ALDER (C. 1929. II. 564) aus III

u. Maleinsäureanhydrid die Isohexenyl-4-tetrahydrophthalsäure [im Orig. ... anhydrid; die Redakt.] (VI), F. 122—123°, erhalten hatten. Aus der durch Ozonisieren von V neben Aceton erhaltenen Säure (Tetrahydrobenzol-1,2-dipropionsäure?) konnte durch Einw. von HBr nach DIELS u. ALDER keine 1,1-Dimethylocta-hydro-naphthalin-6,7-dicarbonensäure erhalten werden, so daß die Möglichkeit besteht, daß aus I neben III auch ein isomeres Terpen entstanden war, das die Reinigung von VI erschwerte.



Versuche. Terpen aus Linalool (*Myrcen*, III),  $C_{10}H_{16}$ . Kp.<sub>8,5</sub> 51—51,5°,  $D_4^{15}$  0,8047,  $n_D^{20} = 1,4722$ . Additionsprod. mit  $\alpha$ -Naphthochinon,  $C_{20}H_{22}O_2$ , F. 58,5 bis 59,5°. Daraus mit Luft- $O_2$  in alkoh. KOH das Dehydrierungsprod.,  $C_{20}H_{18}O_2$ , F. 80 bis 81,5°. — Additionsprod. von Maleinsäureanhydrid mit III, Kp.<sub>8</sub> 186—191°. Daraus mit 30%<sub>ig</sub>. KOH-Lsg. die Säure,  $C_{14}H_{20}O_4$  (V), F. 111,5—113,5°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 1942—46. 7/11. 1934. Kasan, Butlerow-Inst.) BERSIN.

G. E. P. Smith jr. und F. W. Bergstrom, *Die Ammonoketonalkohole*. 1. Benzophenonimin. Die im folgenden angegebene Bildungsweise des Benzophenonimins wird als allgemeine Rk. zur Darst. einer Reihe von Ketiminen,  $R'R''C:NH$ , die auch als Ammonoketonalkohole bezeichnet werden können, angegeben. An einigen Rkk. von Benzophenonimin (I) wird gezeigt, daß dieses die Eigg. eines typ. aromat. Ammonoketonalkohols hat. Die Darst. von I erfolgt in guter Ausbeute durch Ammonolyse des Einw.-Prod. von Phenyl-MgBr auf Benzonitril mit fl.  $NH_3$  u. Überführen des Rk.-Prod. in das Hydrochlorid von I, das mit  $NH_3$  in Chlf. übergeht in I; Hydrochlorid, schm. u. erweicht nicht unterhalb 310°; Pikrat, F. 281—282° Zers. — Mit Phenylhydrazin liefert I (60—70°; ca. 40 Min.) Benzophenonphenylhydrazon, F. 138—139°; mit Hydroxylamin in fl.  $NH_3$  Benzophenonoxim; mit sd. Anilin Benzophenonanil, F. 112—113°. — Fl. HCN ergibt mit I in A. das Cyanhydrin  $(C_6H_5)_2C(NH_2)CN$ , F. 101 bis 102°, sl. in A., l. in Chlf. u.  $CCl_4$ ; Phenylisocyanat wird von I in Bzl. addiert zu Benzhydridenphenylharnstoff,  $(C_6H_5)_2C:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , F. 160—162° Zers. — I in Bzl. gibt mit Na in fl.  $NH_3$  stark rot gefärbte u. sl. Prodd. (die nicht frei von  $NH_3$  u. überschüssigem Metall erhalten werden konnten) neben geringen Mengen  $H_2$ . Hydrolyse der Rk.-Prodd. mit HCl führt zu einem Gemisch von Benzhydridaminhydrochlorid,  $(C_6H_5)_2CH \cdot NH_2 \cdot HCl$ , u. Benzophenon. — Zugabe von I in A. zu einer filtrierten Lsg. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  liefert sofort den Nd. von Benzophenoniminmagnesiumbromid, das bei Ammonolyse I zurückbildet; Zugabe von I zu einer unfiltrierten Lsg. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  ergibt Benzophenonbenzhydridimin,  $(C_6H_5)_2C:N \cdot CH(C_6H_5)_2$  (II), F. 154—155°. Red. von I in Bzl. durch das System  $Mg-MgJ_2$  ergibt zuerst das stabile, goldgelbe Additionsprod. von I u.  $MgJ_2$ ,  $[(C_6H_5)_2C:NH]_2 \cdot MgJ_2$ , bei langem Erhitzen u. nachfolgendem Behandeln mit fl.  $NH_3$  entsteht Benzhydridamin oder II. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2095—98. 11/10. 1934. New Haven [Conn.], Yale Univ.; Stanford Univ. [Cal.]) BEHR.

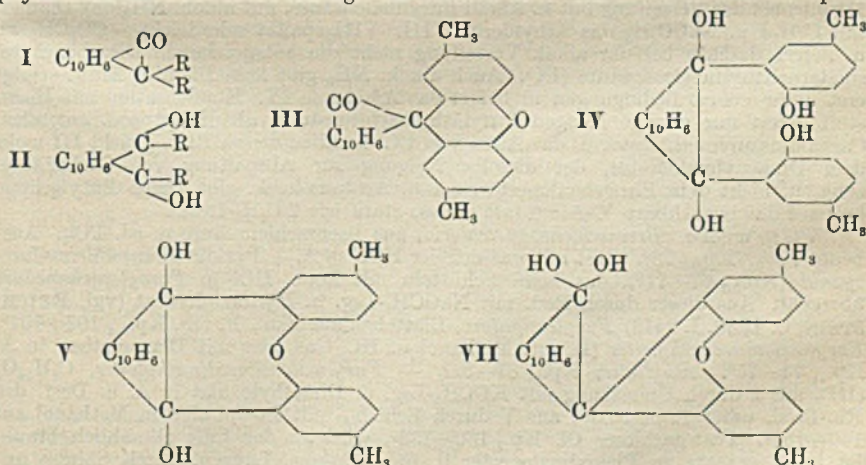
Alfons Schöberl, Emil Berninger und Franz Harren, *Zur Kenntnis der alkalischen Spaltung von Disulfiden*. I. Mitt. Verhalten der Diphenyldithiodiglykolsäure. Da die bei der alkal. Spaltung von aliphat. Disulfidsäuren (vgl. SCHÖBERL u. WIESNER, C. 1933. II. 3855) nach:  $R \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot R + HOH \rightarrow RCH_2SH + HOS \cdot CH_2 \cdot R$  entstehende Sulfensäure weiteren Veränderungen unterliegt ( $H_2S$ -Abspaltung, Disproportionierung), wurde als Modell Diphenyldithiodiglykolsäure (I) untersucht, wo eine Disproportionierung der entstehenden Ketosäure nicht möglich ist. I wird durch Alkali leicht gespalten. Die dabei in rund 50%<sub>ig</sub>. Ausbeute entstehende Phenylthioglykolsäure wurde, nach Oxydation zum Disulfid, isoliert, während die Sulfensäure,  $C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot SOH$ , unter Abspaltung von  $H_2S$  in Phenylglyoxylsäure (II) übergeht. — Der Abbau von I in alkal. Lsg. mit  $O_3$  in Ggw. von Cu liefert ebenfalls II;

die Ketonsäure ist aber kein Oxydationsprod., der  $O_2$ -Verbrauch geht auf die Oxydation von *anorgan. Sulfid* zu *Thiosulfat* zurück. Auffällig ist die reichliche Bldg. von *Benzoesäure*. — I wurde aus *Phenylbromessigsäure* u.  $Na_2S_2$  unter Kühlung dargestellt (in der Wärme entsteht *Mandelsäure*). Mittels Bzl. wurde die *Racem-* von der *Mesomform* getrennt. Beide entstehen auch bei der Oxydation von *Phenylthioglykolsäure* mit Jod. Bei der alkal. Spaltung verhalten sie sich qualitativ in gleicher Weise. Einzelheiten im Original.

Versuche. *Diphenyldithiodiglykolsäure*,  $C_{16}H_{14}O_4S_2$ , F. 218° aus Eg. Das *Isomere*, F. 141° (unscharf, nach Sinterung bei 137°) kristallisiert aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1545—50. 12/9. 1934. Würzburg, Univ.)

BERSIN.

**Ilie Matei und Elena Bogdan, Kondensation von Acenaphthenchinon mit Kresolen und Naphtholen: Cyclische Pinakone.** Phenole, Diphenole u. tert. Amine lassen sich mit Acenaphthenchinon zu Acenaphthenonderivv. der Formel I kondensieren (ZUFFA, Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 2915 u. C. 1932. II. 3233 u. früher). Vff. fanden nun, daß die Kondensation von Acenaphthenchinon mit Kresolen u. Naphtholen nicht immer Prodd. der Formel I, sondern auch je nach der Menge der als Kondensationsmittel angewandten  $H_2SO_4$  Körper der Formel II liefert. So entsteht aus Acenaphthenchinon u. *p*-Kresol in Ggw. von 6 Äquiv. konz.  $H_2SO_4$  — ähnlich der Fluoresceinbildg. — *Anhydro-(1,1-bis-(2'-oxy-5'-methylphenyl)-2-oxoacenaphthen)* (III), mit 1 Äquiv.  $H_2SO_4$  eine Verb. vom F. 225°, die bei weiterer Einw. von  $H_2SO_4$  in III übergeht. Vff. nehmen an, daß die Rk. zu einem Körper mit pinakonartigem Charakter geführt hat. Durch einfache Anlagerung entsteht aus 2 Mol. *p*-Kresol u. 1 Mol. Acenaphthenchinon zunächst IV, das durch  $H_2O$ -Abspaltung in V übergeht. Dieses erleidet bei weiterer Einw. von  $H_2SO_4$  die Pinakolinumlagerung (VII) u. liefert unter  $H_2O$ -Abspaltung III. V wäre also *Anhydro-[1,2-bis-(2'-oxy-5'-methylphenyl)-1,2-diolacenaphthen]*. In analoger Weise verläuft die Kondensation des  $\beta$ -Naphthols, mit  $H_2SO_4$  erfolgt Kondensation in  $\alpha$ -Stellung u. durch weitere Anhydrierung entsteht *Anhydro-[1,1-bis-(2'-oxynaphthyl)-2-oxoacenaphthen]* (VI); mit konz. HCl jedoch bildet sich *Anhydro-[1,2-bis-(2'-oxynaphthyl)-1,2-diolacenaphthen]*, das mit  $H_2SO_4$  unter Pinakolinumlagerung in VI übergeht. In allen früheren Fällen u. auch mit *o*-, *m*-Kresol u.  $\alpha$ -Naphthol entstehen Prodd. der Formel I; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß sich allgemein zunächst Prodd. der Formel II bilden, die aber nicht faßbar sind, da sie sofort unter Pinakolinumlagerung in Stoffe der Formel I übergehen. *o*-Kresol, *m*-Kresol u.  $\alpha$ -Naphthol liefern Verb. mit 2 freien Hydroxylgruppen, die in allen 3 Verb. in der *p*-Stellung zu den in Rk. getretenen H-Atomen der Phenole stehen. Es ist bemerkenswert, daß die Kondensationsprodd. mit *o*-, *p*-Kresol u.  $\beta$ -Naphthol gut kristallisieren, während *m*-Kresol u.  $\alpha$ -Naphthol nur amorphe Prodd. liefern; *Anhydro-[1,1-bis-(2',5'-dioxyphenyl)-2-oxoacenaphthen]* (vgl. ZUFFA, l. c. u. MATEI, l. c.) ist ebenfalls amorph. Diese Ähnlichkeit im physikal. Zustand ist aus der Analogie der Struktur zu entnehmen: denn diese amorphen



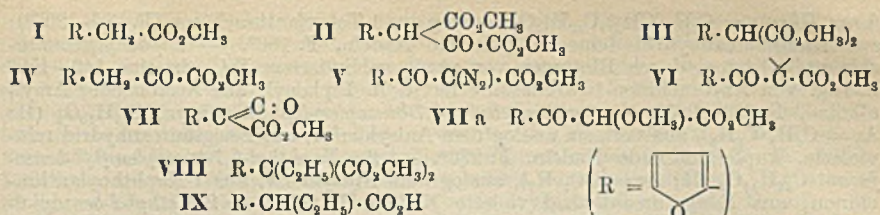
Prodd. enthalten außer der in *p*-Stellung gebundenen OH-Gruppe noch einen Substituenten in *o*-Stellung zu dem C-Atom, welches die Bindung zum Acenaphthenchinonrest vermittelt. Die Acetylderiv. dieser Verbb. erlangen die Krystallisationsfähigkeit wieder.

**Versuche.** *Anhydro-[1,1-bis-(2'-oxy-5'-methylphenyl)-2-oxoacenaphthen]*,  $C_{26}H_{18}O_2$ , durch Schmelzen von Acenaphthenchinon mit *p*-Kresol (+ 6 Äquiv.  $H_2SO_4$ ) Nadeln aus Anilin, Umlösen aus Toluol oder Xylol, F. 333°. — *Anhydro-[1,2-bis-(2'-oxy-5'-methylphenyl)-1,2-diolacenaphthen]*,  $C_{26}H_{20}O_3$ , wie voriges mit 1 Äquiv.  $H_2SO_4$ , aus A., Eg. u. Toluol mit 1 Mol Krystall-Lösungsm. FF. 190—191°, 148° u. 136°, nach Abgabe des Solvens F. 225°. Durch Kochen mit Eg. (+  $H_2SO_4$ ) oder Lösen in konz.  $H_2SO_4$  entsteht voriges. — *Anhydro-[1,1-bis-(2'-oxynaphthyl)-2-oxoacenaphthen]*,  $C_{32}H_{18}O_2$ , durch Schmelzen von Acenaphthenchinon mit  $\beta$ -Naphthol (+ wenig konz.  $H_2SO_4$ ), prismat. Nadeln aus Toluol oder Xylol, F. 337°. — *Anhydro-[1,2-bis-(2'-oxynaphthyl)-1,2-diol-acenaphthen]*, wie voriges mit konz. HCl in A., dünne Tafeln mit 1 Mol. Solvens aus A. u. Eg., F. 180—182° (Zers.); mit Eg. (+ wenig konz.  $H_2SO_4$ ) entsteht voriges. — *1,1-Bis-(2'-methyl-4'-oxyphenyl)-2-oxoacenaphthen*, aus Acenaphthenchinon mit *m*-Kresol in A. (+ HCl), amorphes Pulver aus Methanol-W., F. 165°. *Diacetylverb.*,  $C_{30}H_{24}O_5$ , Nadeln aus Essigsäureanhydrid-A., F. 229—230° (vorher Sintern). — *1,1-Bis-(3'-methyl-4'-oxyphenyl)-2-oxoacenaphthen*,  $C_{28}H_{20}O_3$ , aus *o*-Kresol wie voriges, aus A.-Chlf. gelbliche Nadeln, F. 216—217°, die Chlf. enthalten. *Diacetylverb.*, Nadeln aus A., F. 180°. — *1,1-Bis-(4'-oxynaphthyl)-2-oxoacenaphthen*, mit  $\alpha$ -Naphthol wie voriges, amorphes Prod. aus Methanol-W., F. 218°. *Diacetylverb.*,  $C_{36}H_{24}O_5$ , gelbliches, amorphes Prod. aus A., F. >192° (Zers.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1834 bis 1842. 7/11. 1934. Jassy, Univ.) SCHICKE.

**T. Reichstein und H. J. Morsman**, *Furylmalonsäure und einige ihrer Derivate*. Furylmalonsäure ist auf prinzipiell ähnlichen Wegen wie Phenylmalonsäure zugänglich. Die gegenüber dem Benzolkern stärker negative Natur des Furankerns bedingt erhebliche Unterschiede im Verh. analoger Körper, wie z. B. Phenyl- u. Furylmalonsäuredimethylester, die sich in einer stärkeren Acidität der Furanderiv. auswirken u. die Herst.-Möglichkeiten entscheidend beeinflussen. Die große Valenzbeanspruchung des Furankerns vermindert die Stabilität der Furylmalonsäurederiv., so daß manche in der Phenylreihe leicht zugängliche Verbb. in der Furanreihe nicht gefaßt werden können. — Furylmalonsäuredimethylester (III) wurde durch Kondensation von I mit Dimethyloxalat in Ggw. von  $KOCH_3$  u. Erhitzen des entstandenen Esters II im Vakuum dargestellt. Hierbei tritt ein Nebenprod., wahrscheinlich IV, auf. Eine zweite Darst. geht vom Brenzschleimsäurechlorid oder -bromid aus. Dieses gibt mit 2 Mol Diazessigsäuremethylester 1 Mol V u. 1 Mol Halogenessigester. Erhitzt man V in Ggw. von Cu-Pulver oder besser Pt in Methanol auf 140°, so wird N abgespalten, u. der aus dem hypothet. Radikal VI entstehende Ester VII lagert unter Bldg. von III  $CH_3-OH$  an. Ein hierbei entstehendes Nebenprod. ist wahrscheinlich als VII a aufzufassen. III gibt bei der Verseifung mit k. Alkali Furylmalonsäure, mit alkoh.  $NH_3$  das Diamid, mit  $C_2H_5J$  u.  $NaOC_2H_5$  das Äthylderiv. VIII. VIII spaltet sehr leicht  $-CO_2CH_3$  ab u. liefert deshalb bei der alk. Verseifung nicht die entsprechende Dicarbonsäure, sondern Äthylfurylessigsäure (IX). Auch alkoh.  $NH_3$  gibt kein Diamid; Einw. erfolgt erst unter energ. Bedingungen u. liefert das Amid von IX. Kondensation mit Harnstoff liefert nur geringe Mengen Furyläthylbarbitursäure; als Hauptprod. entstehen Carbamidsäuremethylester u. das Amid von IX. In allen diesen Rkk. gleicht III mehr dem Diphenylmalonester, der dieselbe Neigung zur Abspaltung von Carboxalkyl zeigt, u. nicht dem Phenylmalonester, der n. Austauschrrk. gibt. Eine Furylgruppe belastet das benachbarte C-Atom fast ebenso stark wie 2  $C_6H_5$ -Reste.

**Versuche.** *Brenzschleimsäurechlorid*, aus Brenzschleimsäure u. sd.  $PCl_3$ . Ausbeute 77%<sub>10</sub>, Kp.<sub>12</sub> 58°. Gibt mit wasserfreier HCN in Ä. + Pyridin *Brenzschleimsäurecyanid* (Kp.<sub>0,7</sub> 67—71°), das beim Schütteln mit konz. HCl in *Furoylameisensäure* übergeht. Aus dieser durch Red. mit  $NaOCH_3$ -Lsg. u. Hydrazinhydrat (vgl. REICHSTEIN, C. 1930. I. 2413) *Furylessigsäure*, Blättchen aus Bzn., F. 68°, Kp.<sub>0,4</sub> 102—104°. *Furylessigsäuremethylester* (I), mit Methanol u. HCl-Gas oder mit Diazomethan in Ä. Kp.<sub>11</sub> 74—75°. *Äthylester*, Kp.<sub>11</sub> 81—82°. — *Furylmalonsäuredimethylester*,  $C_9H_{10}O_5$  (III), aus I durch Umsetzung mit  $KOCH_3$ -Lsg. u. Dimethyloxalat in Ä. u. Dest. des Rk.-Prod. unter 12 mm oder aus V durch Erhitzen mit Pt-Spiralen in Methanol auf 140—150°. Fast farbloses Öl, Kp.<sub>9</sub> 130—132°, wird an der Luft allmählich braun. Ist im Gegensatz zu Phenylmalonester II. in verd. wss. Laugen, durch Säuren un-

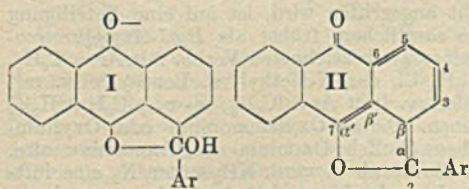




verändert fällbar. — *Furylbrenztraubensäuremethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  (IV), als Nebenprod. bei der Darst. von III aus I. Krystalle aus Bzl.-Bzn., F. unscharf 99—101° (korr.), Kp.<sub>12</sub> ca. 125°. Der unscharfe F. ist wahrscheinlich auf Bldg. eines Ketoenolgemisches zurückzuführen; bei langsamer Krystallisation aus Bzl. erhält man 2 Krystallformen, die sich mechan. trennen lassen: farblose Nadeln, F. 99—99,5° (korr.), wiedererstartete Schmelze F. 90—95°, u. bräunliche Körner, F. 101,5—102,5°, erstarrte Schmelze 97—99°. Im Vakuum geben beide Formen dasselbe Sublimat.  $\text{FeCl}_3$ -Rk. in A. erst schwarzviolett, dann rotbraun. — *Furylmalonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ , aus dem Dimethylester III u. 2-n. NaOH bei gewöhnlicher Temp. (2 Tage). Krystalle aus Ä.-Bzl. beim Verdunsten, F. 106—107° (Zers.) unter Bldg. von Furylessigsäure (F. 66—67°), stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. Zerfließt bei längerem Liegen an der Luft zu einem braunen Öl. *Diamid*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ , aus III u. methylalkoh.  $\text{NH}_3$ . Nadeln aus absol. A., F. 185—186° (korr.). — *Furylthylmalonsäuredimethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (VIII), aus III mit  $\text{NaOCH}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in Methanol bei Siedtemp. Kp.<sub>9</sub> 130—132°, Kp.<sub>14</sub> 136—137°, unl. in Alkalien. Gibt beim Kochen mit methylalkoh. NaOH *Furylthyllessigsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  (IX), Krystalle aus Pentan bei 0°, F. 50°. *Amid*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle, F. 97 bis 98,5°, sublimiert bei 0,2 mm u. 100—120°. — *Furylthylbarbitursäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ , neben Carbaminsäuremethylester u. dem Amid von IX beim Erhitzen von VIII mit Harnstoff u.  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg. auf 105° im Rohr. Nadeln aus Bzl. + Methanol, F. 187,5 bis 189° (korr.). — Verss. zur Darst. von *Furylbarbitursäure* waren erfolglos. *Phenylbarbitursäure*, aus Phenylmalonsäureamid u. Oxalylchlorid in sd. Bzl. F. 251° aus A. — *Brenzschleimsäurebromid*, aus Brenzschleimsäure u. sd.  $\text{PBr}_3$ . Kp.<sub>11</sub> 78°. — Darst. von *Diazoessigsäuremethylester* durch Umsetzen von Chloressigsäure mit konz.  $\text{NH}_3$ , Verestern mit methylalkoh. HCl u. Diazotieren des entstandenen Glycinmethylesterhydrochlorids vgl. Original. Kp.<sub>12</sub> 31°. *Furoyldiazoessigsäuremethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$  (V), aus dem vorigen u. Brenzschleimsäurebromid oder -chlorid bei gewöhnlicher Temp. Blaßgelbe Blättchen aus Methanol, F. 108° (korr.). (Helv. chim. Acta 17. 1119—29. 1/10. 1934. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

**Roland Scholl und Joachim Donat**, *Die vermeintlichen Aryloxyperhydrofurananthroxyle als Abkömmlinge des Benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzofurans*. (II. Mitt.) (I. vgl. C. 1933. I. 3313.) Vff. kennzeichnen auch die übrigen, früher als Anthroxyle (I) mit einwertigem Sauerstoff aufgefaßten tiefarabigen Red.-Prodd. der 1-Aroylanthrachinone, gleichfalls als 2-Aryl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzofurane (II). Die Verbb. II geben bei mehrstd. Stehen ihrer Eg.-Lsgg. mit etwas konz. HCl oder bei 1-std. Kochen mit pyridin. NaOH unter Aufspaltung des Furanringes 1-Aroylanthrahydrochinone, die an der Luft in Aroylanthrachinone übergehen.

**Versuche.** Die Arylbenzoylenbenzofurane wurden nach SCHOLL u. HASZ (C. 1931. I. 3685) durch Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die noch feuchten 1-Aroyloxanthrone (vgl. I. Mitt.) bereitet. — 1-Anisoylanthrachinon, durch Eintragen von wenig  $\text{FeCl}_3$



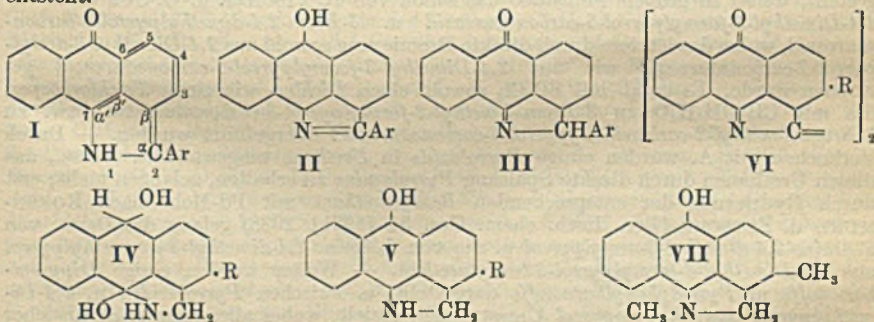
bei 130° in eine Lsg. von Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid in Anisol u. 5 Min. langes Kochen. — 2-Anisoyl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzofuran,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (II; Ar =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ ), eine alkoh. Lsg. vom vorigen wird mit Na-Hydrosulfit unter  $\text{CO}_2$  zum Sieden erhitzt, bis das Keton in Lsg. gegangen ist; beim Abkühlen scheidet sich 1-Anisoyl-9-oxanthron-(10) ab, das noch feucht mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verrieben wird; nach Abscheiden des grünen Sulfats wird mit Eis zers., wobei sich das Benzofuran abscheidet; aus Essigsäureanhydrid violettstichigblaue, feine Nadeln, F. 182°. — 2-Tolyl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzo-

furan (II; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, analog aus 1-Toluylanthrachinon (F. 205—206°); aus Essigsäureanhydrid feine, reinviolette Nadeln, F. 186°. — *Biphenylanthrachinonyl-(1)-keton*, durch Eintragen von wenig sublimiertem FeCl<sub>3</sub> in eine 140—150° h. Lsg. von Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid in Biphenyl; aus Aceton oder Amylalkohol, F. 234—235°. — *2-p-Biphenyl-6,7-benzoylen-β,β'-benzofuran*, C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (II; Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), aus vorigem analog dem Anisylderiv.; aus Essigsäureanhydrid reinviolette, kupferglänzende Nadeln, F. 220°. — *2-α-Naphthyl-6,7-benzoylen-β,β'-benzofuran*, C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (II; Ar = α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), analog dem Anisylderiv. aus 1-Naphthoylanthrachinon; aus Essigsäureanhydrid violette Nadeln, F. 209°. — *2-Methyl-1-benzoyl-9-oxanthron-(10)*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus 2-Methyl-1-benzoylanthrachinon analog dem Anisylderiv., lebhaft gelbe, abgeflachte Nadeln. — *2-Methyl-1-benzoylanthrahydrochinondiäacetat*, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, aus vorigem beim Erhitzen mit geschmolzenem K-Acetat u. Essigsäureanhydrid unter CO<sub>2</sub> u. Küpen des rückgebildeten Methylbenzoylanthrachinons durch w., schwach alkalisiertes Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; aus Eg. hellgelbe Rhomben, F. 221—223°; löst sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort sattgrün unter Bldg. des Benzofuransulfats. — *3-Methyl-2-phenyl-6,7-benzoylen-β,β'-benzofuran*, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, das dunkelgrüne Sulfat entsteht aus dem feuchten Oxanthron mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus diesem mit Eis das Benzofuran; aus Essigsäureanhydrid lange, messingglänzende, dunkelrote Nadeln, F. 206°. Dieses Benzofuran ist lichtempfindlicher als die methylfreien. (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 1919—22. 7/11. 1934. Dresden, Techn. Hochsch.)

CORTE.

Roland Scholl, Oskar Böttger und Edmund Stix, *Die vermeintlichen Arylpyrrolinoanthroxyle als Abkömmlinge des Benzoylen-β,β'-benzopyrrols und über die violetten Reduktionsprodukte der α-Cyananthrachinone*. Nach den Ergebnissen früherer Arbeiten (C. 1933. I. 3313; 1931. II. 1143 u. vorst. Ref.) ergibt sich für die zuerst für radikal. Pyrrolinoanthranolazyle (C. 1928. I. 3068), dann für Pyrrolinoanthroxyle (C. 1931. II. 1143) gehaltenen Verb. die Formulierung I als *2-Aryl-6,7-benzoylen-β,β'-benzopyrrole*. Die Formeln II u. III könnten, da eine Verb. II als Anthrahydrochinonderiv. sehr luftempfindlich sein müßte, u. eine Verb. III im Gegensatz zu I keine Säure sein könnte, nur für gel. Molekeln in Frage kommen, die mit Molekeln nach I im Gleichgewicht stünden. Das früher mitgeteilte Beobachtungsmaterial wird durch die neue Auffassung nicht berührt, muß aber zum Teil umgedeutet werden. Die früheren Formeln unterscheiden sich von der neuen nur durch den Mehrgeh. von 1 H. Die gefundenen Werte stimmen durchweg besser mit der neuen Formel I überein. Der Verbrauch von 2 Äquivalenten Sauerstoff bei Titration mit CrO<sub>3</sub> in Eg. erscheint nach der neuen Formel selbstverständlich. Vff. konnten feststellen, daß dabei ein zunächst allerdings ziemlich unreines (N-haltiges) 1-Aroylanthrachinon entsteht, aus dem aber leicht 30% der Theorie an reinem Keton erhalten werden konnten. Bei den Titrationen mit Br<sub>2</sub> sowie mit Permanganat u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> handelt es sich, wie bei den Arylbenzoylen-β,β'-benzofuranen, um ungeklärte, sich wohl zum Teil überdeckende Vorgänge verwickelter Art, deren Verwertung für Konst.-Fragen nicht zugänglich ist. Die Löslichkeit in verd. NH<sub>3</sub> u. verd. NaOH ist bedingt durch die NH-Gruppe des Pyrrols, dessen phenol. Eig. durch Angliederung des Benzolkerns in β,β'- u. des Benzoylens in 6,7-Stellung (Formel I) verstärkt worden sind. Dem entspricht die Unlöslichkeit des N-Methylderiv. sowie seine Indifferenz gegen Metallketyle. Die höchst autoxydablen, nicht isolierten, in Lsg. wenig farbigen Red.-Prodd. (mit Zn-Staub u. NH<sub>3</sub>) entsprechen nach wie vor den früher dafür aufgestellten Formeln von Arylpyrrolinoanthranolen. Ungeklärt bleibt das früher für Arylpyrrolinoanthron gehaltene rote, sich in organ. Mitteln anscheinend selbst wieder zum violetten Benzopyrrolkörper reduzierende Oxydationsprod. mit Ferricyankalium u. wss. NH<sub>3</sub>. Da das N-Methylderiv. in alkoh.-ammoniakal. Lsg. durch dieses Oxydationsmittel nicht angegriffen wird, ist auf eine Beteiligung des N-gebundenen H zu schließen. Die sämtlichen, früher als *Py-1-Arylpyrrolinoanthranolazyle* bzw. *Py-1-Arylpyrrolinoanthroxyle* bezeichneten Verb. mit Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>, m-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl, das N-Methyl- u. Benzoylderiv. mit Ar = m-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. die Aryl-2-methoderiv. [mit Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m- u. p-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sind nunmehr entsprechend I umzubenennen. Die als Oxylammonium- oder Oxylum-salze betrachteten Verb. mit Säuren sind gewöhnliche Oxonium- oder Ammoniumsalze. — *2-Methyl-1-cyananthrachinon* gibt mit Zn-Staub u. verd. NH<sub>3</sub> unter N<sub>2</sub> eine luftempfindliche Lsg. des *2-Methyl-1-cyananthrahydrochinons* bei Anwendung von konz. NH<sub>3</sub> wird die Lsg. über blaue u. mißfarbene grüne Töne rotbraun. Wird die Lsg. nach Filtrieren mit Luft geschüttelt, so wird sie blau u. ziemlich luftbeständig u. gibt mit HCl einen dunkelvioletten Nd., der den durch Red. von α-Aroylanthrachinonoximen erhal-

tenen 2-Aryl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzopyrrolen nahesteht. Bzgl. der Konst. ergibt sich folgendes: das 2-Methyl-1-cyananthrachinon wird zuerst zum Anthrahydrochinon u. dann zum 2-Methyl-1-[aminomethyl]-anthrahydrochinon reduziert, das, vielleicht über ein inneres Anlagerungsprod. IV hinweg, unter W.-Verlust in 2-Methyl-1,9(N)-pyrrolino-anthranol (V) übergeht, das sich an der Luft zu dem violetten 3-Methyl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzopyrrol oxydiert (vielleicht sind einige von den von DE DIESBACH u. Mitarbeitern beschriebenen Derivv. von [Aminomethyl]-oxyanthrachinonen, C. 1929. I. 520; 1930. I. 3189 u. später, mit den Benzoylenbenzopyrrolen bzw. deren dimeren Oxydationsprodd. verwandt). Diese Verb. bildet wie seine arylierten Derivv. (I), besonders in hydroxylhaltigen Mitteln, leicht Solvate; seine Lsgg. zeigen daher gleichfalls verschiedene Farbe u. Fluorescenz (vgl. Original). Die Fluorescenz wird durch Temp.-Erhöhung infolge abnehmender Solvataion verstärkt. Am Licht werden die Lsgg. entfärbt, am schnellsten durch ultraviolette Licht. Oxydation durch Luft, Ferricyankalium, Permanganat, Br<sub>2</sub> (in wss. Pyridin), Amylnitrit oder Nitrobenzol führt zur Bldg. eines swl., bimeren, braunen Körpers C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, dem wahrscheinlich Formel VI (R = CH<sub>3</sub>) zukommt. Der Formel VI entspricht seine Unlöslichkeit in NaOH, der oxydative Abbau (R = H) zu Anthrachinon-1-carbonsäure u. seine Fähigkeit, zwei Küpen zu geben, erst eine blaue (R = H), dann eine gelbe, indem die beiden Anthrachinonreste nacheinander zur Anthrahydrochinonstufe reduziert werden. Die gelbe ist sehr luftempfindlich u. scheidet an der Luft über die blaue Küpe das Äthylenderiv. wieder aus. Das 3-Methyl-N-methyl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzopyrrol ist rot, das an N gebundene Methyl wirkt auch hier hypsochrom. Dasselbe gilt für die Farben der zumeist lebhaft fluoreszierenden Lsgg. in organ. Mitteln. Mit Zn-Staub u. alkoh.-wss. NH<sub>3</sub> gibt es infolge Bldg. eines phenol. Hydroxyls in 10-Stellung (VII) eine sehr luftempfindliche, gelbe bis orange Küpe. Auch dieses N-Methylderiv. verbraucht in Eg. mit Permanganat + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine ungerade Zahl von 5 Äquivalenten Sauerstoff. 1-Cyananthrachinon, 1,5-Dicyanthrachinon, 2,6-Dimethyl-1,5-dicyanthrachinon u. 1-Cyananthrachinon-4-carbonsäure verhalten sich gegen alkalisiertes Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wie die 2-Methylverb. u. geben bei längerer Einw. von Zn-Staub u. konz. NH<sub>3</sub> (die Carbonsäure schon mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in NaOH oder NH<sub>3</sub> bei 60°) braune Küpen, die an der Luft schnell blau werden u. dann mit Säure violette bzw. blaue Ndd. geben, die alle wesentlichen Eig. des Methylbenzoylenbenzopyrrols zeigen. Ansäuern der k. bereiteten Hydrosulfitküpe der 1-Cyananthrachinon-4-carbonsäure mit HCl u. Kochen der entstandenen Aufschlammung der 1-Cyananthrahydrochinon-4-carbonsäure gibt einen violetten Nd., der aber keine Benzoylenbenzopyrrolcarbonsäure, sondern 1-Cyananthrahydrochinon-4-carbonlacton enthält, das auch aus 1-Cyananthrachinon-4-carbonsäure in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Cu-Pulver entsteht.



Versuche. 3-Methyl-6,7-benzoylen- $\beta,\beta'$ -benzopyrrol, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON, 2-Methyl-1-cyananthrachinon wird mit Zn-Staub u. konz. NH<sub>3</sub> behandelt u. die dunkelbraunrote Lsg. mit Luft geschüttelt, bis sie über Grün reinblau geworden ist; Zusatz von verd. HCl gibt einen violetten Nd., der über das Perchlorat gereinigt wird. Aus dem Perchlorat wird das Benzopyrrol durch Erwärmen mit Pyrogallol u. wenig Phenylhydrazin in Pyridin u. Eingießen der schnell abgekühlten Lsg. in wss. Pyrogallollsg. abgeschieden; sternförmig vereinigte, violette Nadeln, die sich oberhalb 200° zers.; die rote Essigesterlsg. gibt mit Pikrinsäure ein kristallin., grünes, leicht dissoziierendes Pikrat. Perchlorat, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON·HClO<sub>4</sub>, lange, dunkelblaue Nadeln. — Oxydationsprod VI (R = CH<sub>3</sub>), C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Oxydation mit Ferricyankalium oder besser mit Amylnitrit in

Nitrobenzol; aus Nitrobenzol schwachbraune Nadeln, die gegen 300° unter Zers. schwarz werden. Durch Cu-Pulver wird die blaue  $H_2SO_4$ -Lsg. grün u. gibt mit W. einen blauen, alkalil. Nd.; heißes Phenylhydrazin sowie  $Na_2S_2O_4$  (bei gewöhnlicher Temp.) eine blaue, luftempfindliche Lsg. Die blaue Hydrosulfküpe wird beim Sieden in wenigen Minuten gelb, mit Zn-Staub u.  $NH_3$  schnell schon bei gewöhnlicher Temp. — 3, *N*-Dimethyl-6,7-benzoylen- $\beta, \beta'$ -benzopyrrol,  $C_{17}H_{13}ON$ , aus vorwiegend mit Dimethylsulfat u. verd. NaOH in Acetonlsg., Reinigung über das Perchlorat, aus dem es durch Erwärmen mit Pyridin oder durch alkoh. K-Acetatlg. erhalten wird, aus verd. Methanol bei langsamem Abkühlen grünschillernde, rote, rhombenförmige Blättchen, bei schnellem Abkühlen rote Nadeln, die sich bei öfterem Befeuhten mit Lösungsm. in die Blättchen umwandeln; F. 187° (nach vorherigem Sintern; stark abhängig von der Art des Erhitzens); gibt mit Methan-KW-stoffen keine faßbaren Molekülverb. Die Eg.-Lsg. wird durch Permanganat + verd.  $H_2SO_4$ , die Pyridinlg. durch  $Br_2$  sofort entfärbt. — 6,7-Benzoylen- $\beta, \beta'$ -benzopyrrol, analog der 3-Methylverb. aus 1-Cyananthrachinon oder auch aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon; kristallisierte nicht — Oxydationsprod. VI ( $R = H$ ),  $C_{23}H_{11}O_2N_2$ , aus vorwiegend in Nitrobenzol mit Amylnitrit; nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol u. Sublimieren im  $CO_2$ -Vakuum (10 mm 335–365°), große, braune Nadeln, die sich bei 490° dunkel färben u. bei schnellem Erhitzen bei 508 bis 509° schmelzen (schwarze Fl.); alkal.  $Na_2S_2O_4$  gibt mit der amorphen Substanz ein grünes, recht luftbeständiges Kupensalz, das Baumwolle braun färbt; Oxydation mit  $CrO_3$  verläuft sehr langsam, aus dem Rk.-Prod. konnte Anthrachinon-1-carbonsäure isoliert werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1922–31. 7/11. 1934 Dresden, Techn. Hochschule.)

CORTE.

Hans Fischer und Alois Waibel, Über den Curtiuschen Abbau in der Pyrrolreihe. II. (I. vgl. C. 1930. II. 2130.) Es wurden 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäurehydrazid, 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-carbonsäurehydrazid, 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäuredihydrazid, 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäurehydrazid, 2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäurehydrazid u. 2,4-Dimethylpyrrol-5-essigsäurehydrazid dargestellt. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-carbonsäure wurde bei 130° mit Hydrazinhydrat decarboxyliert, 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-carbonsäure mit Hydrazinhydrat zum 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäurehydrazid umgesetzt. Die Pyrrolhydrazide bilden leicht Hydrochloride u. Benzalverb.; bei Anwesenheit einer Acetylgruppe entstand gleichzeitig das Hydraton, das mit HCl gespalten werden konnte. — Durch Umsetzung der wss. Lsgg. der Pyrrolhydrazidhydrochloride mit  $NaNO_2$  wurden 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbonsäureazid, 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-5-carbonsäureazid, 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureazid u. 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäurediazid dargestellt, weiter in großem Maßstabe das schon von H. FISCHER u. O. SÜS erhaltene 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol-5-carbonsäureazid u. 3-Brom-2,4-dimethylpyrrol-5-carbonsäureazid, wobei das letztere durch direkte Bromierung sowohl aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureazid wie aus 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol-5-carbonsäureazid gewonnen wurde. Es ergab mit  $SO_2Cl_2$  sowohl einen Dichlor- wie einen Trichlorkörper, die mit  $CH_3OH \cdot H_2O$  zu 3-Brom-4-methyl-2-formylpyrrol-5-carbonsäureazid bzw. zu 3-Brom-4-methyl-2-carbomethoxy-pyrrol-5-carbonsäureazid übergeführt wurden. — Durch Verkochen mit A. wurden einige Pyrrolazide in Urethane umgewandelt. Vers., aus diesen Urethanen durch direkte Spaltung Pyrrolamine zu erhalten, gelangen nicht; erst durch Hydrierung der entsprechenden Benzylurethane mit Pd-Mohr nach ROSENMUND u. ZETSCHKE (Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1921]. 2038) gelang die Darst. von 5-Amino-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrol u. die von 5-Amino-2,4-dimethyl-3-oxymethylpyrrol aus 2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol-5-benzylurethan. — Weiter wurden einige Dipyrrolharnstoffe u. Pyrrolphenylharnstoffe dargestellt, u. zwischen Pyrrolaziden u. 2,4-Dimethylpyrrol bzw. Kryptopyrrol Umsetzungen erzielt, wobei allerdings noch unsicher ist, ob die beiden Pyrrole mit der Imingruppe oder mit der freien Methingruppe in Rk. getreten sind. Schließlich wurden noch aus Pyrrolaziden einige Isocyanate dargestellt u. durch Red. mit Zn-Eg. in einem Falle ein Pyrrolcarbonsäureamid.

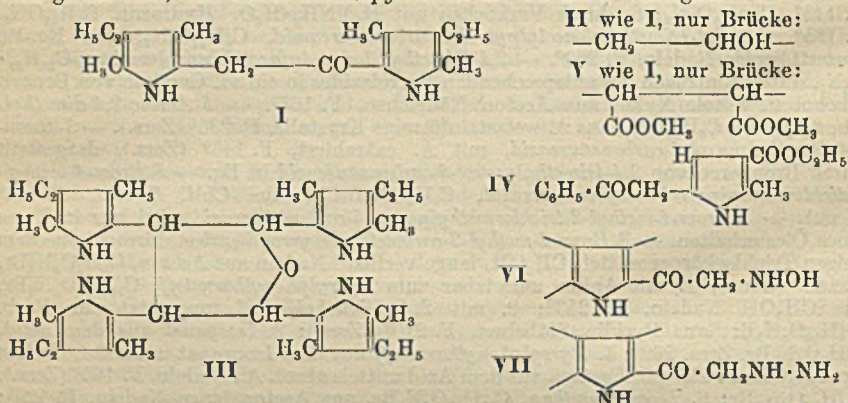
Versuche. Hydrazon des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäurehydrazides, aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol mit der doppelten Menge  $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$  ohne Lösungsm. im Handautoklaven mit Glaseinsatz durch 48-std. Erhitzen auf 130°; Fl. abdest. u. nochmals 24 Stdn. mit  $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$  erhitzen. Aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 185°,  $C_9H_{15}ON_5$ ; Kondensationsprod. mit Benzaldehyd;  $C_{23}H_{23}ON_5$ , aus A. Nadeln, F. 174°. — 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäurehydrazidhydrochlorid durch längeres Stehen des obigen Hydrazons in A. + HCl konz., aus W. lange Nadeln, F. 262°,  $C_9H_{14}$ .

$O_3N_3Cl$ . — *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureazid*; durch tropfenweises Versetzen der filtrierten Lsg. des obigen Hydrazons in 10%ig. HCl bei 0° mit  $NaNO_2$  Lsg. bis KJ-Stärkepapier gebläut wird. Das Azid wird abgeseugt, mit W. gewaschen u. an der Luft getrocknet, mit Ä. extrahiert u. aus Aceton umkrystallisiert, lange Nadeln, F. 134°,  $C_9H_{10}O_2N_4$ . — *3-Brom-2,4-dimethylpyrrol-5-carbonsäureazid*,  $C_9H_9ON_3Br$ , aus Aceton krystallisiert, F. 146° (Zers.). — *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrolphenylharnstoff*,  $C_{16}H_{17}O_2N_3$ , aus A. kryst. Nadeln, Zers. 248°. Durch Eintragen von 1 g *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureazid* in 3 cem auf 140° erhitztes Anilin. — Das *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureazid* ergibt: 1. mit Aceton gekocht, *Dipyrrylharnstoff*,  $C_{17}H_{22}O_3N_4$ , aus Pyridin Stäbchen, F. 331°; 2. mit *2,4-Dimethylpyrrol* umgesetzt, Verb.  $C_{15}H_{19}O_2N_3$ , aus Pyridin Stäbchen, F. 242° (Zers.); 3. mit *Kryptopyrrol* Verb.  $C_{17}H_{23}O_2N_3$ ; 4. durch Verkothen mit Eg. *Di-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrrolphenylharnstoff)*,  $C_{17}H_{22}O_3N_4$ , F. 331°; 5. durch Verkothen mit Pyridin dasselbe Ergebnis; 6. durch Erwärmen mit absol. Xylol *Isocyanat*,  $C_9H_{10}O_2N_2$ , F. 301° (Zers.); daraus durch Umsetzung mit *Kryptopyrrol* Verb.  $C_{17}H_{22}O_2N_3$  unter 3.; 7. durch Verkothen mit absol. A. 10 Stdn. Öl, mit Ä. krystallisiert, aus Pyridin-PAc. Stäbchen, F. 143°,  $C_{11}H_{16}O_4N_2$ ; 8. durch Verkothen mit  $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ . Hydrazon,  $C_9H_{15}ON_5$ , F. 185°. — *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureamid*,  $C_9H_{12}O_2N_2$ , aus Eg.-W. lanzettförmige Nadeln, F. 266°. — *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-benzylurethan*,  $C_{16}H_{18}O_2N_2$ , durch Eintragen des entsprechenden Pyrrolazides in ein sd. Gemisch von Benzylalkohol u. absol. Xylol, aus Aceton Nadelchen, F. 163°. — *5-Amino-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrol*,  $C_9H_{12}ON_2$ , aus A. wetzsteinförmige Krystalle, F. 235° (Zers.). — *3-Brom-2,4-dimethylpyrrol-5-carbonsäureazid*, mit Ä. extrahiert, F. 146° (Zers.), dargestellt durch Bromieren von *2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureazid* in Eg. — *3-Brom-4-methyl-2-dichlormethylpyrrol-5-carbonsäureazid*,  $C_8H_9ON_2BrCl_2$ , aus Chlf. Tafeln, F. 144° (Zers.). — *3-Brom-4-methyl-2-trichlormethylpyrrol-5-carbonsäureazid* wird nur in Form eines Öles erhalten. — *3-Brom-4-methyl-2-carbomethoxy-pyrrol-5-carbonsäureazid* aus dem obigen Trichlorkörper mittels  $CH_3OH$ , lange verfilzte Nadeln aus Aceton,  $C_8H_7O_3N_4Br$ , F. 142° (Zers.); 1. mit Anilin umsetzbar zum *Pyrrylphenylharnstoff*,  $C_{14}H_{14}O_3N_3Br$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 253°; 2. mit *2,4-Dimethylpyrrol* umgesetzt zur Verb.  $C_{14}H_{16}O_2N_3Br$ , aus Pyridin Stäbchen, F. 210° (Zers.); 3. *Isocyanat* aus dem Azid,  $C_8H_7O_2N_2Br$ , Zers. 260°; 4. *Pyrrylphenylharnstoff* aus dem Isocyanat u. Anilin, Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 253°; 5. *Urethan* aus dem Azid mittels absol. A., Nadeln, F. 165° (Zers.),  $C_{10}H_{13}O_4N_2Br$ ; 6. *Isoamylurethan*,  $C_{15}H_{17}O_4N_2Br$ , aus Aceton lange Nadeln, F. 129°; 7. *Benzylurethan*,  $C_{15}H_{15}O_4N_2Br$ , aus Aceton Nadeln, F. 201° (Zers.). — *3-Brom-4-methyl-2-formylpyrrol-5-carbonsäureazid*,  $C_7H_5O_2N_4Br$ , aus Aceton-W. Nadeln, F. 133° (Zers.). — *3-Brom-4-methyl-2-formylpyrrol-5-äthylurethan*,  $C_9H_{11}O_3N_2Br$ , aus A. oder Chlf. Tafeln, F. 208° (Zers.); *Aldazin* des *Urethans*,  $C_{18}H_{22}O_4N_6Br_2$ , aus A. orangegelbe Blättchen, F. 239° (Zers.). — *2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol-5-carbonsäureazid* aus *2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureazid* mittels HCN, HCl in Ä.; Einw. von Brom ergibt *3-Brom-2,4-dimethylpyrrol-5-carbonsäureazid*, F. 146°.  $C_8H_9ON_3$ . — *5-Amino-2,4-dimethyl-3-oxymethylpyrrol*, durch Red. des entsprechenden Benzylurethans mit Pd-Mohr,  $C_7H_{12}ON_2$ , mit Chlf.-PAc. umkrystallisiert; > 200° Zers. — *Monohydrazid* des *2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrols*,  $C_{10}H_{15}O_4N_3$ , aus A. Prismen, F. 205° (Zers.); *Benzalverb.*,  $C_{17}H_{19}O_3N_3$ , F. 189°; *Hydrochlorid*,  $C_{16}H_{16}O_3N_3Cl$ , aus A. Tafeln, F. 249°; *Azid*,  $C_{10}H_{12}O_3N_4$ , aus Aceton Nadeln, F. 145°. — *Dihydrazid* des *2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrols*,  $C_8H_9O_2N_5$ , Blättchen aus A., F. 262° (Zers.). — *2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbäthoxyuretidiazid*,  $C_8H_9O_2N_7$ , aus Aceton lange Nadeln, trocken explodiert es bei 119°. — *2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dibenzyläurethan*,  $C_{22}H_{23}O_4N_3$ , F. 177°. — *2,4-Dimethylpyrrol-5-essigsäurehydrazid*,  $C_8H_{13}ON_3$ , aus A. büschelförmig angeordnete Nadeln, F. 157° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 512. 195—217. 6/9. 1934. München, Techn. Hochschule.)

SIEDEL.

**Hans Fischer und Chittaranjan Barat**, Zur Kenntnis der *Pyrryläthanone*. (Vgl. C. 1930. II. 3032; 1931. I. 3559; 1932. I. 1372.) Durch Umsetzung von  $\alpha$ -*Chloracetylpyrrolen* mit *Pyrrylmagnesiumhalogeniden* wurden gewonnen: *3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrroöthanon-2'* (I) u. *3,3',5'-Trimethyl-5,4'-diäthylpyrroöthanon-2'*. — Als weitere Methode zur Gewinnung von symm. *Pyrryläthanonen* hat sich die Umsetzung von *Pyrrylmagnesiumhalogeniden* mit *Chloracetylchlorid* bewährt. Bei dem *Kryptopyrroläthanon* (I) gelang mit Al in alkoh.-wss. KOH die Red. zum entsprechenden *Äthanol* (II). Wie die *Dipyrrylketone* so reagieren auch die *Dipyrryläthanone* mit Carbonylreagentien nicht; nur mit  $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$  findet Umsetzung zu Hydrazonen

statt, die beim Erhitzen in Ketazine übergehen. — Das Äthanon (I) wurde in alkal.-alkoh. Lsg. durch Kochen bei Anwesenheit von Luft u. bei Umsetzung mit  $H_2O_2$  in Alkalien in eine Verb. umgewandelt, bei der es sich wohl um einen dem *Bidesyl* analogen Körper handelt; denn bei der Red. mit Zn in wss.-alkoh. Lauge entsteht daraus eine Verb., deren Analyse für ein *Tetrapyrrolyltetrahydrofuran*deriv. (III) spricht. — Weiter wurde eine Reihe von *Pyrrylphenyläthanonen* nach ODDO (Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 1019) dargestellt u. ihre Rk.-Fähigkeit im Vergleich mit den *Dipyrrolyläthanonen* untersucht. — Eine Verb. vom Typ (IV) wurde durch Umsetzung von *2-Methyl-3-carbäthoxy*pyrrol mit  $\omega$ -Chloracetophenon nach FRIEDEL-CRAFTS erhalten. — In Anlehnung an O. DIELS u. ALDER (C. 1932. I. 69) wurde aus *Acetylcendricarbonsäuredimethylester* u. *Kryptopyrrol* die Verb. (V) dargestellt, die nach dem Vers. das entsprechende Äthan unter spontaner Decarboxylierung lieferte. — Schließlich werden eine Reihe von  $\alpha$ -Chloracetyl-substituierten *Pyrronen* beschrieben, die mit Alkoholen zu *Äthoxyacetylpyrrolen*, mit Anilin zu den entsprechenden *Anilinoderiv.*, mit  $H_2NOH \cdot HCl$  u. Hydrazin zu Verbb. vom Typ VI u. VII umgesetzt wurden. Aus dem letzteren Vorh. wird geschlossen, daß die *Chloracetopyrrole* in der Enolform vorliegen.



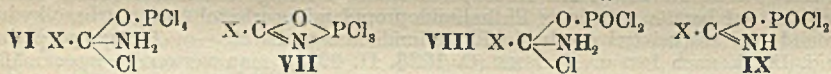
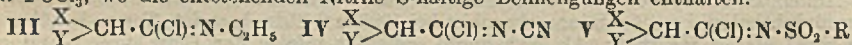
Versuche. *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-chloracetylpyrrol* =  $\alpha$ -Chloracetylkryptopyrrol, Darst. a) aus *Kryptopyrrol* u. *Chloracetonitril*; b) aus *Kryptopyrrol-MgBr*-Verb. u. *Chloracetylchlorid*; aus A. prismat. Nadeln, F. 149°; Cu-Salz,  $Cu(C_{11}H_{13}ONCl)_2$ , aus Bzl. olivgrüne Nadeln, F. 200—202°. — *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-(äthoxyacetyl)pyrrol*,  $C_{12}H_{19}O_2N$ , aus  $\alpha$ -Chloracetylkryptopyrrol durch  $\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen mit  $C_2H_5ONa$  auf 100°; aus  $CH_3OH \cdot H_2O$  Schuppen, F. 87°. — *Anilinoderiv.* des  $\alpha$ -Chloracetylkryptopyrrols,  $C_{16}H_{20}ON_2$ , aus Pyridin-W. Nadeln, F. 185°. — *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-(w-hydroxyaminoacetyl)pyrrol*,  $C_{10}H_{16}O_2N_2$ , aus  $CH_3OH \cdot W$ . gelbe Nadeln, F. 142°. — *2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-(w-hydrazinoacetyl)pyrrol*,  $C_{10}H_{17}ON_3$ , aus A.-PAc. orange Prismen, F. 153°. — *Dimethylaminoderiv.* des  $\alpha$ -Chloracetylkryptopyrrols,  $C_{12}H_{22}ON_2Cl$ , aus Chlf.-Ä. kleine Prismen, F. 200°; dessen freie Base;  $C_{12}H_{20}ON_2$ , aus A. gelbe Prismen. — *2,4-Dimethyl-5-(chloracetyl)pyrrol-3-propionsäuremethylester*,  $C_{12}H_{18}O_3NCl$ , aus *Kryptopyrrol-carbonsäuremethylester* u. *Chloracetonitril*, aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 118°; Cu-Salz,  $Cu(C_{12}H_{15}O_3NCl)_2$ , aus Bzl. olivgrüne Nadeln, F. 188°; *Anilinoderiv.*,  $C_{16}H_{22}O_2N_2$ , aus A. gelbe Prismen, F. 170°. — *2-Methyl-4-äthyl-5-(chloracetyl)pyrrol*,  $C_9H_{12}ONCl$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 122°; Cu-Salz,  $Cu(C_9H_{11}ONCl)_2$ , aus Bzl. olivgrüne Nadeln, F. 220°. — *4-Methyl-2-äthyl-5-(chloracetyl)pyrrol*,  $C_9H_{12}ONCl$ , aus A.-W. Nadeln, F. 109°. — *2,4-Diäthyl-5-(chloracetyl)pyrrol*, aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 118°;  $C_{10}H_{14}ONCl$ . — *2,3,4-Trimethyl-5-(chloracetyl)pyrrol*,  $C_9H_{12}ONCl$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 165°. — *2,4-Dimethyl-5-(chloracetyl)pyrrol*,  $C_8H_{10}ONCl$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 138°. *2,4-Dimethyl-5-(w-hydrazinoacetyl)pyrrol*,  $C_8H_{13}ON_3$ , aus A.-PAc. gelbe Prismen, F. 150°. — *4-Methyl-2,3-diäthyl-5-(chloracetyl)pyrrol*,  $C_{11}H_{16}ONCl$ , aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 112°. *2,4-Dimethyl-3-propyl-5-(chloracetyl)pyrrol*,  $C_{11}H_{16}ONCl$ , aus  $CH_3OH$  Schuppen, F. 133°; *Hydroxylaminoderiv.*,  $C_{11}H_{18}O_2N_2$ , aus  $CH_3OH \cdot W$ . gelbe Nadeln, F. 145°. *2,4-Dimethyl-5-(chloracetyl)-3-carbäthoxy*pyrrol,  $C_{11}H_{14}O_3NCl$ , aus Eg. Nadeln, F. 192°. — *2,4-Dimethyl-3-(chloracetyl)-5-carbäthoxy*pyrrol,  $C_{11}H_{14}O_3NCl$ , aus A. Nadeln, F. 162°. *3-Methyl-2-(chloracetyl)pyrrol-4-propionsäure* =  $\alpha$ -Chloracetylopsopyrrolcarbonsäure,  $C_{10}H_{12}O_3NCl$ ,

aus A. Nadeln, F. 182°. — 2-Methyl-5-(chloracetyl)-3-carbäthoxyppyrol,  $C_{10}H_{12}O_3NCl$ , aus Eg. feine Nadeln, F. 220°. — 3-Oxy-5-methyl-2-(chloracetyl)-4-carbäthoxyppyrol,  $C_{10}H_{12}O_4NCl$ , aus Eg. Nadeln, F. 250° (Zers.). — 2-Oxy-5-methyl-3-(chloracetyl)-4-carbäthoxyppyrol,  $C_{10}H_{12}O_4NCl$ , aus A. Nadeln, F. 208°. — 3-Methyl-4-äthyl-2-(chloracetyl)-ppyrol,  $C_9H_{12}ONCl$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 118°. — 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrroäthanon-(2') (I), aus  $CH_3OH$  verfilzte Nadeln, F. 142°; Hydrazon, F. 100—105°; Ketazin,  $C_9H_{12}N_6$ , mit  $CH_3OH$  extrahiert, gelbe hexagonale Tafeln, F. 158°; Red. zum Äthanol II,  $C_{15}H_{20}ON_2$ , aus PAc. Prismen, F. 110°. — 3,3',5'-Trimethyl-5,4'-diäthylpyrroäthanon-(2'),  $C_{17}H_{22}ON_2$ , aus A. Nadeln, F. 157°. — Kondensationsprod. von Kryptopyrrol mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (V),  $C_{22}H_{32}O_4N_2$ , aus A. Tafeln, F. 188°. — 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diäthylpyrroäthan,  $C_{18}H_{22}N_2$ , aus  $CH_3OH$ -W. Nadeln, F. 140°. — Dehydrierungsprod. des [Biskryptopyrrol]-äthanons,  $C_{30}H_{54}O_2N_4$ , aus Pyridin-A. Prismen, F. 230°; reduziert mit  $KOH$ -Zn entsteht daraus eine Verb.  $C_{30}H_{54}ON_4$ , aus Eg.-Ester gelbliche Prismen, F. 184°. — Dehydrierungsprod. des 3,3',5'-Trimethyl-5,4'-diäthylpyrroäthanons-(2'),  $C_{34}H_{46}O_2N_4$ , aus Pyridin-A. gelbe Prismen, F. 215°. — 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol-5-benzylketon,  $C_{16}H_{18}ON$ , aus  $CH_3OH$  prismat. Nadeln, F. 146°; Diacetylderiv.,  $C_{20}H_{22}O_2N_3$ , F. 160°; Benzoylderiv.,  $C_{22}H_{22}ON_3$ , F. 142°; Ketazin,  $C_3H_3N_3$ , F. 155°; Oxim,  $C_{16}H_{20}ON_2$ , F. 120°. — 4-Methyl-2-äthylpyrrol-5-benzylketon,  $C_{15}H_{17}ON$ , aus  $CH_3OH$  weiße Nadeln, F. 120°; Hydrazon,  $C_{30}H_{34}N_4$ , F. 135°; Oxim,  $C_{15}H_{18}ON_2$ , F. 128°. — 4-Methyl-2,3-diäthyl-5-benzylketon,  $C_{17}H_{21}ON$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 110°; Hydrazon; Ketazin,  $C_{31}H_{12}N_3$ , aus  $CH_3OH$  gelbe Prismen, F. 145°. — 2,4-Dimethylpyrrol-5-benzylketon,  $C_{14}H_{16}ON$ , aus A. in Nadeln, F. 172°; Hydrazon,  $C_{14}H_{17}N_3$ , F. 100°, Ketazin,  $C_{28}H_{30}N_4$ , F. 198°. — 2-Methyl-4-äthylpyrrol-5-benzylketon,  $C_{15}H_{17}ON$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 121°. — 2,3,4-Trimethylpyrrol-5-benzylketon,  $C_{15}H_{17}ON$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 134°. — 2,4-Diäthylpyrrol-5-benzylketon,  $C_{16}H_{19}ON$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 100°. — 2-Methyl-3-carbäthoxyppyrol-5-benzylketon,  $C_{16}H_{17}O_3N$ , aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 168°. — 2,4-Dimethyl-3-propylpyrrol-5-benzylketon,  $C_{17}H_{21}ON$ , aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 130°. — 2-Methyl-3-carbäthoxy-5-benzoylpyrromethan (IV),  $C_{16}H_{17}O_3N$ , aus A. hellgelbe Prismen, F. 205°. (Liebigs Ann. Chem. 512. 217—38. 6/9. 1934. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

**Marcel Mottier**, Untersuchungen in der Carbazolreihe. Darstellung des 1- $\gamma$ -Aminopropylaminocarbazols. Das durch Kondensation von 1-Aminocarbazol mit  $\gamma$ -Brompropylphthalimid u. nachfolgende Verseifung hergestellte 1- $\gamma$ -Aminopropylaminocarbazol wurde auf Wrkg. gegen Malaria untersucht; das Dihydrochlorid ist ebenso wie 1-Aminocarbazolhydrochlorid völlig unwirksam. — Die Kondensation von  $\gamma$ -Brompropylphthalimid mit 1-Aminocarbazol ist bei 100° in 2 Stdn. beendet; Temp.-Erhöhung bewirkt starke Harzbdg. Als Nebenprod. entsteht infolge der Einw. von 1-Aminocarbazol auf bereits gebildetes Phthalimidopropylaminocarbazol Aminocarbazolhydrobromid; die hierbei frei werdende Phthalimidobase verharzt. —  $\gamma$ -Brompropylphthalimid, Darst. nach ING u. MANSKE (C. 1926. II. 2968); man verwendet zweckmäßig etwas mehr Trimethylenbromid als dort angegeben. Bei der Darst. von Trimethylenbromid (Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, S. 28) ist es vorteilhafter, das Rk.-Gemisch mit W.-Dampf zu destillieren. — 1-Aminocarbazol, durch Red. von 1-Nitrocarbazol mit  $Na_2S_2O_4$  in alkoh.  $NaOH$ . F. 193° aus Bzl.  $HCl$ -Salz, grünlichgelbes Krystallpulver, wird von 250° an schwarz, schm. gegen 308°.  $C_{12}H_{11}N_2 + HBr$ , grünliches Krystallpulver aus absol. A.-Ä., wird bei 295° schwarz, schm. gegen 315°. 1- $\gamma$ -Phthalimidopropylaminocarbazol,  $C_{23}H_{19}O_2N_3$ , orangefarbenes Krystallpulver mit 1  $H_2O$  aus A., F. 163—164° (wasserfrei).  $HBr$ -Salz, gelbliches Pulver, F. 205—207°. 1- $\gamma$ -Aminopropylaminocarbazol,  $C_{15}H_{17}N_3$ , durch Erhitzen von 1- $\gamma$ -Phthalimidopropylaminocarbazol mit Hydrazinhydrat in sd. absol. A. Schwach bräunliche Kristalle aus Toluol, F. 154°.  $C_{15}H_{17}N_3 + 2 HCl$ , F. 230,5—231,5°. (Helv. chim. Acta 17. 1130—35. 1/10. 1934. London SW 7, Imperial College u. Genf, Univ.) OSTERTAG.

**Julius v. Braun und Walter Rudolph**, Amid- und Imidchloride nichtaromatischer Säuren. IX. Mitt. (VIII. vgl. C. 1934. I. 1801.) Auf Grund elektronentheoret. Überlegungen wurde geschlossen, daß die Stabilität, die Verringerung der Zersetzlichkeit von Imidchloriden, erheblich zunehmen muß, wenn man von Verb. wie III zu Verb. wie IV, V usw. übergeht. Die Nachprüfung früherer Verss. von WALLACH (Liebigs Ann. Chem. 184 [1877]. 1), die diesen Erwartungen zu widersprechen schienen, zeigte, daß die in der Kälte gebildeten Imidchloride, wie  $Cl \cdot CH_2 \cdot C(Cl) : N \cdot POCl_2$  in der Wärme gar keine Verharzungserscheinungen zeigen; sie werden lediglich in Nitril (z. B.  $Cl \cdot CH_2 \cdot CN$ ) u.  $POCl_3$  gespalten. Gleiche Ergebnisse lieferte die Unters. der Imidchloride

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , u. nur beim Carboxäthyl- u. Cyanrest ergaben sich Abweichungen. Beim *Chloracetylurethan*, das mit 1 Mol  $\text{PCl}_5$  zur Hälfte unverändert bleibt u. zur Hälfte  $\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  liefert, schützt also die Gruppe  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  den N nicht genügend; eine H-Verschiebung tritt ein, u. an sie schließt sich (vgl. C. 1927. II. 815) die Cl-Aufnahme u. Chlorierung von  $\text{CH}_2\text{Cl}$  zu  $\text{CHCl}_2$ . Bzgl. der Cyangruppe scheint nach Verss. beim *Acetylcyanamid* das primär gebildete Imidchlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{CN}$  sich durch eine für Cyanverb. charakterist. Polymerisation zu verändern. — In der  $\text{POCl}_2$ - u. in der  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2$ -Reihe findet bei höherer Temp. eine Spaltung der Imidchloride statt, unter Bldg. von Nitrilen u.  $\text{POCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ . — Die Wärnelabilität der sich von der Essigsäure u. den gechlorten Essigsäuren ableitenden Vertreter nimmt in der Reihenfolge der Reste  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3$  zu, was auch vom elektron. Standpunkt aus verständlich ist. — Aus Verss. über die Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf die Amide der Essigsäure u. der gechlorten Essigsäuren ergibt sich, daß die Verb.  $\text{X} \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$  immer die wenig stabilen Zwischenprod. bei der bekannten Bldg. von Nitrilen aus Säureamiden  $\text{X} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  u.  $\text{PCl}_5$  sind. Ihre Bldg. erfolgt über VI, das zunächst in  $\text{X} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{O} \cdot \text{PCl}_4$ , dann in VII u. daraus durch Ringsprengung in  $\text{X} \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$  übergeht. — Daß dies wohl der Weg ist, der bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf ein Säureamid eingeschlagen wird, folgt auch daraus, daß  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  u.  $\text{POCl}_3$  miteinander  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CN}$  liefern u. daß bei der Rk. von  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  u.  $\text{PCl}_5$   $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CN}$  nicht nachweisbar auftritt, sondern dabei zu 100° das ganz beständige  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$  gebildet wird. — Alle Säureamide lassen sich mit  $\text{POCl}_3$  beim Erwärmen sehr leicht in Nitrile überführen; zu einer solchen quantitativen Überführung kommt man mit  $1/2$ — $1/3$  Mol pro 1 Mol Amid aus:  $\text{POCl}_3$  geht dabei in Ortho- oder Metaphosphorsäure über. Bei dem Vorgang dürfte zuerst VIII entstehen, das in IX übergeht u. sich dann in  $\text{X} \cdot \text{C} : \text{N} + \text{HO} \cdot \text{POCl}_2$  (X) spaltet; X disproportioniert sich aber nach  $2 \text{HO} \cdot \text{POCl}_2 = \text{POCl}_3 + \text{PO}_3\text{H} + \text{HCl}$  oder  $3 \text{HO} \cdot \text{POCl}_2 = 2 \text{POCl}_3 + \text{PO}_3\text{H}_2$  u.  $1/2$  oder  $2/3$  des  $\text{POCl}_3$  kehren in die Rk. zurück. Danach genügt  $1/4$  Mol  $\text{PCl}_5$  zur Umwandlung eines Amids in ein Nitril, was auch erreicht werden konnte. — Die prakt. Bedeutung des  $\text{POCl}_3$  zur Darst. von Säurenitrilen besteht darin, daß es ein bequemerer Arbeiten als das  $\text{PCl}_5$  ermöglicht u. daß es bei Oxy- u. Ketoamiden die O-haltigen Gruppen weniger als das  $\text{PCl}_5$  angreift. — Bei der Rk. mit  $\text{POCl}_3$  handelt es sich nicht um eine primäre Anlagerung an die C : O-Gruppe. — Auch mit *Phosphorsulfochlorid*  $\text{PSCl}_3$  entstehen Nitrile, der Verlauf der Rk. ist aber komplizierter; dasselbe gilt auch für die Rk. zwischen Thioamiden u.  $\text{POCl}_3$ , wo die entstehenden Nitrile S-haltige Beimengungen enthalten.

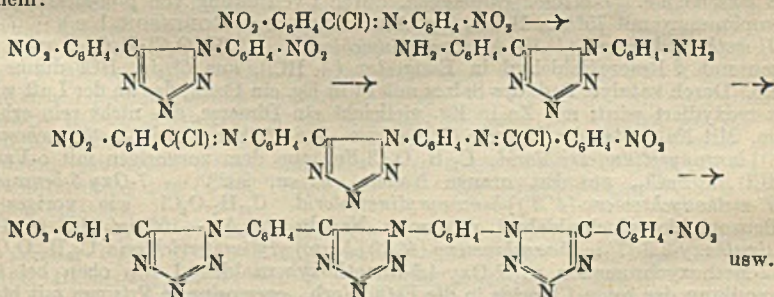


Versuche. *Chloracetylurethan*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  (F. 130°), gibt mit 1 Mol  $\text{PCl}_5$  neben  $\text{PCl}_3$  u.  $\text{POCl}_3$  das *Imidchlorid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_3$  (s. o.); Kp.<sub>11</sub> 115—118°; raucht an der Luft; gibt sehr leicht mit k. W. das dem Imidchlorid entsprechende *Dichloracetylurethan*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{NCl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$ ; Nadeln, aus W., F. 98°. — Das Imidchlorid gibt mit 2 Mol. Anilin das *Amidin*  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CHCl}_2$ ; F. 143° (nicht ganz scharf); Kp.<sub>0.15</sub> 160°. — *Acetylcyanamid*  $\text{CN} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  gibt in Chlf. mit 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  bei 0°, dann bei 60° neben  $\text{POCl}_3$  im wesentlichen das Imidchlorid  $\text{CN} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_3$ . — *Benzolsulfonylacetylamid* gibt mit 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  beim Erhitzen im Hochvakuum neben  $\text{POCl}_3$  etwas Benzolsulfochlorid u. das *Imidchlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NC} \text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_3$ ; hellgelbe, stechend riechende Fl., Kp.<sub>0.15</sub> 130°. Gibt bei nochmaligem Dest., auch schon bei Raumtemp., *Acetonitril* u. *Benzolsulfochlorid*. — Das Imidchlorid gibt mit 2 Mol. Anilin in Ä. salzsaurer Anilin u. das *Amidin*  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ ; Nadeln, aus Essigester + PAe., F. 157°. — *Benzolsulfonylacetylamid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NCIS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ ; aus *Benzolsulfamid* + *Chloracetylchlorid* bei 140°; aus Bzl., F. 106°. — Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$  u. Dest. verlaufen wie beim Benzolsulfonylacetylamid. — *Imidchlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , Kp.<sub>0.15</sub> 160—164°; hellgelb, riecht scharf. — Gibt mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  in Bzl. durch Austausch beider Cl-Atome durch  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  die *Base*, die als *Pikrat*  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ , F. 145°, isoliert wurde. — Benzolsulfonylchloracetamid gibt mit 3 Mol  $\text{PCl}_5$  bei 120° ( $2\frac{1}{2}$  Stdn.) u. Dest. etwas  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$  u. das vom *Benzolsulfonyldichloracetamid* sich ableitende *Imid-*

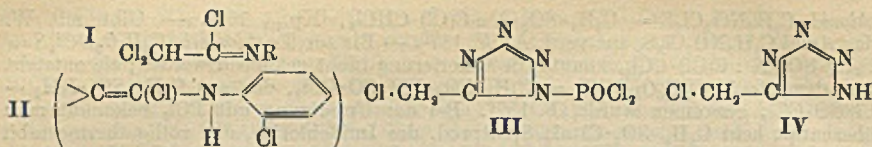


chlorid  $C_6H_5NO_2Cl_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : C(Cl) \cdot CHCl_2$ , Kp.<sub>0,5</sub> 160°. — Gibt mit W. das Amid  $C_6H_5NO_2Cl_2S$ , aus verd. A., F. 137°. — Bis zur *Trichlorverb.*  $C_6H_5O_2NCl_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : C(Cl) \cdot CCl_3$ , konnte die Chlorierung nicht getrieben werden; sie entsteht aus dem Amid  $C_6H_5O_3NSCl_3 = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ , das aus  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2 + Cl \cdot CO \cdot CCl_3$  gewonnen wurde, F. 157°. Bei der Umsetzung mit  $PCl_5$  bekommt man überhaupt kein  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$  als Spaltprod. des Imidchlorids, das völlig thermostabil ist; Kp.<sub>0,2</sub> 158°; F. 88°. — Die Angaben von WALLACH (l. c.) über *Trichloracetimidchloridphosphorsäuredichlorid*  $Cl_2PO \cdot N : N(Cl) \cdot CCl_2$  werden bestätigt; Bldg. neben  $POCl_3$  aus 1 Mol. Trichloracetamid + 1 Mol.  $PCl_5$  auf dem W.-Bade, Kp.<sub>11</sub> 140°; F. 80°. — Im Gegensatz zu den Angaben von WALLACH ist das Verh. der *Dichlorverb.*  $C_2HONCl_2P = Cl_2PO \cdot N : C(Cl) \cdot CHCl_2$ ; Bldg. aus  $Cl_2CH \cdot CO \cdot NH_2 + PCl_5$  neben  $POCl_3$ ; Kp.<sub>0,3</sub> 92–94°; F. 39°. — Gibt bei vorsichtiger Hydrolyse  $Cl_2PO \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$ . — Bei der Monochlorverb. macht sich die Thermolabilität sehr bemerkbar. *Monochloracetamid* gibt mit  $PCl_5$  neben  $POCl_3$  bei 20°/0,2 mm vermutlich  $Cl \cdot CH_2 \cdot CN$ . Um diese Spaltung einzudämmen, steigert man schnell die Temp. u. kann bei 100°/0,2 mm das *Imidchlorid*  $C_2H_5ONCl_2P = Cl_2PO \cdot N : C(Cl) \cdot CH_2Cl$  isolieren. — Gibt mit Anilin statt des erwarteten Amidins unter Hydrolyse der Imidchloridgruppe eine Cl-freie Base vom F. 156°, anscheinend  $(C_6H_5 \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . — Das noch thermolabilere  $Cl_2PO \cdot N : C(Cl) \cdot CH_2$  konnte nicht gefaßt werden; *Acetamid* gibt mit  $PCl_5$  bei schwachem Erwärmen bei Normaldruck oder im Vakuum  $POCl_3 + CH_3 \cdot CN$ . — *Trichloracetamid* gibt mit  $POCl_3$  ( $\frac{1}{2}$  Mol) bei 80–110° u. Normaldruck *Trichloracetnitril*; bei Anwendung von  $Cl_2CH \cdot CO \cdot NH_2$  bildet sich das *dimolekulare Nitril*  $(Cl_2CH \cdot CN)_2$ , F. 70°. — Benzamid gibt mit  $\frac{1}{4}$  Mol  $PCl_5$  oder  $\frac{1}{4}$  Mol  $POCl_3$  auf dem W.-Bade *Benzonitril* neben  $PO_3H$  u.  $PO_1H_3$ . — Mit  $POCl_3$  wurde erhalten: *o-Nitrobenzonitril* aus *o-Nitrobenzamid*, *Nitril der Laurinsäure*, Kp.<sub>12</sub> 140–142° aus *Laurinsäureamid*, *Dinitril*  $CN \cdot [CH_2]_4 \cdot CN$  aus *Adipinsäureamid*. — *Dicyclopentyl-essigsäureamid*, aus dem Säurechlorid (Kp.<sub>11</sub> 140°) mit  $NH_3$  in Ä.; F. 215°. Gibt mit  $POCl_3$  das *Nitril*  $C_{12}H_{19}N$ ; Kp.<sub>0,3</sub> 90°; Krystalle, F. 35°. — *Methylacetessigsäureamid* gibt mit  $POCl_3$  das *Nitril*  $C_6H_5ON = CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ ; Kp.<sub>12</sub> 68–70°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1762–70. 10/10. 1934. Frankfurt a. M.) BUSCH.

**J. von Braun**, *Amid- und Imidchloride, ihre Umformungen und synthetischen Verwendungen.* (Vgl. vorst. Ref. u. früher.) Es wird eine zusammenfassende Darst. u. Literaturübersicht über die Entw. auf diesem Gebiet gegeben, die von den Imidchloriden  $R \cdot C : (NR')Cl$  u. den ihnen eng verwandten Amidchloriden  $R \cdot C(NR_2')Cl_2$  aus Brücken zu scheinbar weitab liegenden Stoffklassen zu schlagen erlaubt hat. — Von den 4 Typen der Imidchloride: 1.  $R_{ar} \cdot C : (NR_{ar})Cl$ , 2.  $R_{ar} \cdot C : (NR_{al})Cl$ , 3.  $R_{al} \cdot C : (NR_{ar})Cl$ , 4.  $R_{al} \cdot C : (NR_{al})Cl$  wurde zuerst das Verh. der dem Typus 1 entsprechenden Verbb. geklärt, dann die weniger einfach sich verhaltenden Imidchloride 2 u. zuletzt die vom Typus 3 u. 4, deren Bearbeitung die größten Schwierigkeiten bot. — Von noch nicht veröffentlichten Unters. wird folgendes mitgeteilt: Mit freier  $N_2H$  kann man im Sinne der Formeln:



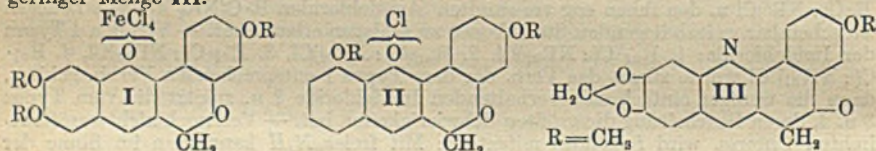
in das Gebiet recht hochmolekularer, *abwechselnd aus Benzol- u. Tetrazolkernen kettenförmig aufgebauter Verbb.* gelangen; sie können je nach Anwendung von *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzoylresten im Zustande verschieden hoher molekularer Symmetrie erhalten u. in bezug auf den *Einfluß dieser Symmetrie auf das Krystallsystem* untersucht werden. — Die Gruppierung I behindert besonders stark die H-Verschiebung u. macht ein Imidchlorid beständig; die Ursache ist wohl darin zu suchen, daß der positive H im Anziehungsbereich des elektronegativen Cl bleibt u. weniger geneigt ist, an den gleichfalls



elektronegativen N zu rutschen. In folgenden weiteren 3 Fällen wird bei einem Imidchlorid 3 oder 4 die H-Verschiebung bzw. Amidinbildg. herabgedrückt u. das primäre Prod. der  $\text{PCl}_5$ -Einw. leidlich beständig gemacht: Wenn ein Deriv. einer  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Säure vorliegt, weil in  $>\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{NR}$  die H-Verschiebung die Erzeugung eines Paares von ungeru sich bildenden kumulierten Doppelbindungen ( $>\text{C}=\text{C}(\text{Cl})-\text{NHR}$ ) zur Folge hätte. Wenn in 3 als  $\text{R}_{\text{ar}}$  ein o-substituierter arom. Rest auftritt, der teils durch räumliche Behinderung, teils (z. B. bei Cl) auch durch elektr. Anziehung den H nach der Verschiebung II an der Amidinkondensation hindert. Wenn in 4 als Substituent am N ein Rest vom Charakter eines Dipols auftritt, dessen positive Seite dem N zugewandt ist u. dessen negativen Charakter, also auch die Anziehung auf den H mehr oder weniger paralyisiert. Als solche Reste ließen sich z. B.  $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , vor allem aber  $-\text{POCl}_2$  ermitteln (vgl. vorst. Ref.). Mit derartig stabilisierten Imidchloriden lassen sich Umformungen vornehmen, die den mit 1 u. 2 durchführbaren entsprechen. — Setzt man  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{Cl})=\text{NPOCl}_2$  der Einw. von freier  $\text{N}_3\text{H}$  aus, so erhält man das *Tetrazolderiv.* III, das sich durch Hydrolyse leicht in das *Chloromethyltetrazol* IV verwandelt. (Angew. Chem. 47. 611—15. 1/9. 1934. Frankfurt a. M.)

BUSCH.

E. Keller und Robert Robinson, *Pyryliumsalze mit zwei kondensierten Benzopyrylankern.* Nach PERKIN, RAY u. ROBINSON (C. 1926. II. 586) liefert 7-Methoxy-3-veratrylidenchromanon durch Oxydation u. Kondensation mit  $\text{FeCl}_3$  in Essigsäureanhydrid das Salz I. Vff. finden nun, daß I auch durch Kondensation von 7-Methoxychromanon mit 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzaldehyd u.  $\text{FeCl}_3$  entsteht. Das Ringsystem von I erinnert an das des Rotenons u. zum Zweck der physiolog. Prüfung synthetisieren Vff. einige Pyryliumsalze dieser Gruppe. So entstand aus o-Vanillin u. 7-Methoxychromanon II; die entsprechenden Chinolinderivv. werden aus 7-Methoxychromanon nicht leicht gebildet; Kondensation des Ketons mit 6-Aminopiperonat lieferte in nur geringer Menge III.

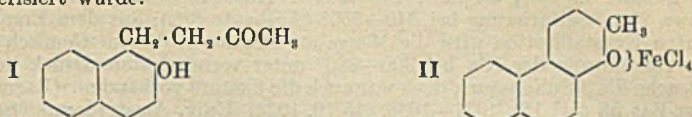


Versuche. 7-Methoxychromanon, durch Cyclisierung von  $\beta$ -m-Methoxyphenoxypionsäure mit 75%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (vgl. PERKIN, RAY u. ROBINSON, l. c.). — 7-Oxy-2,3-[7'-methoxychromeno-(4',3')]benzopyryliumchlorid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , aus dem vorigen mit  $\beta$ -Resorcylaldehyd in Essigester (+ HCl), aus 50%ig. HCl dünne rote Nadeln. Durch katalyt. Red. des Salzes mit Pt in Eg. ein Prod., das an der Luft wieder leicht reoxydiert wird; mit Zn in Eg. vielleicht ein Dimeres, das nicht rein erhalten wurde. Mit Na-Acetat die blutrote Chinonbase. — 8-Methoxy-2,3-[7'-methoxychromeno-(4',3')]benzopyryliumferrichlorid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Fe}$ , aus dem vorigen mit o-Vanillin (+ HCl) u.  $\text{FeCl}_3$ , aus Eg. orange Nadeln, F. ca. 202°. — 7-Oxy-5-benzoyloxy-2,3-[7'-methoxychromeno-(4',3')]benzopyryliumchlorid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$ , wie voriges mit 2-O-Benzoylphloroglucinolaldehyd, rote mkr. Nadeln aus A.  $-10^\circ/\text{ig}$ . HCl (1:1). — 6,7-Dimethoxy-2,3-[7'-methoxychromeno-(4',3')]benzopyryliumferrichlorid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{Fe}$ , aus 7-Methoxychromanon u. 2-Oxy-4,5-dimethoxybenzaldehyd wie oben bei 0° u. Umwandlung des roten Chlorids in die  $\text{FeCl}_3$ -Verb., carmosinrote Prismen mit blauem Reflex aus Eg., F. 213° (Zers.). — 6,7-Methylendioxy-2,3-[7'-methoxychromeno-(4',3')]chinolinpikrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , aus 7-Methoxychromanon u. 6-Aminopiperonal in A. (+ wenig 20%ig. wss. KOH), dünne Nadeln aus Aceton, F. ca. 244°. Durch Zers. mit HCl in Methanol das Hydrochlorid. (J. chem. Soc. London 1934. 1533—35. Okt. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Labor.)

SCHICKE.

S. A. Miller und Robert Robinson, *Kondensation von Phenolen mit ungesättigten Ketonen oder Aldehyden.* I.  $\beta$ -Naphthol und Vinylmethylketon. Vff. untersuchen die

Kondensation von Phenolen mit  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Carbonylverb. in Ggw. *bas. Katalysatoren* u. beschreiben die Darst. des  $\beta$ -2-Oxy-1-naphthyläthylmethylketons (I) aus  $\beta$ -Naphthol u. Vinylmethylketon mit Na- oder K-Äthylat. Der Methyläther war mit dem durch katalyt. Red. von 2-Methoxynaphthylidenaceton erhaltenen Prod. ident. Oxydativer Ringschluß von I mit  $\text{POCl}_3$ -Chloranil lieferte ein Oxoniumsalz, das als Ferrichlorid (II) charakterisiert wurde.



**Versuche.**  $\beta$ -2-Oxy-1-naphthyläthylmethylketon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , aus  $\beta$ -Naphthol u. Vinylmethylketon 1. mit Na-Äthylat, 2. mit K-Äthylat bei  $0^\circ$  (4 Tage) u. Ausfällen mit  $\text{CO}_2$ , Nadeln aus wss. A., F.  $84^\circ$ . Gibt in  $\text{CH}_2\text{COCl}$  mit wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$  eine *Ferrichloridverb.*, Prismen, die aber nicht rein erhalten wurde; Zers. mit W. oder A. liefert Krystalle (Acetat von I), die mit Alkali zu I verseift werden. *Methyläther*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Kp.<sub>10</sub>  $205^\circ$ , Nadeln aus Methanol, F.  $54^\circ$ . — *2-Methoxy-1-naphthylidenaceton*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , aus 2-Methoxy-1-naphthaldehyd u. Aceton mit wss. NaOH, Kp.<sub>1</sub>  $195$ – $205^\circ$ , aus wss. Aceton hellgelbe Nadeln, F.  $146,5$ – $147,5^\circ$ . Katalyt. Red. mit Pd-Chlorid in Eg. lieferte den Methyläther des vorigen. — *2-Methyl-5,6-naphtho-(1,2)-pyrrylium-ferrichlorid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl}_3\text{Fe}$ , durch Erhitzen von I mit  $\text{POCl}_3$  u. Chloranil, Eingießen des Rk.-Prod. in HCl u. Fälln. mit  $\text{FeCl}_3$ , grünlichgelbe prismat. Nadeln aus Eg., F.  $151^\circ$ . In Eg., A. u. verd. Säuren, am ausgeprägtesten in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bläulich-grüne Fluorescenz, in W. allmählich Zers. unter Bldg. eines indigoblaunen Nd. Mit Na-Acetat die farblose Pseudobase, deren gelbes Chlorid nur in Lsgg. mit mehr als 5% HCl beständig ist. Mit h. wss. NaOH, dann Eg. hellgrünlich-gelbe Krystalle, die mit h. Eg.-HCl u.  $\text{FeCl}_3$  das Ferrichlorid zurückbilden. Vielleicht ist obige Substanz ein Dimeres des 2-Oxy-1-naphthylidenacetons, oder die Verb. enthalten weniger H als vermutet wird. (J. chem. Soc. London 1934. 1535–36. Okt. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Laboratory.)

SCHICKE.

**A. J. P. van Gastel und J. P. Wibaut, Die Sulfurierung des Pyridins in Gegenwart von Mercurisulfat als Katalysator.** Durch Sulfurierung von Pyridiniumsulfat mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $320$ – $330^\circ$  oder  $30$ – $40$ std. Erhitzen auf den Kp. der Mischung stellte O. FISCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 15. I. 62; 16 [1883], 1183) die Pyridin-3-sulfonsäure dar. Nach den Angaben von MEYER u. RITTER (Sitz.-B. Akad. Wiss. Wien 1914, 287) soll die Ausbeute an dieser Säure durch Sulfurierung mit  $100\%$  (ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Zusatz einer kleinen Menge Vanadiumsulfat beträchtlich erhöht werden. Vff. können diese Angabe nicht bestätigen, sie erhalten bessere Ausbeuten durch Anwendung rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Während unter diesen Bedingungen nur die Pyridin-3-sulfonsäure entsteht, führt die Sulfurierung in Ggw. von  $\text{Hg}^{II}$ -Sulfat zu einem Gemisch der Pyridin-3- u. 2-sulfonsäure, aus dem nur die 3-Sulfonsäure in reiner Form isoliert werden konnte; durch fraktionierte Krystallisation wurden jedoch Krystallite erhalten, die in der Hauptsache aus der 2-Säure bestanden. Vff. haben die Angaben des F. P. 685 062 (vgl. C. 1930. II. 2576, siehe auch D. R. P. 541 036. C. 1932. I. 1298) nach denen die Sulfurierung des Pyridins in Ggw. von Hg bei  $225^\circ$  nur die Pyridin-3-sulfonsäure liefert, nachgeprüft u. sie bestätigen können. Der Einfluß des  $\text{Hg}^{II}$ -Sulfats ist daher ein zweifacher: es setzt die Rk.-Temp. herab, da ohne Katalysator eine Sulfurierung erst  $> 300^\circ$  erfolgt, andererseits übt es einen direkten Einfluß auf den Verlauf der Sulfurierung aus, da bei Temp. von  $300$ – $350^\circ$  eine Mischung der 3- u. 2-Sulfonsäuren entsteht.

**Versuche:** *Pyridin-3-sulfonsäure*, durch Erhitzen von Pyridinsulfat mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5–10%  $\text{SO}_3$ ) auf  $350$ – $390^\circ$  in der Weise, daß  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abdest. wurde. Rückstand mit W. verd. u. mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert. Das in W. l. Ba-Salz der Sulfonsäure mit A. gefällt; mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  daraus die freie Säure, spröde Nadeln vom F.  $357^\circ$  aus W.  $\text{NH}_4$ -Salz, Nadeln aus W., F.  $243^\circ$ , das *Ag-Salz* ist instabil u. wird am Licht zersetzt. — *Pyridin-2-sulfonsäure*, in Anlehnung an MARCKWALD aus 2-Jodpyridin u. NaSH bei  $200$ – $210^\circ$  u. Oxydation des 2-Pyridylthiols (F. 127<sup>o</sup>) mit  $\text{HNO}_3$ , harte Nadeln aus A., F.  $247$ – $248^\circ$ .  $\text{NH}_4$ -Salz, Blättchen vom F.  $247,2$ – $275,3^\circ$ . *Ba-Salz* wird bei  $300^\circ$  zersetzt; *Ag-Salz*, F.  $289$ – $290^\circ$  (Zers.), wird am Licht zersetzt, obwohl es stabiler als das *Ag-Salz* der vorigen ist. — *Sulfurierungen in Ggw. von  $\text{Hg}^{II}$ -Sulfat*, wie oben unter Zusatz von  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . Bei  $310$ – $325^\circ$  in einer Ausbeute von 7%

ein Gemisch der Sulfonsäuren (F. 290—291°) aus dem durch fraktionierte Krystallisation eine Fraktion vom F. 327—330° erhalten wurde, welche reine Pyridin-3-sulfonsäure lieferte. Eine zweite Krystallfraktion vom F. 269—270° enthielt eine beträchtliche Menge der 2-Säure. In einem anderen Fall (Ausbeute 5%) eine Fraktion vom F. 245—250°, die zu wenigstens 75% aus der 2-Sulfonsäure bestand (F. einer Mischung von 75% 2-Säure u. 25% 3-Säure: 245—250°). Ausbeute an Pyridin-2-sulfonsäure beträgt etwa 2%. Sulfurierung bei 340—350° (Ausbeute 8%): aus dem Ergebnis der fraktionierten Krystallisation wird die Menge an 2-Säure in diesem Gemisch auf 1% geschätzt. Ausführung der Rk. bei 300—320° unter vermindertem Druck lieferte in der Hauptsache die 3-Sulfonsäure, doch war auch die 2-Säure vorhanden. (Receuil Trav. chim. Pays-Bas 53 ([4] 15). 1031—1036. 15/10. 1934. Univ. Amsterdam.) SCHICKE.

A. W. Baldwin und Robert Robinson, *Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel*. VIII. *Derivate von 8-Aminoalkylaminochinolin*. (Vgl. C. 1934. I. 703.) Die in der 3. Mitt. (vgl. C. 1930. I. 1152) beschriebenen Vers. wurden fortgeführt, da es sich zeigte, daß mehrere der damals dargestellten Salze bei Vogel malaria stark wirksame Eigg. besitzen; so haben z. B. *8-γ-Aminopropylamino-6-äthoxychinolindihydrochlorid* u. das *Butylderiv.* nach Keilin therapeut. Indices von 1:16, sind also fast genau so wirksam wie Plasmochin, u. ähneln ihm auch in ihrer Wrkg. — 6-Methoxychinoline sind gewöhnlich wirksamer als die ähnlich substituierten 6-Äthoxychinoline, u. die Länge der Alkylaminoalkylkette in 8-Stellung hat einen starken Einfluß auf die Wirksamkeit. —  $\beta, \beta'$ -Dichloräthyläther gibt mit Phthalimidkalium *Phthalo-β-(β'-chloräthoxy)äthylimid*,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  (I), in guter Ausbeute.

Versuche.  $8-\beta$ -Phthalimidöthylamino-6-äthoxychinolin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus 8-Amino-6-äthoxychinolin u.  $\beta$ -Bromäthylphthalimid; aus Bzl. grünlichgelbe Nadeln, F. 178—179°. —  $8-\beta$ -Aminoäthylamino-6-äthoxychinolindihydrochlorid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl}_2$ , aus vorigem mit Hydrazin; aus A. orange Nadeln, F. 247°; eine Lsg. des entsprechenden *N-Butylderiv.* wurde in der üblichen Weise dargestellt. —  $8-\gamma$ -Phthalimidopropylaminochinolin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus 8-Aminochinolin u.  $\gamma$ -Brompropylphthalimid; aus A. glänzende, gelbe, platte Nadeln, F. 111°. —  $8-\gamma$ -Aminopropylaminochinolindihydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ ; 2  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus vorigem mit Hydrazin; aus A. orange Nadeln; eine Lsg. des *N-Butylderiv.* wurde in der üblichen Weise dargestellt. — *p-n-Butoxyacetanilid*, aus *p*-Acetaminophenol mit *n*-Butyl-*p*-toluolsulfonat; aus Bzl. Nadeln, F. 112°. — *2-Nitro-p-n-butoxyacetanilid*, aus vorigem mit  $\text{HNO}_3$  in verd. Essigsäure unterhalb 5°; aus A. lange, gelbe Nadeln, F. 85°. — *2-Nitro-4-n-butoxyanilin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus vorigem beim Kochen mit konz.  $\text{HCl}$ , aus Leichtpetroleum + wenig Bzl. glänzende rote Nadeln, F. 66°. — *8-Nitro-6-n-butoxychinolin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus vorigem beim Kochen mit  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Glycerin u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; aus A. Nadeln, F. 92°. — *8-Amino-6-n-butoxychinolin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , aus vorigem durch Red. nach WEST (C. 1925. I. 2075); aus Leichtpetroleum weiße Nadeln, F. 59°. —  $8-\gamma$ -Phthalimidopropylamino-6-n-butoxychinolin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus vorigem mit  $\gamma$ -Brompropylphthalimid; aus A. Nadeln, F. 99°. —  $8-\gamma$ -Aminopropylamino-6-n-butoxychinolindihydrochlorid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus vorigem; glänzende gelbe Nadeln aus A., F. 75—80°; eine Lsg. des *N-Butylderiv.* wurde in der üblichen Weise dargestellt. — *Phthalo-β-(β'-chloräthoxy)äthylimid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$ , aus  $\beta, \beta'$ -Dichloräthyläther beim Erhitzen mit Phthalimid u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; aus Leichtpetroleum Nadeln, F. 72°; nebenher entsteht  $\beta, \beta'$ -Diphthalimidodäthyläther,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus 50%ig. Essigsäure lange Nadeln, F. 157°. — *Phthalo-β-(β'-jodäthoxy)äthylimid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NJ}$ , aus der  $\text{Cl}$ -Verb. beim Kochen mit  $\text{KJ}$  u.  $\text{W.}$ ; aus Leichtpetroleum Tafelchen, F. 83—84°; die Rk. kann auch in Acetonlsg. mit  $\text{NaJ}$  durchgeführt werden. —  $8-\beta$ - $(\beta'$ -Phthalimidöthoxy)äthylamino-6-methoxychinolin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$ , aus vorigem beim Kochen mit 8-Amino-6-methoxychinolin u. n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg.; aus Bzl.-Leichtpetroleum glänzende gelbe Nadeln, F. 145°. —  $8-\beta$ - $(\beta'$ -Aminoäthoxy)äthylamino-6-methoxychinolindihydrochlorid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2$ , aus vorigem; goldorange Platten aus A.; F. 224°; eine Lsg. des *n-Butylderiv.* wurde für biol. Vers. dargestellt. — *5-Nitro-2-methoxy-m-xylol*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , *m-2-Xylol* wurde methyliert (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 2339) u. der Äther in Eg. nitrirt; aus A. lange Nadeln, F. 91°. — *2-Methoxy-m-5-xylidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$ , aus vorigem nach WEST (l. c.); lange, weiße Nadeln aus  $\text{W.}$ , F. 61°. — *6-Methoxy-5,7-dimethylchinolin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$ , aus vorigem beim Kochen mit  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Glycerin u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Isolierung als Chromat (orange Nadeln), aus dem die freie Base erhalten wurde; lange Nadeln, F. 58°. — *8-Nitro-6-methoxy-5,7-dimethylchinolin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus vorigem beim Eintragen in rauchende  $\text{HNO}_3$  unterhalb 20°; aus 60%ig. A. gut ausgebildete, weiße Nadeln, F. 100,5°. — Von den zahlreichen Möglichkeiten zur Darst. von reinem

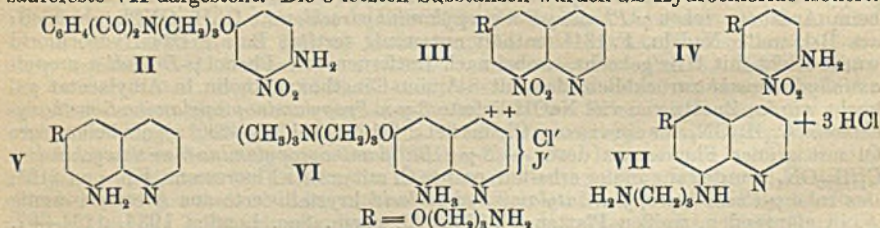
8- $\gamma$ -Monoalkylaminopropylaminochinolinen gab keine völlig zufriedenstellende Resultate. Behandlung von  $\gamma$ -Phenoxypropylbromid mit einem großen Überschuß eines primären aliph. Amins in Ggw. von wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gab Basen, die mit HBr hydrolysiert u. dann mit 8-Amino-6-methoxychinolin kondensiert wurden. Die biol. Eigg. dieser Salze waren nicht verschieden von den durch Alkylierung von 8- $\gamma$ -Aminopropylamino-6-methoxychinolin erhaltenen, doch waren die  $\gamma$ -Phenoxypropylalkylaminhydrochloride mehr oder minder mit tertiären Basen vermischt. Dies beeinflusst das Endergebnis nicht, da die tertiären Basen Dibromderiv. u. komplexe Kondensationsprodd. mit Aminomethoxychinolin liefern, die durch Dest. leicht abzutrennen sind. —  $\gamma$ -Phenoxypropylbromid wurde mit *n*-Propylamin (Überschuß) u. 2-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gekocht, wobei sich beim Ansäuern rohes  $\gamma$ -Phenoxydi-*n*-propylaminhydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONCl}$ , abschied; aus Bzl. weiße Nadeln, F. 131° (enthält nur wenig tertiäre Base). Das Hydrochlorid wurde leicht mit HBr gekocht, wobei nach Entfernen von Phenol  $\gamma$ -Bromdi-*n*-propylaminhydrobromid zurückblieb, das mit 8-Amino-6-methoxychinolin in Amylacetat gekocht wurde; Zusatz von viel NaOH lieferte 8- $\gamma$ -*n*-Propylaminopropylamino-6-methoxychinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ , als ein viscoses Öl, das bei  $< 0,1$  mm bei 225—230° als ein hell oranges Öl mit grüner Fluorescenz dest. — 8- $\gamma$ -*n*-Butylaminopropylamino-6-methoxychinolin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ON}_3$ , wurde ganz analog erhalten; orange Öl mit grüner Fluorescenz, Kp.  $< 0,1$  216°; das rohe  $\gamma$ -Phenoxypropyl-*n*-butylaminhydrochlorid kristallisierte aus Aceton + wenig A. in glänzenden, weißen Platten, F. 176°. (J. chem. Soc. London 1934. 1264—67. Aug. London, Univ. College; Oxford, Univ., The DYSON PERRINS Lab.) CORTE.

W. Meisel und Robert Robinson, Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel. IX. 8- $\delta$ -Aminobutylamino-6-äthoxychinolin. (VIII. vgl. vorst. Ref.)  $\delta$ -Brombutylphthalimid (I) wurde mit 8-Amino-6-äthoxychinolin (II) kondensiert. Hydrolyse des Rk.-Prod. ergab 8- $\delta$ -Aminobutylamino-6-äthoxychinolinidhydrochlorid, das nach Verss. von Keilin ein gutes Heilmittel bei Vogelmalaria ist, u. einen therapeut. Index von 1:30 u. weniger zeigt.

Versuche. 8- $\delta$ -Phthalimidobutylamino-6-äthoxychinolin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$ , beim Erhitzen von I u. II auf dem Dampfbad (24 Stdn.), wobei sich das Bromhydrat bildete (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  goldgelbe Nadeln, F. 143,5—144,5°, sintert bei 142°), aus dem die freie Base mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhalten wurde; aus A. blaß grünlichgelbe Nadeln, F. 114,5—115,5°. — 8- $\delta$ -Aminobutylamino-6-äthoxychinolin, aus vorigem mit Hydrazin in alkoh. Lsg.; F. ca. 54°. Dihydrochlorid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus vorigem in Chlf.; orangefarbene Prismen aus 95%ig. A., F. 196—197°. Es wurde versucht, Glieder der  $\delta$ -Aminobutylaminreihe aus den entsprechenden Succinimiden durch elektrolyt. Red. zu erhalten. Kondensation von 8-Amino-6-methoxychinolin mit Bernstein säureanhydrid lieferte 8- $\beta$ -Carboxypropionamido-6-methoxychinolin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 143—144°; doch war die Ausbeute sehr unbefriedigend. (J. chem. Soc. London 1934. 1267—68. Aug. Oxford, Univ., The DYSON PERRINS Lab.) CORTE.

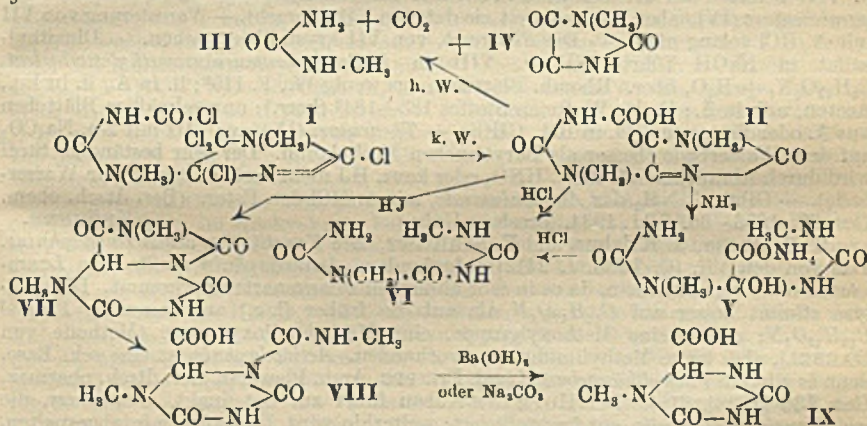
K. Matejka und Robert Robinson, Versuche zur Auffindung von Antimalariamitteln. X. 8-Amino-6- $\gamma$ -aminopropoxychinolin und einige verwandte Substanzen. (IX. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über Verss. zur Darst. von Basen vom Typus des Plasmochins, deren Aminoalkylseitenkette an das O-Atom in der 6-Stellung an Stelle des N-Atoms in der 8-Stellung des Chinolinkerns gebunden ist; eine Kombination dieser beiden Variationen wurde ebenfalls angestrebt. Da die Alkylierung des 6-Oxychinolins schwierig ist, wurde die SKRAUPSche Synth. auf Anilinderiv., welche die gewünschten Substituenten enthielten, angewandt. *p*-Acetaminophenol wurde in den entsprechenden  $\gamma$ -Phthalimidopropyläther (I) übergeführt u. dieser in der o-Stellung zur Acetaminogruppe nitriert. Durch Verseifung entstand das 2-Nitro-4- $\gamma$ -Phthalimidopropoxyanilin (II), welches bei der SKRAUPSchen Synth. das 8-Nitro-6- $\gamma$ -aminopropoxychinolin (III) lieferte. Obgleich die Phthalimidogruppe im Verlauf dieser Rk. eliminiert wird, ist es sicher, daß der Ringschluß zum Chinolinderiv. vor u. nicht nach der Hydrolyse erfolgt; denn die Base IV wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert, ebensowenig die II entsprechende Phthalamidsäure. Vff. führen die Unfähigkeit der letzteren zum Ringschluß auf eine Betainstruktur zurück, denn der hindernde Faktor ist ein bas. Zentrum u. sobald dieses geschwächt ist, durch Einführung einer  $\text{NO}_2$ -Gruppe u. spätere Umwandlung des substituierten Anilins in ein substituiertes Chinolin, ist auch die Fähigkeit zur Hydrolyse wieder hergestellt. So wird zwar  $\gamma$ -Phenoxypropylphthalimid durch Säuren einigermaßen leicht hydrolysiert, doch ist das entsprechende *p*-Aminoderivat gegen h. konz. HCl viele Stdn. beständig. Wie durch direkte Verss. bestätigt wurde, hydrolysieren das Nitroderiv. (II) sehr schwer,

u. das Phthaloderiv. von III unter diesen Bedingungen leicht. Bzgl. der theoret. Gründe für dieses Verh. vgl. J. chem. Soc. London **123**, 534 [1923] u. C. **1931**, II, 1145. Die Hydrolyse eines Amids durch Säuren wird wahrscheinlich durch den Angriff eines Protons auf die Amidgruppe eingeleitet, d. h. durch Salzbdg.; das energiereichere bas. Zentrum jedoch (in diesem Fall die Aminogruppe) wird begieriger sein, das erste verfügbare Proton aufzunehmen, u. dieses wird die Neigung der Amidgruppe zur Aufnahme des Protons außerordentlich vermindern. Die Base III wurde zu V u. nach der Methylierung zu VI reduziert. Schließlich wurde durch Red. ihres Phthalimidoderiv., Einführung einer zweiten Phthalimidopropylgruppe u. Abspaltung der Phthalsäurereste VII dargestellt. Die 3 letzten Substanzen wurden als Hydrochloride isoliert.



Versuche. *p*- $\gamma$ -Phthalimidopropoxyacetanilid (I),  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus  $\gamma$ -Brompropylphthalimid u. *p*-Acetaminophenol in Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei  $140^\circ$ , Nadeln vom F.  $157^\circ$  aus A. —  $\gamma$ -*p*-Nitrophenoxypipropylphthalimid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus  $\gamma$ -Brompropylphthalimid mit *p*-Nitrophenol (+  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) in Xylol, aus Eg. Nadeln, F.  $183^\circ$ . — *p*- $\gamma$ -Phthalimidopropoxyanilin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ , durch Red. des vorigen nach WEST (vgl. C. **1925**, I, 2075), aus A. orange Nadeln, F.  $92$ – $94^\circ$ . Das Amin ist diazotierbar; durch Hydrolyse wird nicht ganz reines *p*- $\gamma$ -Aminopropoxyanilin (F.  $124$ – $127^\circ$ ) erhalten. Die Verb. entsteht auch durch Verseifung von I mit konz. HCl, doch in schlechterer Ausbeute. Durch Kochen des Amins mit Eg.-Essigsäureanhydrid wurde I gebildet. — *p*- $\gamma$ -(*o*-Carboxybenzamido)-propoxyacetanilid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus I mit wss. KOH ( $3^\circ/\text{ig}$ ). — 2-Nitro-4- $\gamma$ -phthalimidopropoxyacetanilid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$ , durch Nitrieren von I in Eg.-Essigsäureanhydrid bei  $5^\circ$ ; aus Eg. glänzende, goldgelbe Blättchen, F.  $162^\circ$ . — 2-Nitro-4- $\gamma$ -aminopropoxyanilin,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , 1. aus vorigem mitt.  $50^\circ/\text{ig}$ . wss. KOH; 2. durch Behandlung der Nitroverb. mit Hydrazinhydrat in A. u. Kochen mit verd. HCl. Rote Nadeln, F.  $147^\circ$ . — 2-Nitro-4- $\gamma$ -(2-carboxybenzamido)-propoxyanilin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$ , aus vorvorigem mit  $3^\circ/\text{ig}$ . wss. NaOH. Beim Kochen mit  $50^\circ/\text{ig}$ . A. tritt Cyclisierung ein. — 2-Nitro-4- $\gamma$ -phthalimidopropoxyanilin (II),  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ , durch Verseifung des Nitrophthalimidopropoxyacetanilids orangerote Krystalle (F.  $172,5^\circ$ ) aus Methanol. — 8-Nitro-6- $\gamma$ -aminopropoxychinolin (III),  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus vorigem durch Erhitzen mit Glycerin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Arsensäure aus Methanol gelbe Blättchen, F.  $108^\circ$ . Hydrochlorid F.  $211$ – $214^\circ$  aus A. — 8-Nitro-6- $\gamma$ -phthalimidopropoxychinolin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ , aus vorigem mit Phthalsäureanhydrid aus Chlf.-A. Blättchen vom F.  $209^\circ$ . — 8-Amino-6- $\gamma$ -phthalimidopropoxychinolin,  $\text{C}_20\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , durch Red. des vorigen mit Fe u. HCl in A. u. Zers. des Hydrochlorids durch Kochen mit W. aus Chlf.-Ä. goldgelbe Blättchen, F.  $157$ – $158^\circ$ . — 8- $\gamma$ -Phthalimidopropylamino-6- $\gamma$ -phthalimidopropoxychinolin,  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$ , aus vorigem mit  $\gamma$ -Brompropylphthalimid u. Zers. des Hydrobromids (F. ca.  $245^\circ$ ) mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Chlf. gelbe Krystalle vom F. ca.  $105^\circ$ . Die Substanz scheint ein Hydrat zu sein, denn nach Trocknen bei  $100^\circ$  im Vakuum stieg der F. auf  $150$ – $152^\circ$ . — 8- $\gamma$ -Aminopropylamino-6- $\gamma$ -aminopropoxychinolintrihydrochlorid (VII),  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ON}_4 \cdot 3\text{HCl}$ ,  $3,5 \text{ H}_2\text{O}$ , aus vorigem durch Hydrolyse mit Hydrazinhydrat u. verd. HCl, gelbes hygroskop. Pulver vom F. ca.  $188^\circ$  (nach Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) aus wenig W.-Aceton bei  $-5^\circ$ . Das Salz ist ein ebenfalls hygroskop. Salz; die freie Base konnte nur als Öl erhalten werden. — 8-Amino-6- $\gamma$ -aminopropoxychinolin (V),  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ , durch Red. von III mit  $\text{SnCl}_4\text{HCl}$ , gelbes Öl vom Kp.  $150$ – $160^\circ$ , F.  $106$ – $107^\circ$ . Hydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ , aus A.-Chlf. rötlich-braune Nadeln, F.  $211$ – $214^\circ$ . — 8-Amino-6- $\gamma$ -dimethylaminopropoxychinolinjodmethylat-Hydrochlorid (VI),  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ON}_3\text{J}$ , HCl,  $0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , durch Methylierung von III mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. (+  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). u. Kochen des Jodmethylats (hellgelbe prismat. Nadeln, die bei  $212^\circ$  sinterten, um bei  $222^\circ$  unter Zers. zu schmelzen) mit konz. HCl u. Eisenfeilicht, gelbe Nadeln vom F.  $222^\circ$  (Zers.) aus A. Das Salz war nicht frei von KCl, welches sehr schwer zu entfernen ist. (J. chem. Soc. London **1934**, 1322–26. Sept. The Dyson Perrins Laboratory Univ. Oxford.) SCHICKE.

Heinrich Biltz, *Über den Theobromursäureabbau des Theobromins*. (Unter Mitwirkung von M. Heyn, H. Mundt, P. Damm.) E. FISCHER u. H. FRANK (Ber. dtsh. chem. Ges. 30 [1897], 2604) zeigten, daß Chlor das Theobromin in  $\text{CHCl}_3$  in einen schön kristallisierten, chlorreichen Stoff überführt, der sich mit W. zu Theobromursäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$ , umsetzt, während h. W. weiter in Methylparabansäure u. Methylharnstoff spaltet; konz. HCl liefert wenig Carbonylbismethylharnstoff. Für diese Vorgänge, sowie die Red. der Theobromursäure mit HJ u. die sich daran anschließenden Rkk. wird eine allen Tatsachen weitgehend gerecht werdende Erklärung gegeben. — Zunächst zeigte sich, daß das Anfangsglied, der chlorreiche Stoff, Kristall-Chl. enthielt; seine Formel ist  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_5 + \text{CHCl}_3$ , u. seine Konst. nach allen sonstigen Erfahrungen der Purinchemie gemäß I zu deuten. Für die Theobromursäure ergibt sich dann die schon von FISCHER u. FRANK diskutierte Formel II einer 3,6-Dimethyl-1,5-dehydroallantoin-8-carbonsäure, die die  $\text{CO}_2$ -Abgabe durch h. W. gut erklärt, sowie auch den Übergang in Methylparabansäure u. Methylharnstoff (IV u. III) u. die Oxydation von II zu Methylparabansäure. In II ist das Wasserstoffatom in NH (neben dem Carboxyl) sauer u. im Methyl ester durch Silber ersetzbar; die Silberverb. gibt mit  $\text{JCH}_3$  den Methyltheobromursäuremethyl ester. Die  $\text{NH}_3$ -Einw. auf II führt zum Ammoniumsalz einer Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$ , die aus II unter Aufnahme von 2 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  u. Abspaltung von  $\text{CO}_2$  entstanden u. gemäß V als Bis-[methylureido]-glykolsäure zu formulieren ist. Sie dürfte Zwischenprod. der HC-Einw. auf II sein, u. dabei unter Ameisensäureabspaltung in das unsym. VI =  $\omega, \text{ms}'$ -Dimethyl-N,N'-carbonyldiharnstoff übergehen. FISCHER u. FRANK hatten dafür wegen der Synthese aus Phosgen u. Methylharnstoff u. weil das Nitrosoderiv. mit h. W. neben Methylcyanursäure das  $\omega$ -Methylbiuret geliefert hatte, die symm. Formel angenommen. Vf. hält aber diese Rk. für zu kompliziert u. die Ausbeute an Methylbiuret (10%) für zu gering, um sichere Schlüsse daraus ziehen zu können. — Die Red. mit HJ, deren Resultat der Erklärung zunächst große Schwierigkeiten bot, besteht zunächst in der Hydrierung der C=N-Doppelbindung in II, woraufhin der an den Stickstoff tretende Wasserstoff mit dem Carboxyl unter Ringschluß  $\text{H}_2\text{O}$  abspaltet zum früher so bezeichneten Hydrotheobromursäure-, anhydrid“ der Formel VII, das von  $\text{H}_2\text{O}$  zu VIII („Hydrotheobromursäure“) geöffnet wird, woraus sich unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  u. Methylamin die Theursäure IX erhalten läßt, die als N-Methyldeoxy-cyanurcarbonsäure erscheint.



Versuche. N-Methyl-N-[1-methyl-2,4,5,5-tetrachlor- $\Delta^2$ -imidazoliny]-(4)-harnstoff-N'-carbonsäurechlorid,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_5 + \text{CHCl}_3$  (I), aus Theobromin in A.-freiem  $\text{CHCl}_3$  durch 3—3 $\frac{1}{2}$ -std. Einleiten von Chlor bei Siedehitze. (Über die Prodd. bei Verwendung von A.-haltigem  $\text{CHCl}_3$  bei 20° vgl. H. BILTZ u. P. DAMM, Liebigs Ann. Chem. 404 [1914], 42. 44; bei Siedehitze entstehen dieselben Stoffe.) Rhomb. Tafeln, Zers.-Punkt 135° (korr.), schwach gelb ab 125°; etwas l. in Ä.; macht aus KJ-Lsg. Jod frei. Durch mehrtägiges Stehen in Ä. wurde die  $\text{CHCl}_3$ -freie Verb. erhalten. — N-Methyl-N-[1-methyl-2,5-dioxo- $\Delta^2$ -imidazoliny]-(4)-harnstoff-N'-carbonsäure (3,6-Dimethyl-1,5-dehydroallantoin-8-carbonsäure), Theobromursäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$  (II), aus I durch Eintragen in W. von 0° bis schließlich 40°; aus 80 Teilen W. von 30°: rechteckige Täfelchen vom

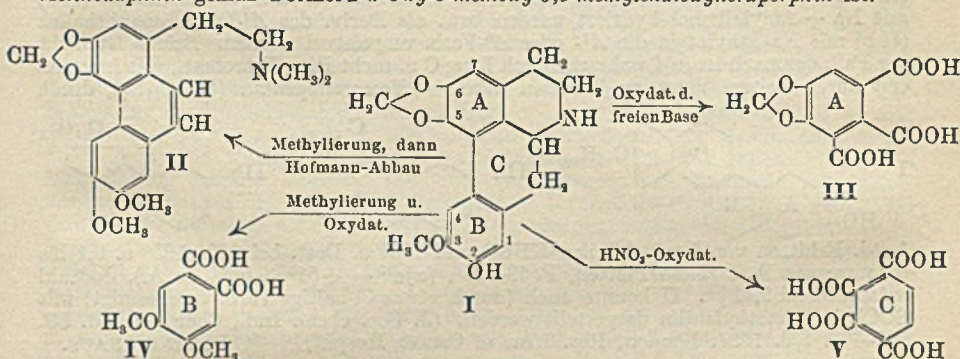
F. 180—181° (korr.) unter Aufschäumen; l. in w. A. oder Eg., zl. in Aceton, wl. in Ä., unl. in Bzl. Aus konz.  $H_2SO_4$  kommt die Säure auf W.-Zusatz unverändert; w. W. spaltet  $CO_2$  ab; ebenso verd. HCl; es entstehen *N,N'*-Carbonylbismethylharnstoff (VI), sowie *Methylparabansäure* (IV) u. *Methylharnstoff* (III) (E. FISCHER). — Oxydation von II mit  $H_2SO_4$  + Bichromat (gel.) führte nach Ausäthern zu *Methylparabansäure* (IV) vom F. 152—153° unter  $CO_2$ -Entw. Wurde festes Bichromat verwendet, so resultierte beim Ausäthern ein Stoff vom F. 275° (korr.). — Ammoniumsalz von II,  $C_8H_{11}O_5N_5$ , mit  $NH_3$  in A. erhaltener; amorph, F. 125° (Zers.); geht mit A./HCl in den Äthylester von II über, F. aus Essigester 210° (korr.). — Natriumsalz von II, 4-seitige, domat. Prismen vom F. 105—106° (Zers.). — Beim Erwärmen mit überschüssiger NaOH wird *N-Methylcyanursäure* in 6-seitigen Tafelchen oder 4-seitigen domat. Prismen erhalten, F. 295 bis 296° (korr.). Die Verb. ist destillierbar; sie entstand über *Carbonylbismethylharnstoff*. — *Methylester* von II, F. aus W. 202° (korr.). *Silbersalz des Methylesters* von II,  $C_8H_8O_5N_4Ag$ , aus dem Ester in h. W. mit  $AgNO_3$ , dann  $NH_3$ -Zugabe; Auskochen mit Methanol; 4-seitige Prismen. — *N-Methyltheobromursäure* (3,6,8-Trimethyl-1,5-dehydroallantoin-3-carbonsäure)-*methylester*,  $C_9H_{12}O_5N_4$ , aus dem Silbersalz mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  im Rohr bei 100°, F. aus  $CHCl_3$  + Ä. 175—177° (Zers.). — HJ - R e d. lieferte 3-*Methylhydantoin* (?) vom F. 184—185°; Oxydation mit Bichromat/ $H_2SO_4$  lieferte rhomb. Blättchen (aus A.) vom F. 205° (korr.) vielleicht *Theobromsäuremethylester*,  $C_8H_{10}O_5N_4$ . — Spaltung von II mit konz. HCl u. verd. HCl führte zu Gemischen mit bis zu 33% *N,N'*-Carbonylbismethylharnstoff,  $C_5H_{10}O_3N_4$  (VI), F. 200—201°. Nebenprod.: *Methylparabansäuremethylester* (F. 127—128°). — Erhitzen mit 20%ig. NaOH lieferte aus VI Methylamin u. *N-Methylcyanursäure* vom F. 290° (korr.). — VI entstand auch aus II mit h.  $NH_3$ -Lsg.; in der Mutterlauge davon fand sich ein Stoff  $C_8H_{10}O_5N_4$ , der sich als Ammoniumsalz der *Bismethylureidoglykolsäure* (V),  $C_6H_{10}O_5N_5$ , erwies; dünne Blättchen aus A., F. 196—197° (korr.); ll. in Methanol, Eg.; wl. in A., unl. in Aceton. — *Hydrotheobromursäure*-, *anhydrid* (VII), aus II durch Erwärmen mit rauchender HJ auf dem Wasserbade, Einengen im Vakuum u. Verdünnen mit W. Lange Nadeln aus 60 Teilen h. W., F. 264° (Zers.). — *Hydrotheobromursäure* (VIII), durch Lösen von VII in NaOH u. Ansäuern, daher auch direkt aus der HJ-Lsg. mit NaOH/Säure. Aus W. kamen verfilzte Nadelchen des *Monohydrats*  $C_7H_{10}O_5N_4 + H_2O$ . VII u. VIII lieferten bei der Oxydation mit Bichromat/ $H_2SO_4$  beim Sieden *Methylparabansäure* (IV), aber nur, so weit sie dabei in VII übergeht. — Veresterung von VII mit A./HCl gelang nicht. — Die Silberverb. von VII kristallisiert schön. — Dimethylsulfat in NaOH führte VII u. VIII in *Hydrotheobromursäuremethylesterhydrat*,  $C_8H_{12}O_5N_4 + H_2O$ , über. Rhomb. Blättchen aus wenig W., F. 115°; ll. in A., ll. in Eg., Aceton, unl. in Ä.; F. des W.-freien Stoffes 183—184° (korr.); unregelmäßige Blättchen aus A. oder Essigester; wl. in Bzl.,  $CHCl_3$ . — *Theursäure* (IX), aus VIII mit 2-n.  $Na_2CO_3$  auf dem Wasserbade (besser als Baryt) neben Methylamin. Der sehr beständige Stoff wird durch Abbrauchen mit konz.  $HNO_3$  oder konz. HJ nicht verändert (auf dem Wasserbade). — Gibt mit  $NH_3$  das Ammoniumsalz, mit A./HCl den Ester. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1856—66. 7/11. 1934. Breslau, Univ.)

KRÖHNKE.

T. P. Ghose, S. Krishna und E. Schlittler, *Die Konstitution des Actinodaphnins*. Das von den Vf. (C. 1933. I. 2412) aufgefundenen *Actinodaphnin* mußte dem *Laurotetanin* nahe verwandt sein, da es in sehr ähnlichen Pflanzenarten vorkommt. Die Analyse stimmt besser auf  $C_{18}H_{17}O_4N$  als auf die früher (l. c.) angenommene Formel  $C_{18}H_{19}O_4N$ ; es ist eine Methoxygruppe, eine Methylendioxygruppe (Methode von GAEBEL), aber keine Methylimidgruppe vorhanden. *Actinodaphnin* ist eine sek. Base, denn es gibt ein *Phenylthiocarbamid* (vgl. FILIPPO, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 236 [1898]. 616). Der Hofmann-Abbau führt zur opt. inakt. *Methinbase*, die wie *Glaucin* u. *Laurelin* gut kristallisiert; weiterhin wird *Trimethylamin* abgespalten, so daß also das N-Atom nur e i n e m Ring angehören kann; wie beim *Dicentrin* sind die FF. der Abbauprod. besonders hoch (vgl. MANSKE, C. 1933. II. 3286). Oxydation der *Methinbase* mit konz.  $HNO_3$  nach WARNAT (C. 1926. I. 2198) führte zur *Mellophan-säure* (V) (Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure), deren Auftreten bei dieser Methode typ. ist für die *Aporphinalkaloide* (vgl. z. B. BARGER u. GIRARDET, C. 1931. II. 61). — *Actinodaphnin* enthält, wie bereits mitgeteilt (C. 1933. I. 2412), eine Methoxyl- u. eine phenol. OH-Gruppe. Bei der Permanganatoxydation der freien Base wurde *Methylen-dioxyhemimellithsäure* (III) erhalten, die SPÄTH u. KUFFNER (C. 1931. I. 2203) aus *Bulbocapnin* bereitet haben; Vf. haben sie zur Identifizierung aus *Pukatein* dargestellt. Oxydation der vollständig methylierten Base führte zur *m-Hemipinsäure* (IV), wobei



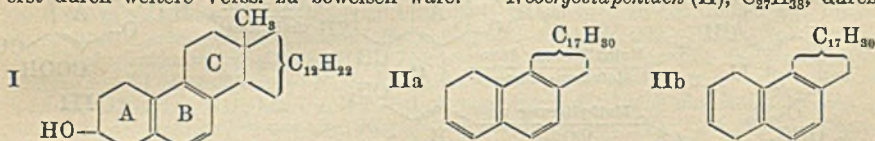
wie sonst der Ring, der die Methylendioxygruppe enthält, leichter angreifbar sich zeigt, als der die Methoxygruppen tragende [aber weniger leicht als der Ring mit phenol. (OH)]. — Hiernach ist die Formel I für *Actinodaphnin* gut gesichert. Die Stellung der Methylendioxygruppe in 5,6 folgt daraus, daß *Actinodaphnin* bei der Methylierung *Dicentrin* gibt; allenfalls kommt 6,7-Stellung wie wohl beim *Domesticin* (KITASATO, Acta phytochim. 3 [1927], 175) in Frage. Die (OCH<sub>3</sub>)-Gruppe u. die (OH)-Gruppe in Ring B haben wahrscheinlich die Stellung 3 bzw. 2. Denn das *O-Äthyl-N-methylactodaphnin*, das übrigens wahrscheinlich in dem Alkaloidgemisch aus der Rinde von *Actinodaphne Hookeri* vorliegt, wurde nach Abspaltung der Methylendioxygruppe mit 50%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Phloroglucin nach SPÄTH u. QUIETENSKY (C. 1927. II. 2184) mit Diazomethan zum *Äthoxytrimethoxyaporphin* methyliert u. dann nach HOFMANN abgebaut zu einer Verb., die mit 2-Äthoxy-3,5,6-trimethoxy-8-vinylphenanthren aus *Laurotetanin* (F. 142°) bei 135°, allein bei 134° schmolz; mit 3-Äthoxy-2,5,6-trimethoxy-8-vinylphenanthren trat starke F.-Depression auf. Dies Resultat macht es sehr wahrscheinlich, daß *Actinodaphnin* gemäß Formel I 2-Oxy-3-methoxy-5,6-methylendioxyaporphin ist.



**Versuche.** *Phenylthiocarbamid* des *Actinodaphnins*, F. 181° aus A. — Die Methylierung von I wurde mit Diazomethan vorgenommen, die Substanz (gelbes Öl) als *Hydrochlorid* (wl.) gewonnen, das aus A. oder W. umkristallisiert wurde. — *Methyljodid* des *o-Methylactinodaphnins*, F. aus W. oder besser A. 214°. — *Methin* daraus, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N (II), F. 158—159° aus A., blaue Fluorescenz in Aceton, orange Farbe mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; in W. wl. *Hydrochlorid*. — *Vinylprod.* C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus dem *Methin* nach HOFMANN unter Abspaltung von Trimethylamin. F. aus CHCl<sub>3</sub>/A. 205,5—206°. — Die daraus mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton/CHCl<sub>3</sub> erhaltene *Phenanthren-carbonsäure* wurde aus Bzl. umkristallisiert, war aber noch nicht ganz rein. — Die *Carboxylgruppe* wurde mit Kupferpulver u. Chinolin abgespalten u. das erhaltene *Methylendioxydimethoxyphenanthren*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, im Hochvakuum bei 165—175° sublimiert; aus Ä.-P.Ae. umkristallisiert war F. 206—208°. — *Oxydationsverss.*: Der *Tetramethylester* der durch Oxydation von *O-Methylactinodaphninmethin* (II) mit konz. HNO<sub>3</sub> erhaltenen Säure V schmolz wie *Melophansäuretetramethylester* aus *Pukatein* bei 129°, Misch-F. ebenso. — Oxydation von I mit KMnO<sub>4</sub>, später unter Erhitzen auf dem Wasserbad, führte unter Aufnahme von 28 O-Atomen, nach Auflösen des MnO<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub>, Ansäuern, Extrahieren mit Ä., Methylieren mit Diazomethan zu einem Prod. vom Kp.<sub>0,07</sub> 170—180°. Mit Methanol wurde wenig höherschmelzende Substanz (190—195°) abgetrennt. W.-Zugabe führte zur Abscheidung des *Trimethylesters* der *Methylendioxyhemimellithsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> (III), F. aus verd. Methanol 128—129°. *Methylendioxyrk.* mit Phloroglucinol/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: positiv. — Die aus *Pukatein* in der gleichen Weise gewonnene Substanz zeigte F. 124°, u. im Gemisch mit der Verb. vom F. 128—129° schmolz sie bei 127—128°. — Die durch KMnO<sub>4</sub>-Oxydation des *O-Methylactinodaphnins* gewonnene *m-Hemipinsäure* (IV) schmolz bei 230,5°, im Gemisch mit reiner Säure ebenso. — *O-Methyl-N-acetylactinodaphnin*, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N, aus dem *O-Methylderiv.* mit Eg.-Anhydrid, F. aus A. 222 bis 224°; blaue Fluorescenz in A. u. in Ä. — *Dicentrin*, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, wurde durch Methylierung von I mit Methyljodid erhalten; F. aus A. 169°, ebenso in Gemisch mit reinem *Dicentrin*. Die Zwischenprod. von dessen HOFMANN-Abbau waren ebenfalls mit dem *Methin* (II) u. dessen *Vinylprod.* ident. — *O-Äthyl-N-methylactinodaphnin*, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, F. aus A. 198—199°. — *O-Äthyl-N-äthylactinodaphnin*, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N (aus I mit Diazo-

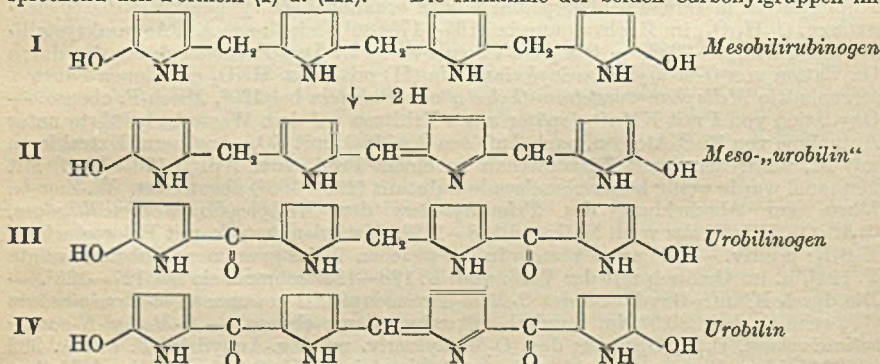
äthan u. Äthyljodid), feine Nadeln aus A., F. 213—214°. — *O*-Äthyl-*N*-acetylactinodaphnin wurde nicht analyt. rein gewonnen. — *O*-Äthylactinodaphninmethin,  $C_{22}H_{25}O_4N$ , F. aus A. 142—144°. — *Vinylprod.*  $C_{20}H_{15}O_4$  daraus, F. aus A. 186—187°. — Abspaltung der Methylendioxygruppe in *O*-Äthyl-*N*-methylactinodaphnin mit Phloroglucin/ $H_2SO_4$  führte zur *Dioxyverb.*, Zers. um 160°. Alkoh.  $FeCl_3$  gibt dunkelblaue Farbe, die langsam dunkelgrün wird. — Methylierung mit Diazomethan führte zu einem Öl; die *Methinbase* daraus (HOFMANN-Abbau) blieb ebenfalls ölig. Das *Vinylprod.* (aus A. + wenig W.) zeigte den F. 134°, u. im Gemisch mit dem entsprechenden, bei 142° schm. *Vinylphenanthren* aus *Laurotetanin* den F. 135° (Sintern bei 132°); die Krystallform war ebenfalls völlig gleich. (Helv. chim. Acta 17. 919—30. 1/10. 1934. Dehra-Dun [Indien] u. Edin-burgh.) KRÖHNKE.

J. W. Cook und G. A. D. Haslewood, *Die Konstitution des Ergosterins*. Ne-ergosterin (I) (vgl. WINDAUS, INHOFFEN u. v. REICHEL, C. 1934. II. 1136) wird durch Abspaltung von W. in ein *Neergostapentaen* (II) übergeführt, das nach II a oder II b zu formulieren ist; es müßte als Deriv. des  $\Delta^1$ -Dihydronaphtalins (II a) mit Na + Amylalkohol hydriert werden bzw. als Deriv. des  $\Delta^2$ -Dihydronaphtalins (II b) mit Na-Äthylat in die  $\Delta^1$ - oder  $\Delta^2$ -Verb. umgelagert werden. Beides ist nicht der Fall, demnach ist in I wahrscheinlich Ring C u. nicht Ring B aromat., was indessen erst durch weitere Verss. zu beweisen wäre. — *Neergostapentaen* (II),  $C_{27}H_{38}$ , durch



1.-std. Erhitzen von I mit 2 Teilen  $KHSO_4$  auf 150° u. Dest. bei 185—195° u. 0,1 bis 0,2 mm; aus A. farblose Platten, F. 93—94°,  $[\alpha]_D^{23} = +51^\circ$  (0,55% in A.), Jodzahl entsprechend 2,41  $\bar{F}$ . II konnte auch (durch etwas Cl-haltige Verb. verunreinigt) mit  $SOCl_2$  in Dimethylanilin dargestellt werden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 507—08. 8/6. 1934. London, Res. Inst. of Cancer Hospit.) LÜTTRINGHAUS.

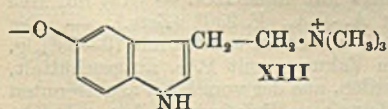
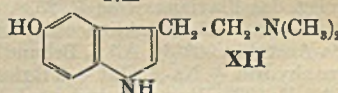
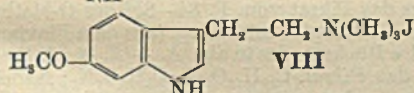
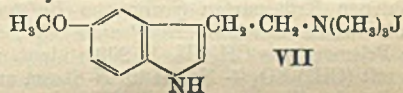
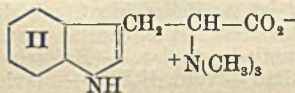
Rudolf Lemberg, *Urobilinogen*. Vf. diskutiert die Frage über die Identität von *Urobilinogen* u. *Mesobilirubinogen* u. spricht sich gegen die Annahme der Identität beider Chromogene aus. Er stellt für natürliches *Urobilin* u. „*Urobilin*“ aus *Mesobilirubinogen* einen zwar geringen aber entschiedenen Unterschied in der Lage ihrer Absorptionsmaxima (490,9  $m\mu$  u. 493,2  $m\mu$ ) in saurem A. fest u. weiter, daß mit  $FeCl_3$  *Mesobilirubinogen* u. sein „*Urobilin*“ zu *Mesobiliverdin* u. *Mesobiliviolin* dehydriert werden, daß aber *Urobilinogen* aus n. Harn u. Fäces u. aus patholog. Harn mit  $FeCl_3$  nur in *Urobilin* umgewandelt wird. Den beiden Chromogenen wird deshalb ein Unterschied im Bau des Atomskletts, nicht aber in den Seitenketten zugeschrieben, entsprechend den Formeln (I) u. (III). — Die Annahme der beiden Carbonylgruppen im



*Urobilinogen* (III) entspricht den analyt. Befunden u. soll die Unmöglichkeit einer weiteren Dehydrierung unter das *Urobilin*-Stadium erklären. — DaB H. FISCHER u. MEYER-BETZ (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 75 [1911]. 232) aus patholog. Harn *Mesobilirubinogen* (I) isolieren konnten, wird darauf zurückgeführt, daß eben in einigen

patholog. Fällen *Mesobilirubinogen* (I) an Stelle von *Urobilinogen* (III) vorkommen kann. — In der TERWEN-ERLICHschen Probe besteht nach Vf. zwischen den beiden Chromogenen kein Unterschied. (Nature, London 134. 422. 15/9. 1934. Cambridge, Sir W. Dunn-Inst. of Biochemistry.) SIEDEL.

Heinrich Wieland, Wilhelm Konz und Heinz Mittasch, *Die Konstitution von Bufotenin und Bufotenidin*. Über Krötengiftstoffe. VII. (VI. vgl. C. 1932. I. 2334.) Die frühere (C. 1931. II. 2888) Annahme, daß dem *Bufotenin* die Konst. des am Indol-N methylierten N-Dimethyltryptophans, dem *Bufotenidin* die des zugehörigen Methylbetains zukommt, wird durch Vergleich mit dem Betain des Tryptophans, dem aus den Samen einer trop. Pflanze isolierten *Hypaphorin* (II) (von VAN ROMBURGH zur Verfügung gestellt) hinfällig. Die Krötengifte sind viel reaktionsfähiger u. empfindlicher als die pflanzliche Base. Bei der Zn-Staubdest. wird aus Bufotenin Indol bzw. N-Methylindol niemals erhalten, aus Hypaphorin dagegen schon mit sd. starker Lauge; II gibt ein kryst. Nitrat, während Bufotenin mit HNO<sub>3</sub> rasch verharzt. Außerdem zeigt das (von MITTASCH) synthet. dargestellte *N-Methyltryptophan* (vgl. den Versuchsteil) keinerlei Zusammenhang mit Bufotenin. — Für das Bufotenin wird nunmehr die Zus. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, durch Acetylverb. enthält 2 Acetylgruppen, deren eine leicht, die andere schwer abgespalten wird; danach ist außer der phenol. OH-Gruppe der N des Indolringes acetyliert. Die Best. der akt. H-Atome zeigt deren zwei an. — Der Beweis für die Phenolnatur der Base konnte dadurch erbracht werden, daß sie sich durch CH<sub>3</sub>J zu einer quartären Methoxybase methylieren ließ, deren charakterist. Jodid analysiert wurde; das gleiche Jodmethylat ist auch aus Bufotenidin durch Methylierung erhalten worden. Die Methylierungsverss. von Bufotenin mit Diazomethan führten zur Betainbase, zum Bufotenidin. — Durch die Synthese von VII u. VIII wird für das *Bufotenin* die Formel XII als *5-Oxyindolyläthyl-dimethylamin*, für das *Bufotenidin* die des zugehörigen Betains XIII festgelegt. — Damit wird die Vermutung von JENSEN u. CHEN (C. 1932. II. 2836), daß die bas. Krötengifte Derivv. des Tryptamins seien, bestätigt. — Es ist sehr bemerkenswert, daß sich diese tier. Gifte vom 5-Oxyindol ableiten. — Die gemischten Flavianate lassen sich nicht zur Reinigung von Bufotenin u. Bufotenidin benutzen; auch läßt sich mit Analyse selbst einheitlicher Flavianate nichts Entscheidendes aussagen. Es wäre zu wünschen, daß die auf diesem Gebiete (vgl. JENSEN u. CHEN, l. c.) aufgefundenen Stoffe, auch die N-freien, erst dann als neu beschrieben würden, wenn sie einwandfrei als rein charakterisiert sind. — Aus dem Sekretmaterial der einheim. Kröte ließ sich kein *Adrenalin* nachweisen; ebenso enthält das Sekret von *Bufo vulgaris* kein *Bufothionin*. — Die aus den Häuten von



*Bufo arenarum* (vgl. den Versuchsteil) isolierte Base (Flavianat, F. 260—265° Zers.) wird für ident. gehalten mit der Base C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> (vgl. WIELAND u. VOCKE, C. 1930. II. 2390). Auch die von JENSEN u.

CHEN aus dem Sekret anderer Krötenarten isolierten Salze von ähnlichen FF. stellen anscheinend dieselbe Substanz dar.

Versuche. Als Ausgangsmaterial diente das Sekret, das 27000 vom 3.—13. 4. 1934 im Bezirk Freiburg i. Br. gefangenen Kröten durch Ausdrücken der hinter den Augen sitzenden Drüsen mit Pinzetten entnommen wurde (Schutzbrille, da das Sekret stark die Augen reizt). Die Tiere erleiden durch Entzug des Giftstoffes keinen Schaden. Durch Extraktion des im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneten Sekrets mit absol. Ä. werden die nichtbas. Substanzen herausgeholt; ca. 21 g fast reines *Bufotalin* kristallisieren aus dem Ä. aus. — Die als Salze im Krötenhautsekret vorliegenden bas. Bestandteile werden zusammen mit dem Rest an N-freien Giften mit CH<sub>3</sub>OH extrahiert. Aus der konz. Lsg. werden mit Eiswasser 27 g ausgefällt; aus dem Filtrat wird der Ä. im Vakuum entfernt, durch Ausschütteln mit Chlf. weitere 13 g nichtbas. Bestandteile abgetrennt;

durch Extrahieren der gleichen Lsg. mit Ä. erhält man neben *Korksäure* noch 0,6 g einer nicht näher charakterisierten Substanz. — *Bufotenin*, aus der rotbraunen, so vorbereiteten wss. Lsg. + Ba(OH)<sub>2</sub> durch Extraktion mit Ä. — *Bufotenidin*, aus den vom Bufotenin befreiten Lsgg. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Flaviansäure in h. W. als *Flavianat*, F. 198° (Zers.). — Gesamtgewicht des Sekrets: 345 g, N-freie Bestandteile: 122 g, Bufotenin: 14 g, Bufotenidin (Flavianat): 9 g. — Außer Korksäure u. Eiweißkörpern finden sich in dem Sekret noch unbekannte Stoffe. — *Bufotenin*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>; fast unzers. destillierbar, bei 320° 0,1 mm; aus Aceton-Ä. bei rascher Krystallisation, Stäbchen, F. 146—147°, aus verd. Lsgg., langsam kryst., Prismen (vgl. Figg. im Original); die Krystalle sind an der Luft länger haltbar, die Lsgg. veränderlich, werden an der Luft dunkel rotbraun; die Empfindlichkeit wird wie beim Eserolin durch die phenol. OH-Gruppe bedingt. In verd. Säuren u. Alkalien ll. Gibt mit Fe<sup>III</sup>-Chlorid in salzsaurer Lsg. langsam blaue bis blaugrüne Färbung (Oxydationsvorgang), mit Glyoxylsäure-konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet sich ein blaugrüner Ring; danach ist die α-Stellung im Indolring frei; HNO<sub>3</sub> u. HNO<sub>2</sub> geben ähnliche Rotfärbung wie Brucin. — *Pikrat*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>; frühere Angaben über die beiden Pikrate werden bestätigt; doch bei ganz reiner Substanz krystallisiert aus CH<sub>3</sub>OH-Ä. nur das rote Salz aus, das bei 140° in das gelbe umgewandelt wird; F. 178°. — *Oxalat*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O; farblose Nadeln, aus A. + Ä., F. 96,5° oder aus h. Aceton + wss. A. + Ä.; das 1 Mol. H<sub>2</sub>O kann nicht ohne Zers. entfernt werden; ist, verschlossen aufbewahrt, einige Zeit haltbar. — *Jodmethylat*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>J, Prismen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 210°. Ist mit Bufoteninjodid ident. — *m-Nitrobenzoylverb. Chlorhydrat*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>·HCl, Bldg. in Pyridin mit m-Nitrobenzoylchlorid in Ä. auf dem W.-Bad; hellgelbe Nadeln, aus 75%ig. Ä., F. 258° (Zers.); FeCl<sub>3</sub>-Rk. negativ. — *Diacetylbufotenin, Chlorhydrat*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·HCl, mit sd. Essigsäureanhydrid; aus absol. A. + HCl + Ä., dann aus absol. A., Nadeln, F. 226°; mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung. — Bufotenin gibt bei erschöpfender Methylierung in absol. A. + CH<sub>3</sub>J + Thalliumäthylat bei Siedetemp. (vgl. FREUDENBERG, C. 1934. II. 415) den *O-Methyläther des Bufoteninjodmethylats*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>J; Prismen, aus absol. A. + CH<sub>3</sub>OH, F. 183—184°; FeCl<sub>3</sub>-Rk. negativ. — *Pikrat*, orangegelbe Prismen, F. 84°. — *Flavianat*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, rötliche Nadeln, F. 233° (Zers.). — Der O-Methyläther des Bufoteninjodmethylats entsteht auch aus dem Jodmethylat + Diazomethan. — Amorphes Bufotenin gibt mit äther. Diazomethanlsg. *Bufotenidin*. — *Bufotenidin*, ist frei nicht krystallisiert isolierbar. — *Pikrat*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>; rote Nadeln, F. 198°. — *Flavianat*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S·H<sub>2</sub>O, rote Prismen, F. 195—200° (Zers.); enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O fest gebunden. — Das von JENSEN u. CHEN (l. c.) aus 3 verschiedenen Krötenarten gewonnene *Bufoteninflavianat* ist zweifellos ident. mit dem Bufotenidinflavianat. — *Bufotenidinjodid*, aus dem Flavianat mit Ba-Acetat + verd. HJ; Prismen, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 209°; ident. mit Bufoteninjodmethylat. — Bufotenidin gibt mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaOH im N-Strom auf dem W.-Bad + verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Flaviansäurelsg. das Flavianat vom F. 233°, daraus das Pikrat vom F. 84—85° des O-Methylbufotenidins. — Bufotenidinacetat gibt beim Eindampfen seiner Lsg. (aus dem Flavianat + Ba-Acetat in 50%ig. Ä.) u. Behandlung des Rückstandes in abs. A. + Ä. + sd. Essigsäureanhydrid + Na-Acetat + Pikrinsäure das *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>; Nadeln, aus A., F. 173°; Pyrrolrk. erst nach langem Kochen mit konz. HCl. — Gibt mit HCl das *Chlorhydrat*, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·HCl; Nadeln, aus A. + Ä., F. 230° (Zers.). — Die trockenen Häute von ca. 1000 argentin. Kröten *Bufo arenarum* wurden mit 70—80%ig. Ä. extrahiert (mehrere Monate), eingedampft im Vakuum, mit Pae. ausgeschüttelt, wodurch Fette, Sterine u. Sterinester entfernt wurden, aus der vom Pae. abgetrennten zähen M. mit sd. abs. Ä. *Arenobufogenin* u. *-bufotoxin* u. *Bufotenin* in Lsg. gebracht u. aus dem Rückstand durch Digerieren mit Pae. *Bufothionin*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, erhalten; Nadeln, h. A. + h. W., F. 247—250° (Zers.). — Bufotenidin dürfte im Hautsekret von *Bufo arenarum* nicht oder nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein. Dagegen ließ sich über eine Fällung mit Phosphorwolframsäure eine andere Base anreichern, deren *Flavianat*, aus Na-Acetatlsg. + 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, orangefarbene Nadeln, F. 260—265° (Zers.) zeigt. Weiter traf man auf ein *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 145° (Zers.), das auch Pyrrolrk. zeigt. — *o-Nitro-m-kresolmethyläther*, aus m-Kresolmethyläther mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) in Eg. bei 5—10°; Nadeln, F. 54—55°; das daraus nach BLAIRIE u. PERKIN (C. 1924. I. 2368) durch Kondensation mit Oxalcester, Überführung der 2-Nitro-5-methoxyphenylbrenztraubensäure in 5-Methoxyindol-α-carbonsäure u. Weiterbehandlung erhaltene 5-Methoxyindol gibt mit CH<sub>3</sub>MgJ + Chloracetonitril u. Zers. mit NH<sub>4</sub>Cl + verd. HCl 5-Methoxyindolyl-β-acetonitril, bräunlicher Sirup. Dieser gibt in sd. abs. Ä. +

Na 5-Methoxyindolyläthylamin (5-Methoxytryptamin),  $C_{11}H_{14}ON_2$ ; fast farblose Prismen, aus Ä., F. 121—122°. — *Pikrat*, tiefrote Prismen, F. 220° (Zers.). — Gibt in absol. A. +  $CH_3J$  + Thalliumäthylat auf dem W.-Bade neben einem nicht weiter untersuchten Jodid vom F. 260—270° 5-Methoxy- $\beta$ -indolyläthyl- $\beta$ -trimethylammoniumjodid,  $C_{14}H_{21}ON_2J$ , das ident. war mit dem Prod. der erschöpfenden Methylierung von Bufotenin. Das Jodmethylat aus Bufotenin u. das synthet. Prod. geben die gleichen Farbrkk.: Fichtenspanrk. (1): intensive Rotfärbung; mit  $FeCl_3$  (2): negativ; Dimethylaminobenzaldehyd (3): rotviolett; Nitrit u. HCl (4): gelbstichig rot; Glyoxylsäure (5): dunkelblau; Essigsäureanhydrid- $H_2SO_4$  (6): violettblau. — Die Farbrkk. von Bufotenin sind: (1) intensive Rotfärbung; (2) blaugrün; (3) rotviolett; (4) reines Rot; (5) blaugrün; (6) violettblau. — 6-Methoxytryptamin, F. 140—141°, gibt bei der Methylierung in der gleichen Weise neben einem höher schm. Salz (F. 250—260°) das 6-Methoxy- $\beta$ -indolyläthyl- $\beta$ -trimethylammoniumjodid,  $C_{14}H_{21}ON_2J$ ; Prismen, aus absol. A., F. 182 bis 183°. — *Pikrat*, rotgelbe Nadeln, F. 108—110°. — Synthese von N-Methyltryptophan. Da N-Methylindol nicht in den entsprechenden  $\beta$ -Aldehyd übergeführt werden konnte, mußte die Methylierung am  $\beta$ -Indolaldehyd vollzogen werden (mit Dimethylsulfat in n. NaOH); N-Methyl- $\beta$ -indolaldehyd, F. 65°. — Phenylhydrazon,  $C_{16}H_{15}N_3$ , Nadeln, aus verd. A., F. 170—171°; färben sich an der Luft gelb, geben nicht Fichtenspanrk. — Der Aldehyd gibt mit Hippursäure + Na-Acetat + Essigsäureanhydrid auf dem W.-Bad das Azlacton,  $C_{19}H_{14}O_2N_2$ ; orangegelbe Nadeln, aus A. + Chlf., F. 178°. — Wird durch sd. 1%ig. NaOH (4—5 Stdn.), schneller mit 10%ig. alkoh. KOH, am besten unter H zur offenen Säure verseift; bräunliche Nadeln, aus verd. A., F. 238° (Zers.). — Das Azlacton wird in sd. abs. A. mit Bleinatrium reduziert zum N-Methyltryptophan,  $C_{12}H_{14}O_2N_2$ ; farblose Blättchen, aus 50%ig. A., F. 289° (Zers.); gibt keine Pyrrolrk.; die Dämpfe der Zn-Staubdest. färben jedoch den mit HCl getränkten Fichtenspanrk rot; die Rk. mit Glyoxylsäure nach HOPKINS-COLE ist olivbraun; mit Dimethylaminobenzaldehyd (EHRlich) tritt nur schwache Rotfärbung auf. (Liebigs Ann. Chem. 513. 1—25. 28/9. 1934. München, Bayer. Akad. d. Wiss.)

BUSCH.

Joseph Scudder Chamberlain, A textbook of organic chemistry; 3rd ed. rev. Philadelphia: Blakiston's 1934. (898 S.) 8°. 4.00.

## E. Biochemie.

Carlo Fiorentini, *Experimentelle Untersuchungen über die mitogenetische Wirkung ultravioletter Strahlen auf Saccharomyces ellipsoideus*. Der mitogenet. Effekt bei der Bestrahlung von Hefekulturen mit der BACHSchen Lampe wird in seiner Abhängigkeit von der Dosis u. der Zeit der Bestrahlung untersucht. Die anfänglich meist fördernde Wrkg. schlägt bei längerer Einw. ins Gegenteil um. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1822—23. 1933. Bologna, Röntgen- u. physiotherapeut. Lab. d. radiolog. Inst.)

GRÜTZNER.

Gian Giuseppe Palmieri, *Einfacher Apparat zur Serienmessung der mitogenetischen Strahlung*. „Blastoradiometer.“ Beschreibung des Verf. u. App. nebst Abbildungen desselben. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1805—07. 1933. Bologna, Radiolog. Inst.)

GRÜTZNER.

Erwin Bumm, *Über die Beziehungen zwischen Zellstoffwechsel und Wachstum*. Vortrag. Es wird die Anschauung vertreten, daß die Glykolyse für jeden Wachstumsprozeß ein physiol. Vorgang ist, wobei in vivo der Stoffwechsel wachsenden Gewebes ganz allgemein durch das Auftreten der aeroben Glykolyse charakterisiert ist. Bei den Wachstumsprozessen liegt eine partielle oder vollständige Hemmung der PASTEURSchen Rk. vor. Die Glykolyse liefert spezif. Wachstumsenergie, auf welche die Zelle mit dem Teilungsvorgang reagiert. Während wachsende Zellen ihren Energiebedarf vorwiegend durch Glykolyse decken, tun dies stationäre Gewebe in der Hauptsache durch oxydative Vorgänge. Außer älteren Befunden aus der Literatur sprechen für diese Anschauung neue, wonach es gelingt, durch willkürliche Herabsetzung oder Verstärkung der Glykolyse das Wachstum von Gewebekulturen zu bremsen oder zu beschleunigen, indem unter  $O_2$ -armen Gasen gezüchtete Kulturen von embryonalem Bindegewebe stets wesentlich schneller wuchsen als in Luft wachsende Kontrollhälften. (Dtsch. med. Wschr. 60. 1173—76. 3/8. 1934. Dresden, Staatl. Frauenklinik.)

LOHMANN.

E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

Ralph J. Christensen und Rudolf Samisch, *Der Einfluß hochfrequenter Schallwellen auf die Aktivität der Oxydase*. Hochfrequente Schallwellen zerstören die Wirksamkeit der Oxydase bei längerer Einw. fast völlig. (Plant Physiol. 9. 385—86. April 1934. Fruit Products Lab., Univ. of California.) LINSER.

F. Leuthardt und F. Koller, *Über die Aktivatoren der Arginase*. Zusammenfassende Besprechung der Erfahrungen über die Aktivierung der Arginase (vgl. z. B. EDLBACHER u. Mitarbeiter, C. 1933. II. 557 u. frühere Arbeiten), die sich nicht für ein kurzes Ref. eignet. (Helv. chim. Acta 17. 1030—47. 1/10. 1934. Bern, Univ.) HESSE.

A. N. Bach, *Zur Frage nach dem Kettencharakter des durch Peroxydase und Katalase ausgelösten Zerfalles des Hydroperoxyds*. Nach HABER u. WILLSTÄTTER (C. 1932. I. 778) reagiert Peroxydase nicht mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sondern mit dem Substrat (Hydrochinon), indem sie aus letzterem durch Dehydrierung ein Radikal erzeugt, welches dann mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Rk. tritt u. eine Kettenrk. auslöst. Das erzeugte Radikal sollte imstande sein, die Oxydation des Substrates nicht nur durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sondern auch durch O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O zu bewirken, was jedoch nach den ausgeführten Verss. nicht der Fall ist. Die modifizierte Annahme dagegen, daß der entsprechende Verlauf der Rk. im Sinne, daß das erste Radikal im Dreierstoß mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. mit dem Substrat den Umsatz erfährt, stattfindet, unterscheidet sich aber nicht wesentlich von der üblichen Vorstellung, daß Peroxydase, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Substrat sich zu einem Komplex vereinigen, der in oxydiertes Substrat u. W. unter Regeneration des Fermentes zerfällt. — Entstehen bei der Einw.

von Katalase auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als intermediäre Träger der Kettenrk. Radikale  $\overset{\times}{\text{H}}\overset{\times}{\text{O}}_2$  u.  $\overset{\times}{\text{O}}\text{H}$ , so sollten bei Zusatz zum System Katalase + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von oxydablen Substraten (Hydrochinon) letztere oxydiert werden u. als Inhibitoren fungieren. Aus den ausgeführten Verss. geht aber hervor, daß dem System Katalase + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keine oxydierende Fähigkeit zukommt. Somit stimmt das von HABER u. WILLSTÄTTER vorgeschlagene Schema der Peroxydase- u. Katalasewrkg. nicht gut mit dem Tatsachenmaterial überein. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. W. Shurnal. f. Chimii] 4. 505—11. 1933.) KLEVER.

A. W. Blagowestschenski und R. M. Melamed, *Die proteolytischen Fermente der Samen einiger Pflanzen*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1925. I. 235) wurde an einer Anzahl von Samen *Kathepsin* (Einw. auf Casein u. Samenglobulin bei schwach saurer Rk.), die *kathept. Polypeptidase* (an Pepton Witte) u. die *Dipeptidase* (an Glycylglycin) untersucht. Es ergaben sich qualitative u. quantitative Unterschiede zwischen den einzelnen Pflanzen, worüber Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen. (Biochem. Z. 273. 435—45. 3/10. 1934. Moskau, A. BACH-Inst. d. Volkskomm. f. Gesundheitswesen.) HESSE.

Hugo Theorell, *Reindarstellung (Krystallisation) des gelben Atmungsfermentes und die reversible Spaltung desselben*. Die früher beschriebene (vgl. C. 1934. II. 3511) Reinigung mittels Elektrophorese wurde mit größeren Mengen des gelben Atmungsfermentes von WARBURG u. CHRISTIAN durchgeführt. 20—30 g eines vorgereinigten, 4—5 mg Farbstoff enthaltenden Präparates wurden durch Kataphoresis bei p<sub>H</sub> = 4,2—4,5 weiter gereinigt. Dabei wurde fast alles Polysaccharid u. ein Teil des verunreinigenden Eiweißes entfernt. Ausbeute bis 90%. Durch Ammoniumsulfatfraktionierung u. anschließende Dialyse wurden Krystalle in 60% Ausbeute erhalten. Farbstoffgeh. konstant 0,45—0,47%. Das gereinigte Ferment enthält etwa 15,5% N, seine spezif. Drehung beträgt —30°. Absorptionsspektrum im sichtbaren Licht ist mit dem des nichtgereinigten Fermentes ident., die sauerstoffübertragende Wrkg. ist quantitativ dieselbe in bezug auf die Farbstoffkomponente vor u. nach der Reinigung. Durch Dialyse einer salzfreien Lsg. des gereinigten Fermentes gegen verd. Salzsäure trat eine Spaltung in Farbstoff- u. Eiweißkomponente ein, deren jede für sich als Sauerstoffträger unwirksam war. Diese Spaltung in Wirkungsgruppe u. kolloiden Träger ist reversibel: beim Vermischen wss. Lsgg. der Komponenten kehrte die rein gelbe Farbe u. die Wirksamkeit größtenteils zurück. Die freie Eiweißkomponente zeigt von dem Ferment stark abweichende Fällungsverhältnisse. (Biochem. Z. 272. 155—56. 23/7. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Zellphysiologie.) WESTPH.

F. P. Mazza und G. Stolli, *Über die Diffusion der Dehydrogenase der höheren Fettsäuren in verschiedenen Organen*. Aus frischer Milz, Pankreas, Mucosa duodenalis, Muskeln u. Nieren erhaltene Extrakte u. Feinschnitte ließen die oxydierende Wrkg. auf

höhere Fettsäuren vermischen. Nur die Leber zeigt diese Wrkg., sowie das von QUAGLIARIELLO studierte Fettgewebe (vgl. C. 1933. II. 558. 1934. I. 2297). (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1780—81. 1933. Neapel, Biochem. Lab. Univ.) GRÜTZNER.

**E. Herzfeld**, *Über eine einfache tyndallmetrische Methode zur Messung von Lipasewirkungen*. Beschrieben wird eine „tyndallmetr.“ Methode, bei der „die Abnahme der Intensität in einer wss. trüben Tributyrinlsg. als Maßstab der Lipasewrkg.“ verwendet wird. Hierzu wird das Enzympräparat in 1%<sup>o</sup>ig. Lsg. von NaHCO<sub>3</sub> gel.; dann wird eine Reihe mit abnehmenden Mengen Enzymlsg. (aufgefüllt auf 1 cem mit 1%<sup>o</sup>ig. Lsg. von NaHCO<sub>3</sub>) u. je 1 cem Tributyrinlsg. hergestellt. Die Tributyrinlsg. wird hergestellt, indem 20 cem Alkohol 1%<sup>o</sup>ig. Tributyrinlsg. in 80 cem einer Lsg. von Gummi arabicum (bestehend aus 97 cem W. + 3 cem 10%<sup>o</sup>ig. Lsg. von durch Umfällen mit A. gereinigtem Gummi arabicum) unter gutem Rühren gegeben werden. Nach 1 Stde. wird der Inhalt der Röhren im Tyndallmeter untersucht. Mit der Methode wurde an käuflichen Pankreatinpräparaten festgestellt: Gallensäuren bewirken eine 50%<sup>o</sup>ig. Verstärkung der Lipasewrkg.; Atoxyl u. Chinin hemmen die untersuchten Präparate gleich stark. Ferner fand sich Lipase in Duodenalsaft, Magensaft u. häufig im Blutserum, nicht aber im Urin u. Stuhl. (Mikrochemie 15 [N. F. 9]. 227—32. 1934. Zürich, Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) HESSE.

### E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**Harold William Buston**, *Die Polyuronide einiger Futtergräser*. Vf. untersucht die Kohlenhydratbestandteile des Hahnenfußes (*Dactylis glomerata*). Die Pektinstoffe liegen größtenteils als Ca-Pektat vor. Auch die in CaCl<sub>2</sub>-verd. Essigsäure löslichen Esterpektine enthalten im allgemeinen sehr viel weniger Methoxyl als berechnet. — Die *Hemicellulosen* wurden nach der Methode von NORRIS u. BREECE getrennt. *Hemicellulose A*,  $[\alpha]_D = -102^\circ$  ( $c = 1,5$ ; 2%<sup>o</sup> NaOH), besteht hauptsächlich aus *Xylosan* u. weniger als 2%<sup>o</sup> *Araban*. Der Uronsäuregeh. ist sehr gering. — *Hemicellulose B1*,  $[\alpha]_D = -47$  bis  $-51^\circ$ , liefert bei der Hydrolyse hauptsächlich *Xylose*, 15%<sup>o</sup> *Arabinose* u. erhebliche Mengen (ca. 10%<sup>o</sup>) Uronsäure, von der aber nur ein sehr geringer Anteil als *Galakturonsäure* identifiziert werden konnte. — *Hemicellulose B2*, zeigt sehr stark wechselnde Drehung in Abhängigkeit von der Ernte.  $[\alpha]_D = -53^\circ$  u.  $-12^\circ$ , besteht zu 70%<sup>o</sup> aus Hexosan. Als Hydrolysenprodd. konnten jedoch nur geringe Mengen *Galaktose* u. *Arabinose* nachgewiesen werden. — *Hemicellulose C1*,  $[\alpha]_D = -83$  bis  $-79^\circ$ , gibt bei der Hydrolyse wie *B1* hauptsächlich *Xylose* u. etwa 15%<sup>o</sup> *Arabinose*, daneben 6,5—7%<sup>o</sup> nicht identifizierter Uronsäuren. — *Hemicellulose C2*,  $[\alpha]_D = -69^\circ$ , gibt 24%<sup>o</sup> *Arabinose*, sowie *Galaktose* u. *Xylose*, zusammen etwa 25%<sup>o</sup> u. 10%<sup>o</sup> Uronsäuren, von denen *Galakturonsäure* nachgewiesen wurde. — Ferner werden die Analysen von folgenden Gräsern angegeben: *Poa trivialis*, *Phleum pratense*, *Festuca rubra* var. *fallax* Hack, *Festuca elatior*, *Festuca pratensis*, *Lolium italicum*, *Cynosurus cristatus* u. *Dactylis glomerata*. Bezüglich der Ergebnisse vgl. Original. (Biochemical J. 28. 1028—37. 1934. South Kensington, Imp. College of Science and Techn.) OHLE.

**W. V. Cruess** und **C. L. Alsborg**, *Das bittere Glykosid der Olive*. Aus dem mittels sd. W. erhaltenen Extrakt von Oliven wurde in im Original einzuschendem Aufarbeitungsverf. als bitteres Prinzip das amorphe Glykosid erhalten, das BOURQUELOT u. VINTILESCO (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 147 [1908]. 533) als *Oleuropein* (I) bezeichneten. Für I wurde gefunden C 53,65, H 6,51, Mol.-Gew. 433 (kryoskop. in Eg.), 470 (ebullioskop. in A.); sll. in A., Aceton u. Eg.; zu 4%<sup>o</sup> l. in W. bei Zimmertemp.; wird durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schon in geringen Konz. aus wss. Lsgg. ausgesalzen; wird von Adsorptionskohle adsorbiert; spezif. Drehung in 0,5—3%<sup>o</sup>ig. wss. Lsgg. geht von  $-145$  bis  $-148^\circ$ ; Red.-Wert für FEHLINGSche Lsg. ist 0,47 von der von Glucose bestimmt nach dem Verf. von MUNSON-WALKER; wird von Emulsin aus Mandeln langsam, von einem Enzym aus Olivenblättern u. von „Pectinol“, einem Penicilliumpräparat des Handels, rasch hydrolysiert, von Hefeinvertase nicht angegriffen. 5-std. Kochen mit 2%<sup>o</sup>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert d-Glucose (30%<sup>o</sup>) u. einen amorphen, bitteren, opt. inakt., Ä.- u. wasserlöslichen Ester. Hydrolyse einer 3%<sup>o</sup>ig. Lsg. bei 80—100° (10 Min.) mit 4%<sup>o</sup> Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O oder 3%<sup>o</sup> NaOH ergibt *Kaffeesäure*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>·CH:CH·CO<sub>2</sub>H, u. geringe Mengen eines kristallinen Phenols, F. 91,5°. Milde alkal. Hydrolyse führt zu einer nicht bitteren, wasserlöslichen Substanz, einem Glykosid, das bei saurer Hydrolyse d-Glucose ergibt. Kochen von I in W. führt zu einem *Phlobaphen*, C 60,93%<sup>o</sup>, spezif. Drehung bei ca. 20° in A.  $-116,8^\circ$ . — Im Fruchtfleisch von Oliven verschiedener Varietäten u. verschiedenen Reifegraden wurden 0,59—2,28%<sup>o</sup>, im Durchschnitt 1%<sup>o</sup> I

gefunden. Aus den Eigg. läßt sich schließen, daß I eine Glykosid- u. eine Esterbindung aufweist. Die erstere wird von Mineralsäuren, Emulsin u. anderen Fermenten emulsin-ähnlicher Natur aufgespalten, die Esterbindung durch Alkalien u. anscheinend durch ein in Oliven vorkommendes Enzym. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2115—17. 11/10. 1934. Berkeley [Cal.].)

Thomas M. Sharp, *Die Alkaloide aus Alstoniarinden*. II. *A. macrophylla* Wall., *A. somersetensis*, F. M. Bailey, *A. verticillosa*, F. Muell., *A. villosa*, Blum. (I. vgl. C. 1934. II. 77.) Neben amorphem Verb. enthalten die Rinden außer der von *A. verticillosa* ein Alkaloid, das gut kristallisierende Salze bildet u. *Villalstonin* heißen soll, während für 3 andere Alkaloide aus *A. macrophylla* die Namen *Macralstonin*, *Macralstonidin* u. Base M vorgeschlagen werden. *Macralstonidin* kommt auch in *A. somersetensis* vor, u. eine weitere, vorläufig *Base V* genannte Verb. findet sich in *A. villosa*. *Villalstonin*, C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, hat 2 bas. u. 2 nichtbas. N-Atome u. bildet ein *Dimethyljodid* u. Salze mit 2 Säureäquivalenten. Es enthält eine Methoxy- u. 2 Methyliminogruppen u. bildet ein *Mono-N-benzylderiv.* Dies u. direkte Mol.-Gew.-Best. in Bzl. schließen die einfache Formel C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aus. Alkoh. KOH hydrolysiert zu einer amphoteren Substanz C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ohne Methoxylgruppe, die im Alkaloid als Methyl estergruppe vorzuliegen scheint. — Vom *Macralstonin*, kristallisiert nur das *Sulfat*; die nur in CHCl<sub>3</sub> u. Pyridin l. Base enthält eine Methoxy- u. 3 Methyliminogruppen. Base u. Sulfat haben opt. verschiedenen Drehungssinn. *Macralstonidin*, das selbst u. in Form seiner Salze kristallisiert, hat die Formel C<sub>41</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; es ist in den meisten organ. Mitteln l., enthält 2 Methylimino-, aber keine Methoxygruppen, wahrscheinlich aber die Methylendioxygruppe (GAEBELS Reagens). Die *Alkaloide M u. V* sind kristallisiert, aber nur in geringer Menge vorhanden. Alle Basen geben die charakterist. Rkk. der Indolderivv. A. C. WHITE stellte an *Villalstonin-HCl* bei 1: 6500 bis 1: 12 500 eine leichte Erregung des isolierten Rattenuterus fest; der Blutdruck wird durch 2 mg pro kg anästhesierte Katze gesenkt, auch mit Atropin; die Senkung ist geringer als die durch *Alstoninsulfat*. — Die bisher aus *Alstonia*-arten isolierten Alkaloide lassen sich in 3 Gruppen einteilen: a) *Echitamin* (in den afrikan., westind. u. austral. Arten); b) *Villalstonin* (in einigen austral. u. westind. Arten u. c) (lediglich in den austral. Arten) *Alstonin*, das im Gegensatz zu den beiden anderen keine Indolfarbrkk. gibt.

Versuche. Die feingepulverten Rinden wurden mit A. extrahiert, nur *A. verticillosa* zuerst mit PÄe. Der Rückstand wurde mit 0,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgezogen, mit W. verd., filtriert. *A. macrophylla*. Die saure Lsg. wurde mit Ä. geschüttelt, stark alkal. gemacht (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) u. mit Ä. extrahiert, wobei sich viel Nd. (A.) absetzte. Aus dem Ä. kamen *Macralstonin* u. *Base M*; der Rückstand wurde ins *Oxalat* verwandelt: *Villalstoninoxalat*, aus dessen Mutterlange *Macralstonidin* erhalten wurde. — Soxhletextraktion mit Bzl., Ausziehen dieses mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Alkalischemachen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Ausäthern lieferte aus dem amorphem Nd. A. *Macralstonin* u. aus dessen Filtrat *Macralstonidin*. Eine Tabelle im Original gibt die Alkaloidausbeuten aus den einzelnen *Alstonia*-arten an. — *A. villosa*: *Macralstonin* war nicht vorhanden. Es wurde *Villalstoninoxalat* isoliert, dessen Rückstand wurde über das Sulfat ins nichtkristallisierte Perchlorat verwandelt, dessen Filtrat alkal. gemacht u. mit Ä. ausgezogen; hieraus kam *Base V*. — In etwas abgeänderter Weise wurden aus *A. somersetensis* *Villalstoninhydrobromid* u. *Macralstonidin* erhalten, u. aus *A. verticillosa* nach der PÄe.-Extraktion mit A. Krystallgemische, die nicht weiter untersucht wurden, außerdem nach schwieriger Aufarbeitung *Echitamin-HCl*. — *Villalstoninoxalat*, C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, farblose Blättchen aus A., F. 235° (Zers.), [α]<sub>D</sub> = +31,2°, +32,1° (in Aceton); +55,6° (in W.). — *Hydrochlorid*, Nadeln vom F. 270° (Zers.), [α]<sub>D</sub> = +56,3°; +56,1° (in W.); enthält 4 Moll. Krystallwasser. — Alle Salze werden in W. langsam rosa. *Sulfat* C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6 H<sub>2</sub>O, prismat. Stäbchen aus A., F. über 310°, [α]<sub>D</sub> = +52,94° (in W.). *Hydrobromid* (mit 4 H<sub>2</sub>O), Nadeln aus A., F. 293° (Zers.). *Hydrojodid*, Nadeln aus Methanol, F. 286° (Zers.); seine analyt. Daten stimmen nicht genau. — Die *freie Base* war ll. in organ. Mitteln u. kristallisierte nicht; Sintern bei 218°, schm. langsam bei 260°. — *Dimethyljodid*, dicke Nadeln vom F. 287° (Zers.). — *Mono-N-benzylverb.*, C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, HCl, aus der *Base* durch Erhitzen mit Benzylchlorid, farblose Prismen aus CHCl<sub>3</sub> vom F. 246° (Zers.). — Verseifen der *Base* lieferte C<sub>38</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H·2 HCl, F. aus A. 291 bis 293° (Zers.); freie *Base* daraus blieb amorph. — *Macralstonin*, C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (einmal im Original C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>), F. 293° (Zers.), aus Pyridin + A., farblose, rechtwinklige Stäbchen, [α]<sub>D</sub> = +27,5° (in CHCl<sub>3</sub>). *Sulfat*: prismat. Stäbchen vom F. um 263° (Zers.), [α]<sub>D</sub> = -36,8° (in W.). — *Sulfat der Base M*: Doppelpyramiden aus A. vom F. ca.



257°,  $[\alpha]_D = -71,9^\circ$  (in W.). — *Macralstonidin*,  $C_{31}H_{50}O_3N_4$ , farblos, am Licht oberflächlich gelb werdende Tafelchen; Gasentw. bei etwa 270°. Reinigen aus A.,  $[\alpha]_D = +174,5^\circ$  (in Bzl.). *Hydrochlorid* mit 2 HCl: Nadeln aus A. vom F. 326° (Zers.),  $[\alpha]_D = +136,5^\circ$  (in W.). *Base V*, Prismen aus A. vom F. 273° (Zers.),  $[\alpha]_D = +54,6^\circ$  (in  $CHCl_3$ ). — *Echitamin-HCl*,  $C_{22}H_{28}O_4N_2$ , HCl, F. aus W. 293—295° (Zers.);  $[\alpha]_D = -58,8^\circ$  (in W.). — Übersichtstabelle über die Farbrkk. siehe im Original. (J. chem. Soc. London 1934. 1227—32. Aug. London, The Wellcome Chemical Research Lab.) KRÖHNKE.

**Raymond-Hamet** und **L. Millat**, *Über ein neues Alkaloid der Mitragynaarten, das Mitrinermin*. (Vgl. PERROT, RAYMOND-HAMET u. LARRIEU, C. 1931. I. 812.) Vf. haben die Rinde von *Mitragyna inermis* O. Kuntze (= *M. africana* Korthals) mit  $K_2CO_3$ -Lsg. durchfeuchtet, mit Bzl. extrahiert, Bzl.-Lsg. mit verd.  $H \cdot CO_2H$  ausgezogen, diesen Auszug mit  $K_2CO_3$  gefällt. 32 kg Rinde lieferten 70 g rohe Alkaloide, welche mit FRÖHDES Reagens erst schmutzig grünlichbraune, später schmutzig grüne Färbung gaben. Nach Reinigung u. Krystallisation aus Aceton wurde ein Alkaloid in schönen weißen Krystallen erhalten, F. zwischen 202 u. 216°, abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit. Nach Analysen u. Mol.-Gew.-Best. Zus.  $C_{22}H_{28}O_4N_2$  mit 2  $OCH_3$ . Gibt mit MANDELINS Reagens orangefarbene Färbung, welche allmählich in prächtig grün umschlägt; mit FRÖHDES Reagens oder  $H_2SO_4$  keine Färbung. Das Alkaloid scheint mit keinem der bisher aus *Mitragynaarten* extrahierten Alkaloide ident. zu sein u. wird daher *Mitrinermin* genannt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 587—89. 10/9. 1934.) LINDENBAUM.

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

**Chas. B. Lipman** und **G. N. Lewis**, *Toleranz der Samen verschiedener höherer Pflanzen für die Temperatur der flüssigen Luft während sechzig Tagen*. Trotz der langen Einw. der tiefen Temp. bleibt die Keimfähigkeit der meisten Samen erhalten. (Plant Physiol. 9. 392—94. April 1934. Univ. of California.) LINSER.

**Ross Aiken Gortner** und **Willis Alway Gortner**, *Die kryoskopische Methode für die Bestimmung des „gebundenen Wassers“*. Die korrigierte Formel von GROLLMAN (C. 1932. I. 360) ändert nichts an den wesentlichen Schlussfolgerungen von NEWTON u. GORTNER (C. 1923. II. 5), daß Winterhärte bei Weizen von einer kryoskop. meßbaren, als „gebundenes W.“ bezeichneten Größe begleitet ist. Es wird eine neue Methode zur Berechnung des wahren E. einer Lsg. vorgeschlagen. *Akaziengummi* zeigt in wss. Rohrzuckerlsgg. positive (0,6—0,7 g pro g Gummi), in wss. KCl- oder KBr-Lsgg. infolge vorzugsweiser Adsorption des gel. Stoffes schwach negative Werte für die Menge des „gebundenen W.“ (J. gen. Physiol. 17. 327—39. 20/1. 1934. St. Paul, Univ. of Minnesota.) KRÜGER.

**Josef Sellei**, *Wirkung von Farbstoffen und Hormonen auf die Pflanzenproduktion*. Die Keimtw. des Weizens wird durch bestimmte fluoreszierende Substanzen u. Farbstoffe (Eosin, Chinin, Methylblau) sowie Hormone (Hoden-, Eierstock-, Schilddrüsen- u. Hypophysenextrakte) anfangs wesentlich gehemmt, nach einiger Zeit (etwa 10 Tagen) jedoch gesteigert. (Photos u. Tabellen.) (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. Pharmaz. Ges. 272. 737—43. Okt. 1934. I. Dermat. Abt. d. Krankenhauses der Ungar. Staatsbahnen.) HILDEBRANDT.

**L. C. Chadwick**, *Untersuchungen über Pflanzenverbreitung. Der Einfluß von Chemikalien des Mediums und der Lage des Basalschnittes auf die Bewurzelung von Stecklingen perennierender und nichtperennierender Pflanzen*. Untersucht wurde der Einfluß von  $KMnO_4$  u. Saccharose. (Agric. Exp. Stat. Ithaca. Bull. 571. 49 Seiten. 1933. Cornell Univ. Agric. Exp. Station, Ithaca, New York.) LINSER.

**Friedrich Boas**, *Beiträge zur Wirkungsphysiologie einheimischer Pflanzen*. I. Hahnenfußextrakte faulen nicht, im Gegensatz zu solchen aus anderen Pflanzen. Das wirksame Prinzip ist das ätherextrahierbare Anemonöl. Anemonölfreie Extrakte aus Hahnenfuß fördern dagegen das Wachstum z. B. von Hefe in ganz beträchtlichem Maße. Wachstumshemmung durch den ätherlöslichen Faktor noch bei 1:50000 u. Wachstumsförderung durch den ausgeätherten noch bei 1:1600000. (Ber. dtsh. bot. Ges. 52. 126—31. 1934. München, Botan. u. pflanzenpatholog. Inst. d. Techn. Hochsch.) LINSER.

**W. Aldick**, *Zimthloroform, Sublimat und Jodtinktur in ihrer Wirkung auf Hyphomyceten*. Entwicklungshemmungsvers. an Kulturen von *Trichophyton gypseum* zeigten eine starke Wrkg. kristallisierter Zimtsäure, von der 10 g-% wirksam waren. A. war viel schlechter wirksam, Chlf. wirkte erst mit 2500 g-%, so daß die Lösungsm. in ihrer Wrkg. gegenüber dem eigentlichen Agens erheblich zurücktreten. Dämpfe von

Chlf. verhindern das Wachstum nach 3 Min. Einw., Zimtsäure-Chlf.-Lsg. bereits nach 60 Sek. u. auch bei kürzerer Einw. ist noch eine Verzögerung des Wachstums vorhanden. Die 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Zimt-Chlf.-Lsg. wirkt auch nach einer Min. auf pilzhaltige Hautschuppen u. verhindert bei künstlicher Infektion der Haut das Angehen einer Impftrichophytie. Jodtinktur wirkt im Reagensglase wachstumsverhindernd in einer Konz. von 25 g-%, HgCl<sub>2</sub> mit 0,5 g-%. (Arch. Dermatologie Syphilis 170. 410—24. 14/9. 1934. Kiel, Hautklinik.)

SCHNITZER.

A. J. Kluyver und J. C. Hoogerheide, *Über die Beziehungen zwischen den Stoffwechselvorgängen der Mikroorganismen und dem Oxydoreduktionspotential im Medium*. II. Mitt. *Versuche mit Hefearten*. (I. vgl. C. 1934. II. 959.) Beschreibung einer Methodik, die es ermöglicht, Oxydoreduktionspotentiale im Medium lebender Zellen unter Bedingungen zu bestimmen, die eine gleichzeitige Feststellung des Stoffwechselltypus dieser Zellen erlauben. Dies wurde erreicht durch Einbringen einer Gold-elektrode in das Gärungsgefäß des WARBURGSchen manometr. App. — Die Anwendung dieses Verf. auf verschiedene Hefearten ergab, daß in einem zuckerhaltigen, auf p<sub>H</sub> = 5,4 gepufferten Medium die Gärung in allen Fällen das Auftreten eines Potentialniveaus von etwa 90 Millivolt bewirkt. Dieses Niveau zeigte sich in hohem Grade unabhängig von der Art der verwendeten Hefe, von der benutzten Zuckerart u. von der Zuckerkonz. Falls der N im WARBURGSchen App. durch Luft ersetzt wurde, wurden für die verschiedenen Hefearten wesentlich höhere Potentialniveaus festgestellt, wobei sich herausstellte, daß für die einzelnen Hefearten das Niveau um so höher gelegen war, je mehr unter den gewählten Bedingungen das Verhältnis von Atmung zu aerober Gärung zugunsten der Atmung verschoben worden war. Für Hefearten mit geringer aerober Gärung nähert sich der Wert dieses Potentialniveaus demjenigen, der sich in den Fällen ergibt, in denen dem Medium statt Zucker gärungsunfähige Atmungssubstrate zugesetzt werden. — Es wird darauf hingewiesen, daß es im Prinzip möglich ist, aus den Werten des beobachteten Potentialniveaus auf die Natur der Stoffwechselvorgänge der Hefezellen zu schließen. (Biochem. Z. 272. 197—214. 16/8. 1934. Delft, Lab. f. Mikrobiologie d. Techn. Hochsch.)

KOBEL.

Akiji Fujita und Takeshi Kodama, *Untersuchungen über Atmung und Gärung pathogener Bakterien*. III. Mitt. *Über Cytochrom und das sauerstoffübertragende Ferment, sowie die Atmungshemmung der pathogenen Bakterien durch CO und HCN*. (II. vgl. C. 1934. II. 2845.) Diejenigen fakultativ anaeroben Bakterien, die in bluthaltigem Medium besonders gut wachsen, wie *Streptokokken*, *Pneumokokken* sowie die *obligat anaeroben Bakterien* haben kein spektroskop. nachweisbares Cytochrom, u. ihre O<sub>2</sub>-Atmung wird kaum durch CO bzw. HCN gehemmt. Bei diesen Bakterien wird augenscheinlich die O<sub>2</sub>-Atmung nicht durch das Fe-haltige Ferment katalysiert. Von anderen Bakterien werden diejenigen, deren Atmung durch HCN stark gehemmt wird, auch durch CO stark gehemmt, u. diese Hemmung wird durch Licht bedeutend vermindert. Besonders ausgeprägt ist die Hemmung bei sämtlichen *Darmbakterien*, bei denen man spektroskop. 2 Absorptionsbänder beobachtet, die die Eigg. des O<sub>2</sub>-übertragenden Ferments zeigen. Kleine Atmungshemmung durch HCN wurde festgestellt bei pigmenthaltigen Bakterien, wie *B. diphtheriae*, *B. pseudodiphtheriae*, *B. pyocyaneus* u. *B. prodigiosus*, die auch eine kleine Hemmung durch CO u. Aufhebung derselben durch Licht zeigten. Bei der Atmung derartiger Bakterien spielt das Fe-haltige Ferment keine große Rolle; wahrscheinlich hängt da das Pigment irgendwie mit der Atmung zusammen. Bei *B. proteus vulgaris* ist Hemmung durch HCN u. CO nachweisbar, aber die CO-Hemmung wird wenig durch Licht beeinflußt. Der Atmungsmechanismus dieser Bakterien ist daher vielleicht etwas verschieden von den anderen. Im großen u. ganzen beruht die Atmung bei *gramnegativen* Bakterien hauptsächlich auf *Fe-Katalyse*, während dies bei *grampositiven* nicht der Fall ist. Bei pigmenthaltigen Bakterien gibt es Ausnahmen. — Die Bakterien konnten nach *Cytochromtypen* in sechs Arten eingeteilt werden. (Biochem. Z. 273. 186—97. 19/9. 1934. Tokio, Biochem. Lab. des Kitasato-Inst.) KOBEL.

F. Pirrone, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Hochfrequenz. Biochemische Wirkungen der ultrakurzen elektromagnetischen Wellen*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1934. I. 2438 referierten Arbeit. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 19. 108—11. 21/1. 1934. Pisa, R. Univ.)

KRÜGER.

Francesco Pirrone, *Biologische Wirkung der ultrakurzen elektromagnetischen Wellen*. II. *Über die alkoholische Gärung von Saccharoselösungen mit Bierhefe unter der Wirkung elektromagnetischer Wellen der Wellenlänge  $\lambda = 1,7$* . (I. vgl. C. 1934. I. 2438.) Die wss. Hefesuspensionen befanden sich entweder in der Induktanz des

Radiooscillators von BARATTA (L'electricista 40. Heft 11 [1931]), der Wellen von  $\lambda = 1,7$  m aussendet, oder in dem oscillierenden LAKHOVSKY-Kreis, der mit dem Radiooscillator in Resonanz gebracht worden war. Die Wrkg. der oscillierenden LAKHOVSKY-Kreise ist analog derjenigen des Radiooscillators, wenn auch schwächer u. wenig konstant. Die Wrkg. der elektromagnet. Wellen  $\lambda = 1,7$  m ist bei kurzen Bestrahlungen für die Zellveränderung günstig, bei längerer Einw. nimmt der günstige Einfluß ab u. geht vielleicht bei noch längeren Bestrahlungen in einen ungünstigen Einfluß über. (Ind. chimica 9. 167—73. Febr. 1934.) KRÜGER.

F. Pirrone, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Hochfrequenz. Biochemische Wirkung der ultrakurzen elektromagnetischen Wellen.* Gekürzte Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 19. 165—68. 4/2. 1934. Pisa, R. Univ.) KRÜGER.

Virgilio Gronchi, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Hefegärung.* Unters. der Einw. von Röntgenstrahlen auf das Gärvermögen von *Saccharomyces cerevisiae* in Ggw. von Glucose ergaben, daß Röntgenstrahlen von 0,37 Å u. 0,16 Å in Dosen von etwa 600—1800 r eine funktionelle Reizwrkg. auf die Hefe ausüben, die an der Beschleunigung der CO<sub>2</sub>-Bldg. zu erkennen ist, sowie daß diese Reizwrkg. bei Gleichheit der sonstigen Bedingungen der Intensität der strahlenden Energie proportional ist, u. bei Gleichheit der Strahlendosis u. aller anderen Bedingungen größer ist für harte als für weiche Strahlen. (Strahlentherapie 51. 319—38. 17/10. 1934. Modena, Kgl. Univ., Allgemeines Patholog. u. Bakteriolog. Inst. u. Strahlentherapieabt. d. Frauenklinik.) KOBEL.

W. J. Young, *Die Funktion der Phosphate bei den Gärungen der Zucker.* Zusammenfassender Vortrag über die neueren Forschungsergebnisse. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 67. M. 1—17. 20/4. 1934. Melbourne, Univ.) OHLE.

W. Schuchardt und A. Vercellone, *Abbau der linksdrehenden Monophosphoglycerinsäure durch frische untergärrige Hefe.* (Vgl. NEUBERG u. KOBEL, C. 1934. II. 79.) Auch frische Unterhefe bewirkt Umwandlung der Phosphoglycerinsäure in Brenztraubensäure. (Biochem. Z. 272. 434. 5/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

C. Neuberg und M. Kobel, *Umwandlung von Phosphoglycerinsäure durch die Fermente gekeimter Erbsen und Bohnen.* (Vgl. C. 1934. II. 79.) Wie Pilze u. Bakterien bewirken auch höher entwickelte Pflanzen eine Spaltung von Phosphoglycerinsäure zu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Brenztraubensäure (I). Vff. erzielten diese Umwandlung durch frischen Brei von keimten Erbsen u. Bohnen, sowie A.-Ä.-Dauerpräparate beider Materialien. Unter den innegehabten Versuchsbedingungen betrug die I-Ausbeute bei 43,8% der Theorie, bzw. bis 63% bei Berechnung auf die Phosphatabspaltung. (Biochem. Z. 272. 457—58. 5/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

W. Schuchardt und A. Vercellone, *Weiteres über die Vergärung der Glycerinsäurediphosphorsäure durch Hefe.* (Vgl. NEUBERG, SCHUCHARDT u. VERCELLONE, C. 1934. II. 2846.) Bei Vergärung von Glycerinsäurediphosphorsäure (I) mit Macerationssaft aus Patzenhofer Trockenhefe bei p<sub>H</sub> = 5,5 (ohne Puffer) wurden 61% CO<sub>2</sub>, 17% Acetaldehyd u. 16% Acetoin gebildet. Das Defizit, das gegenüber der abgespaltenen Menge CO<sub>2</sub> besteht, dürfte auf eine partielle dismutative Umwandlung des Acetaldehyds zurückzuführen sein, da Bldg. von A. nachgewiesen wurde. Die Menge des entstandenen A. betrug in einem Vers., in dem 42,5% CO<sub>2</sub> entstanden waren, 17,3% der Theorie. — Wie aus Monophosphoglycerinsäure werden auch aus I durch frische u. getrocknete Colibakterien H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Brenztraubensäure gebildet. (Biochem. Z. 272. 435—36. 5/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

W. Schuchardt und A. Vercellone, *Verhalten von optisch aktiver Mono- und Diphosphoglycerinsäure gegenüber Erythrocyten verschiedener Herkunft.* Hämolyse von Erythrocyten des Rindes, Pferdes, Schweines, Hammels, Kaninchens, der Taube u. des Huhnes zeigten nur geringe Wrkg. auf Diphosphoglycerinsäure; die PO<sub>4</sub>-Abspaltung betrug im Höchstfalle 6%. Monophosphoglycerinsäure (I) wurde dagegen durch dieselben Erythrocytenarten stärker, zum Teil beträchtlich (bis 90%) phosphat. zerlegt. Bei Einw. von Tauben- u. Schweineblut auf I wurde auch Brenztraubensäurebldg. konstatiert. (Biochem. Z. 272. 437—40. 5/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Biochemie.) KOBEL.

Carl Neuberg und Maria Kobel, *Weiteres über Auftreten von Triose beim desmolytischen Hexosenabbau durch Mikroben und höhere Pflanzen.* (Vgl. C. 1934. II. 265.) Verss. mit verschiedenen Zellarten haben ergeben, daß die phosphorylierte Triose (I) als

Methylglyoxalvorstufe ebenso leicht u. häufig erzeugt wird wie *Methylglyoxal* (II). Die Bldg. von I wird gleichfalls wie die von II auch durch sehr lange aufbewahrte Enzympräparate bewirkt. Beschrieben wird die Entstehung von I bei der Desmolyse von Hexosediphosphat durch *B. Delbrücki*, *B. coli*, *Aspergillus niger*, *Asp. fumaricus*, sowie durch Zubereitungen von gekeimten *Erbsen* u. *Saubohnen*. Ausgewaschene A.-Ä.-Präparate von B. Delbrücki bewirkten eine Ansammlung von I bis zu 22% der möglichen Menge. Unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen wurde von B. Delbrücki, *Asp. niger* u. *fumaricus* II nie gebildet. In Verss. mit *B. coli*, sowie *Erbsen*- u. *Bohnenpräparaten* war in den Rk.-Gemischen auch oft (besonders bei längerer Versuchsdauer) II neben I vorhanden. — Die Ansätze mit *Erbsen* u. *Bohnen* lieferten größere Quantitäten II bei Einw. kleiner Fermentmengen auf konzentriertere Hexosediphosphatlgg. Bei 37° trat die II-Bldg. rascher ein als bei 24°, die im Rk.-Gemisch vorhandene I verschwand bei 37° wesentlich schneller als bei 24°. Bestst. der erzeugten Milchsäure (III) wiesen eine entsprechend größere Geschwindigkeit der III-Bldg. bei 37° als 24° auf. Die Summe von I + II + III blieb bei 37° nach 2, 3 u. 4 Tagen gleich, bei 24° nahm sie mit der Versuchsdauer zu u. hatte nach 4 Tagen noch nicht den bei den 37°-Verss. festgestellten Wert erreicht. — Der Extrakt eines A.-Ä.-Präparats von gekeimten *Erbsen* bewirkte in konz. Hexosediphosphatlgg. bei 37° reichlich II-Ansammlung, während immer nur geringe Mengen I nachweisbar waren. Der Geh. des Rk.-Gemisches an II verminderte sich stärker, als nach den ermittelten III-Werten anzunehmen war, so daß, da die Triosemengen sich nur wenig änderten, die Summe I + II + III mit zunehmender Versuchsdauer abnahm. Gleichzeitig fand Bräunung des Vers.-Gemisches statt, was vielleicht auf Rk. von II mit Aminokörpern zurückzuführen ist. (*Biochem. Z.* 272. 445—56. 5/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) KOBEL.

**Carl Neuberg und Maria Kobel**, *Rein chemische Überführung der Glycerinsäure und Glycerinsäuremonophosphorsäure in Brenztraubensäure*. (Vgl. C. 1934. II. 79.) Bei der rein chem. Darst. von *Brenztraubensäure* (I) aus *Glycerinsäure* (II) bzw. *Phosphoglycerinsäure* (III) durch Erhitzen der Salze dieser Verbb. mit *Kaliumpyrosulfat*, wurde stets mehr I aus II als aus III erhalten. Der rein chem. Vers. bietet also keinen Anhaltspunkt dafür, daß die *Phosphorylierung* eine Auflockerung des II-Mol. bewirkt, wie sie in biochem. Verh. beobachtet wurde. (*Biochem. Z.* 272. 459—60. 5/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Biochemie.) KOBEL.

**C. Neuberg und M. Kobel**, *Krystallisierte und gelatinöse Salze der Glycerinsäuremonophosphorsäure*. (Vgl. C. 1934. II. 79.) Außer dem bereits früher (l. c.) beschriebenen krystallisierten sauren *Ba-Salz* der *Phosphoglycerinsäure* (I) wurden 2 weitere krystallisierte Salze von I erhalten: das saure *Cd-Salz*  $C_3H_5O_7PCd + H_2O$  u. das saure *Benzidinsalz*  $C_2H_3O_7P(C_{12}H_{12}N_2)_2 + H_2O$ . — Aus Lsgg. des neutralen (zumeist auch des sauren) Na-Salzes von I wurden durch Zugaben von *Pb-Acetat*, *SnCl<sub>4</sub>*, *mannihaltiger Wismutnitratlgg.*, *Cerchlorid*, *Yttriumnitrat* u. *Lanthannitrat unl. Salze* gefällt. — Die *Sr.* u. *Ca-Salze* von I sind in der Kälte wesentlich leichter l. als in der Wärme. — Die *Li.*, *Na.*, *Ni.*, *Cu.*, *Cr.*, *Fe<sup>III</sup>.*, *Al.*, *Hg<sup>II</sup>.*, *Be.*, *Tl<sup>I</sup>.*, sowie *VO-Salze* von I sind in W. ll. — *Co.*, *Zn.*, *Cd.*, *Mn.*, *Fe<sup>II</sup>.*-Salze u. *Uranylacetat* bilden beim Zusammenbringen mit Alkalisalzlsgg. von I äußerst beständige, meist klare *Gallerten*, die teils fl. Krystallen, teils sehr dicken Solen mit feinsten biegsamen Krystallen gleichen. Das durch *Fe<sup>II</sup>.*-Salz gebildete schwachgrün gefärbte Gel wird beim Stehen an der Luft infolge Oxydation zu dem *Fe<sup>III</sup>.*-Salz dunkel u. löst sich allmählich auf. — *Uranylsulfatlgg.* bewirkt Ausfällung eines dicken gelatinösen Nd., dessen Aussehen von dem des mit *Uranylacetat* gebildeten Gels ganz verschieden ist. (*Biochem. Z.* 272. 461—64. 5/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Biochemie.) KOBEL.

**Herbert Appel**, *Die Dreikohlenstoff-Zucker und ihre biologische Bedeutung*. Stuttgart: Enke 1934. (40 S.) 8°. — Sammlung chem. u. chem.-technischer Vorträge. N. F. H. 23. M. 3.20.

### E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**B. D. Morosow**, *Die stimulierende Wirkung von Embryonalextrakten und -geweben auf die Regeneration von Amphibien*. Bei Verss. an Kaulquappen (*Bufo bufo* u. *Rana esculenta*) u. an Axolotln, die mit menschlichen Embryonalgeweben u. Extrakten aus denselben gefüttert bzw. injiziert wurden, konnte eine deutliche Beschleunigung der Metamorphosen u. der Regenerierung von Extremitäten bei den Vers.-Tieren beobachtet werden. Die Erscheinung wird auf die stimulierende Wrkg. des in den Geweben reichlich enthaltenen *Glutathions*, welches die Funktionen eines Atmungsfermentes

ausübt, zurückgeführt. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] [N. S.] 1. 337—39. 21/2. 1934. Moskau, Med.-biol. Inst.) KLEVER.

**Kazimierz Wodzicki**, *Hormonale Unterbrechung des Brütens bei Hennen*. Brütende Hennen u. solche Hennen, die eben das Brüten aufgegeben hatten, erhielten Prolan A, Pituitrin oder Schilddrüse zugeführt. Pituitrin hatte überhaupt keinen Effekt. Nach der Schilddrüsen-gabe kam es bei den nichtbrütenden Tieren zur Mauser; dieselbe Dosis Schilddrüsen-substanz führte bei den brütenden Tieren keine Mauser herbei. Prolan A bewirkte bei den nichtbrütenden Hennen einen früheren Beginn der Legetätigkeit. (Nature, London 134. 383. 8/9. 1934. Brünn, Zootechnical Res. Inst., Lecture for Breeding Biol.) WADEHN.

**Mario Saviano**, *Follikelhormon und Blutgerinnung*. In Bestätigung klin. Befunde über die günstige Wrkg. von Follikelhormon bei Hämophilie wurde am Hund bei Behandlung mit Progynon (SCHERING) festgestellt, daß die Gerinnungszeit abnahm, während das Gesamt-Ca u. besonders das diffusible (ultrafiltrierbare) Ca zunahm. Die Werte sinken nach 20 Tagen wieder auf den früheren Betrag u. können bei Wiederholung der Behandlung reproduziert werden. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1788—89. 1933. Neapel, Univ., Lab. f. Biolog. Chemie.) GRÜTZNER.

**M. Maino**, *Wirkung des Follikelhormons auf die Schwangerschaft*. Angewandt wurde reines krystallin. Östrin in großen Dosen bei tragenden Kaninchen. Es wurden oral oder subcutan 2000—2400 LAQUEURSche Einheiten während 10 Tagen gegeben, eine für n. Tiere unschädliche Menge. Die ASCHHEIM-ZONDEKSche Rk. war in den ersten 14 Tagen der Gravidität negativ. Die Wrkg. des in verschiedenen Perioden der Schwangerschaft gegebenen Östrins u. die anatom. Befunde des Uterus werden beschrieben. Bei diesen hohen Dosen kommt es nicht zu einem Austragen, sondern die Föten sterben ab u. werden wieder resorbiert. Es wird also zeitweilige Sterilisierung erreicht. Die starke Ausscheidung des Östrins durch die Nieren in der zweiten Hälfte der Gravidität kann als ein Schutzmittel für die n. Austragung angesehen werden. (Arch. Ist. biochim. ital. 4. 347—60. 1932. Ital. Biochem. Inst.: Dir. Prof. G. LORENZINI. Sektion f. exp. Biologie.) GRÜTZNER.

**M. Pepe und C. Vacca**, *Wirkung des Prolans und des Follikulins auf die Testikel*. Bei unreifen Ratten von ca. 85 g wurden durch 30-tägige Injektionen von täglich 25 Ratteneinheiten Prolan die Testes gegenüber den Kontrollen stark vergrößert. Prolan beschleunigt also die Geschlechtsreife. Follikulin führt im Gegensatz dazu bei gleicher Versuchsanordnung zu einer Verkleinerung u. Degeneration der Testes. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1782—84. 1933. Neapel, Univ., Physiolog. Inst.) GRÜTZNER.

**Boris Krichesky**, *Über die Wirkung von Injektionen des Antuitrin S und Phlyone auf die Kaulquappen von Rana catesbeiana*. Intraperitoneale Injektionen von Antuitrin S (Handelspräparat von gonadotropem Hormon des Hypophysenvorderlappens) hatten keinen Einfluß auf das Wachstum der Kaulquappen (gemessen an Rumpfl- u. Gesamtlänge); an Schilddrüsen u. Gonaden war bemerkenswerterweise kein Unterschied gegenüber den Kontrolltieren zu beobachten. Injektionen von Phlyone (Handelspräparat des Wachstumshormons aus Rinderhypophyse) bewirkten Zunahme der Körperlänge, während die Gonaden keinen Unterschied von den Kontrollen zeigten; an den Schilddrüsen wurde Hypertrophie u. Hyperplasie festgestellt; die starke Vol.-Zunahme der Schilddrüsen ist bedingt durch Anwachsen von Größe u. Zahl der Zellen des Follikel-epithels u. verstärkte Vaskularisation der ganzen Drüse; das in den Follikeln gespeicherte Koll. wird ausgeschüttet. Besprechung u. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren. (Physiol. Zoöl. 7. 178—91. April 1934. Los Angeles, University of California.) WESTPHAL.

**L. W. Sontag und Paul L. Munson**, *Über die Wirkung, die die Verabreichung von Antuitrin G an schwangere Ratten auf das Gewicht der Nachkommenschaft hat*. Die Verabreichung von Antuitrin G (Parke Davis) an 12 schwangere Ratten in Dosen von 1 ccm täglich hatte folgende Wrkgg.: Die Zahl der Totgeburten war gegenüber der Kontrollgruppe von 16 Schwangeren auf etwa das 3-fache erhöht, wobei die Mortalität der männlichen Tiere viel größer als die der weiblichen war. Das durchschnittliche Gewicht der von den Versuchstieren geworfenen Jungen war 7% höher als das der Kontrollen. Bei dem größten Teil der Versuchstiere war die Periode der Schwangerschaft um einige Tage verlängert, ohne daß jedoch hiermit die erwähnte Gewichtserhöhung in Zusammenhang steht. Zwischen dem Alter der Mutter u. dem Gewicht der Jungen bei der Geburt ergab sich keine Beziehung. Das Ansprechen der Tiere auf Antuitrin G war individuell sehr verschieden. Die Versuchstiere zeigten noch nach

50 Tagen ein (um etwa 10%) höheres Gewicht als die Kontrolltiere. Die Antuitrin G-Injektionen machten die Muttertiere nicht unfähig zu weiterer n. Fortpflanzung. (Amer. J. Physiol. 108. 593—98. Juni 1934. Yellow Springs, Ohio, Samuel S. Fels Fund, Antioch College.) WESTPHAL.

**Walter P. Kennedy**, *Rückgang der Hypophysenvorderlappenreaktionen II und III im Ovarium der Maus*. Infantilen Mäusen wurde eine Prolanmenge injiziert, die zu einer 100%ig. Rk. ausreichte; die Wrkgg. hielten bis zu 60 Tagen nach der Verabreichung an. Blutpunkte waren noch nach 35 Tagen zu sehen. Viele Ovarien blieben auf dem infantilen Status. Dies wird durch den wechselseitigen Einfluß der vorzeitig angeregten Gonade auf die Hypophyse erklärt. Eine kleine Anzahl erwachsener Mäuse zeigte nach gleicher Behandlung im Vergleich mit den Kontrollen relative Sterilität; an ihren Ovarien zeigten sich einige Veränderungen. (J. exp. Biology 11. 262—66. Juli 1934. Edinburgh, Univ., Departm. of Physiology.) WESTPHAL.

**St. Konsuloff**, *Das Melanophorenhormon im Urin*. Zum Nachweis des Melanophorenhormons sind hypophysektomierte Frösche besonders geeignet. Die Operation ist einfach u. die Tiere sind monatelang zur Rk. verwendbar. Der zur Ablesung geeignete Teil des Frosches ist der hintere Teil der Hinterbeine, der an die helle Unterseite grenzt. Die Rk. ist 2 Stdn. nach der Injektion am deutlichsten. Im Schwangeren-harn ist der Geh. an Melanophorenhormon stark erhöht. (Klin. Wschr. 13. 490—91. 31/3. 1934. Sofia.) WADEHN.

**H. J. Perkin, Brock R. Brown und J. Lang**, *Der Jodgehalt des Blutes bei normalen und thyreotoxischen Personen. Eine Jodtoleranzprobe*. Unterss. mit einer vereinfachten Methode zur Best. des J-Geh. des Blutes ergeben höhere J-Zahlen bei Personen mit den Erscheinungen erhöhter Schilddrüsenaktivität. Nach einmaliger Zufuhr von J in Form von LUGOLScher Lsg. unterscheidet sich die Blut-J-Kurve der Thyreotoxikosen von derjenigen der Normalpersonen durch einen viel geringeren Anstieg der J-Werte. (Canad. med. Ass. J. 31. 365—68. Oktober 1934. Toronto, Univ., Banting Inst.) H. WOLFF.

**A. Wl. Elmer und M. Scheps**, *Der Jodgehalt von Blut und Urin und der Grundstoffwechsel; ihr Wert für die Diagnose der Schilddrüsenfunktion*. Der Jodgeh. im Blut u. Urin wurde bestimmt u. mit der Größe des Grundumsatzes verglichen. Aus der Untersuchung von 45 Fällen mit n. u. patholog. Schilddrüsenfunktion schlieBen Vff. in Übereinstimmung mit anderen Autoren, daß n. Jodgeh. des Blutes die Abwesenheit von Hyperthyreoidismus beweist. Bei Hyperfunktion der Schilddrüse tritt gleichzeitig mit der Erhöhung des Grundstoffwechsels eine Erhöhung des Jodspiegels im Blut (u. bei schwereren Fällen auch verstärkte Jodausscheidung im Harn) auf. Nur in dem gleichzeitigen Auftreten einer Stoffwechselsteigerung u. Jodvermehrung sehen Vff. einen Beweis für Hyperthyreoidismus. Bei Hypothyreoidismus geht die Verkleinerung des Grundumsatzes parallel mit der Abnahme des Jodgeh. im Blut; hier ist jedoch der diagnost. Wert beschränkt. (Acta med. scand. 82. 126—36. 27/4. 1934. Lwów, Department of General Pathology of the University.) WESTPHAL.

**Leonard Irving Pugsley und Evelyn Anderson**, *Über die Wirkung der Verabreichung von Calciferol auf die durch Thyroxin bewirkte erhöhte Calciumausscheidung*. (Vgl. C. 1933. I. 76.) Zufuhr von 0,2 mg Thyroxin (intraperitoneal) bei erwachsenen Ratten bewirkte Erhöhung der Ca-Ausscheidung mit den Faeces u. das Auftreten einer negativen Bilanz. Durch zusätzliche Eingabe von täglich 5000 internationalen Einheiten Calciferol (oral) wurde die Ca-Ausscheidung verringert u. die Ca-Bilanz wieder positiv. Die übrigen Thyroxinwrkgg. (Abnahme des Körpergewichtes, Zunahme des O<sub>2</sub>-Verbrauches) wurden nicht aufgehoben. (Biochemical J. 28. 131—15. 1934. Montreal, Univ., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD.

**Ernst Wiechmann**, *Gefahren und Schädigungen bei Insulinanwendung*. Hinweis darauf, daß Insulin kein Heilmittel ist, sondern fortlaufend zugeführt werden muß. Insulin wirkt nur bei Injektion, Vf. lehnt alle sog. „peroral wirksamen Insulinpräparate“ ab. Beschreibung der Symptome der häufig nach Insulingaben auftretenden „hypoglykämischen Rk.“. Diese ist bei einem Blutzuckergeh. von über 80 mg-% eine Ausnahme, findet sich dagegen bei Werten unter 70 mg-% häufig. Da eine Einheit Insulin etwa 2 g Glucose nutzbar zu machen gestattet, muß nach einer Insulininjektion durch eine entsprechende Kohlenhydratzufuhr einer Hypoglykämie vorgebeugt werden. Differentialdiagnose zwischen diabet. u. hypoglykämischem Koma. Die Behandlung der hypoglykäm. Rk. kann auch durch Verabreichung eines antagonist. Hormons, des Adrenalins, erfolgen, vorausgesetzt, daß der Kohlehydratvorrat des Kranken nicht

erschöpft ist. Weiter therapeut. Hinweise, betreffend den lokalen Fettschwund an den Injektionsstellen, die Wasserretention usw. (Fortschr. d. Therap. 10. 468—76. Aug. 1934. Magdeburg-Sudenburg, Mediz. Klin. d. Städt. Krankenhauses.) WESTPHAL.

**Otto Hess**, *Schwere Insulindermatitis*. Beschreibung zweier Insulinschäden. (Fortschr. d. Therap. 10. 477—78. Aug. 1934. Bremen, Staatl. Krankenanstalt.) WESTPHAL.

**Gordon A. Alles**, *Die physiologische Bedeutung der Cholerinderivate*. Übersicht. (Physiol. Rev. 14. 276. April 1934. Los Angeles, Labor. of George Piness. San Francisco, Univ. of Calif. Med. School.) WADEHN.

**W. Feldberg** und **J. G. Gaddum**, *Der chemische Überträger bei Synapsis in einem sympathischen Ganglion*. Das zervikale Ganglion von Katzen wurde mit LOCKESCHER Lsg., die Eserin enthielt, durchströmt. Die aus der Ganglienvene ausströmende Lsg. wurde auf ihre pharmakolog. Wirksamkeit untersucht. Die Resultate der nach verschiedenen Methoden (Arterienblutdruck bei Katzen, Blutegelmuskel, Froschrectus abdominalis, isoliertes Froschherz, Kaninchenauricula) durchgeführten Verss. ergaben, daß nach Stimulation des zervikalen Sympathicus im Ganglion eine Substanz freigesetzt wird, die pharmakolog. mit *Acetylcholin* ident. ist. (J. Physiology 81. 305—19. 9/6. 1934. London, NW 3; National Inst. f. Med. Research.) MAHN.

**H. H. Dale** und **W. Feldberg**, *Der chemische Überträger der Vaguseffekte auf den Magen*. Venöses Blut oder Perfusionsfl. aus den Magenwänden (Hunde) enthält, wenn Eserin injiziert oder der Perfusionsfl. zugesetzt war, eine nachweisbare *Acetylcholinmenge*. Stimulation des thorac. Vagus steigert die AcetylcholinKonz. beträchtlich. (J. Physiology 81. 320—34. 9/6. 1934. London, NW 3; National Inst. f. Med. Research.) MAHN.

**W. Kopaczewski**, *Die Gelatinierung des Serums durch organische Säuren*. Untersucht wurde die Gelatinierung durch *racem. Milchsäure, Eisessig, Ameisensäure*. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 193. 1271—73. 26/3. 1934.) MAHN.

**Eugén Rosenthal** und **Joseph Patai**, *Über die „antihämolytische“ Wirkung von Leberextrakten*. Der Zusatz von Leberextrakt (Fabrikpräparate) hemmt die Hämolyse von roten Blutkörperchen durch Phenylhydrazin. Die Wrkg. ist aber keine spezif., sondern ist bedingt durch den stark hypoton. Charakter der Präparate. Für die Verss. von PINCUS (vgl. C. 1933. I. 1469), die die antihämolyt. Wrkg. von Leberextrakten betrafen, gilt die gleiche Erklärung. (Z. klin. Med. 127. 284—85. 18/9. 1934. Budapest.) WADEHN.

**Eskil Kylin**, *Studien über den kolloid-osmotischen (onkotischen) Druck*. XXXII. *Kann die Verschiebung des kolloidosmotischen Druckes die Herabsetzung der Wasserausscheidung bei der perniziösen Anämie verursachen?* Bei perniziöser Anämie ist der Serumweißgeh. etwas unter n. Ebenso ist der kolloid-osmot. Druck in den meisten Fällen leicht unter n. oder liegt bei niedrigen Normalwerten. Die W.-Ausscheidungsfähigkeit ist hochgradig herabgesetzt, oft kommen Ödeme vor. Kolloid-osmot. Druck des Blutes u. W.-Ausscheidungsfähigkeit laufen nicht durchgehend parallel. (Acta med. scand. 82. 558—66. 16/6. 1934. Jönköping, Schweden, Inn. Abt. allgem. Krankenhaus.) MAHN.

**K. Holm**, *Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen der Lipolyse im Blute zu den Abwehrreaktionen des tierischen Organismus unter verschiedenartiger Vitaminzufuhr*. Unterss. über den Lipasengeh. des Blutes (geprüft durch Fettbelastung u. Blutfettbest. mit dem *Haemolipokrit* nach RÜCKERT) im Vergleich zur bactericiden Wrkg. des Blutes aus Staphylokokken (geprüft nach WRIGHT) u. dem Phosphatgeh. des Serums (Mikrobest. nach WARKANY). Die lipolyt. Eig. von Kaninchenblut wird durch vitaminarme (autoklavierte) Kost nach länger dauernder Fütterung abgeschwächt. Zufuhr von *Vitamin D* (Vigantol) wirkt in kleiner Dosierung steigend auf die Blutbactericidie, später auch auf die Lipolyse. Unter der tox. Wrkg. von Überdosierung werden beide Eigg. vermindert. *Vitamin A* (Vogan) erhöht die Lipolyse geringfügig. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 82. 479—94. 23/7. 1934. Marburg, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

**Walter K. Myers** und **Chester S. Keefer**, *Antistreptolysin Gehalt des Serums bei fieberhaftem Rheumatismus und rheumatischer Gelenkentzündung*. Bei Streptokokkeninfektionen findet sich im Serum ein Antikörper, der imstande ist, das Blutgift der Streptokokken zu neutralisieren. Er kommt auch normalerweise vor, ist aber bei den genannten Infektionen (Scharlach, Erysipel, Angina) vermehrt im Serum nachzuweisen. Ebenso findet sich Antistreptolysin bei fieberhaftem Rheumatismus, dagegen war eine Vermehrung dieses Antikörpers bei rheumat. Gelenkentzündung nicht

vorhanden. (J. clin. Invest. 13. 155—67. Jan. 1934. Boston, Harvard med. School.)

SCHNITZER.

H. Leontjew und M. Znamenskaja, *Methoxyliertes Glycinin als Antigen*. Durch Injektionen schwacher Lsgg. methoxylierten Glycinins kann bei Meerschweinchen ein klass. anaphylakt. Schock hervorgerufen werden. — Das methoxylierte Glycinin ist ein Antigen, gleich dem Glycinin selbst. — Die Methoxylierung der Proteine ruft offenbar keine größeren Veränderungen der Struktur des „Proteinmol.“ hervor, wie sich aus Kreuzvers. ergibt. (Biochem. Z. 270. 116—19. 23/4. 1934. Moskau, Biochem. Abt. des Proteinforschungslab.)

KOBEL.

Leo K. Campbell, *Die Anwendung von Synthalin bei Diabetes mellitus*. Entzuckerung des Urins durch Synthalingaben in einem mittelschweren Diabetesfall. Wegen der gefährtesten schädlichen Nebenwrkkg. auf die Leber wurde die Behandlung nicht fortgesetzt. (J. Lab. clin. Med. 19. 1067—73. Juli 1934. Chicago, Rush Medical College.)

H. WOLFF.

N. R. Dhar und C. C. Palit, *Anwendung weinsaurer Alkalien bei Diabetes und bei protrahiertem Fasten*. Auf Grund der experimentell gefundenen Tatsache, daß Tartrate die Fettverbrennung in vitro verlangsamen u. der Annahme, daß die Ketonkörperbildg. ihre Ursache in überstürzter, unvollständiger Fettverbrennung bei mangelnder Kohlehydratverbrennung hat, wird die Zufuhr weinsaurer Alkalien zur Behandlung der Acidose bei Diabetes u. protrahiertem Hunger angeraten. (Indian J. med. Res. 22. 49—51. Juli 1934. Allahabad, Univ., Chem. Lab.)

H. WOLFF.

R. Peperkorn, *Erfahrungen mit Omalkan*. Omalkan (Herst. FRESENIUS, Frankfurt a. M.) enthält ähnlich wie Synthalin als wirksamsten Bestandteil ein Dekamethylen-diguanidinphosphat, eingebettet in einer Pillenmasse aus Pankreaspulver, Hefe u. Rhizom. Galangae. Außerdem ist noch Natr. glycocholic. u. Szygium Jambolanum beigegeben. Bei mittelschweren Diabetesfällen konnten stets bis 20 Einheiten Insulin durch Omalkan ersetzt werden; die Verträglichkeit war gut, Schädigungen wurden nie beobachtet, eine Gewöhnung an das Mittel trat nicht ein. (Dtsch. med. Wschr. 60. 1629—31. 26/10. 1934. Dresden-Johannstadt, Stadtkrankenh.)

FRANK.

Herbert Elias, *Eiweißhaushalt und „Dextroseeffekt“ unter besonderer Berücksichtigung des Lebens im Sauerstoffmangel*. Vortrag. Bei Störungen durch O<sub>2</sub>-Mangel besteht als auffallendste Erscheinung die Beeinflussung dieser Veränderungen durch Dextrosezufuhr (Dextroseeffekt). (Wien. klin. Wschr. 47. 988—90. 10/8. 1934. Wien, I. Med. Klinik.)

FRANK.

A. Scheunert, *Vergleichende Untersuchung der physiologischen Wirkungen fortgesetzten Genusses von Nahrungsmitteln, die mit und ohne Handelsdünger gezogen sind*. Bei während 2½ Jahren u. bis zur 7. Generation mit Ratten durchgeführten Fütterungsverss. beeinflusste die Fütterung mit unter Verwendung von künstlichen Düngemitteln gezogenen Nahrungsmitteln die Fruchtbarkeit, die Wurfgröße u. die Lebensdauer günstig, während das Wachstum u. die Aufzuchtleistung nicht beeinflusst wurden. Aus den Verss. ging mit aller Deutlichkeit hervor, daß irgendwelche Schädigungen der Tiere durch Fütterung von mit Handelsdüngern gezogenen Nahrungsmitteln nicht eingetreten waren. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. 13. 337—38. Aug. 1934. Leipzig, Veterinärphysiol. Inst. d. Univ.)

LUTHER.

Franklin C. Bing, Esther M. Saurwein und Victor C. Myers, *Untersuchungen über Ernährungsanämie der Ratte. X. Die Hämoglobinproduktion und der Eisen- und Kupferstoffwechsel mit Milch von niedrigem Kupfergehalt*. (VIII. vgl. C. 1933. II. 3150.) Durch Ernährung mit Kuhmilch (Cu-Geh. 0,14 mg pro Liter) wurden die Vers.-Tiere anäm. gemacht. Orale Zufuhr von 0,5 mg Fe (als FeCl<sub>2</sub>) bewirkte starke Zunahme der Hämoglobinproduktion (im Mittel Verdoppelung, von 4 auf 8%), zusätzliche Eingabe von 0,025 mg Cu (als CuSO<sub>4</sub>) mit der Milch bewirkte vollständige Wiederherst. des n. Hämoglobinspiegels (13—14%). Tiere, die Fe intraperitoneal erhielten (ohne Cu-Zulagen) zeigten einen nahezu n. Spiegel u. der Cu-Geh. ihres Organismus war viel höher als bei den anäm. Kontrolltieren. Bei intraperitonealer Zufuhr von Fe wird demnach dieses besser ausgenutzt als bei oraler Zufuhr u. bewirkt weiterhin eine bessere Ausnutzung (Retention) des natürlichen Cu-Geh. der Milch. (J. biol. Chemistry 105. 343—54. Mai 1934. Cleveland, Univ., School Med., Dep. Biochem.)

SCHWAIBOLD.

F. P. Bowden und C. P. Snow, *Physikochemische Untersuchungen komplexer organischer Moleküle. I. Monochromatische Bestrahlung*. (Vgl. auch C. 1932. II. 2673. 2674.) Beschreibung eines Quarzmonochromators zur Bestrahlung sehr kleiner Materialmengen mit monochromat. Licht hinreichender Intensität. — In Cyclohexan zeigt



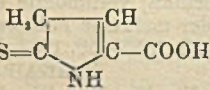
*Ergosterin* deutliche Banden mit Maxima bei 2940, 2820, 2720 u. 2600 Å u. *Calciferol* eine breite, diffuse, sehr starke Bande mit Maximum bei 2650 Å. Bestrahlung von *Calciferol* mit  $\lambda$  3130 zu längeren Wellen bewirkte keine merkliche Veränderung,  $\lambda$  2650 zerstörte die Absorption vollständig u. rasch,  $\lambda$  2537 zerstörte die Absorption langsamer als 2650. Die Zers. des *Calciferols* durch Bestrahlung wurde durch Arbeiten in  $N_2$  statt in Luft wenig beeinflusst. Bestrahlung von *Ergosterin* in  $N_2$  mit  $\lambda$  3130 bewirkte in vielen Stdn. keine Veränderung,  $\lambda$  2967 verursachte Zerstörung der *Ergosterin*-bande u. in  $N_2$  rasche Entw. der *Calciferol*-bande bei 2650 Å. Best. der biol. Aktivität nach 2-std. Bestrahlung durch M. W. Pirie ergab ca. 60% Umwandlung des *Ergosterins* in das Vitamin.  $\lambda$  2650 zerstörte das *Ergosterin*, lieferte aber kleinere *Calciferol*-ausbeute. Bei der photochem. Rk. *Ergosterin*  $\rightarrow$  *Calciferol* spielt  $O_2$ -Zufuhr eine wichtige Rolle. Bei Ggw. von  $O_2$  wird *Ergosterin* leicht zerstört, gibt aber ein bis  $\lambda$  2400 Å durchlässiges Prod. Die Absorptionsspektren von dünnen *Ergosterin*- u. *Calciferol*-kristallen sind dieselben wie in Lsg. bis auf geringe langwellige Verschiebung der Bandenköpfe. *Ergosterin* wurde durch  $\lambda$  3650, 3130 oder 2537 Å kaum beeinflusst, durch 2967 rasch umgewandelt, wahrscheinlich in *Calciferol*; *Calciferol* war beständig gegen 3650 u. 2537 Å u. wurde zerstört durch 3130 Å. — Bei Bestrahlung eines *Vitamin A*-Konzentrats mit  $\lambda$  3130 verschwand die Absorptionsbande bei 3280 Å rasch, u. das Prod. war durchlässig bis 2000 Å. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 115. 261—73. 2/6. 1934. Cambridge, Lab. of Physical Chem.) KRÜGER.

F. P. Bowden und S. D. D. Morris, *Physikochemische Untersuchungen komplexer organischer Moleküle. II. Absorptionsspektren bei niedrigen Temperaturen.* (I. vgl. BOWDEN u. SNOW, vorst. Ref.) Messungen bei der Temp. der fl. Luft. Die Banden von  $\beta$ -Carotin (in A.) werden schmaler, verschieben sich nach 4990, 4670 u. 4350 Å, u. eine neue Bande erscheint bei 4060 Å; die Bande bei 2700 Å wird schärfer, ist aber wenig verschoben. — Die Hauptbande von *Vitamin A*-Konzentraten bei 3280 Å wird nach 3350 Å verschoben, u. neue Banden erscheinen bei 2900 Å, 2770 Å, 2580 Å, 2510 Å u. 2430 Å. Das Bestrahlungsprod. von Carotin, dessen Absorptionsbande bei Zimmertemp. derjenigen von *Vitamin A* ähnelt, entwickelt bei tiefen Temp. eine Struktur mit Banden bei 3780, 3570, 3410 u. 3210 Å, beide Substanzen sind also nicht ident. Die Absorptionsbanden von *Vitamin E*-Konzentraten (vgl. BOWDEN u. MOORE, C. 1933. II. 84. 3870) werden ebenfalls bei tiefer Temp. schärfer. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 115. 274—78. 2/6. 1934. Cambridge, Lab. of Phys. Chemistry.) KRÜGER.

Piera Marangoni, *Wachstum, Fruchtbarkeit, Lebensdauer und Nachkommenschaft bei mit hohen Dosen von Hefe (Vitamin B) gefütterten Meerschweinchen.* Beträchtliche Mengen Bierhefe (8—10 g pro die) werden ohne Störung vertragen, auch in der Gravidität. Die Jungen sind n. u. vertragen die Hefegaben weiterhin monatelang. Die gewichtsmäßige Entw. geht über die der Kontrolltiere hinaus. Die Geschlechtsreife wird nach 4—5 Monaten erreicht. Die zweite Generation ist noch fortpflanzungsfähig, doch erweist sich ihre Nachkommenschaft als nicht lebensfähig. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1753—56. 1933. Pavia, Univ., Pharmakolog. Inst.) GRÜTZNER.

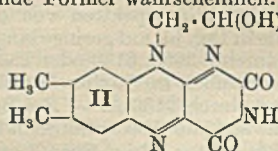
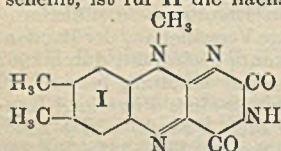
A. Windaus, R. Tschesche und R. Grewe, *Über das antineuritische Vitamin. III.* (II. vgl. C. 1933. I. 1311.) Das Vitamin  $B_1$ , das nach Ansicht der Vff. wahrscheinlich einheitlich ist u. die Zus.  $C_{12}H_{16}ON_2S$  besitzt, ließ sich durch Oxydation mit  $HNO_3$  in 2 Bruchstücke I u. II spalten, die je 5 C-Atome enthalten. I wurde als Nitrat eines Äthylesters (III),  $C_7H_{11}O_6N_3$  (Veresterung durch vorhandenen A. bei der Aufarbeitung) isoliert; I hat demnach die Zus.  $C_7H_9O_6N_3$ , also die einer Methylimidazolcarbonsäure bzw. einer Imidazolessigsäure, ist indessen mit bekannten Säuren dieser Art nicht ident. u. ist vielleicht ein *Dioxymethylpyrimidin*. — II hat die Formel  $C_6H_7O_2NS$ ; es bildet einen Methyl ester, spaltet, wie das Vitamin selbst, mit Alkali  $NH_3$  u.  $H_2S$  ab u. bildet beim Erhitzen mit Zn-Staub Dämpfe, die die Fichtenspankr. liefern. Auf Grund dieser Rkk. ziehen Vff. eine Formel mit Pyrrolring (II) in Betracht.

Versuche. *Äthylesternitrat* von I (III),  $C_7H_{11}O_6N_3$ , durch  $1\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen von 100 mg *Vitamin B*-Nitrat (aus dem Hydrochlorid mit  $AgNO_3$ ) mit 2 cem konz.  $HNO_3$  auf 60°, Ausfällung der mitgebildeten  $H_2SO_4$  mit  $BaOH$ ; der Rückstand des Filtrates wurde mit A. u. Ä. ausgezogen; aus Essigester farblose Nadeln (10 mg), Zers.-Punkt 146—153°, ll. in Ä., kongosauer, gibt Rkk. auf  $HNO_3$ . — Säure II,  $C_6H_7O_2NS$ , aus den wl. Rückständen aus der Darst. von III durch Sublimation im Vakuum; weiße Nadeln (12 mg), Zers. bei 250° (ab 200° Rotfärbung), luftempfindlich,



II. in verd. Säuren u. Alkalien. — *Methylester* von II, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS, mit Diazomethan quantitativ erhalten, farblose Nadeln, F. 73—74°, wl. nur in W. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 228. 27—32. 3/10. 1934. Göttingen, Allg. Chem. Univ.-Labor.) LÜTT.

**Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg**, *Lactoflavin* (Vitamin B<sub>2</sub>) aus Leber. Der Flavingeh. der Leber steht mit seiner Vitamin B<sub>2</sub>-Wirksamkeit in guter Übereinstimmung, wenn man annimmt, daß das Flavin aus Leber dieselbe Wachstumswrgk. besitzt, wie Lactoflavin (II) aus Milch (KUHN, WAGNER-JAUREGG u. KALTSCHMITT, C. 1934. II. 2705). Für die aus Leber in kryst. Form dargestellten Flavinpräparate (STERN, C. 1934. I. 1663, KARRER, SALOMON u. SCHÖPP, C. 1934. I. 2932) ist Identität mit II nicht bewiesen. Nachdem die Konst. des Lumilactoflavins (I) durch Synthese (KUHN, REINEMUND u. WEYGAND, C. 1934. II. 2413) gesichert erscheint, ist für II die nachstehende Formel wahrscheinlich.



Da für alle Flavine dasselbe tricycl. Ringsystem angenommen werden muß, sind Variationsmöglichkeiten in den am Benzolkern haftenden Methylgruppen oder in der zuckerartigen Seitenkette in Betracht zu ziehen. Von allen isomeren Xylylen-o-diaminen gibt nur 1,2-Dimethyl-4,5-diaminobenzol mit FeCl<sub>3</sub> eine blaugrüne Farbrk. (NÖLTING). Dieselbe Rk. gibt nach RUDY das aus I mit 20%ig. NaOH bei 150° entstehende 1,2-Dimethyl-4-amino-5-methylaminobenzol. Diese Rk. ist offenbar durch Besetzung der para-Stellungen beider N-Atome bedingt. Für die Struktur der Seitenkette ist Vergleich der opt. Aktivität in alkal. Lsg. wichtig. Das aus Leber isolierte Flavin ist mit II nach F., Misch-F., Elementaranalyse, alkal. Spaltungsprobe (FeCl<sub>3</sub>-Rk.) u. opt. Aktivität ident. Von dem in der Leber enthaltenen Flavin wurden nur 10% in kryst. Form erhalten, möglicherweise kommen darin noch andere Isomere vor. Die Wachstumswrgk. des aus Leber isolierten Flavins ist der von II sehr ähnlich.

Versuche. *Lactoflavin*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Leber. Aus 90 kg Preßrückständen von Rinderleber wurden 48 mg orange Nadeln erhalten. Unter gekreuzten Nicols zeigten die Kristalle gerade Auslöschung. Zers. 276° (BERL) vorher dunkel. Opt. Aktivität in 1/200-n. NaOH: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -118 ± 10°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1770 bis 1773. 10/10. 1934. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forschung, Inst. f. Chemie.) SCHÖN.

**Emilio Martini**, *Wirkung des Lichtes auf das Redoxpotential der Ascorbinsäure*. Lsgg. der Ascorbinsäure (Vitamin C) zeigen beim Belichten eine Abnahme des Redoxpotentials. Die bei Zusatz photodynam. Substanzen beobachteten Erscheinungen entsprechen den bei Milch festgestellten. (Vgl. C. 1933. I. 3455.) (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1711—12. 1933. Genua, Physiol. Inst.) GRÜTZNER.

**Henrik Dam und Fritz Schönheyder**, *Über eine dem Skorbut ähnliche Mangelkrankheit beim Huhn*. (Vgl. C. 1930. II. 263.) Bei Ernährung mit einem künstlichen Futtergemisch (Casein 20, Marmite 10, l. Stärke 65,5, Salzgemisch 4,5, Lebertran) wurde das Auftreten eines skorbutartigen Syndroms beobachtet: Neigung zu erheblichen Hämorrhagien, gewisse patholog. Veränderungen der Magenschleimhaut, Anämie, ungenügendes Wachstum. Ascorbinsäure (per os oder subcutan) verhinderte die Erkrankung nicht, deren Ursache durch den Mangel eines oder mehrerer Faktoren verursacht wird, die in Cerealien vorkommen. (Biochemical J. 28. 1355—59. 1934. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.) SCHWAIBOLD.

**John Pool Mc Gowan und Arthur Raymond Gordon Emslie**, *Die Rachitis beim Huhn, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Natur und Pathogenese*. (Vgl. C. 1933. II. 3448.) Die Fütterungsvers. zeigten, daß bei üblicher Fütterung kaum P-Mangel, jedoch nahezu sicher Ca-Mangel vorliegt, welch letzterer durch den osteoporot. Zustand des geschlüpften Huhnes erschwert wird. Zufuhr von Vitamin D hat hierbei wenig Einfluß. Infolge von Alkalosis wird trotz Zufuhr großer Mengen an CaCO<sub>3</sub> (die Alkalosis mit verursachen) Ca nicht ausreichend resorbiert. Es ist noch zweifelhaft, ob Zulagen an Ca (in geeigneter Form u. Menge) ohne entsprechende D-Zulagen diese Schwierigkeiten beheben können. Entsprechende Unters. sind im Gange. Bei Verabreichung in größeren Mengen verursacht Ca auch Rachitis durch Störung der Resorption u. des

Stoffwechsels von P. Vitamin D ist nun sowohl gegen Osteoporosis (Mangel an resorbierbarem Ca) als auch gegen Rachitis (P-Mangel) wirksam. Die Knochenasche betrug bei n. bzw. osteoporot. bzw. rachitis. Tieren 51 bzw. 36—41 bzw. 27,8%. (Biochemical J. **28**. 1503—12. 1934. Aberdeen.) SCHWAIBOLD.

**Herbert Davenport Kay** und **Dorothy Irene Skill**, *Berylliumrachitis*. II. Die Verhinderung und Heilung von *Berylliumrachitis*. (Vgl. C. 1933. II. 2552.) Die Erkrankung, die bei Zusatz von 0,5%  $\text{BeCO}_3$  zur Nahrung auftritt, kann durch parenterale Zufuhr von verhältnismäßig kleinen Mengen des Na-Salzes der  $\beta$ -Glycerinphosphorsäure (0,125 g) verhindert werden. Demnach ist sie vorwiegend verursacht durch eine mangelhafte Resorption von Phosphat aus dem Darm. Wird mit der Be-Zufuhr ausgesetzt, so erholen sich die Tiere rasch, wobei als eine der ersten Erscheinungen eine Vermehrung des Geh. an Phosphorsäureestern der Erythrocyten u. der Leber eintritt. (Biochemical J. **28**. 1222—27. 1934. Reading, Univ., Nat. Inst. Res. Dairying.) SCHWAIBOLD.

**Dorothy Irene Skill** und **Herbert Davenport Kay**, *Eine Bemerkung über den Gehalt der roten Blutkörperchen und der Leber an Phosphorsäureestern und der Niere an Phosphatase bei experimenteller Osteoporosis junger Ratten*. Bei Verfütterung einer rachitogenen Nahrung bewirkte nicht nur ein hoher Ca- u. niedriger P-Geh., sondern auch ein umgekehrt ungünstiges Verhältnis der beiden Elemente Erkrankung, die bis zu Osteoporosis führte. Auch ist bei letzterem Verhältnis der Geh. der roten Blutkörperchen (pro Vol.-Einheit) u. der Leber (pro Gewichtseinheit) an Phosphorsäureestern vermindert, ebenso der Phosphatasegeh. der Niere. (Biochemical J. **28**. 1228—29. 1934. Reading, Univ.; Toronto, Univ., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD.

**I. J. Gunningham**, *Magnesium und Calcium im Blut von Schafen und Kühen. Schwankungen im Gehalt des Blutes an Magnesium und Calcium bei Schafen und Milchkühen mit Ergänzungsfütterung von Magnesium*. Bei Tränken von Schafen mit  $\text{MgSO}_4$  steigt das Serum-Mg beträchtlich, nach täglich 30 g um 20, nach 66 g um 50, nach 100 g um 100%, fällt aber nach Aufhören der Zufuhr rasch wieder ab. Bei gleichzeitiger Gabe von NaCl war der Anstieg bei kleinen Gaben nicht so stark, wohl bei 62 g täglich. Das Serum-Ca stand in reziproker Beziehung zur Mg-Zunahme. — Zufuhr von Mg-Salzen bei Milchkühen erfolgt am besten durch Lsg. von 0,5%  $\text{MgSO}_4$  im Trinkwasser oder tägliches Bestreuen des Silofutters für 1 Kuh mit 4 oz. Dolomit. Nach beiden Methoden steigt das Blut-Mg u. hält sich 14 Tage nach Aussetzung der Zufuhr. Das Blut-Ca wurde durch  $\text{MgSO}_4$  leicht gesenkt, weniger durch Dolomit. Im Gegensatz zur  $\text{MgCO}_3$ -Tränkung von Schafen erhöhte Dolomitaufnahme das Blut-Mg bei Milchkühen sogar mehr als das Sulfat. (New Zealand J. Sci. Technol. **15**. 414—22. Mai 1934. Wallaceville, N. Z., Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

**J. R. Haag**, *Über eine Anpassung der Methode der paarweisen Fütterung zur Bestimmung des Ergänzungsnährwertes von Proteinen*. Fütterungsverss. an jeweils 3 Ratten des gleichen Wurfs, wobei ein Tier ein Gemisch der beiden zu untersuchenden Proteinarten erhielt, die beiden anderen Tiere je eine derselben. Es wurde festgestellt, daß die Proteine von Weizenkleie denjenigen von Alfalfablattmehl überlegen sind, was jedoch nicht durch Unterschiede in der Verdaulichkeit verursacht wird. Es besteht eine geringe ergänzende Wrkg. dieser beiden Proteinarten. (J. Nutrit. **8**. 235—38. 10/8. 1934. Corvallis, Agric. Exp. Stat., Dep. Agric. Chem.) SCHWAIBOLD.

**Burch Hart Schneider**, *Die Beziehung des in den Faeces auftretenden vom Stoffwechsel abhängigen Stickstoffs zum Körpergewicht und zur Nahrungsaufnahme bei Ratten*. (Biochemical J. **28**. 360—64. 1934. Urbana, Univ. of Illinois, Div. of anim. Nutrition.) OPPENHEIMER.

**Frank Knowles, J. E. Watkin** und **F. W. F. Hendry**, *Die Natur der Kalkphosphorsäureverbindung in den Exkrementen nichtlegender Hühner*. (Vgl. C. 1933. I. 1142.) Bei angemessenem  $\text{CaCO}_3$ -Geh. im Futter wird  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Dicalciumphosphat ausgeschieden, ein CaO-Überschuß als  $\text{CaCO}_3$ . (J. agric. Sci. **23**. 196—203. 1933. Chelmsford.) GRIMME.

**J. P. Quigley** und **K. R. Phelps**, *Der Mechanismus der gastrischen motorischen Hemmung durch eingeführte Kohlehydrate*. Kohlehydrataufnahme hemmt beim leeren n. u. beim denervierten Hundemagen vom Darm — u. zwar nur vom oberen Abschnitt — die Hungerkontraktionen. Beim n. Magen wird diese Hemmung durch einen humoralen u. nervösen Faktor ausgelöst, beim denervierten Magen dagegen nur durch einen humoralen Faktor. (Amer. J. Physiol. **109**. 133—38. 1/7. 1934. Cleveland, Ohio; Dep. Physiol., Western Reserve Univ.) MAHN.

**M. R. Bonsmann**, *Über den Einfluß des Apomorphins auf die Harnausscheidung*. Es ließ sich weder beim Hunde noch bei der Maus ein deutlicher Einfluß von Apomorphingaben auf die Größe der Harnausscheidung feststellen. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 174. 440—43. 16/2. 1934. Leipzig, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**Asbjörn Fölling**, *Über Ausscheidung von Phenylbrenztraubensäure in den Harn als Stoffwechselanomalie in Verbindung mit Imbezillität*. Im Harn von Patienten, die keiner bestimmten Gruppe von Kretenen oder mongoloiden Idioten angehören, aber doch einige gemeinsame Züge von pathologischen Veränderungen zeigen, hat sich Phenylbrenztraubensäure nachweisen lassen. Wahrscheinlich liegt eine Anomalie im Desaminierungsprozeß des Phenylalanins vor. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 227. 169—76. 6/9. 1934. Oslo, Reichshosp. Klin. Labor.) OPPENHEIMER.

**Emile F. Terroine und Honoré Trimbach**, *Vergleich der Neigung verschiedener Tierarten zur Ketonurie und zur Ammoniaurie*. Die bisher vorliegenden Unters. über die Ketonkörperbildung u. die  $NH_3$ -Ausscheidung haben die bei verschiedenen Tierarten vorliegenden besonderen Verhältnisse u. die Art der Ernährung nicht genügend berücksichtigt. Um letztere Fehlerquelle auszuschalten, haben Vff. bei ihren Verss. ausschließlich Ernährung mit Kuhmilch angewandt. Hierbei zeigte sich, daß die Menge der ausgeschiedenen Ketonkörper um so größer ist als das Körpergewicht des Versuchsobjekt kleiner ist. Bei Berücksichtigung der pro kg Körpergewicht umgesetzten Nahrungsstoffe, ist jedoch die Ketonurie bei den verschiedenen Tierarten gleich groß. Dabei ist mit Ausnahme der Katze u. des Igels, bei denen der  $\beta$ -Oxybuttersäureanteil größer ist, bei allen untersuchten Tieren das Verhältnis von Aceton + Acetessigsäure zu  $\beta$ -Oxybuttersäure gleich 30:70. — Die  $NH_3$ -Ausscheidung ist artspezif. verschieden groß, u. von Art u. Menge der Ernährung unabhängig. (Arch. int. Physiol. 39. 377—416. Okt. 1934. Straßburg, Inst. de Physiologie générale.) H. WOLFF.

**C. Carrié und L. Herold**, *Die Porphyrinausscheidung in der normalen Schwangerschaft und ihre Beziehung zum Blutfarbstoffwechsel*. Vff. untersuchten die Porphyrinausscheidung in der n. Schwangerschaft spektrocolorimetr. u. fanden, daß gegen Ende der Schwangerschaft eine Abnahme der ausgeschiedenen Porphyrinmenge stattfindet. Es wurden die Beziehungen zwischen Porphyrinstoffwechsel u. Blutfarbstoffwechsel dargelegt u. für die verminderte Porphyrinausscheidung bei erhöhtem Erythrocytenzerfall am Ende der Schwangerschaft in Betracht gezogen, daß die Hämoglobinderiv. (Porphyrin) im wesentlichen auf den Fetten übergehen u. diesem zur Blutbildung dienen. (Arch. Gynäkol. 153. 54—59. 19/9. 1934. Düsseldorf, Mediz. Akademie.) FRANK.

**L. E. Walbum**, *Säugetierorganismus und Metallsatzwirkung*. Ausführlicher Bericht über die Beobachtung, daß sich seit 1930 die am Tier durchgeführten Heilverss. verschiedener bakterieller Infektionen mit Metallsalzlsgg. in optimal kleiner Dosierung nicht mehr wie in den früheren Jahren erfolgreich wiederholen lassen. Dies wird auf eine nicht zu erklärende Veränderung des Säugetierorganismus zurückgeführt, der auf solche unspezif. Behandlung nicht mehr reagiert. Dafür spricht auch der Umstand, daß es Vf. nicht mehr gelingt, bei immunisierten Kaninchen mit absinkendem Antikörpertiter durch unspezif. Reiz (Pepton, kolloidales Silber usw.) die sog. anamnest. Rk. herbeizuführen. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 82. 399—419. 23/7. 1934. Kopenhagen, Serum Inst.) SCHNITZER.

**C. L. Moore**, *Bariumchlorid*. Vers., die empir. Erfahrungen der Homöopathen mit den pharmakolog. gesicherten Tatsachen in Einklang zu bringen. (J. Amer. Inst. Homo epathy 27. 594—95. Oktober 1934. Cleveland, Ohio.) H. WOLFF.

**H. Trendley Dean, W. H. Sebrell, R. P. Breaux und E. Elvove**, *Wirkung wechselnder Mengen von Natriumfluorid auf den Zahn der weißen Ratte*. Bei 25<sup>0</sup>/<sub>100</sub> NaF im Trinkwasser treten braune Streifen an den Zähnen der Vers.-Tiere auf, die mit zunehmendem NaF-Geh. vom W. oder der Nahrung stärker werden. 500<sup>0</sup>/<sub>100</sub> sind tödlich. NaF in der Nahrung ist weniger tox. als im Trinkwasser. (Publ. Health Rep. 49. 1075—81. 14/9. 1934. U. S. Publ. Health Serv.) OPPENHEIMER.

**W. v. Moraczewski und R. Śliwiński**, *Über das Verhalten der Rhodanate und der Sulfate im Organismus bei verschiedener Kost*. Verfolgung der Ausscheidung der subcutan oder per os gereichten Rhodanate u. Sulfate im Harn u. Speichel bei Kaninchen u. Mensch. Bei saurem Harn ist eine langsame, mehrere Tage dauernde Ausscheidung zu beobachten, bei alkal. dagegen eine rasche. Derselbe Unterschied ist bei Kaninchen nach künstlicher Ansäuerung durch  $NH_4Cl$ , sowie durch Alkalisierung mit  $NaHCO_3$  zu sehen. Sulfate werden bei jeder Kost rascher abgegeben u. führen zu einer vermehrten

Wasserausscheidung, während Rhodanatgaben von einer Wasserretention gefolgt werden. Chloride werden im Harn nach Rhodaneinführung bei saurer Kost mehr ausgeschieden, erfahren aber auch bei alkal. Kost eine Steigerung. Sulfatgaben sind nur bei saurem Harn von einer kurzdauernden Steigerung der Chloride im Harn gefolgt. Das Verh. der Rhodanate in den Organen erklärt die Verdrängung der Chloride, indem alle die Organe Rhodanate enthalten, welche n. am Cl-reichsten sind. Die Cl-Vermehrung im Harn ist somit ein Zeichen der Verdrängung u. nicht der vergrößerten Nierendurchlässigkeit. (Biochem. Z. 272. 269—76. 16/8. 1934. Lwow, Inst. für Physiolog. Chemie u. allgemeine Pathologie der Tierärztlichen Hochschule.) KOBEL.

**R. Bonnet**, *Neuro-muskuläre Wirkung von Amidn und Cyanderivaten*. Die neuro-muskulären Wrkgg. (Ischias-Gastrocnemiuspräparat) von Harnstoff, Acetamid, Cyanursäure u. K-Cyanat wurden vergleichend untersucht. Auf N bezogen, ist Cyanursäure 12-mal, K-Cyanat 82-mal tox. als Harnstoff. Der Harnstoff verhält sich also pharmakolog. wie ein Amid u. nicht wie ein Cyanderiv. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 193. 1880—81. 23/5. 1934.) MAHN.

**Italo Simon**, *Pharmakologische Untersuchungen über das Tritetraäthylammonium-phosphat*. (Vgl. C. 1934. I. 3232.) Die Salze des Tetraäthylammoniums töten höhere u. niedere Tiere durch eine Curarewrkg. Die curarisierende Dosis beim Frosch ist  $2\frac{1}{2}$ -mal schwächer, als die des entsprechenden Methylderiv. Minimale letale Dosis beim Kaninchen (subcutan) 0,489 g/kg, was den elften Teil der Giftigkeit des Methylderiv. ausmacht. Auf das Respirationszentrum macht sich erst eine depressive, in zweiter Phase eine Curarewrkg. geltend. Kleine unschädliche Dosen erregen u. vertiefen die Respiration, höhere schwächen sie deutlich ab. Auf das Froschherz wirken kleine Dosen ebenfalls erregend, beim Kaninchen auch blutdrucksteigernd. Stärkere Dosen lähmen. Am LAEWEN-TRENDELENBURG-Präparat geben schwache Dosen Vasodilatation, starke Kontraktion. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 47. 75—95. 30/1. 1934. Pisa, Univ., Pharmakol. Inst.) GRÜTZNER.

**Emilio Martini**, *Zentrale Vaguswirkung des Phenylglyoxals*. Phenylglyoxal gibt beim Hund in der Dosis von 4—5 mg/kg (in die Jugularis) eine starke Verlangsamung des Pulses u. Blutdrucksenkung. Starke Kühlung der Vagusäste am Hals verhindert die Wrkg. auf den Herzrhythmus. Die Wrkg. ist stärker, als die des Methylderiv. Diacetyl zeigt die beschriebene Wrkg. nicht. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1709—10. 1933. Genua, Physiol. Inst.) GRÜTZNER.

**Tomizo Yoshida**, *Über die experimentelle Erzeugung von Hepatom durch die Fütterung mit o-Amidoazotoluol*. Nachweis von morpholog. Veränderungen im histolog. Bild der Leber (Verfettung mit Atrophie u. Wucherungserscheinungen) nach langfristigen, bis zu 344 Tagen dauernden Fütterungen mit o-Amidoazotoluol (= o-Toluolazo-1,2,4-o-toluidin). (Proc. Imp. Acad. Tokyo 8. 464—67. 1932. Tokio, Sasaki-Lab. [Orig.: dtseh.]) OPPENHEIMER.

**Andrew B. Rivers** und **Frances R. Vanzant**, *Mucin bei der Behandlung peptischer Geschwüre bei Vergesellschaftung mit renalen und Leberkrankheiten*. Kasuistik zum Beleg, daß 100 g Mucin täglich bei unkomplizierten pept. Ulcera den Blutharnstoff nicht erhöhen, aber Störungen mit starker Erhöhung des Blutharnstoffs auftreten können, wenn Nieren- oder Leberkrankheiten gleichzeitig vorliegen. (Ann. internal Med. 7. 1122—25. März 1934. Minneapolis, Univ., Hosp.) OPPENHEIMER.

**Nathan B. Eddy** und **Lyndon F. Small**, *Studien über Morphin, Codein und ihre Derivate*. IV. *Hydrierte Codeinisiomere*. (III. vgl. C. 1934. I. 1670.) Folgende Verbb. wurden vergleichend untersucht: *Codein*, *Isocodein* (F. 171—172°, *Tartrat*:  $C_{18}H_{21}O_3N \cdot C_4H_8O_6$ , F. 185—186°;  $[\alpha]_D^{25} = -98^\circ$ ), *Pseudocodein* (F. 180—181°,  $[\alpha]_D^{20} = -96,8^\circ$ ; *Chlorid*:  $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HCl$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -71^\circ$ ), *Allo pseudocodein* (*Chlorid*:  $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HCl$ ; F. 256—257°;  $[\alpha]_D^{25} = -199^\circ$ ), *Dihydrocodein* (*saures Tartrat*  $C_{18}H_{23}O_3N \cdot C_4H_8O_6 + 2\frac{1}{2} H_2O$ , sintert bei 85°, F. 192°;  $[\alpha]_D^{25} = -66^\circ$ ), *Dihydroisocodein* (*saures Tartrat*  $C_{18}H_{23}O_3N \cdot C_4H_8O_6 + 3 H_2O$ , sintert bei 120—125°, F. 192°,  $[\alpha]_D^{25} = -65,3^\circ$ ), *Dihydro pseudocodein* (*Chlorid*:  $C_{18}H_{23}O_3N \cdot HCl + H_2O$ , zers. sich bei 260—265°,  $[\alpha]_D^{25} = -26^\circ$ ) u. *Dihydroallo pseudocodein* (*saures Tartrat*  $C_{18}H_{23}O_3N \cdot C_4H_8O_6 + 2 H_2O$ , F. 160 bis 163°;  $[\alpha]_D^{25} = -50^\circ$ ). — Aufhebung der Doppelbindung in Ring III verringert die Toxizität (Mäuse, Kaninchen), vermindert die steigernde Wrkg. auf Reflexe u. die Krampfwrkg. (Mäuse, Kaninchen). — Analget. u. respirator. Wrkgg. sind gesteigert (Katzen). Die Verhältnisse in den Wrkg.-Stärken der Codeinverbb. werden durch die Hydrierung ebenfalls verändert. Die prakt. brauchbarsten Eigg. zeigt Dihydroisocodein. Obwohl es stärker analget. wirkt als Codein, besitzt es doch eine geringere

Toxizität. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 51. 35—44. Mai 1934. Ann Arbor, Michigan; Labor. Pharmac., Univ. of Michigan Med. School; Charlottesville, Virginia; Cobb Chem. Labor., Univ.) MAHN.

**P. I. Fomina**, *Untersuchungen über den Übergang des aktiven Agens des Mutterkorns in die Milch stillender Mütter*. Sowohl nach Gaben von Ext. Secalis cornuti fluidum, wie auch nach Anwendung von Secale cornutum pulveratum treten in einem gewissen Prozentsatz der Fälle aktive Stoffe des Mutterkorns in die Milch über. Während die physikal. Methode unbrauchbar war, die chem. Methode unbestimmte Resultate gab, war die biolog. Methode (Kaninchenuterusmethode von BROOM-CLARK, Hahnkammethode) zur Nachprüfung geeignet. (Arch. Gynäkol. 157. 275—85. 20/7. 1934. Charkow, Spitalklin. f. Geburtshilfe u. Gynäkolog. Med. Inst.; Inst. experim. Pharmacol.; Abt. f. Pharmacol. Therap. staatl. ukrain. Endokrinolog. Inst.) MAHN.

**M. Haferkorn** und **L. Lendle**, *Über die Abhängigkeit der Digitaliswirksamkeit von dem zeitlichen Ablauf der Herzbindung und der Verteilung auf extrakardiale Gewebe bei verschiedenen Injektionsweisen*. Zwischen der Wirksamkeit bei intraarterieller u. intravenöser Injektion von Digitoxin (MERCK) nach HATCHER-MAGNUS bestehen, gemessen an der letalen Dosis, nur geringe Unterschiede, ebenso ist die Differenz in der Wrkg. zwischen langsamer u. schneller Verabreichung gering. Bei der zeitlosen Beobachtung nach FROMHERZ beträgt die letale Dosis ca. 70% der MAGNUS-Dosis. Im Blute von Katzen müssen einige Minuten nach der intravenösen Injektion letaler bzw. überletaler Dosen noch Glykosidreste vorhanden sein, da es gelingt, die Vers.-Tiere durch Aderlaß mit anschließender Bluttransfusion zu retten. Bei Übertragung des Blutes von digitoxinvergifteten Katzen auf Herz-Lungenpräparate nach STARLING kann ebenfalls die Anwesenheit von Glykosidresten im Blute noch einige Min. nach der Zufuhr nachgewiesen werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 175. 248—64. 8/5. 1934. Leipzig, Pharmacol. Inst. d. Univ.) MAHN.

**Paul Freud**, *Therapeutische Versuche mit Radipon im Kindesalter*. Radipon (Dr. WANDER), ein aus Rad. Ipecacuanha hergestelltes Trockenpräparat, ist dem Ipecacuanhainfus überlegen u. in Tablettenform jederzeit anwendungsbereit. (Wien. med. Wschr. 84. 889—90. 1934. Wien, Zentralkrippenverein.) FRANK.

**Fritz Gleichmann**, *Über einen biologisch stark aktiven Stoff in der Tomatenfrucht (Solanum esculentum) mit histaminähnlicher Wirkung. Zugleich ein Beitrag zur Frage der therapeutischen Wirkung der Frischgemüsesäfte*. Die in der grünen u. reifen Tomatenfrucht, sowie deren Konserven vorhandenen, im genannten Sinne wirksamen Stoffe sind durch Berkefeldkerzen filtrierbar, verlieren durch 2-std. Erhitzen am W.-Bad nur Spuren ihrer Wirksamkeit, sie sind krystallisierbar u. resistent gegen Salzsäurepepsin. Sie zeigen tonussteigernde Wrkg. am Darm, Uterus, Gallenblase u. Magenmuskulstreifen des Meerschweinchens, ferner sichere Magensaft treibende Wrkg. hinsichtlich Menge u. Aciditätsförderung beim Magen fistelnd, greifen also am Sekretionsapp. direkt an. Die Pankreassekretion wird gesteigert u. der Blutdruck der nicht atropinisierten wie der atropinisierten Katze u. des Kaninchens wird gesenkt. Die Diuresis wird meist mäßig gesteigert. Es besteht die Eig. der Quaddelbildg. beim Menschen bei intracutaner Verabreichung. Es ist demnach durchaus wahrscheinlich, daß diese wirksamen Stoffe wenigstens zu einem Teil in der Gruppe der histaminähnlichen Stoffe zu suchen sind, ohne daß sie bis jetzt ohne weiteres mit Histamin identifiziert werden können, ehe nicht ein chem. Nachweis vorliegt. (Z. klin. Med. 127. 111—31. 24/7. 1934. Berlin, Charité, II. med. Univ.-Klinik.) SCHWAIWOLD.

**H. Cremer**, *Biologische Versuche mit Pflanzensäften*. Die beschriebenen Verss. bzgl. der Wrkg. von Spinat-, Brennessel- u. Calendulasaft auf das Blutbild ergaben an künstlich anämisierten Kaninchen starken günstigen Einfluß auf Hämoglobin- u. Erythrocytenbildg. Parallelverss. mit Fe-Zubereitungen ergaben keine besseren Resultate. Die Wrkg. der beiden erstgenannten Säfte wird auf ihren Fe- u. Chlorophyllgehalt zurückgeführt. Die Verss. bzgl. der Diuresiswrkg. von Birken-, Sellerie-, Rettich-, Bohnen- u. Wacholdersaft ergaben erhebliche Wrkg. besonders der beiden letzten. Der Vitamingeh. der Pflanzensäfte läßt sich bei richtiger Behandlung sehr wohl erhalten. Nach dem Genuß von Brennessel- u. Spinatsaft traten Porphyrine im Harn auf. Diese Säfte eignen sich daher zur Chlorophylltherapie. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 49. 1277—79. 6/10. 1934. Köln.) DEGNER.

**Walther Laubender** und **Christian Raufenbarth**, *Chronaximetrische Untersuchungen über die Wirkung von Lokalanästhetica am sensiblen Nerven*. (Vgl. C. 1934. I. 566.) Mittels Chronaxiemethode wurde die Wrkg. von Cocain, Novocain, Percain u.

*Pantocain* auf die sensible Nervenfasern (am Rückenmarksfrosch) untersucht. Während Cocain u. Novocain mit der Zeit fortschreitende u. nach der Konz. gestufte Steigerungen der Rhoabase u. Senkungen der Chronaxie bewirken, tritt unter Percain u. Pantocain primär gleichzeitige Steigerung von Rhoabase u. Chronaxie ein, erst sekundär kommt es zur Chronaxiesenkung. Die Chronaxiemethode liefert also keinen allgemeingültigen Maßstab zur quantitativen Best. der relativen Wrkg.-Stärke von Lokalanästhetica, wohl aber ist die Methode zur Feststellung verschiedenartig wirkender Lokalanästhetica geeignet. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **175**. 113—27. 8/5. 1934. Frankfurt a. M., Pharmacol. Inst. Univ.) MAHN.

**Jan Smilga**, *Abkürzung und Aufhebung der Cocainanästhesie am Auge durch Gewöhnung an Heroin*. Subcutane kleine Heroin Dosen beeinflussen nicht den Lidschlußreflex n. Tiere (Meerschweinchen), schwächen aber bei Gewöhnung die lokale Wrkg. des Cocains auf den Lidschlußreflex ab bzw. heben ihn bei längerer Gewöhnung ganz auf. Diese Wrkg. des Heroin ist peripherer Natur. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **175**. 339—42. 8/5. 1934. Riga, Pharmacol. Inst. lettland. Univ.) MAHN.

**M. H. Fischer** und **H. Löwenbach**, *Cardiazol als Weckmittel im Tierversuch*. Bei Vers.-Tieren (Kaninchen u. Katzen), an denen operative Eingriffe in tiefer Pernoctonarkose vorgenommen wurden, trat jedesmal nach intravenöser Zufuhr von mindestens 1 cem *Cardiazol* eine blitzartige Weckwrkg. ein. Photographien der Hirngefäße an den verschiedensten Stellen zeigen, daß nach *Cardiazolinjektionen* die sichtbaren größeren Arterien sich praller füllten u. kleinere Gefäße neu aufspießen. Verss. mit *Coramin* ergaben, daß im Tiervers. Unterschiede in der Wrkg.-Weise der beiden Weckmittel zugunsten des *Coramins* niemals festgestellt werden konnten. Die Weckwrkg. des *Cardiazols* gibt die Möglichkeit, bei Verss. an Tieren, trotz des Eingriffes in tiefster Narkose, den eigentlichen Verss., soweit es unumgänglich nötig sein sollte, an einem ganz wachen Tier durchzuführen; durch neuerliche Gaben von *Narcoticum* kann dieser Wachzustand jederzeit wieder unterbrochen werden. Die unabwiesbaren Forderungen der Forschung können auf diese Weise mit den Bestst. u. dem Sinne des Tierschutzgesetzes in Übereinstimmung gebracht werden. (Klin. Wschr. **13**. 1401. 19/9. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Gehirnforschung.) FRANK.

**Alfred Ebel** und **Hans Mautner**, *Zur Wirkung der Diuretica auf den Magendarmkanal*. *Coffein*, *Theophyllin* u. *Novasurol* lösen bei der Ratte eine durch mehrere Stdn. anhaltende vermehrte Sekretion des Magensaftes u. der Chloride aus. Diese Steigerung wird durch *Luminal* u. *Chloreton*, weniger regelmäßig durch *Urethan* u. *Chloralhydrat*, fast gar nicht durch *Veronal* u. *Somnifen* unterdrückt. Wird der Magensaft durch eine Magenfistel nach außen abgeleitet, so wird die *Novasurol*diurese beim Hunde bedeutend vermindert. Diese Hemmung ist aber größer als dem durch die Fistel entstehenden W.-Verlust entspricht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **175**. 128—45. 8/5. 1934. Wien, Pharmacol. Inst. Univ.) MAHN.

**C. Moncorps** und **R. M. Bohnstedt**, *Über den Einfluß des reduzierten Glutathion auf die kurative Neosalvarsanwirkung bei der naganakranken Maus*. Vorbehandlung von *Trypanosomen* mit Glutathionlg. steigert die Virulenz. Mischungen von trypanosomenhaltigem Blut mit Neosalvarsanlg. werden durch Behandlung mit Glutathionlg. für Mäuse stärker infektiös, da Neosalvarsan durch das Glutathion im Reagensglase entgiftet wird. Im Heilvers. an der naganakranken Maus kann Glutathion je nach der Dosis u. abhängig von der Darreichungsart die Neosalvarsanwrkg. abschwächen (große Dosen, subcutane Injektion) bzw. verstärken (intravenöse Injektion, mittlere und kleine Dosen). (Arch. Dermatologie Syphilis **170**. 26—32. 20/4. 1934. München, Universitätshautklinik.) SCHNITZER.

**Herman Beerman**, *Die Wirkung verschiedener Diäten beim Vorbeugen gegen Leberschädigungen durch Arsphenamin*. Die vergleichenden Unterss. an Ratten über den Einfluß der Diät (n., Kohlehydrat-, Eiweiß- u. Fettdiät) auf den Grad der Leberschädigung durch *Arsphenamin* verliefen ergebnislos, weil *Arsphenamin*, selbst in großen Dosen, bei der Ratte bei keiner Diätform schwere Leberschädigungen verursachte. (Amer. J. Syphilis Neurol. **18**. 190—95. April 1934. Philadelphia, Dep. Dermat. a. Syphilol., School of Med., Univ. of Pennsylvania.) MAHN.

**Louis J. Bragman**, *Hautentzündung nach Tryparsamid*. Syphilit. Nervenkrankung, die mit Einspritzungen von Tryparsamid behandelt wurde. Als Nebenwrkg. trat eine schwere, fieberhafte Hautentzündung auf. (Amer. J. Syphilis Neurol. **18**. 308—10. Juli 1934. Syracuse, N. Y.) SCHNITZER.

**Henry D. Niles**, *Hämorrhagische Purpura nach Bismarsen*. Bei einem Kranken, der infolge einer unbeeinflussbar positiven Wa.Rk. zahlreiche antiluet. Kuren schon durchgemacht hatte, entwickelte sich nach der Behandlung mit *Bismarsen* (Bi-Versch. des *Salvarsansulfoxylats*) das Krankheitsbild der hämorrhag. Purpura. Anscheinend vertrug der Kranke das *Salvarsan* in Form des Sulfoxylats nicht, da er schon früher einmal das gleiche Krankheitsbild nach Behandlung mit dem Bi-freien Prod. gezeigt hatte. (Amer. J. Syphilis Neurol. 18. 300—305. Juli 1934. New York.) SCHNITZER.

**F. G. Cawston**, *Neostam zur Behandlung der Bilharziakrankheit*. Einzelne günstige Erfahrungen. Das Mittel ist teuer u. scheint keine wesentliche Vorzüge gegenüber *Brechweinstein* zu besitzen. (J. tropical Med. Hyg. 37. 316—17. 15/10. 1934.) H. WO.

**P. Happel**, *Die Radiumemanations-Salbentherapie*. Klin. Bericht über Erfolge mit *radiumemanationshaltigen Salben*. Zur Herst. diente ein *Salbeneminator* (Herst. ALLGEM. RADIUM A.-G., Berlin), die Dosierung betrug meist 50—100 ESE. pro cem. Die *Radonsalbentherapie* bewährte sich bei allen Erkrankungen, bei denen auch die Röntgenoberflächen- u. Grenzstrahlentherapie indiziert ist. (Dtsch. med. Wschr. 60. 1274—78. 24/8. 1934. Hamburg-Barmbeck, Allgem. Krankenh.) FRANK.

**Charles Sannié und Jean Verne**, *Untersuchungen der toxischen Wirkung der Kationen auf in vitro kultivierte Zellen verschiedener Organe*. Die für Fibroblasten des embryonalen Hühnerherzen tox. Konz. von Metallchloriden werden verglichen mit denen für die Fibroblasten der Leber, der Niere u. des Nervengewebes u. für die entsprechenden Epithelzellen. Es bestehen spezif. Empfindlichkeiten, so z. B. des Nierenepithels gegen *Pb* u. *Cu*, des Leberepithels gegen *Zn*, *Co* u. *Ni*, aber nur gegen Schwermetallchloride, nicht gegen Erdalkali- u. Alkalichloride. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 389—91. 30/7. 1934.) FISCHER.

**T. Stanley Rodgers, J. R. S. Peck und M. H. Jupe**, *Bleivergiftung bei Kindern*. Bericht über einen Fall. Die Diagnose kann in unklaren Fällen durch die Röntgenunters. der langen Knochen gestellt werden, da das *Pb* sich in deren Epiphysen ansammelt. Therapeut. wird gegen die Krämpfe *MgSO<sub>4</sub>* in 25%ig. Lsg., intramuskulär injiziert, empfohlen. Zur Vermeidung der Aufnahme größerer Mengen des in den Knochen gestapelten *Pb* in den Kreislauf wird die Einhaltung einer basenreichen Kost u. die Zufuhr von *Ca* nebst *P* u. *Vitamin D* angeraten. (Lancet 227. 129—33. 21/7. 1934. London, London Hospital.) H. WOLFF.

**Ena Merlini**, *Experimentaluntersuchungen über die Glykämie bei Vergiftung mit kolloidalem Blei*. Bei Kaninchen wurde nach intravenösen Injektionen von kolloidalem Blei (Ganassini), dessen therap. Verwendung in letzter Zeit vorgeschlagen wurde, der Blutzucker nach modifiziertem Verf. (BANG u. HAGEDORN-JENSEN) bestimmt. Im allgemeinen tritt eine starke Senkung des Blutzuckerspiegels auf, teils vorübergehender, teils progressiver Art. Ausnahmsweise gelangten Blutzucker vermehrung zur Beobachtung. (Arch. Ist. biochim. ital. 5. 395—409. 1933. Camerino, Univ., Pharmakol. Inst., Dir. Prof. A. RABBENO.) GRÜTZNER.

**Paul F. Olson und Donald C. Beaver**, *Tod nach protrahierter Chloroformvergiftung*. Nach Einnahme von 90 cem *Chlf.* per os in selbstmörder. Absicht traten nach Überstehen des narkot. Stadiums schwere Erscheinungen von Leber- u. Niereninsuffizienz auf, die innerhalb von 4 Tagen zum Tode führten. Im Blut fand sich Erhöhung des Serumbilirubins, Herabsetzung des Cholesterins u. der Cholesterinester, erhöhte Rest-N-Werte, geringe Chloridkonz., hohe Harnsäurewerte, herabgesetzte Alkalireserve, hohe Aminosäurewerte, Zuckerwerte an der unteren Grenze der Norm. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 28. 254—57. August 1934. Rochester, Minn., Mayo Foundation.) H. WOLFF.

**B. Epstein und F. Hendrych**, *Tödliche, medizinale Anästhesievergiftung*. Bei einem 3 Wochen alten Säugling wurde wegen starken Erbrensens im Verlauf einer eitrigen Pharyngitis der Magen mit einer 5%ig. *Anästhesin*-Lsg. gespült, 3 Tage später wurde 2-mal *Anästhesin* in die Mundhöhle eingestäubt. Kollaps u. Krämpfe, die durch Chloralhydrat unterdrückt werden konnten. Tod nach 10 Tagen aus anderen Ursachen. Im Tierexperiment konnte gezeigt werden, daß *Anästhesin* bei Säuglingen in den für Erwachsene unschädlichen Dosen Anlaß zur Vergiftung geben kann. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 5. Abt. A. 95—96. Juni 1934.) FRANK.

**Carlo Savi**, *Untersuchungen über die Behandlung der akuten, experimentellen Vergiftungen mit Veronalnatrium*. Verschiedene Substanzen, darunter Thyroxin, Glucose, Lobelin, Apomorphin, Na-Hyposulfit, Pikrotoxin wurden bei stärkeren Graden der Veronalvergiftung an weißen Ratten u. Meerschweinchen als Gegengifte versucht. Nur



Pikrotoxin brachte an Meerschweinchen (in 0,5—1,0 mg/kg) eine bessere Überlebeziffer u. zeigte eine gewisse Schutzwirkung. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 8. 1748—52. 1933. Pavia, Univ., Pharmakol. Inst.) GRÜTZNER.

**K. Fromherz**, *Entgiftung und Kumulierung*. Krit. Darst. an Hand eigener Unters. u. der anderer Autoren über Entgiftung u. Kumulierung von Schlafmitteln der *Barbitursäurereihe* u. von *Digitalisglykosiden*. (Dtsch. med. Wschr. 60. 1495—98. 5/10. 1934. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

**B.-S. Levin**, *Einfluß von Sauerstoff auf die entgiftende Wirkung des Cholesterins gegenüber Saponinen*. Bei reichlicher Durchlüftung (Vers. in dünner Schicht) werden *Paramácien* (*Paramácium aurelia* aus Einzelkulturen) durch Saponin schnell gel., in Ggw. von Cholesterin wird der Tod erheblich verzögert u. in engen Röhren bleiben sie unbegrenzt am Leben. Größere Vergleichsreihen mit Saponinkonz. 1:1000—32000 u. ebenso abgestuften Cholesterinkonz. zeigten, daß im allgemeinen auch bei guter Durchlüftung die Hemmungswirkg. des Cholesterins erheblich ist. Es scheint aber auch, als ob eine bei schlechter Durchlüftung eintretende Red. des Saponins durch die *Paramácien* das Saponin entgiftet. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 198. 1812—15. 14/5. 1934. Paris.) SCHNITZER.

**P. Ervenich**, *Die erfolgreiche Behandlung schwerer Pilzvergiftungen mit hohen Coramindosen, zugleich ein Beitrag zur Behandlung häufiger Vergiftungen*. Klin. Bericht über Vergiftungserscheinungen bei einer Familie nach dem Genuß des Pantherpilzes (*Amanitha pantherita*), der von einigen Autoren als eßbar bezeichnet wird. Die Vergiftungssymptome ähneln denen des Fliegenpilzes. Durch Injektionen großer Dosen von *Coramin* konnte ein günstiger Ausgang erzielt werden. (Med. Klinik 30. 1332—34. 5/10. 1934. Leipzig, St. Elisabeth-Krankenh.) FRANK.

Gottfried Koller, *Einführung in die Physiologie der Tiere und des Menschen*. Leipzig: G. Thieme 1934. (257 S.) 4°. M. 9.80; Lw. M. 11.—.

Katharine G. Lloyd-Williams, *Anaesthesia and analgesia in labour*. London: Arnold 1934. (96 S.) 8°. 5s.

Adriano Valenti, *L'associazione della chinina e della lupanina nella cura della infezione malarica*. Milano: A. De Giorgi 1934. (14 S.) 8°.

The Silver Salts in ophthalmic therapeutics. Aubenas (Ardèche): Alfred Chauvin 1934. (63 S.) 32°.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**R. Seifert** und **G. Sobel**, *Schüttvolumina und Schüttgewichte einiger Arzneimittel*. Tabelle der Schüttgewichte u. Schüttvoll. einiger fester Arzneimittel, d. h. der Gewichte von 100 cem bzw. der Voll. von 100 g, ermittelt nach dem vom D. A.-B. 6 für Calcium carbonicum praecipitatum pro usu externo vorgeschriebenen Verf. Diese Werte gestatten, das Fassungsvermögen der Standgefäße für die festen Stoffe zu beurteilen. (Pharmaz. Ztg. 79. 941. 15/9. 1934.) DEGNER.

**Hermann Frey**, *Erschließung heimischer Heilpflanzen für die ärztliche Praxis, unter besonderer Berücksichtigung des Studiums der Symplytumarten bei modernen Anbau- und Untersuchungsmethoden im Versuchsgelände der Kytlapräparate, Apotheker Sauter, Alpirsbach (Württemberg)*. Allgemeine Übersicht über die wissenschaftlichen Arbeiten des genannten Unternehmens. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 74. 713—14. 2/10. 1934.) DEGNER.

**Negri Emma**, *Digitalis*. Zusammenfassendes Ref. über die neueren Arbeiten, die Inhaltsstoffe von *Digitalis purpurea* betreffend. (Arch. ital. Sci. farmacol. 1. 151 bis 161. Perugia, Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

**Otto Rothenkirchen**, *Augensalben und die Kunst ihrer Bereitung*. Vers. mit *Apotheker Bechers Salbendispersgens (Dispersgens-B)* (Hersteller zur Zeit VIKTORIA-APOTHEKE, Köln, Aachener Str. 6), einer mit Nipagin haltbar gemachten Emulsion von W. in Olivenöl, ergaben seine Brauchbarkeit vor allem als Anreibemittel für pulverförmige Salbenbestandteile unter sicherer Vermeidung von Nesterbildg. Die damit rezepturmäßig bereiteten Salben sind den nach D.-A. B. 6 bereiteten an gleichmäßiger Verteilung der festen Bestandteile weit überlegen. (Pharmaz. Ztg. 79. 1016—18. 6/10. 1934. Köln, Viktoria-Apotheke.) DEGNER.

**W. Lohmann**, *Die Herstellung der Arzneibuchware „Himbeersirup“*. Winke für die Herst. in kleinem Maßstabe. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 21. 357—59. 5/7. 1934.) GROSZFELD.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften.* *Laxogran* (HEYL u. Co., Chem.-pharm. Fabr. A.-G., Berlin N 65): getrockneter Pflanzenschleim der Adragantin-Reihe u. Paraffin. liqu. in dragierten Granulis. *Laxogran forte* enthält außerdem noch Diacetyloxyphenylisatin. Handelsform dieselbe. Abführmittel. — *Luverin-Tabletten* (DR. WANDER A.-G., Fabr. pharm. u. diät. Präpp., Prag): Acid. phenylacetylbarbitur., Papaverin. hydrochlor., Atropin. methylbromat. Antispasmodicum. — *Pasquit* (PARAFLUID-G. M. B. H., Hamburg 8): Zwieback mit Parafluid (C. 1927. I. 2106). Bei chron. Obstipation. — *Anaementh* (CHEM. FABR. ENDEZIA G. M. B. H., Stettin): viereckige Mentholtabletten mit Anaesthesin u. Paraform. Bei Erkältungen usw. — *Balneum Feltipic* (DR. MADAUS u. Co., Radebeul-Dresden):  $\text{NaHCO}_3$ , Fel. Tauri, Pix liquid., Ol. aeth. Bei Psoriasis, Ekzem, Herpes. — *Cholera-Tabletten* (CHEM. FABR. ENDEZIA G. M. B. H., Stettin): Bismut. subgall. u. Tannin. albuminat. — *Damen-Dragees* (Herst. ders.): Flor. Chamom. Rom. sacch. rubr. obduct. Bei Menstruationsstörungen. — *Enterofagos* (vgl. C. 1934. II. 3007): Hersteller ist Lab. f. med. Chemie u. angew. Biologie G. m. b. H., Berlin-Grünevald. — *Fricosan* (AD. RICHTER u. Cie. A.-G., Chem. Werke, Rudolstadt): Sport- u. Massage-Emulsion, die unter anderem eine einheitliche „Salicyl-Schwefel-Oleinvert.“ enthalten soll. — *Keuchhustenbalsam* (CHEM. FABR. ENDEZIA G. M. B. H., Stettin): Ol. Eucalypti, Ol. Pini pumil., Ol. Rosmar., Ol. Sassafras, Ol. Thymi, Lanolin u. Vaselin. Zum Einreiben von Brust u. Kehlkopf. — *Stom.-Magenpulver* (Herst. ders.): Magn. carbonic.,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Ol. Cajeput., Ol. Calami, Pepsin, Rhiz. Rhei pulv. — *Tolgetten* (Herst. ders.) Chinin, Li, Acid. acetylosalicylic. Bei rheumat. Erkältungserscheinungen usw. — *Ungt. buxvolicum* (*Buxvolsalbe*): Acid. salicyl., Campher, Ol. Cajeput., Ol. Hyoseyam., Extr. Mezerei, Lanolin u. Vaselin. Gegen Rheuma usw. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 75. 492—93. 520—21. 16/8. 1934.)

HARMS.

**N. Mutch**, *Pharmazeutische Spezialitäten mit besonderer Berücksichtigung der Schlafmittel.* Pharmakolog.-prakt. Betrachtungen über Schlafmittelspezialitäten u. den Wert der pharmazeut. Spezialitäten allgemein (positive Einstellung). Noch nicht besprochen: *Soporigen* = Soneryl = Neonal = *Butobarbital* = Butyläthylbarbitursäure, *Hebaral-Natrium*: hexyläthylbarbitursäures Na. (Brit. med. J. 1934. I. 319—22. 24/2. London, Univ.)

HARMS.

**H. W. Featherstone**, *Basinarkotica und verwandte Substanzen; ihre Anwendung und ihr Mißbrauch.* Behandelt werden *Avertin* (C. 1927. I. 3208), *Amytal-Natrium* (Na-Salz der Isoamyläthylbarbitursäure), *Nembutal* (C. 1932. I. 2735), *Pernocton* (C. 1927. I. 3105) u. *Evipan-Natrium* (C. 1933. I. 2841). *Avertin* scheint weniger bequem anzuwenden, aber zuverlässiger zu sein. Die Dosis kann exakter festgelegt werden, u. die Leber scheint das einfache Molekül schnell zu zerstören. (Brit. med. J. 1934. I. 322—26. 24/2.)

HARMS.

—, *Diodrast*. *Diodrast* (Herst. WINTHROP CHEM. CO., New York) ist ein äquimolekulares Gemisch von 3,5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäure u. Diäthanolamin mit ca. 49,8% J.-Geh. Anwendung: für Erwachsene 7 g, ad 20 ccm in W. gel. u. körperwarm in die Cubitalvene injiziert, als Kontrastmittel für die röntgenograph. Darst. der Harnwege. (Amer. J. Pharmac. 106. 284. Aug. 1934.)

DEGNER.

**H. C. Fuller**, *Über o-Phenylphenol als Antiseptikum.* (Ind. Engng. Chem. 26. 946. Sept. 1934. Washington, D. C., Columbia Medical Bldg.)

MANZ.

**C. K. Johns**, *Keimtötende Kraft von Natriumhypochlorit. Einfluß von Alkalizusatz.* Bakteriolog. Verss. mit *Escherichia coli* (I) u. *Staphylococcus aureus* (II) bei 20° u. 50°. In stark alkal. Lsg. wurde I bei 50° intensiver abgetötet als bei 20°, was auf die kombinierte Wrkg. von  $\text{pH}$  u. Temp. u. nicht auf Wrkg.-Steigerung durch Alkali zurückzuführen ist. Bei 20° verringert Alkalizusatz die Hypochloritwrkg. Mit II wurde bei beiden Vers.-Tempp. die Hypochloritwrkg. merklich herabgesetzt. (Ind. Engng. Chem. 26. 787—88. Juli 1934. Ottawa [Can.])

GRIMME.

**Associated Oil Co.**, San Francisco, übert. von: **Arthur Lazar**, Associated, Calif., V. St. A., *Herstellung von pharmazeutisch verwendbaren Ölen aus Mineralölen.* Die Mineralöle werden zunächst mit fl.  $\text{SO}_2$ , dann mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt. Hierauf werden die Säurederivv. mit Alkali in nichtflüchtige Seifen verwandelt. Die Masse wird im Hochvakuum dest. bei etwa 600° F, dann das Öl fraktioniert. Man erhält so aus Petroleum farblose u. geschmacklose Prodd. (A. P. 1.964.953 vom 31/10. 1930, ausg. 3/7. 1934.)

ALTPETER.

**E. R. Squibb & Sons**, Brooklyn, übert. von: **Walter G. Christiansen**, Bloomfield, und **Raymond Van Winkle**, Passaic, N. J., V. St. A., *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure- $\beta$ -bromallylester*. Eine Lsg. von 50 g *2-phenylchinolin-4-carbonsäure* in sd. Aceton versetzt man mit 41,5 g *2,3-Dibrompropen* u. kocht 6 Stdn., worauf man abdest., zuletzt bei 40 mm u. W.-Badtemp. Das Prod. (Seitenkette  $-\text{COOCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ ) ist ein Öl, Zus.  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$ , unl. in W., bildet ein Hydrochlorid von F. 120—123°, bitter schmeckend, wird mit W. in HCl u. den Ester hydrolysiert. — Die Verb. ist antipyret. u. analget. wirksam. (**A. P. 1971393** vom 15/6. 1931, ausg. 28/8. 1934.)  
ALTPETER.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Radebeul-Dresden, *Herstellung von Barbitursäuren* durch Einw. von Halogene enthaltenden Barbitursäuren auf primäre oder sekundäre Amine. — Man kocht z. B. *Äthylbrombarbitursäure* (I) in absol. A. mit *Piperidin* (II)  $\frac{1}{2}$  Stde., fällt das entstandene Piperidindihydrobromid mit Ä., filtriert u. fällt durch Zugabe von alkoh. HCl. Die *5-Äthyl-5-piperidinobarbitursäure* hat F. 215°. — Mit *Anilin* entsteht aus I die *5-Äthyl-5-anilinobarbitursäure*, F. 240°, — mit *p-Phenetidin* ebensolche Verb. vom F. 244°. — Aus *1-Methyl-5,5-äthylbrombarbitursäure* u. II entsteht eine Verb. vom F. 150°, — aus *1,3,5-Trimethyl-5-brombarbitursäure* (III) u. II eine Verb. vom F. 103°, — aus III u. *Isoamylamin* eine Verb., deren Hydrochlorid in A. wl. ist. Mit *Äthylanilin* liefert III die *1,3,5-Trimethyl-5-phenyläthylaminobarbitursäure*, F. 108°. — Die Verbb. sind hypnot. wirksam. (**E. P. 414293** vom 5/1. 1934, ausg. 23/8. 1934. D. Prior. 6/1. 1933. **F. P. 766449** vom 3/1. 1934, ausg. 28/6. 1934. D. Prior. 6/1. 1933.)  
ALTPETER.

**Wilhelm Hinz**, Berlin, *Heilmittel*. Man absorbiert *Chenopodiumöl* oder -extrakt an adsorbierend wirkende Stoffe, wie medicin. Kohle oder Kieselgur in einer unterhalb der oberen Grenze liegenden Menge. Die Prodd. sind als Antihelmintica brauchbar. (**E. P. 414353** vom 25/11. 1932, ausg. 30/8. 1934. D. Prior. 25/11. 1931. **Aust. P. 121271933** vom 8/4. 1933, ausg. 2/8. 1934.)  
ALTPETER.

**British Drug Houses Ltd.**, **Francis Howard Carr** und **William Jewell**, England, *Behandeln von vitaminhaltigen Ölen*. Man versieft z. B. 1 Vol. *Lebertran* bei 60° während 40 Min. mit 0,84 Voll. A. 95%<sub>ig.</sub>, 0,1 Vol. W. u. 0,25 Gewichtsteilen KOH, treibt dann 0,6 Voll. A. wieder ab, gießt den noch h. Rückstand in 10 Voll. dest. W. u. schüttelt nach Erkalten mit Ä. aus. Der Ä. wird mehrmals mit dest. W. gewaschen, mit wasserfreiem Sulfat getrocknet, filtriert, abdest. u. der Rückstand in einer besonderen Vorr. einer Dest. bei 0,1—0,001 mm unterworfen. Zweckmäßig entfernt man vorher durch Auflösen in 5—6 Voll. A. u. Abkühlen auf  $-10^\circ$  den größten Teil des Cholesterins. Bei 0,001 mm erhält man eine Fraktion 140—155°, gelbrotes, vitaminreiches Öl. — Hierzu vgl. C. 1933. I. 1644. (**F. P. 767191** vom 16/1. 1934, ausg. 12/7. 1934. E. Prior. 17/1. 1933.)  
ALTPETER.

**Heinrich Mack Nachf.**, Ulm a. D., *Herstellung eines Bienengifts in percutan wirksamer Form enthaltenden Heilmittels*. Bienengift wird mit salbenbildenden Stoffen, wie tier. Fetten o. dgl., die leicht in die Oberhaut eindringen, sowie mit Hautreizmitteln vermischt. Als Hautreizmittel können auch mechan. wirkende Stoffe, wie feine Silikatkrystalle, Glaspulver, gepulverte Bienenstachel, verwendet werden. — Beispiel: 6 g Lanolin, 20 g Stearin sowie ein Auszug von 5 g gepulverten Capsicumfrüchten werden mit 6 g Vaseline u. 0,4 g Allylsenföls verschmolzen. Hierzu setzt man noch etwa 200 cem W. Danach löst man das Gift von 2000 Bienen in 60 cem W., macht die Lsg. mit ca. 3 cem  $\text{NH}_3$  alkal. u. stellt aus dem Ganzen unter Erwärmen ein gleichmäßiges Prod. her. An Stelle der genannten Hautreizmittel kann man die oben erwähnten mechan. Stoffe benutzen. Das Mittel findet insbesondere bei der Behandlung von Rheumatismus Anwendung. (Als „*Forapin*“ im Handel; der Referent.) (**N. P. 54314** vom 19/9. 1933, ausg. 27/8. 1934.)  
DREWS.

**Josef Maria Eder** und **Leopold Freund**, Wien, *Lichtschutzmittel* zur Abhaltung der schädlichen Wrkg. von ultravioletten Strahlen, bestehend aus Lithopon oder Ti-Verbb., wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , in Form von Salben oder Emulsionen, auch unter Zusatz von Naphtholsulfonsäure oder Äsculin. (**Oe. P. 138527** vom 4/11. 1933, ausg. 10/8. 1934.)  
ALTPETER.

**Guido Maria Piccinini**, *Materia medica e farmacognosia. Nomenclatura della farmacopea ufficiale italiana*. Milano: F. Vallardi 1934. (XVI, 629 S.) 8°. L. 75.

## G. Analyse. Laboratorium.

**F. Sartorius**, *Neue Luftdämpfungseinrichtung für Analysenwaagen*. Luftdämpfungseinrichtung der SARTORIUSWERKE A.-G., Göttingen, für freischwingende Waagen. Zeiger stellt sich bereits nach einer Schwingung in der Ruhelage ein. (Chemiker-Ztg. 58. 742. 12/9. 1934.) RÖTGER.

**G. Spiwak und A. S. Ignatow**, *Über eine Methode zur Messung niedriger Drucke*. Eine Methode zur Messung niedriger Drucke ( $10^{-2}$ — $10^{-5}$  mm Hg) wird beschrieben, die im wesentlichen auf dem Prinzip des Ionisationsmanometers beruht, aber einige bisherige Nachteile vermeidet. Als Grundlage dient folgender Effekt: Wenn man in einer Verstärkerröhre die negative Raumladung durch positive Ionen kompensieren läßt, dann beginnt der Ionenstrom zu wachsen, wobei jedes positive Ion einige 100 Elektronen aus der Raumladung befreien kann. — Das Manometer enthält ein System von 3 Elektroden. In ihm wird nicht der Ionenstrom, sondern die Änderung des Elektronenstroms gemessen. Die Abmessungen der zylindr. Elektroden werden so gewählt, daß die Strombegrenzung durch die Raumladung möglichst groß ist. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 53—68. 1934. Moskau, Phys. Forschungsinst. der Staatl. Univ.) ZEISE.

**H. Ebert**, *Fortschritte der Vakuumtechnik*. VII. (VI. vgl. C. 1933. II. 577.) Zusammenstellung experimenteller u. theoret. neuer Arbeiten über Vakuumpumpen, Sorptionsfragen, Messung kleiner Drucke, Vakuummeter, Radiometer, Best. von Akkommodationskoeff., Strömen von Gasen unter niedrigem Druck, vakuumtechn. App. u. Anlagen, physikochem. u. physikal. Vorgänge im Vakuum. (Glas u. Apparat 15. 139—40. 148—50. 16/9. 1934. Weimar.) RONGE.

**Avery A. Morton**, *Die Vermeidung des Stoßens bei Vakuumdestillationen*. Zur Verhütung des Stoßens bei der Vakuumdest. wird in der unteren Hälfte des Dest.-Kolbens gestoßenes Pyrexglas — die Stücke sollen nicht größer als 1—1,5 mm sein — durch Erhitzen des Kolbens in der Gebläseflamme festgesintert. Je dicker die Glasbedeckung ist, um so besser ist die Wrkg. In solch einem Kolben verlaufen Destst. völlig ruhig. Nach dem Gebrauch wird der Kolben in der üblichen Weise gereinigt u. ist dann wieder verwendbar. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 384. 15/9. 1934. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.) WOECKEL.

**Hubert Bradford Vickery und George W. Pucher**, *Ein Destillationsaufsatz für schnelle Konzentration im Vakuum*. Es wird ein Dest.-Aufsatz beschrieben, der es gestattet, große Voll. wss. oder alkoh. Lsgg. in verhältnismäßig kurzer Zeit zu konzentrieren, beispielsweise 2 l W. bzw. 3 l A. pro Stde. bei Verwendung eines Dest.-Kolbens von 5 l aus nicht zu stark schäumenden Fl. zu entfernen. Er besteht im wesentlichen aus einem vor dem eigentlichen Kondensator geschalteten, verhältnismäßig weiten, von einer Kühlschlange durchzogenen Kühlrohr, in dem das Vol. des Dampfes durch teilweise Kondensation reduziert wird, so daß der eigentliche Kühler entlastet wird. Zeichnung mit Dimensionsangaben im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 372. 15/9. 1934. New Haven, Conn., Connecticut Agricultural Exp. Stat.) WOECKEL.

**O. Miller**, *Einige Vervollkommnungen des Dephlegmators von Dufton-Crismer*. Wenn bei einer Dest. so viel Kondensat zurückfließt, daß der Durchgang des Dampfes vollständig gehindert wird, so tritt Verstopfung (Ersäufen) der Kolonne u. Stillstand des Dest.-Prozesses ein. Unmittelbar an der Grenze dieses Verstopfungspunktes liegen die Bedingungen für eine vollständige Trennung der Bestandteile besonders günstig. Die Abänderung des Destillieraufsatzes von D.-C. (Kolonne mit eingebauter Glasspirale als Kondensationsfläche, Bull. Soc. chim. Belgique 29 [1920]. 247) bezweckt, daß die Dest. möglichst vollständig unmittelbar an der Grenze der Verstopfung verläuft. 1. Modifikation: Die Kolonne wird mit einem elektr. geheizten Draht umwickelt, dessen Temp. durch einen regulierbaren Widerstand variierbar ist. Durch geeignete Heizung der Kolonne ist erreichbar, daß die Dest. ständig an der Grenze der Verstopfung verläuft. 2. Modifikation: Es wird eine Spirale verwandt, deren Ganghöhe von oben nach unten gesetzmäßig zunimmt. Eine solche Spirale verstopft sich sofort gleichzeitig in ganzer Länge, während eine regelmäßig gebaute sich zunächst nur am unteren Ende verstopft. Die Heizung der Kolonne ist entsprechend zu regulieren. Der geeignete Zuwachs der Ganghöhe ist für jeden prakt. Fall auszuprobieren. Diskussion des Beispiels: Benzol-Toluol mit Tabellen u. Kurven. (Bull. Soc. chim. Belgique 43. 279—86. Juni 1934. Bruxelles.) RONGE.

**Joan Ciochina**, *Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Lösungen*. Der App. besteht aus einem  $\Pi$ -förmigen, geteilten Glasrohr, dessen untere, U-förmig

gebogene Schenkel Gefäße mit Schliff u. Deckel tragen. Wenn Temp. angenommen ist, wird W. u. Lsg. von oben eingesaugt. Die Fl.-Höhen verhalten sich umgekehrt wie die D.D. Man kann durch Anschließen mehrerer Röhren Serienmessungen vornehmen. Ohne Zahlenbelege. (Z. analyt. Chem. **98**. 416—17. Okt. 1934. Jassy, Univ.) ROTH.

**Helmut Moser**, *Eine empfindliche Auftriebsmethode zur Messung kleiner Dichteänderungen von Flüssigkeiten insbesondere von Wasser*. Für die Messung von D.-Änderungen von  $10^{-6}$  u. weniger, wie sie bei der Best. des Verhältnisses der beiden W.-Isotopen erforderlich ist, wird ein App. mit einem vollständig untertauchendem Schwimmer aus Glas beschrieben, dessen Lageänderung gegen die Spannung einer Pt-Ir-Feder beobachtet wird. Zur Messung ist eine Fl.-Menge von etwa 140 ccm notwendig. Die Methode hat sich seit ungefähr 1 Jahr als rasch u. zuverlässig bewährt. (Physik. Z. **35**. 682—83. 1/9. 1934. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) SKALIKS.

**P. Walter**, *Automatisches Densimeter*. Bericht über eine etwas verbesserte Form des schon C. 1933. II. 3205 u. C. 1934. II. 473 referierten Densimeters. (Rev. gén. Caoutchouc **11**. Nr. 103. 9. Juli/Aug. 1934.) KUTZELNIGG.

**Henry Vogels**, *Apparat zur Destillation des Quecksilbers unter vermindertem Druck*. Vf. beschreibt einen Hg-Dest.-App., der ein mechan. Mitreißen von Hg-Tropfen absol. dadurch verhindert, daß der Hg-Dampf aus dem Dampfentw.-Raum durch eine mit Bohrung versehene Röhre in einen zweiten, ebenfalls geheizten Raum gezwängt wird, wo mechan. mitgerissene Hg-Tropfen zurückgehalten werden u. ihrerseits verdampfen können. Von hier aus führt eine gleiche durchbohrte Röhre in den Kondensationsraum. Außerdem ist eine Vorr. angebracht, die die Wärmezufuhr automat. abstellt, wenn der Vorrat an unreinem Hg gering oder das Vakuum unzureichend wird. Auch automat. Einschalten einer Vakuumpumpe ist möglich. Zeichnung, zahlenmäßige Angaben der Energieausbeute. (Bull. Soc. chim. Belgique **43**. 327—30. Juli 1934. Bruxelles.) RONGE.

**R. Büll und O. Zwecker**, *Die neueste Bestimmungsmethode der Dielektrizitätskonstanten und ihre Bedeutung für den Chemiker in Betrieb und Laboratorium*. DE-Messungen mit dem Dielkometer; Prinzip, Ausführung u. Anwendungen. Im wesentlichen Wiederholung der C. 1934. II. 2253 referierten Arbeit mit speziellen Beispielen für den Chemiker. (Chemiker-Ztg. **58**. 801—02. 3/10. 1934. Berlin.) ETZRODT.

**A. E. Taylor**, *Ein Apparat zur Sichtbarmachung von  $\alpha$ -Strahlen*. Eine kleine Menge fein gepulverter Pechblende (U- oder Th-Salze sind weniger wirksam) wird in eine am einen Ende zur Kugel ausgeblasene Capillare eingeschmolzen u. diese so in einem 200-ccm-Erlenmeyerkolben befestigt, daß sich die Pechblende etwa 2 mm von der Mitte des Bodens befindet. Der Kolben wird dann mit W., das mit Methylenblau gefärbt ist, gefüllt. Nach Aufsetzen eines Gummiballs wird der Kolben auf den Kopf gestellt; durch Komprimieren oder Entspannen des Luftraumes entstehen sichtbare Nebelstreifen. In der 1. halben Minute sind mit dem App. 10—12 Nebelspuren zu erkennen. Der Vers. kann durch Lufterneuerung beliebig oft wiederholt werden. (J. chem. Educat. **11**. 576. Okt. 1934. Southern Branch, Pocatello, Univ. of Idaho.) ECKSTEIN.

**W. P. Linnik**, *Ein Apparat für die mikroskopisch-interferometrische Untersuchung reflektierender Objekte*. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R. Sser. A.] [N. S.] **1933**. 18—23.) KLEVER.

**A. A. Glagolev**, *Quantitative Analyse mit dem Mikroskop nach der „Punktierungsmethode“*. (Vgl. C. 1934. II. 2716.) Ein genau abgegrenzter, glatt geschliffener Teil eines Minerals, Konz.-Prod. oder einer Legierung wird gleichmäßig mit einer großen Anzahl Punkten (1000—1500) versehen u. u. Mk. entweder direkt oder nach Vorbehandlung durch Ätzen oder Anfärben beobachtet. Die zu jedem Bestandteil gehörenden Punkte werden ausgezählt u. daraus der prozentuale Geh. der einzelnen Bestandteile berechnet. Fehlergrenze  $\pm 1\%$ . (Engng. Min. J. **135**. 399—400. Sept. 1934. Moskau, Petrograph. Labor.) ECKSTEIN.

**James A. Miller und Walter P. Ketterer**, *Ein Ultramikroskop zum Gebrauch für Studierende*. Es werden die Herst. u. Handhabung eines einfachen Ultramikroskops, ferner die Herst. kolloidaler Lsgg. u. die allgemeine Beobachtungstechnik beschrieben. (J. chem. Educat. **11**. 570—74. Okt. 1934. Dormont, Pa.) ECKSTEIN.

**A. Cavinato**, *Die Verwendung des Prismas zur Bestimmung der Hauptbrechungsindices in Kristallen*. II. (I. vgl. C. 1934. II. 3148.) Vf. zeigt die Anwendung der in der I. Mitt. gegebenen theoret. Überlegungen bei Messungen an einem S-Krystall; es folgt aus den gemessenen Werten  $n = 2,00479$ ,  $n_p = 1,95805$  u.  $n_m = 2,03775$ . Für die Fehlerberechnung werden Gleichungen abgeleitet. Bei bekannter Orientierung

des Prismas läßt sich das Verf. noch vereinfachen. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 19. 812—16. 1/6. 1934.) R. K. MÜLLER.

**H. J. Frost**, *Eine Interferenzmethode zur Bestimmung der Brechungsindices im Ultrarot*. Es wird eine Interferenzmethode ausgearbeitet, die es gestattet, die Dispersionskurve einer Substanz im Ultrarot zu bestimmen. Das Material wird in Form dünner Blättchen angewendet u. Verss. an Glimmer zeigen, daß man bei einer Genauigkeit von 20/100 bis zu einem  $\lambda = 6 \mu$  gelangt. Die Methode ist eine Übertragung eines von VONWILLER u. ARNOT im Sichtbaren angewendeten Verf. u. besteht im wesentlichen darin, daß ein paralleles Strahlenbüschel ein dünnes Blättchen der Substanz durchstrahlt u. das durchgelassene Licht, das nach Zerlegung in einem Spektroskop scharfe Maxima zeigt, wenn der Einfallswinkel in der Nähe von  $90^\circ$  liegt, analysiert wird. Für ein solches Maximum gilt die Beziehung  $p\lambda = 2t(n^2 - \sin^2 i)^{1/2}$ , wobei  $p$  eine ganze Zahl ist (die „Ordnung“ des Maximums),  $\lambda$  die Wellenlänge,  $n$  der Brechungsindex des Materials,  $t$  die Dicke des Blättchens u.  $i$  der Einfallswinkel des Lichtes. Von dieser Beziehung ausgehend läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen  $n$  berechnen. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 67. 223—30. 1934.) DADIEU.

**M. Berek**, *Die Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht*. Es werden die Erscheinungen behandelt, welche Anschliffe anisotroper Medien im Auflicht zwischen gekreuzten Nicols darbieten, u. zwar sowohl wenn der Polarisationszustand des einfallenden Lichts im ganzen Felde homogen u. streng linear ist, als auch, wenn er (wie zumeist der Fall) inhomogen ist u. azimutale sowie ellipt. Fehler besitzt. Es ergibt sich, daß der Polarisationszustand des einfachen Lichts gewissen, u. zwar sehr strengen Bedingungen genügen muß, damit die Anisotropieeffekte in einer zur Diagnostik ausreichenden Reinheit beobachtet werden können. Die techn. Hilfsmittel u. Justierungsvorschriften zur Erzeugung eines solchen Polarisationsfeldes werden angegeben. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 125—43. Okt. 1934. Wetzlar.) SKALIKS.

**M. Berek**, *Theorie der Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht*. Eine Theorie der in der vorst. referierten Arbeit beschriebenen Erscheinungen wird gegeben. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 144—55. Okt. 1934.) SKALIKS.

**R. Jirkovský**, *Elektrographische Methoden*. Sammelref. (Mikrochemie 15. (N. F. 9.) 331—42. 1934. Píbram, ČSR., Montanist. Hochschule.) ECKSTEIN.

**Tokuji Mikawa**, *Eine neue Mikrochinhydronelektrode*. Die neue Mikroelektrode, mit der noch Fl.-Mengen von 0,01 cem untersucht werden können, besteht aus einer feinen, goldenen, innen mit einem elektrolyt. niedergeschlagenen Au-Überzug versehenen Röhre von ca. 1 mm Durchmesser. Um eine Berührung mit nicht mit Chinhydronelektrode gesätt. Fl. zu vermeiden, ist die Röhre außen vollständig u. innen an beiden Enden mit einem isolierenden Lack überzogen. In derselben Weise ist der Zuleitungsdraht isoliert. Der zu untersuchende Tropfen wird mit Chinhydronelektrodepulver vermischt, das Gemisch in die Röhre gesaugt u. die Spitze in KCl-Agar gesteckt, der die Verb. zu einer Kalomel- oder Standard-Chinhydronelektrode bildet. Bei der Nachprüfung mit einer H-Elektrode wurden gut übereinstimmende Ergebnisse erzielt, wenn die Werte innerhalb  $1/2$ —1 Min. abgelesen wurden. Für die Unterss. wurden beispielsweise MCILVAINS Pufferlsgg., Urin, Blutserum u. Blut benutzt. Bei der  $pH$ -Best. im reinen Blut liefert die Elektrode häufig falsche Werte. Es ist deshalb ratsam, unter Verwendung von  $K_2C_2O_4$  erst ein Serum herzustellen, indem man ca. 0,3 cem Blut in einer kleinen Spritze mit 0,03 cem einer 2—3%/ig.  $K_2C_2O_4$ -Lsg. vom  $pH$ -Wert 7,4 vermischt u. unter fl. Paraffin zentrifugiert. Für die Unterss. von Gewebeflüss. im lebenden Organismus ist die Methode nicht geeignet. (Biochemical J. 27. 1829—31. 1933. Kyoto, Japan, Imperial Univ., 1st Division of the Institute of Physiology.) WOECKEL.

**A. E. Porai-Koschitz und L. W. Tschersinskaja**, *Über die Anwendung von Azofarbstoffen mit einem Diphenylaminrest als Indicatoren auf salpetrige Säure*. Bei der Titration von prim. Aminen mittels salpetriger Säure in mineral-saurer Lsg. in Ggw. von Tropäolin 00 bzw. *Metanilgelb* als Indicator (FIERZ-DAVID, Künstliche organ. Farbstoffe) wurde beobachtet, daß die zum Schluß gelbe Lsg. nach Zusatz des Salzes eines primären Amins wieder violett wird u. daß noch vor Beendigung der Diazotierung die rotviolette Farbe des *Metanilgelbs* nach gelb umschlägt, um nach einigem Stehen (5 Min.) unter Umschütteln wiederzukehren. Zur Erklärung wird angenommen, daß die aus den diphenylaminhaltigen Farbstoffen gebildeten *Nitrosamine* durch das primäre Amin wieder regeneriert werden. Daraus ergab sich die Möglichkeit einer „Rück-

titration“ in Ggw. dieser Indicatoren (Vorteil gegenüber dem Jod-Stärkepapier). Eine  $1 \cdot 10^{-4}$  g. Lsg. von *Metanilgelb* schlägt auf 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{HNO}_3$  um. Zur Rücktitration wurden Lsgg. der salzsauren Salze von *Anilin*, *o*- u. *p*-*Toluidin*, *Xylidin*, *p*-*Nitranilin*, *Metanilsäure*,  $\beta$ -*Naphthylamin* benutzt. Ggw. von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{Cl}$ - bzw.  $\text{FeCl}_3$ -haltiger  $\text{HCl}$  stört nicht. Die Methode ist beschränkt auf farblose Amine bzw. Amine, die farblose Diazolsgg. geben. Ein Überschuß bzw. eine zu starke Konz. von Mineralsäuren verhindert die Nitrosierung des Indicators. — Durch Tränken von Filtrierpapier mit einer  $1$ — $3\%$  g. Lsg. der Na-Salze von *Metanilgelb* bzw. *Tropäolin 00* lassen sich Indicatorpapiere herstellen, die kurz vor dem Gebrauch durch rauchende  $\text{HCl}$  violett zu färben sind. Die Empfindlichkeit ist etwas geringer als beim Jod-Stärkepapier. — Eine Reihe von untersuchten Farbstoffen, die ähnlich wie das *Metanilgelb*, Diphenylaminreste enthalten, zeigten entweder keinen Umschlag, oder die ursprüngliche Farbe kehrte auf Zus. von primären Aminen nicht wieder. Durch Kupplung einiger diazotierter Amine mit *Diphenylamin* bzw. seinen Sulfosäuren konnten einige dem *Metanilgelb* ähnliche Indicatorfarbstoffe dargestellt werden. Die Einw. primärer Amine auf die aus Diphenylamin bzw. seinen Sulfosäuren dargestellten Nitrosamine wurde ebenfalls angewandt. Weitere Einzelheiten im Original. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlennost] 3. 339—51. 1933. Leningrad, Chem.-technol. Inst.)

BERSIN.

**Heinrich Kahle**, *Bestimmung geringer Wasserdampfgehalte in Gasen*. Geringe W.-Mengen in Gasen werden dadurch bestimmt, daß der W.-Dampf aus einer gemessenen Menge des zu untersuchenden Gases in einem durch fl. Luft gekühlten Rohr kondensiert wird; die Best. des ausgeschiedenen W. erfolgt durch Messung des Vol., welches dieses nach seiner Verdampfung einnimmt; der Meßbereich erstreckt sich für W. über einen Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-4}$  bis zu 15 mm Hg (Beleganalysen). — Die Methode ist auch zur Best. von  $\text{H}_2$  oder  $\text{O}_2$  (durch Verbrennen zu  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder anderer leicht kondensierbarer Gase, wie  $\text{CO}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2$ , geeignet. (Chem. Fabrik 7. 364—66. 17/10. 1934. Höllriegelskreuth/München, Lab. d. Ges. f. LINDE's Eismaschinen.)

**Elizabeth M. Smyth**, *Die  $\text{CO}_2$ -Bestimmung in Gasgemischen in einem geschlossenen System*. Die von WILSON (C. 1934. I. 577) angegebene Methode erfährt folgende Abänderung: Man läßt das Gasgemisch etwa 20-mal durch eine Röhrenanordnung zirkulieren, die 4 cem  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. u. den Indicator enthält. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lsg. wird colorimetr. oder durch Vergleich mit eingestellten Pufferlsgg. bestimmt. (Science, New York [N. S.] 80. 294. 28/9. 1934.)

ECKSTEIN.

### Elemente und anorganische Verbindungen.

**Hellmut Fischer**, *Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse*. Die Arbeit bringt im Anschluß an einen früheren Bericht des Vf. über die qualitative Spurensuche mit Dithizon (C. 1933. II. 1220) den Vers. einer Systematik der Dithizonverb. u. einen zusammenfassenden Überblick über ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Mikroanalyse. Dabei werden folgende Abschnitte besprochen: Der Aufbau, die Existenzfähigkeit u. die Eigg. innerer Dithizonkomplexe, die Extraktionsrkk. mit Dithizon im allgemeinen, neue qualitative Nachweiskkk., der systemat. Analysengang mit Gruppenrkk., Oberflächenrkk. mit Dithizon u. quantitative Best.-Verf. (colorimetr. u. maßanalyt.). (Angew. Chem. 47. 685—92. 6/10. 1934. Berlin-Siemensstadt.)

WOCKEL.

**Th. Leipert und O. Watzlawek**, *Die Bestimmung kleinster Brommengen in biologischen Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1934. II. 2560.) Die organ. Substanz wird mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Chromschwefelsäure feucht verascht u. die freiwerdenden Halogene  $\text{Cl}$  u.  $\text{Br}$  in vorgelegter  $\text{NaOH}$  aufgefangen. Enthält das biol. Material an sich viel  $\text{Cl}$ , so ist ein Zusatz von  $\text{HClO}$  zur Oxydation des  $\text{Br}^-$  u.  $\text{BrO}^-$  zu  $\text{BrO}_3^-$  überflüssig, andernfalls ist ein  $\text{NaCl}$ -Zusatz zur Chromschwefelsäure notwendig. Das Bromat wird nach Umsetzung mit  $\text{KJ}$  jodometr. bestimmt. Die Verss. mit Menschenblut, Rinderblut, Milch u. Harn ergaben bei einer Erfassungsgrenze von etwa  $5 \gamma$  zufriedenstellende Werte. Einzelheiten des Arbeitsganges u. der Apparatur im Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 226. 108—15. 24/8. 1934. Wien, Inst. für med. Chemie der Univ.)

ECKSTEIN.

**I. M. Korenman**, *Über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion*. Vf. weist nach, daß die Empfindlichkeit der J-Stärkerk. vom Umfang u. der Höhe der Fl.-Säule, vom  $\text{KJ}$ -Geh., von der Säure- oder der  $\text{NaHCO}_3$ -Konz. abhängt. Die Empfindlichkeit steigt mit der Zunahme des Vol. u. der Höhe der Fl.-Säule, sie steigt ferner in neutralen

Lsgg. mit der Zunahme des KJ, wird jedoch ab 1 mg/ccm konstant. Ist die Normalität der Säure oder der  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. bekannt, so läßt sich die zur Auslösung der maximalen Empfindlichkeit notwendige KJ-Konz. berechnen. 0,5—1 mg KJ/ccm sind im allgemeinen ausreichend, um eine maximale Empfindlichkeit für Konz. von 0,01—1-n. Säure oder  $\text{NaHCO}_3$  zu bewirken. Höhere KJ-Gehh. sind unzumutbar. Die Empfindlichkeit wird im übrigen auch durch Temp., fremde Salze, Beleuchtung u. individuelle Eig. des Beobachters beeinflußt, so daß in jedem Falle eine entsprechende Korrektur für den Indicator zu ermitteln ist. (Mikrochemie 15. (N. F. 9.) 25—31. 1934. Odessa.) ECKSTEIN.

**E. S. Ssokolowa**, *Methode der Bestimmung von Stickstoff in Argon*. Modifiziertes, apparativ vereinfachtes Verf. nach BLUMSTEIN (C. 1930. I. 1832). Zur Adsorption des  $\text{N}_2$  im Ar wird an Stelle von Mg ein Gemisch von Mg u. CaO (1:4) verwendet. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1932. Nr. 8/9. 70—72.) KLEVER.

**N. Proskuriakoff und S. Ternerin**, *Zur Mikrobestimmung von Phosphor*. Die Methode der P-Best. von ROCHE (C. 1929. I. 270) wurde weiter ausgebaut u. verbessert. Nach der neuen Modifikation lieferte die Best. von 0,05—0,15 mg P stets gute Resultate. (Biochem. Z. 263. 387—94. 1933. Moskau, Staatl. Wissenschaftl. Inst. f. Getreideforschung.) KOBEL.

**Robert Henry Aders Plimmer**, *Die Mikrobestimmung von Phosphor als Phosphormolybdat*. Vf. zeigt, daß die volumetr. Best. von P, deren Genauigkeit für Beträge von 0,1 bis 10 mg im allgemeinen anerkannt ist, bei Einhaltung gewisser Bedingungen (Reinheit des Fällungsmittels, Konz. der Lsg. an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Verhältnis zur  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Filtrationsmaterial) auch bei Mengen von 0,01 bis 0,1 mg P gute Werte liefert. Die Arbeitsweise ist folgende: Zu einer abgemessenen Menge der unbekannt. Lsg. werden in einem 100-ccm-Kolben 10 oder 20 ccm einer 10%ig.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. u. 0,5 bzw. 1 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt u. mit 1—10 ccm  $\text{NH}_4$ -Molybdatlsg. nach PREGL versetzt. Nach 15 Min. wird der Nd. durch ein Asbestfilter nach BERTRAND filtriert, Kolben u. Filter werden 6-mal mit 3—5 ccm 50%ig. A. gewaschen. Dann wäscht man die Filterröhre außen mit W. u. setzt sie in die eine Bohrung eines den Kolben verschließenden Korkstopfens, dessen andere mit einer Saugpumpe verbunden ist. Der Nd. wird mit einem geringen Überschuß von 0,1- oder 0,05-n. NaOH gel., die Lsg. in den Kolben gesaugt u. das Filter 6-mal mit 3—5 ccm W. gewaschen. Das Gesamtvolumen beträgt ca. 25 ccm. Zur Entfernung des  $\text{NH}_3$  erhitzt man die Lsg. 5 Min. zum Sieden, setzt 1 Tropfen Phenolphthaleinslg. hinzu u. titriert den Alkaliüberschuß mit einer Standardsäure. Ein geringer Säureüberschuß wird zugesetzt, die Lsg. zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  gekocht u. mit 0,1- oder 0,05-n. NaOH zurücktitriert. 1 ccm 0,05-n. NaOH = 0,1268 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder = 0,05536 mg P. In 1 Stde. können 4 Bestst. durchgeführt werden. Die Methode ist auch für die Best. von organ. gebundenem P geeignet, wenn eine Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  vorausgeht. (Biochemical J. 27. 1810—13. 1933. London, St. Thomas's Hosp., Med. School, Chem. Dept.) WOECKEL.

**P. Damsgaard-Sørensen**, *Über Hydroxylapatitfällungen als Grundlage für titrimetrische Phosphorsäurebestimmung in Calciumion enthaltenden Lösungen*. Bei Titration von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit NaOH unter Zusatz eines Mischindicators (0,1 g Methylrot + 0,4 g Phenolphthalein gel. in 100 ccm 90%ig. A.) wird der primäre u. sek. Umschlagpunkt durch Vergleich mit der in Pufferlsgg. von entsprechendem pH (40 ccm Citratpuffer + 10 ccm 0,1-n. HCl bzw. 40 ccm Boratpuffer + 10 ccm 0,1-n. HCl) auftretenden Farbe eingestellt. Wird in Ggw. von überschüssigem  $\text{CaCl}_2$  soviel NaOH zugesetzt, bis die schwache Rotfärbung nach 2 Min. Kochen nicht mehr verschwindet, dann beträgt der NaOH-Verbrauch bis zu diesem „Apatitpunkt“ das  $3\frac{1}{2}$ -fache des bis zum Primärpunkt verbrauchten, analog erfolgt die Titration mit  $\text{Ca(OH)}_2$  direkt; der Nd. besteht aus  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$ , Hydroxylapatit. Aus den bisher vorliegenden Unters. auf diesem Gebiet schließt Vf., daß das gefällte sogenannte „Tricalciumphosphat“ ein Gemisch von  $\text{CaHPO}_4$  u. Hydroxylapatit ist, bei  $\text{pH} > 3$  letzterer allein. Das Verf. eignet sich zur Titration auch sehr verd., z. B. 0,01-n.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  u.  $\text{HPO}_4^{2-}$  enthaltender Lsg. (unter  $\text{CO}_2$ -Ausschluß). Von störenden Faktoren können  $\text{CO}_2$  u.  $\text{NH}_3$  vor der Best. abgetrieben werden;  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  u.  $\text{Sr}^{++}$  wirken in sehr geringen Mengen nicht schädlich, stärkeren Einfluß zeigen  $\text{Fe}^{+++}$  u.  $\text{Al}^{+++}$ . Als Anwendungsbeispiele bespricht Vf. die Einstellung von  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lsg., Reinheitsprüfung von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  u. Best. des gesamten  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Superphosphat. (Kem. Maanedst. nord. Handelsbl. kem. Ind. 15. 73—79. 1934. Kopenhagen, Landw. Hochsch., Chem. Lab.) R. K. MÜLLER.



**A. J. Lewitzki und A. A. Lessjukowa**, *Bedingungen der Anwendung der Kobalt-nitritmethode zur quantitativen Bestimmung von Kalium bei Reihenanalysen*. Die Co-Nitrit-Methode der K-Best. ist bei Massenanalysen wie folgt auszuführen: 1—2 g der gepulverten Substanz (K-reiche Substanzen sind mit 1—2 ccm 3%ig. Ca-Acetatlg. zu befeuchten) werden in einem Porzellantiegel von 30—50 ccm vorsichtig verascht, die Asche mit 10 ccm 20%ig.,  $\text{NH}_3$ -freier HCl behandelt, zur Trockne verdampft, die Asche nach Anfeuchten mit 1 ccm HCl in einen 100-ccm-Meßkolben umgespült (80 ccm). Neutralisation mit Kalkmilch, Auffüllen zu 100 ccm, Filtration. Je 10—20 ccm Filtrat, mit einem  $\text{K}_2\text{O}$ -Geh. von 5—10 mg werden in 100-ccm-Bechergläsern verdampft. Gleichzeitig verdampft man je 5, 10 evtl. 20 ccm der Vergleichslsg. von KCl, enthaltend 1 g  $\text{K}_2\text{O}$  im Liter. Nach Abkühlen wird der Rückstand in je 5 ccm W. gel. u. je 5 ccm Co-Nitrit-Reagens zugegeben. Die Bechergläser werden hierauf 1—2 Tage im Dunkeln stehen gelassen u. die Ndd. in Goochtiiegeln schwach abgesaugt; sie werden mit halbgesätt. NaCl-Lsg. bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen, hierauf mit W. von unter  $10^\circ$ . Man gibt dann in ein Becherglas 200 ccm sd. h. dest. W. (frei von  $\text{NH}_3$ ) u. 30—50 ccm 0,1-n.  $\text{KMnO}_4$  u. bringt Tiegel mit Nd. in die Fl. (auf dem W.-Bade). Nach 2—3 Min. setzt man 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) zu u. läßt den Nd. 15 Min. auf dem W.-Bade oxydieren. Nach Zusatz von 20—30 ccm 0,2-n. Oxalsäurelg. wird der Überschuß mit Permanganat zurücktitriert. Gleichzeitig werden einige Blindtitrationen, unter Anwendung eines ebenfalls mit Asbest beschickten Goochtiiegels, vorgenommen. Die Übereinstimmung der Blindtitration mit der direkten Titration der Oxalsäure orientiert über die Reinheit des W., Asbests u. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der Fehler übertrifft unter diesen Bedingungen nicht 2%. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 1934. Nr. 2. 57—62. Febr.) SCHÖNFELD.

—, *Beitrag zur analytischen Chemie der Stähle*. Es wird eine ausführliche Zusammenfassung der bekannten Verff. der chem. Analyse der Stähle, einschließlich der Edelmetalle u. Ferrolegierungen, gegeben. (Metallbörse 24. 662—63. 698—99. 730—31. Mai/Juni 1934.) WOECKEL.

**W. P. Schischkow**, *Schwefelbestimmung in Stählen, Gußeisen und Eisenlegierungen*. Die Einwaage (1—2 g) wird auf einem Porzellanschiffchen im  $\text{O}_2$ -Strom bei  $1150^\circ$  verbrannt, u. die gebildeten S-Oxyde werden darauf im Rezipienten mittels einer alkal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (hergestellt durch Neutralisation von 25 ccm 0,1-n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mittels 0,1-n. NaOH-Lsg.) aufgefangen. In der Lsg. entstehen  $\text{Ag}_2\text{SO}_3$  u.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , wobei äquivalente  $\text{HNO}_3$ -Mengen frei werden, die mit 0,1-n. NaOH-Lsg. titriert werden. 1 ccm der NaOH-Lsg. entsprechen 0,000 1603 S. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1932. Nr. 11/12. 22—23.) KLEVER.

**Leonard D. Hewitt**, *Schwefelbestimmung in hoch schwefelhaltigen Stählen*. Reagentien: J-Lsg. mit 3,94 g J im Liter mit KJ in bekannter Weise gel. Cd-Acetatlg., bestehend aus 50 g Cd-Acetat, die in  $\text{H}_2\text{O}$  gel. werden, 250 ccm  $\text{NH}_3$  (D. 0,880) u. zum Liter aufgefüllt. Die J-Lsg. wird mit Na-Thiosulfatlg. gestellt, die 12,4 g (kryst.) im Liter enthält. Ausführung: 2,5 g Stahlspäne werden in einen 500 ccm-Kolben gebracht, der mit Tropftrichter u. Abzugsrohr versehen ist, das in eine Vorlage eintaucht, die 20 ccm Cd-Acetatlg., verd. bis auf 100 ccm mit  $\text{H}_2\text{O}$ , enthält. 100 ccm 50%ig. HCl werden durch den Tropftrichter auf die Späne gegeben u. der Kolben bis zur vollständigen Auflsg. der Späne erhitzt. Darauf wird die Vorlage mit Abzugsrohr entfernt u. zum Lösen des CdS 30 ccm konz. HCl zugegeben. Der Inhalt wird in eine glasierte Porzellanschale gespült, mit Stärkelslg. versetzt u. mit J'-Lsg. titriert. (Foundry Trade J. 51. 80. 2/8. 1934.) HABEL.

**N. A. Tananaeff**, *Nachweis geringer Mengen Quecksilber*. 1—2 ccm der neutralen Lsg. werden mit so viel Br versetzt, daß die Lsg. u. ein etwaiger weißer Nd. sich nicht deutlich gelb färben. Die h. Lsg. wird ohne Rücksicht auf den Nd. zu einer Lsg., die in 100 ccm 10 g NaOH u. 10 g KJ enthält, gegeben. Dann filtriert man ab u. setzt tropfenweise  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. hinzu. Schwarzer Nd. oder Trübung zeigt Hg an. Grenzkonz. 0,001-n. Lsg. Fremde Kationen setzen die Empfindlichkeit wesentlich herab. Analysendauer 5—10 Min. (Z. analyt. Chem. 98. 331—33. 18/9. 1934. Kiew, Chem.-Techn. Inst.) ECK.

**N. A. Tananaeff und N. W. Junitzkaja**, *Nachweis von Quecksilber*. Die Probelsg. wird mit einigen ccm einer Aufschwemmung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  kurze Zeit erwärmt. Die über dem Nd. stehende Fl. wird abgossen u. der Nd. mit  $\text{HNO}_3$  (1:1) erwärmt. In Ggw. von Hg hinterbleibt ein schwarzer unl. Rückstand. Analysendauer 5—7 Min. (Z. analyt. Chem. 98. 334—35. 18/9. 1934. Kiew, Chem.-Techn. Inst.) ECKSTEIN.

**D. Köszegi** und **N. Tomori**, *Eine neue maßanalytische Wertbestimmung des Mercuri- und des Mercuriodids.* 1 g  $\text{HgJ}_2$  wird im 200-ccm-Meßkolben mit 10 ccm 2-n. KOH u. 3 ccm 40%ig. HCHO 1—2 Min. gekocht, abgekühlt, aufgefüllt u. nach Absetzen des Hg durch trockenes Filter filtriert. Zur jodometr. Best. verwendet man 10 ccm der Lsg., säuert mit Eg. schwach an (Phenolphthalein!), versetzt mit 20—30 ccm Cl-W., kocht 20 Min. u. titriert nach dem Abkühlen u. nach Zusatz von 0,5 g KJ u. 10 ccm verd. HCl mit 0,1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. Zur Kontrolle werden 100 ccm der Lsg. nach Neutralisieren mit 0,1-n.  $\text{HNO}_3$  u. Zusatz von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mit 0,1-n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. titriert. — Nach der gleichen Methode kann auch die Wertbest. des  $\text{HgJ}_2$  durchgeführt werden. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 75. 532—35. 23/8. 1934. Szegedin, Kgl. ungar. Franz.-Josef-Univ.) **ECKSTEIN.**

**N. A. Tananaeff**, *Nachweis geringer Mengen von Zink und Cadmium.* 1—2 ccm der Lsg. werden mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  gekocht, zur Fällung von Ag u. Mn mit einer Lsg. von KJ u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  erwärmt u. filtriert. In der einen Hälfte des Filtrats setzt man einen starken Überschub konz. KCN-Lsg. u. einige Tropfen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. hinzu, wobei Cd als CdS ausfällt. Die andere Hälfte wird mit 20%ig. NaOH im Überschub u. bis zum Verschwinden des  $\text{NH}_3$ -Geruches mit HCHO versetzt. Cu, Ni u. Cd scheiden sich beim Kochen ab, man filtriert h., gibt zum Filtrat einen Überschub 20%ig.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. u. kocht kurze Zeit. Zn scheidet sich als ZnS ab, bei sehr geringen Mengen erscheint Trübung oder Opalescenz. Analysendauer 7 Min., Grenzkonz. 0,004-n. (Z. analyt. Chem. 98. 330—31. 18/9. 1934. Kiew, Chem.-Techn. Inst.) **ECKSTEIN.**

### Organische Substanzen.

**W. R. Kirner**, *Die direkte und gleichzeitige Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in organischen Substanzen. I. Die Analyse von reinen Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen mit und ohne Halogen.* Es wird eine Methode beschrieben, die eine gleichzeitige Mikrobest. von C, H u. O gestattet in Verb., die diese allein oder zusammen mit Br oder Cl enthalten. In einer besonders hierfür entwickelten Apparatur, die sich an die von PREGL angegebene anlehnt (näheres im Original), wird die zu untersuchende Substanz verbrannt. Das W. wird durch auf Bimsstein verteiltes  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. das  $\text{CO}_2$  durch „ascarite“ gebunden. Beide Absorptionsmittel befinden sich in U-Röhren, deren Gewichtszunahme bestimmt wird. Die  $\text{O}_2$ -Best. geschieht gasvolumetr. Aus dem vorher ermittelten Gesamtvolumen der Apparatur, die vollkommen mit  $\text{O}_2$  gefüllt wird, dem Verbrauch an  $\text{O}_2$  aus einem bekannten Hilfsvolumen, aus der Beobachtung von Druck u. Temp. vor u. nach der Verbrennung u. dem  $\text{O}_2$ -Anteil im gebildeten  $\text{CO}_2$  u. W. wird der %-Geh. an O in der Analysensubstanz berechnet. Kontrollanalysen wurden mit folgenden reinen Stoffen durchgeführt: Benzoesäure, Benzalacetophenon, p-Phenylphenol, p-Cyclohexylphenol, Methyl- $\beta$ -naphthyläther, Anthrachinon, Saccharose, o-Chlorbenzoesäure, symm. Trichlorphenol u. p-Chlorphenacylbromid. Für die  $\text{O}_2$ -Best. ergibt sich ein Fehler von 0,3 bis 0,4%. Die Ggw. von Halogenen bedingt keine Schwierigkeiten, jedoch leidet die Genauigkeit der  $\text{O}_2$ -Best. etwas. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 358—63. 15/9. 1934. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technology, Coal Res. Lab.) **WOCKEL.**

**W. Walker Russell** und **Maurice E. Marks**, *Die Methode nach ter Meulen zur direkten Bestimmung von Sauerstoff in organischen stickstoffhaltigen Verbindungen.* Bei der Methode nach TER MEULEN wird der  $\text{O}_2$  durch einen Katalysator vollständig in W. überführt, das dann im  $\text{CaCl}_2$ -Röhrchen absorbiert u. gewogen wird. Bei N-haltigen Substanzen wird das entstehende  $\text{NH}_3$  ebenfalls vom  $\text{CaCl}_2$  absorbiert, weshalb von TER MEULEN vorgeschlagen wurde, das  $\text{NH}_3$  in säurehaltigen Röhrchen mit dem W. zusammen zu absorbieren, durch Rücktitration das  $\text{NH}_3$  zu bestimmen, so daß man das W. als Differenz erhält. Vff. schlagen vor, NaOH in Form von Kügelchen als ein Mittel zu benutzen, das nur das W. u. nicht das  $\text{NH}_3$  absorbiert. Die Best. wird in der von RUSSELL u. FULTON (C. 1934. I. 1359) beschriebenen Anordnung durchgeführt. Analysiert wurden: Acetamid, Dimethylglyoxim, Harnstoff, 3,5-Dinitrobenzoesäure, p-Nitroacetanilid u. p-Nitrobenzolzorsorcin. Über 50% des N-Geh. erschien als  $\text{NH}_3$ , so daß kaum eine gleichzeitige Best. von N u. O durchführbar erscheint. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 381—82. 15/9. 1934. Providence, R. J., Brown Univ., Metcalf Lab.) **WOCKEL.**

**F. E. Beamish** und **H. L. Collins**, *Eine Mikrobombe aus Nickel zur Mikrobestimmung von organisch gebundenem Arsen.* Zur As-Best. wird die eingewogene Substanz, die etwa 1,5—3 mg As enthalten soll, mit 20—25 mg Traubenzucker

u. 1 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in einer Ni-Bombe, ähnlich der zur S-Best. verwandten (C. 1933. II. 3462), gut vermisch u. zur Verbrennung gebracht. Der erhaltene Rückstand wird in W. gel., gekocht, mit HCl angesäuert u. nach dem Versetzen mit frischer KJ-Lsg. mit 0,01-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit Stärke als Indicator titriert. Es wurden folgende Substanzen zur Kontrolle analysiert: Butylarsinsäure, Kakodylsäure, Phenylarsinsäure, Triphenylarsin u. Na-p-Oxyphenylarsinsäure. Es wurde dieselbe Genauigkeit wie bei der Best. nach PREGL erhalten. Das beschriebene Verf. ist aber sehr viel schneller auszuführen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 379—80. 15/9. 1934. Toronto, Ontario, Canada, Univ. of Toronto.) WOECKEL.

**Maryan P. Matuszak**, *Die Bestimmung von Phosgen nach der Sodamethode. Die Beeinträchtigung durch chlorierte Kohlenwasserstoffe von Feuerlöschmitteln.* VI. weist die Behauptung von OLSEN, FERGUSON, SABETTA u. SCHEFLAN (C. 1931. II. 1325) zurück, wonach die vom U. S. Bureau of Mines (J. Franklin Inst. 190 [1920]. 543; Ind. Engng. Chem. 11 [1919]. 523. 527) nach der alkoh. Sodamethode erhaltenen Werte für durch Oxydation von  $\text{CCl}_4$  entstandenes  $\text{COCl}_2$  wegen der Hydrolyse von  $\text{CCl}_4$  u. anderen chlorierten KW-stoffen zu hoch sein sollen. Gegen die Beeinflussung durch  $\text{CCl}_4$  sprechen einerseits die in obigen Arbeiten unter den speziellen Analysenbedingungen durchgeführten Blindvers. u. andererseits verschiedene ähnliche Blindvers. des Vf., die unter Zuhilfenahme der empfindlicheren Titrationsmethode nach MOHR durchgeführt wurden. Die nächst dem  $\text{CCl}_4$  in Feuerlöschfil. am meisten vertretene Komponente, das  $\text{CHCl}_3$ , läßt sich zwar leichter verseifen, kann aber auch keine Fehler bedingen, da, wie Vers. des Vf. zeigen, erst das Doppelte des Maximalgeh. von Feuerlöschfil. an  $\text{CHCl}_3$  die Ggw. von  $\text{COCl}_2$  vorzutäuschen beginnt. Die von OLSEN, FERGUSON, SABETTA u. SCHEFLAN erhaltenen hohen Sodawerte sind nach Ansicht des Vf. auf eine ungenügende Entfernung von HCl oder auf Fällung von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  bei der MOHRschen Titration zurückzuführen. Die Sodamethode kann verbessert werden durch Verwendung von  $\text{HNO}_3$  zum Ansäuern, durch Auskochen des  $\text{CO}_2$  vor der Neutralisation u. Titration u. durch Benutzung von wss. an Stelle von alkohol. NaOH, die  $\text{COCl}_2$  sehr wirksam u. chlorierte KW-stoffe weniger absorbiert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 374—75. 15/9. 1934. Pittsburgh, Pa., U. S. Bur. of Mines.) WOECKEL.

**A. Neljubina**, *Analyse von Aminmischungen.* In Anlehnung an die Angaben von LINKE (C. 1932. II. 2851) ließ sich eine Best. von Anilin neben Mono- u. Dialkylanilinen durchführen. Eine Lsg. von 1,5—2 g des zu untersuchenden Gemisches in wenig Eg.-freiem Essigester wird mit einem geringen Überschuß einer Lsg. von Pikrylchlorid in Essigester (1:1,5) versetzt, 15 Min. stehen gelassen, mit 150—200 ccm W. 15—20 Min. gekocht, filtriert u. im Filtrat das Cl' nach VOLHARD titriert. Bei Ggw. von mehr als 50% primärem Amin werden vor Zugabe des Pikrylchlorids 0,1 g  $\text{NaHCO}_3$  zugesetzt. Rk.-Gleichung:  $\text{RNH}_2 + \text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \rightarrow \text{RNH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 + \text{HCl}$  (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyschlennost] 3. 355. 1933.) BERSIN.

**Raymond Hamet**, *Über eine Farbreaktion einiger Phenylamine.* Eingehende Beschreibung der Farbkk. von Phenyläthylamin, Phenyläthanolamin, Ephedrin, Pseudo- u. Norephedrin, Methylephedrin,  $\gamma$ -Methoxyephedrin, Tyramin, Hordenin, l-Sympatol, Norsympatol, l-m-Oxyephedrin, p-Oxyephedrin mit dem Reagens von FRÖHDE (1 g Na-Molybdat in 100 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) an Hand einer Farbtafel von LACOUTURE. (Bull. Sci. pharmacol. 41 (36). 224—31. April 1934.) BERSIN.

**C. A. Buehler und John D. Calfee**, *Die Identifizierung von Aminen als 2,4-Dinitrobenzoate.* Die Sicherheit des von BUEHLER, CURRIER u. LAWRENCE empfohlenen Nachweises von Aminen mit Carbonsäuren (C. 1934. I. 2626) hängt von der Stärke der Säure ab. Vf. vermuteten daher, daß sich die 2,4-Dinitrobenzoesäure mit einer Dissoziationskonstanten von  $3,5 \cdot 10^{-2}$  noch besser zur Identifizierung von Aminen eignen würde als die 3,5-Dinitrobenzoesäure mit der Dissoziationskonstanten  $1,55 \cdot 10^{-3}$ . Vers. in dieser Richtung zeigten, daß im allgemeinen die Eignung beider Säuren für die Identifizierung von Aminen gleich ist. Arbeitsweise: 0,01 Mol jeder Komponente wird in so wenig A. wie möglich gel. Die beiden Lsgg. werden auf einem Uhrglas zusammengegeben u. der Krystallisation überlassen. Die Reinigung erfolgt gewöhnlich durch Umkrystallisieren aus absol. A. Aus einer Tabelle sind die FF., die Neutralisationsäquivalente, die Ergebnisse der N-Bestst. u. die Farbe der Rk.-Prodd. der 2,4-Dinitrobenzoesäure mit folgenden Aminen ersichtlich: Anilin, o-, m- u. p-Toluidin, 4-Amino-1,3-dimethylbenzol, o-, m-, p-Chloranilin, p-Bromanilin, m- u. p-Nitranilin, p-Aminophenol, o-, m- u. p-Aminobenzoensäure, Methylanilin, Dimethylanilin, Benzyl-

anilin, Acetanilid, Diphenylamin, o-, m- u. p-Phenylendiamin,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin, Benzidin, Pyridin, Chinolin, Ammoniak, Benzylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Harnstoff, Acetamid, Benzamid. Auch die FF. der entsprechenden Rk.-Prodd. mit 3,5-Dinitrobenzoesäure sind aus der Tabelle zu entnehmen. Darst. der 2,4-Dinitrobenzoesäure im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 351—52. 15/9. 1934. Knoxville, Tenn., Univ. of Tennessee, Dept. of Chem.) WOECKEL.

**Walter Thomas James Morgan und Leslie Alderman Elson, Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von N-Acetylglucosamin und N-Acetylchondrosamin.** Vff. verbessern die Methode zur Best. von N-Acetylglucosamin mittels p-Dimethylaminobenzaldehyd von ZUCKERKANDL u. MESSNER-KLEBERMASS (C. 1931. II. 1723). Maßgebend für den optimalen Verlauf der Best. ist die richtige Wahl der Alkalikonz. u. der Erhitzungsdauer, weil eine zu hohe Alkalikonz. das N-Acetylglucosamin wie auch das daraus durch Alkalivirkg. Oxazolderiv. I zerstört. Die optimale Alkalikonz. liegt zwischen 0,1-n. u. 0,02-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ausführung: 1 cem einer Lsg., die 0,1—1 mg N-Acetylglucosamin enthält, wird mit 0,1 cem 0,5-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. 5 Min. auf 100° erhitzt. Die Lsg. wird mit ca. 7 cem Eg. verd., mit 1 cem des p-Dimethylaminobenzaldehydreaagens versetzt u. mit Eg. auf 10 cem aufgefüllt. Nach 45 Min. hat sich die maximale Farbintensität entwickelt. Die Lsg. wird dann mit einer analog bereiteten Standardlsg. im Colorimeter verglichen. Versuchs- u. Standardlsg. sollen sich in ihrem

Geh. an Acetylglucosamin um nicht mehr als 20% unterscheiden. Fehlergrenze 1—2%. — Zus. des EHRLICHschen Reagens: 2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 cem Eg., die 5 cem HCl (A. R.) enthalten. Das Verf. ist ebenso auf N-Acetylchondrosamin anwendbar. Zucker, Aminosäuren u. Glucosaminhydrochlorid stören nicht, wohl aber Pyrrol u. Indolderivv. (Biochemical J. 28. 988—95. 1934. Elstree, Lister-Inst.) OHLE.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Harry D. Baernstein, Eine Abänderung der Methode zur Bestimmung des Methionins in Proteinen.** Vf. modifiziert das Verf. zur Best. des Methionins. Das aus Methionin u. HJ in Ggw. von Hypophosphit entstehende  $\text{CH}_3\text{J}$  wurde durch ein Gemisch von Eg., Kaliumacetat u. Brom absorbiert. Aus dem dabei entstehenden Jodat wurde mit KJ u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Jod in Freiheit gesetzt u. mit Thiosulfat titriert. Das gleichzeitig entstehende Phosphin, das durch Brom zu Phosphat oxydiert werden würde, wird mit gesätt. Quecksilberchloridlsg. vorher absorbiert. Methionin läßt sich so quantitativ (99,5%  $\pm$  2,0%) nachweisen. Bei

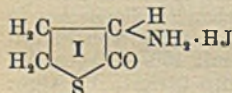
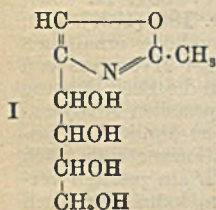
dieser Best. konnte aus dem mit HJ behandelten Methionin das *Jodhydrat des Thio-lactons des Homocysteins* (I) isoliert werden. Die Ringöffnung u. Freilegung der Sulfhydrylgruppe konnte mit der Nitroprussidnatriumrk. gezeigt werden. (J. biol. Chemistry 106. 451—56. Sept. 1934.)

BREDERECK.

**R. Wernicke und L. R. Gambino, Herstellung der kolloidalen Goldlösungen zur Langeschen Reaktion.** Die Schwierigkeiten bei der Herst. einer zur Anstellung der LANGESchen Rk. brauchbaren kolloidalen Goldlsg. liegen in der Hauptsache in der nicht genau definierten Unreinheit des angewandten dest. W. — Vollkommen „reines“, bidest. W. ist nicht brauchbar, weil in demselben der Zusatz von Formol zu  $\text{AuCl}_3$ -Lsgg. allein nicht instande ist, Kolloidkerne zu bilden. Das vorgeschlagene Verf. benutzt dest. W., das durch Zusatz von  $\text{KMnO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von allen reduzierenden Substanzen befreit ist. Einzelheiten vgl. Original. (Folia biol. 1934. 161—63. Januar/Februar März. Buenos Aires.)

H. WOLFF.

**J. M. Looney und F. C. Stratton, Herstellung und Verwendung kolloider Kohlenstofflösungen.** Zur Unters. von Spinalfl. geeignete kolloide C-Lsgg. werden durch Elektrolyse von 0,033-n.  $\text{CrO}_3$ -Lsg. zwischen C-Elektroden gewonnen. Die Empfindlichkeit hängt von den Herst.-Bedingungen, sowie von Salzkonz. u. pH der zur Verdünnung der Spinalfl. benutzten Lsg. ab. Bei höheren Spannungen hergestellte Sole sind zu unbeständig, bei sehr niedrigen Spannungen u. Stromstärken gewonnene enthalten im allgemeinen nicht genügend C; optimale Empfindlichkeit u. Stabilität bei 30 V u. 3 Amp. Zusatz steigender Mengen NaCl vergrößert die Empfindlichkeit. Zusatz kleiner Mengen NaOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  setzt die Fällung herab, bei größeren Zusätzen wieder Ndd., wobei die Nichtflockungszone für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  viel größer ist als für



NaOH. Durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zusatz kann die Empfindlichkeit derart geregelt werden, daß die C-Sole den Au-Solen ähnliche Kurven liefern. (J. Lab. clin. Med. **19**. 996 bis 1002. 1934. Worcester, State Hospital.) KRÜGER.

**A. Lennér**, *Über die Behandlung des mit der Thunbergschen Citronensäurebestimmungsmethode erhaltenen Beobachtungsmaterials sowie einige mit derselben erhaltene Resultate*. Unter Hinweis auf die Darst. von THUNBERG selbst in ABDERHALDENS Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden (Abt. IV. Teil 2, S. 2017, 1933) werden Angaben über die Beurteilung der Vers.-Resultate (Fehlerberechnung) gemacht u. über Unterss. mit menschlichem Blut, das unter verschiedenen Bedingungen abgenommen wurde (nach Einnahme von Fett, Zucker,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Schwangerschaft usw.) berichtet. (Skand. Arch. Physiol. **67**. 221—22. Jan. 1934.) OPPENHEIMER.

**C. A. Meier** und **O. Wyler**, *Neuere Untersuchungen zur Widmarkschen Alkoholbestimmung*. Die Destillationstemp. bei der A.-Best. soll  $60^\circ$  betragen. Die Schwankungen dürfen  $\pm 0,2^\circ$  nicht übersteigen. Bei Einhaltung der genannten Temp. tritt keine Zers. des Blutes u. keine wesentliche Zers. der Bichromat- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein. Da die Bichromat- $\text{H}_2\text{SO}_4$  lichtempfindlich ist, wird Ausschaltung des Lichts während der Dest. empfohlen. Beim Abmessen der Bichromat- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Vorlage unter Verwendung der Spritze (nach M. SCHMIDT) können sich Fehler einschleichen. Es wird ein App. angegeben (Beschreibung u. Abbildung; Lieferant: Fa. KUNZ u. Co., Zürich 6, Universitätsstr. 33), der Vorratsgefäß u. Spritze vereinigt u. dadurch die Fehler auf ein Minimum reduziert. Die Bichromat- $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird am zweckmäßigsten so hergestellt, daß die genau abgewogene Kaliumbichromatmenge 24—48 Stdn. in Meßkolben mit etwas weniger als der notwendigen Menge k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Dunkeln stehen gelassen wird; häufig umschütteln; nach Lsg. Auffüllen bis zur Marke. (Vermeidung der Red. durch Wärme beim Aufgießen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur wss. Lsg.). Schließlich wird geraten, anstatt die Stärke durch Kochen zu lösen, 1 g Stärke in 100 ccm W. von  $80^\circ$  (ausgekocht) zu lösen u. steril aufzubewahren. (Arbeitsphysiol. **7**. 528—35. 16/3. 1934.) OPPENHEIMER.

**R. Jürgens** und **E. Juergensohn**, *Untersuchungen über die Oxalsäurebestimmung im Blut und den intermediären Oxalsäurestoffwechsel*. Die Verwendung 20%ig. Trichloressigsäure zum Enteiweißen führt zu Oxalsäureverlusten. Bei nicht zu langem Stehen, vor allem bei gleicher Dauer der Verarbeitung des Materials bis zur Neutralisation erhält man mit 7%ig. Trichloressigsäure Resultate, die für klin. Fragestellungen brauchbar sind. Verfütterung von Bernsteinsäure, Apfelsäure u. Weinsäure führt zu keiner Oxalsäurevermehrung im Blut. (Z. ges. exp. Med. **93**. 441—46. 13/4. 1934. Leipzig, Med. Univ.-Poliklin.) OPPENHEIMER.

**Geoffrey L. Peskett**, *Bestimmung des Blutharnstoffes*. Techn. Veränderungen an der Destillationsapparatur gestalten die auf der Harnstoffspaltung durch Urease u. Titration des  $\text{NH}_3$  beruhenden Methode billiger durch Verwendung kleinerer Mengen von A. u. gleichzeitig exakter, indem an Stelle von  $\frac{1}{20}$ -n. Säuren u. Laugen solche vom Titer  $\frac{1}{150}$ -n. verwendet werden können. Das Verf. arbeitet mit einer Fehlerbreite von  $\pm 2\%$ . (Brit. J. exp. Pathol. **15**. 306—08. Oktober 1934. Reading, Nation. Inst. for Research in Dairying.) H. WOLFF.

**Raül Biot**, *Neuer Apparat zur Bestimmung des Harnstoffes im Blutserum*. Beschreibung des App. Probeanalysen. Der Harnstoff wird bei der Best. durch  $\text{NaOBr}$  in  $\text{N}_2$  (dessen Volumen gemessen wird) übergeführt. (Semana méd. **41**. I. 1867—71. 14/6. 1934.) WILLSTAEDT.

**Paul Fleury**, *Vorrichtung zur raschen Ammoniakbestimmung im Harn nach der Glockenmethode von Schloesing*. Es wird ein kleiner Glockenapp. ( $45 \times 60$  mm) zur Ammoniakbest. nach SCHLOESING beschrieben, in dem der tote Raum möglichst beseitigt ist. Die Schwefelsäure bedeckt den Boden des Gefäßes, dicht darüber hängen 2 Lagen dichtes Filterpapier, die mit gelöschtem Kalk beschickt sind. Durch eine verschließbare Öffnung im Deckel werden 2 ccm Harn auf den Kalk verteilt. Die Dest. ist bei  $37^\circ$  in 45 Min. beendet. (J. Pharm. Chim. [8] **20** (126). 319—26. 1/10. 1934.) WADEHN.

**Adolfo Escudero**, *Der Restkohlenstoff bei der chemischen Untersuchung des Zuckerstoffwechsels*. Vf. schlägt die Ausführung einer neuen analyt. Best. im Harn vor, nämlich der des „Rest-C“. Der Rest-C ist die Differenz zwischen dem durch Verbrennung ermittelten Total-C u. der Summe des in den einzelnen bestimmten Harnbestandteilen enthaltenen C. Vf. vermutet, daß die Best. es gestatten wird, anders nicht nachweisbare Störungen des Zuckerstoffwechsels analyt. erfassbar zu machen. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. **22**. 260—66. 1933. Buenos Aires, Inst. Munic. de Enfermedades de Nutricion.) WILLSTAEDT.

**Gladys Leavell und N. R. Ellis**, *Bestimmung von Eisen. Anwendung der colorimetrischen Methode mit Mercaptoessigsäure auf Milch und Blut.* Bei Anwendung des Verf. von LYONS (vgl. C. 1927. II. 1871) wurde der Fe-Geh. von Ziegen-, Kuh- u. Trockenmilch sowie von Schwein- u. Meerschweinchenblut ermittelt. Ergebnisse in einer Tabelle. Naßveraschung mit  $H_2SO_4 + HClO_4$  erwies sich als ausreichend, sie vermeidet Verunreinigungen u. Verluste bei Trockenveraschungsverf. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 46—47. 15/1. 1934. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) G.D.

**Marcel Péronnet**, *Untersuchungen über die Bestimmung von Benzol in der Toxikologie. II. Verfahren zur Bestimmung im Blut.* (I. vgl. C. 1934. II. 3017.) Zur Best. von Bzl. im Blut saugt man unter schwachem Erwärmen einen Luftstrom durch das Blut, leitet die Luft durch ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen  $H_2SO_4$  (D. 1,84) u.  $HNO_3$  (D. 1,50) u. bestimmt das so erhaltene m-Dinitrobenzol colorimetr. nach dem l. c. angegebenen Verf. Als Vergleichslsgg. verwendet man zweckmäßig mit  $FeCl_3$  u.  $CuSO_4$  versetzte Salicylsäurelsgg., die dieselbe Farbtonung aufweisen. Bzl. ist bei einem Geh. von 4 mg/kg noch bestimmbar, bei 2 mg/kg noch nachweisbar. A., Ä.,  $CS_2$ , Chlf. u.  $CCl_4$  stören die Best. nicht, wohl aber Toluol u. Xylol. — Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß Bzl. in mit Oxalat versetztem Blut in der Kälte bei mehrtägigem Aufbewahren nicht merklich verändert wird. (J. Pharmac. Chim. [8] 20 (126). 195—208. 1/9. 1934.) OSTERTAG.

**Marcel Péronnet**, *Untersuchungen über die Bestimmung von Benzol in der Toxikologie. III. Verfahren zur Bestimmung in Organen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Zur Best. von Bzl. in Organen dest. man aus ca. 100—150 g des mit W. angesäuerten u. mit Weinsäure oder  $H_2SO_4$  angesäuerten Organbreis im  $CaCl_2$ -Bad ca. 50 ccm Destillat ab u. bestimmt in diesem das Bzl. nach dem im vorst. Ref. für die Best. in Blut angegebenen Verf. Die Empfindlichkeit u. Genauigkeit der Rk. ist etwas geringer als bei der Best. im Blut. (J. Pharmac. Chim. [8] 20 (126). 244—48. 16/9. 1934.) OSTERTAG.

**M. W. Jennison**, *Eine Bemerkung über das Richards-Jahn'sche photoelektrische Nephelometer.* (Vgl. C. 1934. I. 1680.) Es wird gezeigt, daß die Linie, die sich aus der Beziehung der Zahl der Zellen (*Bacterium coli*) u. der Lichtabsorption ergibt, bei einer Konz. von 100 000 000 Zellen pro ccm abbricht u. bei steigender Konz. einen anderen Verlauf nimmt, ebenso wie bei der Vergleichssuspension von  $BaSO_4$ . Die Messungen sind daher bei den geringeren Konz. (event. durch Verdünnen) auszuführen. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht ersichtlich. (J. Bacteriol. 28. 107—09. Juli 1934. Cambridge, Mass., Inst. Technol.) SCHWAIBOLD.

**Lemoigne und R. Désveaux**, *Über die Bilanz des nach Kjeldahl bestimmbareren Stickstoffs in aeroben Mikrobekulturen. II.* (I. vgl. C. 1934. II. 1659.) Die bei vielen in Peptonbouillon gezüchteten Mikroorganismen beobachteten Verluste an nach KJELDAHL bestimmbareren N sind sehr unregelmäßig. Als eine Ursache dieser Unregelmäßigkeiten wurde die Dauer der Aufbewahrung der Mikroben auf gezuckerter Gelatine erkannt. Je länger die Aufbewahrungszeit auf gezuckerter Gelatine war, um so geringer wurden die N-Verluste nach Züchtung in Peptonbouillon; das Wachstum wurde nicht beeinflusst. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 538—42. April 1934.) KOBEL.

**V. Chorine und R. Prudhomme**, *Die Bedeutung der Resorcinreaktion nach Vernes bei der Tuberkulose.* Die Resorcinfällung (1,25%ig. Lsg.) im Serum beruht auf einer Verminderung der Serine u. auf einer ungleichen Vermehrung der Euglobuline u. Pseudoglobuline. Man stellt mit ihr also Störungen des Proteingleichgewichts im Serum fest. Die Serinwrkg. ist abhängig von der Menge der Pseudoglobuline; sind letztere in geringem Ausmaß vorhanden, so verstärkt Serin die Resorcinwrkg.; wenn viel Pseudoglobuline vorhanden sind, tritt durch Serinzusatz Abschwächung ein. (Bull. Acad. Méd. 111 ([3] 98). 378—82. 13/3. 1934. Paris, Lab. de Prof. MARCHOUX.) OPP.

**C. H. Hampshire**, *The British Pharmaceutical Codex 1934.* I. Besprechung der neuen Ausgabe des B. P. C. (Pharmac. J. 133. ([4] 79.) 357—60. 29/9. 1934.) DEGNER.

**Otto Heilborn**, *Über die Anwendung des Mefselementes bei quantitativer mikroskopischer Analyse.* Polemik gegen EDMAN (C. 1933. I. 2587). (Svensk farmac. Tidskr. 37. 597—601. 1933. Stockholm.) WILLSTAEDT.

**Gösta Edman**, *Über die Anwendung des Mefselementes bei quantitativer mikroskopischer Analyse. Ein weiterer Kommentar.* Erweiterung (vgl. vorst. Ref.). (Svensk farmac. Tidskr. 37. 629—37. 1933. Stockholm, Pharmazeut. Inst.) WILLSTAEDT.

**Juan A. Sanchez**, *Über eine neue Farbreaktion des Chinins, Chinidins und Cupreins und ihre Anwendung zur Bestimmung des Chinins.* Cuprein als Oxyderiv. des Chinolins bildet mit diazot. p-Nitranilin einen Azofarbstoff, der sich zur colorimetr. Best. eignet.

Chinin kann durch kurzes Erwärmen auf 180° mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entmethyliert werden u. gibt dann die gleiche Farbkr., ebenso Chinidin. Empfindlichkeitsgrenze: etwa 10 mg. Die Anwendung der Rk. bei der Wertbest. von Chinarine u. Chinatinktur wird beschrieben. (*Semana méd.* 41. II. 688—91. 6/9. 1934. Buenos Aires, Lab. f. analyt. Chemie der Heilmittel.) WILLSTAEDT.

**D. v. Klobusitzky**, *Eine Mikromethode zum Nachweis verschiedener Strychninsalze*. Es wird eine Mikromethode beschrieben, nach der sehr kleine Mengen von Strychninsulfat, -chlorid, -nitrat, -phosphat u. -glycerophosphat in Ggw. von anderen Alkaloiden nachgewiesen werden können. Das Verf. beruht darauf, daß die erwähnten Strychninverb. mit einer 4%ig. Natriumglycerophosphatlsg. beim Sieden charakterist. u. leicht erkennbare krystallin. Ndd. geben. (*Biochem. Z.* 270. 120—21. 23/4. 1934. São Paulo, Butantan-Inst., Physikal.-chem. Abt.) KOBEL.

**Vilh. Jensen und Elsa Jensen**, *Über die Bestimmung des Phenolkoeffizienten von Desinfektionsmitteln nach der Deckglasmethode*. (*Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I.* 130. 144—57. — C. 1933. II. 917.) KOBEL.

Otto Folin, *Laboratory manual of biological chemistry*; 5th ed. New York: Appleton-Century 1934. (368 S.) 8°. 3.00.

Ministry of Health, *Reports on public health and medical subjects*. 74, On serological tests for syphilis with very small amounts of patients' serum. London: H. M. S. O. 1934. 6 d.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**H. Freundlich**, *Die Plastizität im Dienste der Industrie*. Betrachtung kolloid-technol. Phänomene unter dem Gesichtspunkt Plastizität. (*J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind.* 53. Trans. 218—25. 20/7. 1934.) ROGOWSKI.

**H. Freundlich**, *Die Plastizität im Dienste der Industrie*. (Vgl. vorst. Ref.) Auszug aus der vorst. angegebenen Arbeit. (*India Rubber J.* 88. 195—200. 18/8. 1934.) ROG.

**Ernst Rothelius**, *Gleichzeitige Trocknung und Feinmahlung feuchter Stoffe*. VI. beschreibt die Vorzüge u. verschiedene techn. Ausführungsformen der Feinmahlung mit Sichtung durch trockene oder w. Luft oder w. Verbrennungs- oder Abgase nach dem RAYMOND-System. Durch das ständige Umrühren wird eine sehr wirksame Verdunstung von den Kornoberflächen erzielt. Der Energieverbrauch beträgt nur 800—1000 kcal für 1 kg W., weitere Vorteile sind die automat. Sichtung u. Abführung des Gutes. (*Tekn. Tidsskr.* 64. Kemi. 57—64. 11/8. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Soc. Générale D'Évaporation Procédés Prache & Bouillon**, Frankreich, *Konzentrieren, Eindampfen*. Das Eindampfen der Fll. z. B. von pflanzlichen u. tier. Extrakten, Milch, Fruchtsäften o. dgl. erfolgt kontinuierlich bei sehr niedrigen Temp. durch im Kreislauf geführte Gase, die im Gegenstrom zu den gleichfalls im Kreislauf geführten, in einer nichtmetall. Verdampferkammer fein zerstäubten Fll. geführt werden. Dadurch soll eine Zers. der einzudampfenden Fll. vermieden werden. Als Kreislaufgas kann CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> u. dgl. verwendet werden. (*F. P.* 761 863 vom 23/12. 1932, ausg. 29/3. 1934.) E. WOLFF.

**Eugene Camille Saint-Jacques**, Paris, Frankreich, *Rösten u. dgl.* Pulverförmige Stoffe werden mit brennbaren Gasen gemischt u. tangential in eine lotrecht angeordnete Rk.-Kammer eingeführt, so daß in dieser Kammer eine kreisende Flamme entsteht, in der sich die festen Bestandteile in fein verteilter Zustand befinden. Die Gase werden axial aus der Kammer nach oben abgesaugt. Bei der Behandlung von festen, verdampfbaren u. oxydierbaren pulverförmigen Stoffen werden die entstandenen Dämpfe abgezogen, gesammelt u. kondensiert. Das Verf. ist z. B. geeignet zur Oxydation von S oder C, zur Red. von CaSO<sub>4</sub>, von Zn enthaltenden Stoffen u. darauffolgende Oxydation u. zur Umwandlung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> durch Dissoziation bei 1000—1400° in oxydierender Atmosphäre. (*E. P.* 406 124 vom 20/1. 1933, ausg. 15/3. 1934.) E. WOLFF.

**Fritz Evers**, Berlin, *Bestimmung der Wirksamkeit von Katalysatoren*, dad. gek. daß 1. die gegebenenfalls auf ihren Trägern befindlichen Katalysatoren mit reduzierbaren bzw. hydrierbaren oder oxydierbaren Stoffen, welche unter feinsten Verteilung restlos von der Kontaktmasse aufgesaugt sind, der Einw. von H<sub>2</sub> oder von O<sub>2</sub> ausgesetzt

werden u. die Aufnahme dieser Gase in Abhängigkeit von der Zeit bei gleichbleibendem Druck bestimmt wird, daß 2. als Vergleichsstoff Ölsäure angewendet wird. (D. R. P. 603 441 Kl. 12g vom 29/9. 1932, ausg. 29/9. 1934.) HORN.

**Joseph C. W. Frazer**, Baltimore, Md., V. St. A., *Oxydationskatalysator*. Verbb. von Metallen der Co- u. Ni-Gruppe werden bei erhöhter Temp., aber unterhalb von 250° in Ggw. von Luft u. W.-Dampf oxydiert. Es werden z. B. 211 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ccm k. W. mit 100 g  $\text{Na}(\text{OH})$  bei 10° behandelt. Dann werden 34,5 g  $\text{NaOCl}$  zugesetzt. Der Nd. wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet u. erhitzt. Der Katalysator soll unbegrenzte Zeit bei Temp. unterhalb 20° CO in Ggw. von  $\text{O}_2$  im trockenen Gasgemisch oxydieren. (A. P. 1 937 689 vom 23/7. 1929, ausg. 5/12. 1933.) HORN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Mathias Pier**, Heidelberg, und **Wilhelm Rumpf**, Ludwigshafen, *Reaktionen in Gegenwart von Wasserstoff*. Zur Durchführung von Rkk. in Ggw. von  $\text{H}_2$  werden Gefäße benutzt, die oder deren innere Oberflächen, soweit sie mit den  $\text{H}_2$  enthaltenden Prodd. in Berührung kommen, aus einer Ni-freien Fe-Legierung bestehen, die 8—18% Cr u. 0,2—3% Mo enthält. Neben Cr u. Mo sollen weitere Metalle möglichst im Fe nicht enthalten sein. (Can. P. 322 675 vom 2/2. 1931, ausg. 24/5. 1932.) HORN.

**Ohio Carbon Co.**, übert. von: **Clayton L. Kropp**, Cleveland, Oh., V. St. A., *Adsorptionsmasse*. Die harte, poröse, gegebenenfalls geformte Adsorptionsmasse besteht aus einem Kohlematerial u. einem harzartigen Kondensationsprod. als Bindemittel. Die Adsorptionsbriketts haben z. B. eine Zus. von 20% akt. Kohle, 5% harzartigem Kondensationsprod., 45% Asbestfüllmaterial u. 30% Korkfüllmaterial. Die Massen sollen z. B. zum Adsorbieren, Filtrieren u. Entfärben von Fll., zum Trocknen von Gasen u. Dämpfen, zum Reinigen von Ölen u. dgl. dienen. (A. P. 1 966 553 vom 20/10. 1932, ausg. 17/7. 1934.) HORN.

### III. Elektrotechnik.

**Paul Bary**, *Die Verwendung des natürlichen Kautschuks in elektrischen Kabeln*. Vf. hält den unvulkanisierten Kautschuk besonders deshalb als für die Kabelherst. sehr geeignet, weil er die Fähigkeit zur „Selbstheilung“ besitzt, wodurch örtliche Schäden, die durch die Wrkg. zufälliger höherer Spannungen entstanden sind, wieder behoben werden. Es werden Berechnungen betreffend die Kondensatorwrkg. des Kautschuks angestellt. (Rev. gén. Caoutchouc 11. Nr. 103. 3—7. Juli/Aug. 1934.) KUTZ.

**D. Riedinger**, *Die Verwendung von natürlichem Kautschuk in elektrischen Kabeln*. Einwände gegen die vorst. ref. Arbeit. (Rev. gén. Caoutchouc 11. Nr. 104. 13. Sept. 1934.) KUTZELNIGG.

**F. M. Clark**, *Chlorkohlenwasserstoffe als flüssige Dielektrica*. *Diphenylpentachlorid* mit einem Erstarrungspunkt von 10°, gewonnen durch katalyt. Chlorierung von Diphenyl über Fe-Kontakten, zeigt vorzügliche Eigg. als fl. Dielektrikum für Kondensatoren. Durch Zusatz von *Trichlorbenzol* kann der Erstarrungspunkt noch herabgesetzt werden. (Chem. Industries 35. 33—35. Juli 1934.) RÖTGER.

**John D. Piper**, *Die Entnahme von Ölproben aus ölprägniertem Papier*. Zur Vermeidung der Fehler, die durch Extraktion des Öles aus ölprägnierten Isolierpapieren für Hochspannungskabelisolierung mittels eines Lösungsm. entstehen, wurde ein Verf. ausgearbeitet, bei dem das Öl mit Hilfe einer Zentrifuge vom Papier getrennt wurde. Bei 2000 Umdrehungen pro Min. genügt eine Zeit von 20 Min. Mit dem erhaltenen Öl können Viscositätsmessungen u. dgl. ausgeführt werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 380—81. 15/9. 1934. Detroit, Mich., The Detroit Edison Comp.) WOECKEL.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Frank M. Clark** und **Ralph A. Ruscetta**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Dielektrikum für elektrische Apparate*, z. B. für den Ölkessel von Transformatoren, bestehend aus kolloidalem Gel von Mineralöl u. metall. Seife, wobei das Gel bei n. Temp. plast. ist. Beispiel: 90% Mineralöl u. 10% Al-Stearat. Als Metallseife kann eine Seife mit Metallsalzen der Fettsäuren von hohem Mol.-Gew. verwendet werden, deren metall. Teil Mg, Al, Pb, Ca, Na, Zn enthalten kann. Als Fettsäuren kommen Stearin-, Palmitin-, Ölsäure in Betracht. — Die Durchschlagsfestigkeit dieses Dielektrikums ist etwa 25% größer als die des Öls allein. (A. P. 1 952 158 vom 23/12. 1932, ausg. 27/3. 1934.) ROEDER.

**International Latex Process Ltd.**, Guernsey, England, *Elektrode zur Elektrophorese*. Eine solche, die sich insbesondere zur Niederschlagung von in W. disper-



gierten Stoffen, besonders Kautschukdispersionen zwecks Erzeugung von Formkörpern eignet, besteht aus einer vorteilhaft in der Wärme verformbaren dielekt. Grundmasse wie Gummi oder Kunstharz, z. B. Phenol-Formaldehydharz, auf welche ein elektr. Leitfähigkeit besitzendes, ohne Nachteil für den abzuschheidenden Stoff anod. auflösbare z. B. aus Sn bestehendes Metallblatt z. B. mittels Formwalzen aufgebracht worden ist. Weitere Herstellungsweisen. (Zeichnung.) (E. P. 415 341 vom 3/3. 1934, ausg. 13/9. 1934. A. Prior. 6/3. 1934.) MAAS.

**August Vogel**, Berlin, *Verminderung von Überspannungen bei elektrolytischen Zellen*. Es wird an der Kathode ein Belag von kolloidalem oder fein zerteiltem Metall oder seiner Verbb., z. B. von Eisenhydroxyden, gebildet. Die Bldg. des Belages kann durch direkten Zusatz des Metalls oder seiner Verbb. zum Elektrolyten bewirkt werden. (It. P. 270 136 vom 12/6. 1928. D. Prior. 14/6. 1927.) ROEDER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland (Erfinder: **P. Clausing**), *Einführen eines Alkali- oder Erdalkalimetalles in einen evakuierten oder gasgefüllten Raum*. Man verwendet einen Stoff, der beim Erhitzen das Alkali- oder Erdalkalimetall nebst einem Gas abspaltet, z. B. ein Azid. Diese Stoffe werden in Kapseln aus Zr, Hf, Ti, Th o. dgl. eingefüllt u. sodann in den evakuierten oder gasgefüllten Raum gebracht. Diese Metalle binden die beim Erhitzen freigewordenen Gase. — Hierzu vgl. Oe. P. 135 546; C. 1934. I. 1366. (Schwed. P. 792 38 vom 16/4. 1932, ausg. 28/12. 1933. F. Prior. 8/6. 1931.) DREWS.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland (Erfinder: **C. Bol**), *Elektrische Entladungsröhre mit einem Inhalt von Metaldampf, z. B. Na-Dampf*. Der Teil der Röhre, der während des Betriebes eine niedrigere Temp. als der die Entladungstrecke umgebende Teil annimmt, ist vom Entladungsraum mittels einer z. B. aus Chromeisen bestehenden Scheibe abgetrennt; letztere liegt in einer Einbuchtung der Wandung der Röhre. Die Elektrodeneinsatzteile bestehen aus einer Glassorte, die weniger widerstandsfähig gegen den in der Röhre vorhandenen Metaldampf ist als das mit dem Dampf in Berührung kommende Glas der Röhre. (Schwed. P. 81 362 vom 12/8. 1932, ausg. 4/9. 1934. Holl. Prior. 24/11. 1931.) DREWS.

**Constantin Chilowsky**, Paris, *Lichtempfindliche Selenzelle nach dem Kondensatortyp*, dad. gek., daß der Kondensator mit Bakelit oder einem anderen Polymerisationskunstharz, welches durch Temp.-Erhöhung dauernd verfestigt wird, imprägniert wird. Da diese Kunstharze nach ihrer Verfestigung eine Temp. von etwa 200° vertragen, ist die Umwandlung u. Krystallisation des Se ohne Schwierigkeiten durchführbar. Zweckmäßig wird der Kondensator aus ziemlich breiten Metall- u. Isolierbändern hergestellt u. dann zerschnitten. Für diesen Fall empfiehlt sich eine zweite Bakelitierung. Dasselbe Verf. kann auch zur Herst. infrarotempfindlicher Zellen benutzt werden, wobei als lichtempfindlicher Stoff  $Tl_2S$  oder  $Sb_2S_3$  an Stelle von Se verwendet wird. (Oe. P. 138 558 vom 15/3. 1933, ausg. 25/8. 1934. F. Prior. 17/3. 1932 u. 11/2. 1933. F. PP. 747 791 vom 17/3. 1932, ausg. 23/6. 1933 u. 43 016 [Zus.-P.] vom 11/2. 1933, ausg. 25/1. 1934.) ROEDER.

**Svenska Aktiebolaget Gasaccumulator**, Stockholm, Schweden (Erfinder: **B. Sjöberg** und **H. Sköldberg**), *Herstellung eines Gleichrichterorgans für Wechselstrom*. Es besteht aus einer auf metall. Cu angebrachten Cu-Oxydulschicht u. ist versehen mit einem leitenden Belag, wobei die Dicke der Oxydulschicht zwischen 0,1 u. 0,5 mm liegt. Der leitende Belag besteht aus Graphit oder einer geeigneten graphitartigen Form der Kohle. — Das Aufbringen des Belages erfolgt durch Einreiben oder Einkneten. (Schwed. P. 80 460 vom 17/3. 1928, ausg. 23/5. 1934.) DREWS.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Emil Rupp**, Berlin, *Trockengleichrichter*. Bei Trockengleichrichtern, bei denen als gleichrichtende Substanz blaues W-Oxyd dient (vgl. D. R. P. 588603; C. 1934. I. 1228), haben sich Ag u. Bi als Gegenmetalle als besonders günstig herausgestellt. Ag-Blech oder Bi-Blech wird in dünner Schicht auf das Blech eines anderen Metalls aufgebracht, fein poliert u. auf die W-Oxydschicht aufgepreßt. (A. P. 1 968 570 vom 11/11. 1932, ausg. 31/7. 1934. D. Prior. 14/11. 1931.) ROEDER.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**R. Cernătesco**, *Analytische Daten über die Zusammensetzung des Wassers einiger rumänischer Limane und Küstenseen*. (Ann. Sci. Univ. Jassy 19. 242—46. 1934. Jassy, Univ.) MANZ.

**K. von Vagedes**, *Spirochäten in Trink- und Nutzwasser*. In den Gewässern u. im Trinkwasser von Berlin ist nicht die krankheitsregende „Weilspirochäte“ (*Leptospira icterogenes*), wohl aber die harmlose Wasserspirochäte (*Leptospira pseudoicterogenes*) nachzuweisen, deren Vork. keine gesundheitliche Bedeutung beizumessen ist, da eine Umwandlung beider Arten unwahrscheinlich ist. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 10. 335—38. Aug./Nov. 1934. Berlin-Dahlem.) MANZ.

**Carl E. Green**, *Chloraminbehandlung des Wassers im pazifischen Nordwesten*. Die Chloraminbehandlung führt in 3 von 18 Fällen nicht zu der erhofften Verbesserung des Geschmacks des W.; sie ist dann zwecklos, wenn die Geschmacksstoffe von Cl allein nicht angegriffen werden oder in solcher Form vorliegen, daß das Cl gleiche Affinität wie zu  $\text{NH}_3$  zeigt, wobei dann die Bldg. schmeckender Cl-Verbb. nicht verhindert wird. (J. Amer. Water Works Ass. 26. 878—83. Juli 1934. Portland, Orc.) MANZ.

**J. H. West**, *Wichtigkeit der Wasserversorgung für chemische Betriebe*. Es werden die üblichen Anforderungen an Kesselspeisewasser u. techn. Gesichtspunkte für zuverlässige Versorgung chem. Betriebe mit Kühlwasser u. Fabrikationswasser von gleichmäßiger Temp. u. Druck besprochen. (Chem. Age 31. 191—92. 1/9. 1934.) MANZ.

**A. S. Behrman**, *Neuzeitliche Entwicklung der Enthärtung von städtischem Wasser*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 2724 referierten Arbeit. (Water Works Sewerage 81. 263—67. Aug. 1934. Chikago, International Filter Co.) MANZ.

**Daniel Irwin**, *Untersuchung und Aufbereitung des Wassers vermindert Betriebsaufgaben*. Überblick über Korrosionen im Dampfkesselbetriebe infolge therm. Dissoziation des W.-Dampfes u. die Enthärtung u. Entkeimung des Betriebswassers unter Berücksichtigung der Verhältnisse von Ölraffinerien. (Oil Gas J. 33. Nr. 18. 59. 64. 20/9. 1934.) MANZ.

**Max Levine** und **H. E. Goresline**, *Wirkung der Bodenbelüftung auf die Reinigung in einem Versuchstropfkörper*. Mit Ausschaltung des Luftzutritts in das Vers.-Filter von unten trat rasche Abnahme des Reinigungseffektes unter Anstieg des  $\text{NH}_3$ , organ. N, des Säuregrades u. der O-Zehrung im Ablauf ein; außerdem erfolgt Verstopfung des Körpers, die erst nach Auswaschen langsam behoben wird. Die Bodenbelüftung erwies sich unbedingt erforderlich u. konnte durch Chlorung u. Waschen nicht ersetzt werden. (Engng. Exp. Stat. Ames, Iowa. Bull. 116. 14 Seiten. 11/4. 1934.) MANZ.

**W. B. Hart**, *Beseitigung von Abwässern der Raffinerien*. Überblick über die Arbeiten des amerikan. Petroleuminstituts. (Ind. Engng. Chem. 26. 965—67. Sept. 1934. Philadelphia, Pa., The Atlantic Refining Co.) MANZ.

**August Krogh**, *Über Meßspritzen und ihre Anwendung, besonders zur genauen Sauerstoffbestimmung in Wasser nach Winkler*. Spritzen von der Art der in der medicin. Technik verwendeten Rekordspritzen eignen sich zur genauen Abmessung von Fl.-Mengen; Vf. verwendet Glasspritzen von 1—10 ccm Inhalt mit Spitze aus rostfreiem Stahl oder Glas, die Stempelverstellung erfolgt durch eine Schraube, deren Umdrehung abgelesen werden kann. Die Genauigkeit der Vol.-Best. beträgt 1—0,1 cmm. Als Anwendungsgebiete werden genannt: Serienbestst. von gleichen Voll., Abmessung viscoser u. luftempfindlicher Fl., D.-Best. u. Ausführung von Rk. unter Luftausschluß in der Spritze. Sehr geeignet ist die Methode zur  $\text{O}_2$ -Best. mit frisch gefälltem  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  nach WINKLER unabhängig vom  $\text{O}_2$ -Geh. der Luft; hierbei kann die Genauigkeit noch erhöht werden, wenn Verluste an  $\text{J}_2$  sorgfältig vermieden werden u. die  $\text{J}_2$ -Konz. am Schluß der Titration u. der  $\text{O}_2$ -Geh. der Reagentien berücksichtigt wird. Die Ausführung der Best. ist eingehend beschrieben. (Kem. Maanedstbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 15. 105—09. 1934. Kopenhagen, Univ., Tierphysiolog. Lab.) R. K. MÜLLER.

**Filippo Neri**, *Neues Gärungsröhrchen (Y-förmiges Röhrchen) zur Untersuchung des Bacterium coli in den Gewässern*. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. 132. 437—40. 5/10. 1934. Florenz, Univ.) MANZ.

**M. Horn**, **G. Jordan**, **F. Meinck** und **P. Sander**, *Die chemische Untersuchung von Abwasser unter Berücksichtigung der Schlammanalyse und der Vorfluteruntersuchung*. II. Teil. *Die Schlammuntersuchung*. (I. vgl. C. 1932. I. 3330.) Erläuterung der für die Best. der Schichthöhe, die Probenahme, die Best. der äußeren Eigg., der Rk., des pH, der Entwässerungsfähigkeit, der Fäulnisfähigkeit, des W.-Geh., des Glühverlustes, des  $\text{N}_2\text{H}_4\text{S}$ , der Alkalität u. Acidität, des Fettes, der  $\text{P}_2\text{O}_5$ , von Sand u. Ton, As, Phenol u. Humus, Cellulose in Klärschlamm, Klärrückständen u. Schlämmen aus Gewässern in der Preuß. Landesanstalt für W.-, Boden- u. Lufthygiene verwendeten

Unters.-Methoden. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 10. 127—60. April/Aug. 1934. Berlin-Dahlem.)

MANZ.

**André Bruzac**, Frankreich, *Wasserreinigung*. Man elektrolysiert das W. mit schwachen Strömen (1—10 V; 2—6 Amp.) zwischen einander hinreichend genäherten (z. B. 5 cm), zweckmäßig waagrecht angebrachten, gegebenenfalls geöhlten Elektroden, wobei die Anode zu unterst liegt u. das W. von unten nach oben strömt. An sich sterilisierend wirkende, die elektr. Leitfähigkeit erhöhende Stoffe, z. B. Cl<sub>2</sub> in unmerklichen Mengen, können zugegeben werden. Vorteilhaft verwendet man zahlreiche in geringer Entfernung (z. B. 5 mm) aufeinanderfolgende Elektroden abwechselnder Polarität, zwischen denen das W. im Zickzack hindurchströmt, wobei Elektroden gleicher Polarität leitend verbunden sind. Weitere Ansprüche betreffen die Vorr. (F. P. 768 326 vom 28/4. 1933, ausg. 3/8. 1934.)

MAAS.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Hans A. Reimers**, Midland, Mich., V. St. A., *Entkieselung von Wasser*. Man versetzt W. in Ggw. eines Alkalis, wie Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit einer Zn, Cd oder Mn enthaltenden Lsg. Chloride, Nitrate, Sulfate der genannten Schwermetalle sind anwendbar. (A. P. 1 966 733 vom 3/8. 1932, ausg. 17/7. 1934.)

MAAS.

**Ch. V. Kobelt**, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung basenaustauschender Stoffe*, dad. gek., daß man ungebrannte Tone mit anorgan. Verfestigungsmitteln bei Temp. unter 500° behandelt u. sodann sie körnt u. siebt oder aber die vorher bei Temp. unter 500° erhitzten Tone körnt u. siebt u. sie alsdann mit anorgan. Verfestigungsmitteln nachbehandelt. — Als solche sind brauchbar: Mg-Oxychlorid, Wasserglas, Zement. (D. R. P. 602 629 Kl. 12 i vom 21/6. 1931, ausg. 12/9. 1934.)

MAAS.

**Charles H. Lewis**, Harpster, übert. von: **Oliver M. Urbain**, Columbus, O., V. St. A., *Abwasserreinigung*. Gelber P wird auf Gittern o. dgl. ausgebreitet in einer Lage oder in mehreren Lagen unter die Oberfläche des mit organ. Abfallstoffen verunreinigten Abwassers gebracht u. die Reinigung des Abwassers durch gleichzeitige 15 Minuten bis 1 Stde. dauernde Belüftung bewirkt, wobei die Luft mit allen P-Schichten in Berührung kommen soll. Das Verf. kann für sich oder bei gleichzeitiger Ggw. von belebtem Schlamm ausgeführt werden; in letzterem Fall werden die durch Ggw. von Bakteriengiften bedingten Nachteile beseitigt u. die Belüftungsdauer von 6 Stdn. auf weniger als 1 Stde. herabgesetzt. Bei gleichzeitiger Verwendung chem. Fallmittel erübrigt sich die Anwendung solcher, die echt gel. organ. Stoffe ausfällen. (A. P. 1 967 916 vom 28/8. 1933, ausg. 24/7. 1934.)

MAAS.

**Charles H. Lewis**, Harpster, übert. von: **Oliver M. Urbain**, Columbus, O., V. St. A., *Abwasserreinigung*. In Abwasser enthaltene solvatisierte organ. Koll. werden mittels Hydroxyden 2 oder höherwertiger Metalle in Suspensioide übergeführt, darauf wird ein Säureeigg. besitzendes Deriv. einer polycycl. C-Verb. oder deren Alkalisalz zugesetzt; schließlich werden die Koll. mittels geeigneter Elektrolyte ausgeflockt. Verwendbare Metallhydroxyde sind z. B. Sn(OH)<sub>4</sub> u. Zn(OH)<sub>2</sub> in kolloidaler, durch Hydrolyse geeigneter Salze erhaltener Lsg. Geeignete polycycl. Verbb. sind z. B. Naphthalinsulfonsäure, Carminsäure, Diphenensäure, Naphthochinon. Es können auch solche polycycl. Verbb. angewendet werden, die durch SO<sub>2</sub>H, SOH, AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> substituiert sind. Zur Flockung eignen sich CaCl<sub>2</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Die Mengenverhältnisse sind jeweils durch Verss. festzustellen. (A. P. 1 968 724 vom 3/2. 1933, ausg. 31/7. 1934.)

MAAS.

## V. Anorganische Industrie.

**G. Gerth** und **H. Ziergiebel**, *Glimmer-Feldspattrennung durch Schwimmaufbereitung*. Auf Grund von Verss. mit synthet. Feldspat-Glimmergemengen ergibt sich für die Aufbereitung von Feldspatgestein u. Feldspatsand als zweckmäßig die Schwimmaufbereitung mit Zugabe von Na-Oleat u. Terpincol oder Na-Oleat u. Carbonsäure, bei teilweiser Zers. des Feldspats zu Kaolin ferner mit Zusatz von Na-Wasserglas. Die Ergebnisse werden an Beispielen beschrieben. (Z. Ver. dtsh. Ing. 78. 1064. 8/9. 1934. Köthen, Dtsch. Forsch.-Inst. f. Steine u. Erden, Veredelungstechnische Abteilung.)

R. K. MÜLLER.

**Williams Haynes**, *Rosa Kali und schwarzer Ruß*. Beschreibung des Sylvinitbergwerks der U. S. POTASH Co. bei Carlsbad, New Mexiko. Kaligeh. der (ähnlich wie rosa Quarz aussehenden) Roherze 14—25%, geschätzte Vorräte etwa 100 Millionen

Tonnen. Die Roherze werden zum Teil in einer Raffinationsanlage mit einer Kapazität von 200 t KCl pro Tag angereichert. — Anschließend wird eine der Anlagen zur Gewinnung von Ruß beschrieben, die im Panhandle-Olevier die von Benzin befreiten methanhaltigen Abgase verwerten. Das Gas wird an Metallplatten unvollständig verbrannt u. der entstandene äußerst feine Ruß mechan. entfernt u. gesammelt. Neuerdings wird auch ein grobkörnigeres Prod. „Spheron“ hergestellt. (Chem. Industries 35. 13—18. Juli 1934.) RÖTGER.

**J. M. Cheifetz**, *Die vollständige Ausnutzung des Solikamischen Carnallits*. Es werden die Möglichkeiten einer vollständigen Ausnutzung der Solikamschen Carnallite zur Gewinnung von KCl, MgCl<sub>2</sub>, MgO, metall. Mg u. KClO<sub>3</sub> ausführlich besprochen. (Kali [russ.: Kalii] 3. Nr. 3. 53—68. März 1934.) KLEVER.

**C. R. Platzmann**, *Über die Trennung von Magnesia aus Dolomit*. Vf. gibt eine Literaturübersicht über die bisherigen Verff. zur Trennung von Magnesia aus Dolomit u. beschreibt die Verss. zu einem Verf. (D. R. P. 280738), durch Behandlung mit CO<sub>2</sub> u. KHCO<sub>3</sub> geeignet vorgebrannten Dolomit zu spalten; im Rückstand bleibt CaCO<sub>3</sub>, das als Kalkdünger verwandt werden kann, in Lsg. geht MgCO<sub>3</sub>·KHCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, das im Vakuum oder durch Kochen zu MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O gespalten wird, aus dem sich sehr reines MgO (> 99%) gewinnen läßt. Die KHCO<sub>3</sub>-Lsg. kehrt in den Prozeß zurück. (Chemiker-Ztg. 58. 851—53. 20/10. 1934. Harburg-Wilhelmsburg.) REUSCH.

**H. Ruderer**, *Die verschiedenen Tonerdegewinnungsverfahren*. Schilderung der heute üblichen Tonerdegewinnungsverff.: Verff. mit alkal. Aufschluß, elektrotherm. Verff. u. Verff. mit saurem Aufschluß. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 82. 98—104. 1934. Grevenbroich, Erftwerk.) GOLDBACH.

**L. Gamasin**, *Nasse oder trockene Methode der Aluminiumoxydherstellung*. Wirtschaftliche Überlegungen über die Herst.-Methoden von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf nassem u. trockenem Wege. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 1934. Nr. 5. 4—10. Juni.) HOCHSTEIN.

**P. Golubkow**, *Einige metallurgische Besonderheiten von Schlackenprozessen*. Es werden einige Erfahrungen bei der Gewinnung von Tonerde aus Kaolinen u. Tonen unter Zusatz von BaCO<sub>3</sub> bzw. von Baryt u. Kohle auf elektrotherm. Wege über eine Ba-Aluminatschlacke zusammenfassend besprochen. Insbesondere wird auf die Schwierigkeiten des Verf., wie die Entkieselung u. die Entkieselung der Schlacke hingewiesen. Eine vollständige Entkieselung ist nach Ansicht des Vf. nur dann zu erreichen, wenn die Schmelztemp. der bas. Schlacke im Elektroschachtofen etwa 1500° beträgt. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 2. Nr. 9. 32—35. 43. 1933.) KLEV.

**Boris Mickelson, Léon Guerrin und Jacob Rosin**, Frankreich, *Chloroasser liefernde feste Stoffe*, bestehend aus Chlorkalk in Tablettenform u. PCl<sub>5</sub> in Tablettenform. In Ggw. von W. entsteht aus PCl<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. HCl, worauf mit der entsprechenden Menge Chlorkalk CaCl<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> gebildet wird. An Stelle von PCl<sub>5</sub> können alle festen Säuren treten, die in W. l., stärker als CO<sub>2</sub>, nicht angreifbar durch Cl<sub>2</sub> u. mit Ca keine in W. unl. Verbb. bilden. (F. P. 767267 vom 18/1. 1934, ausg. 13/7. 1934.) HOLZAMER.

**Solvay Process Co.**, Solvay, übert. von: **David D. Mohler und William N. Henderson**, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Kalkung von ammonsalzhaltigen Lösungen*. Vor der Dest. wird der NH<sub>4</sub>-Salzlg., z. B. den Ablaugen der Ammoniakodaherst., trocknes Ca(OH)<sub>2</sub>-Pulver unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mittels einer in vollwandigem Rohr umlaufenden Transportschnecke, deren Schraubengänge sich an der Austrittsstelle des Ca(OH)<sub>2</sub>-Pulvers verengern, so daß dieses in verdichtetem Zustand in die Lsg. eingepreßt wird, zugeführt, wodurch das Zurücksteigen der Lsg. verhindert wird. Weiterhin wird eine plötzliche NH<sub>3</sub>-Entw. vermieden. (A. P. 1962150 vom 11/6. 1927, ausg. 12/6. 1934.) MAAS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Julius Söll, Leverkusen, und Carl Wolgast**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von schwerlöslichen Salzen der Kieselflußsäure* aus dieser u. Salzen, Hydroxyden oder Sulfiden des Na, K oder Ba, dad. gek., daß die H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> u. das Salz, Hydroxyd oder Sulfid in fester, gel. oder suspendierter Form in einem Teil eines vorhergehenden Ansatzes, in das Filtrat eines solchen oder auch in vorgelegtes W. gleichzeitig in äquivalenten Teilmengen fortlaufend eintragen u. zur Umsetzung gebracht werden. (D. R. P. 603047 Kl. 12i vom 29/7. 1930, ausg. 21/9. 1934.) MAAS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Trennung von durch Umsetzung von Alkalichloriden mit Ammonnitrat erhaltenen Salzgemischen aus Alkalinitrat und Ammonchlorid mit Hilfe eines Flotationsverfahrens*. Die Flotation wird unter Zusatz

vegetabil. Öle, wie Leinöl, oder mineral. Öle, deren wesentlicher Bestandteil ein Gemisch aliphat. KW-stoffe ist, in alkal. Medium, vorzugsweise mit einem  $pH$  zwischen 7,5 u. 12, ausgeführt. (F. P. 768 914 vom 21/2. 1934, ausg. 16/8. 1934. D. Prior. 13/4. 1933.)

BRÄUNINGER.

**Louis Eugène François Ferrand**, Frankreich, *Alkalinitrate aus Alkalichloriden*. Der bei der Chloralkalielektrolyse erhaltene Katholyt wird mit durch Verbrennung von  $NH_3$  gewonnenen nitrosen Gasen behandelt, die Lsg. oxydiert, eingedampft u. auf festes Nitrat verarbeitet, während die Mutterlauge in den Prozeß zurückkehrt. (F. P. 767 970 vom 21/4. 1933, ausg. 27/7. 1934.)

BRÄUNINGER.

**August Holz**, Irvington, N. J., V. St. A., *Kaliumnitrat und Ammoniumsulfat*.  $Ca(NO_3)_2$  wird mit  $K_2SO_4$  in wss. Phase umgesetzt u. das entstandene  $CaSO_4$  abgetrennt. Das Filtrat wird mit  $CO_2$  u.  $NH_3$  behandelt, bis das gesamte gel. Ca als  $CaCO_3$  ausgefallen ist. Die nunmehr  $KNO_3$  u.  $(NH_4)_2 \cdot SO_4$  enthaltende Mutterlauge wird eingedampft. (A. P. 1 964 158 vom 19/8. 1930, ausg. 26/6. 1934.)

BRÄUNINGER.

**Carlo Adamoli**, Italien, *Berylliumverbindungen aus Berylliummineralien*. 100 kg Madagascar-Beryll (11,5%  $BeO$ , 3%  $Fe_2O_3$ ) werden fein gepulvert mit 60 kg  $NaF \cdot HF$  (37,09% Na, 61,29% F, 1,61%  $H_2$ ) innig gemischt u. in einem Muffel- oder Drehrohr-ofen während 1 Stde. auf 600—650° erhitzt. Da das Gemisch nicht schm., bildet sich kein  $SiF_4$ . Das infolge Verlustes von Rk.-W. um 10 kg leichtere Rk.-Prod. wird in h. W. gel., so daß eine etwa 55 kg  $Na_2BeF_4$  enthaltende Lsg. entsteht. Diese Lsg. wird nach Zugabe von etwa 15—20 kg  $KMnO_4$  u. Abfiltrieren des hierbei gebildeten  $MnO_2$  eingedampft, wobei ein unmittelbar für die Elektrolyse geeignetes Doppelfluorid gewonnen wird. Zur Herst. von Be-Oxyfluorid wird die Lsg. des Doppelfluorids mit der stöchiometr. Menge  $NH_4F \cdot SiF_4$  versetzt u. eingedampft. Das sich abscheidende  $NaF \cdot SiF_4$  wird abgetrennt u. das in Lsg. bleibende  $NH_4 \cdot Be$ -Doppelfluorid dann unter Zugabe von  $BeO$  oder  $Be(OH)_2$  oder  $BeCO_3$  zur Austreibung des  $NH_3$  erhitzt. Um  $BeCO_3$  zu gewinnen, wird die Lsg. des Na-Be-Doppelfluorids mit der dem Be äquivalenten Menge Na (OH) versetzt, wobei  $Be(OH)_2$  quantitativ ausfällt, das abfiltriert u. gewaschen wird. Dieses Prod. wird dann in einer wss.  $NH_3$ -haltigen Lsg. mit  $CO_2$  bis zur Auflösung behandelt. Nach dem Kochen fällt reines bas.  $BeCO_3$  aus. An Stelle von  $NaF$ ,  $HF$  können zum Aufschluß andere  $HF$  bei hoher Erhitzung abgebende Fluoride, wie  $NaF$ , angewendet werden. (F. P. 768 810 vom 17/2. 1934, ausg. 14/8. 1934.)

HOLZAMER.

**Westinghouse Lamp Co.**, Pa., übert. von: **Frank H. Driggs**, Bloomfield, N. J., V. St. A., *Wolframoxyd*. Zur Herst. von feinverteiltem Wolframoxyd z. B. nach der Formel  $K_2WO_4 + 2 HCl \rightarrow H_2WO_4 + 2 KCl$  wird ein l. Alkali-Wolframsalz mit  $HCl$  in der Weise behandelt, daß während der Rk. der  $HCl$ -Geh. 7—26% beträgt. Das gewonnene  $H_2WO_4$  kann sodann zu metall. W reduziert werden. (A. P. 1 972 136 vom 28/3. 1933, ausg. 4/9. 1934.)

HORN.

**Bozel-Malétra Soc. Industrielle de Produits Chimiques**, Frankreich, *Salze des 6-wertigen Chroms*. Ein Gemisch von 175 (Teilen) Cr-Mineral (50%  $Cr_2O_3$ , 15%  $FeO$ ), 175 Rohphosphat, 70—90 Petrolkoks u. 75—100 Quarz wird im elektr. Ofen reduzierend geschmolzen. Es entsteht eine Fe-Cr-P-Legierung, die 50—55% Cr, 13—17% P, 20—25% Fe, 0,26—2,5% C u. 4—9% Si enthält. 50 (Teile) dieser feingepulverten Legierung werden dann mit 128  $K_2O$  u. 250 W. in einem Rührautoklaven in Ggw. von  $O_2$  während 6 Stdn. auf 200—240° erhitzt. Der unl. Rückstand wird dann von der Lsg., die sämtliches Cr als  $K_2CrO_4$  u. den P als  $Na_3PO_4$  enthält, abfiltriert, hierauf werden die Salze aus der Lsg. durch Krystallisation ausgeschieden u. getrennt. Durch eine äquivalente Menge  $H_3PO_4$  kann auch zunächst  $K_2Cr_2O_7$  gebildet werden, das sich dann leicht ausscheidet, während  $K_2HPO_4$  in Lsg. bleibt. An Stelle von  $K_2O$  kann auch  $K_3PO_4$  in den Autoklaven gegeben werden, wodurch neben unl.  $Fe_2O_3$ ,  $K_2CrO_4$  u.  $K_2HPO_4$  entstehen. Wird Mn-Erz beim elektrotherm. Aufschluß angewendet, dann wird aus der Cr-Mn-Fe-C-Legierung bei analoger Weiterverarbeitung neben  $K_2CrO_4$ ,  $K_2MnO_4$  erhalten. Zur besseren Trennung der beiden Salze wird mittels  $Cl_2$  oder  $O_3$   $KMnO_4$  gebildet, das wl. ist. Entsprechend können Ti-Erze allein oder im Gemisch mit Phosphaten bzw. auch Mn-Erze mit letzteren jeweils im Gemisch mit Cr-Erzen u. C aufgeschlossen u. die erhaltenen Legierungen weiter verarbeitet werden. (F. P. 768 366 vom 18/12. 1933, ausg. 4/8. 1934. D. Priorr. 24/12. 1932, 23/6., 23. u. 24/11. 1933.)

HOLZAMER.

[russ.] P. P. Fedotjew, G. G. Urasow u. L. A. Elmanowitsch, Anorganische Chlorprodukte. (Sammlung von Arbeiten des Inst. f. angewandte Chemie.) Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (92 S.) Rbl. 2.75.

## VI. Glas, Keramik, Zement, Baustoffe.

**E. R. Phillips**, *Sand und Kies*. Amerikan. wirtschaftliche Mitteilungen. (U. S. Dep. Commerce. Bur. Mines. Mineral Resources 1931. Part II. 243—50. 1933.) PANG.

**H. J. Karmaus**, *Das Emaillieren gußeiserner Herde*. Zur Emaillierung gußeiserner Herde eignen sich die bleifreien Emails nicht. Aus einem Email mit 30% PbO wird durch Variation seiner Bestandteile ein für den genannten Zweck geeignetes entwickelt. Besondere Anforderungen werden an solches Email durch Temperaturwechsel gestellt. Versätze u. Mühlenzuschläge werden mitgeteilt. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 67. 577—79. 20/9. 1934.) LÖFFLER.

**Vielhaber**, *Kupferköpfe*. Es wird vermutet, daß die Kupferköpfe dadurch verursacht werden, daß schwefelhaltige Gase in die Muffel gelangen u. hier mit dem Eisen reagieren. Kupferköpfe treten besonders bei Braunkohlenheizung auf. (Emailwaren-Ind. 11. 322—23. 1934.) LÖFFLER.

**C. D. Niven**, *Über die Wärmeleitfähigkeit von Diatomit bei mäßig hohen Temperaturen*. Für Ofenausmauerungen werden vielfach Ziegel benutzt, die vorwiegend aus Diatomenerde mit etwas tonigen Bestandteilen bestehen u. nach dem Glühen ca. 90% SiO<sub>2</sub> enthalten. Natürliche Vork. solcher Steine werden in Quesnel in Brit.-Columbien, in Californien u. auf der Insel Moler in Nord-Dänemark abgebaut. Die Wärmeleitfähigkeit dieser Steine wurde von 40—890° angegeben u. nimmt in allen Fällen linear mit der Temp. zu. Zur Messung wurde ein Plattenapparat nach HARTMANN, WESTMONT u. WEINLAND (C. 1930. II. 2939) benutzt. (Canad. J. Res. 11. 249—53. Sept. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

**Antonio Homs**, *Die chemische Konstitution der Zemente in Beziehung zu ihrer Fabrikation und ihrem Abbinden*. Zusammenfassende Darst.: Binäre Systeme CaO-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO u. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ternäres System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Techn. Anwendungen des ternären Diagramms nach RANKIN. (Cemento 6. 227—32. 257—63. Sept. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Schirm**, *Ein neues Verfahren zum Brennen von Zement*. (Vgl. C. 1934. II. 1181.) Erörterung des Brennstoffbedarfs u. der Anlagekosten für das Zementbrennen auf dem Verblaserost. (Tonind.-Ztg. 58. 807—08. 20/8. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

**Pietro Periani**, *Ergebnisse von Vergleichsversuchen über das Verhalten von Zementen in Meerwasser und Süßwasser*. An Proben von Portlandzement, saurem Puzzolanement u. einem „Spezialbinder für Meerarbeiten“ werden nach verschiedenen langem abwechselndem Wässern in Meerwasser u. Süßwasser u. Trocknen (7 Tage bis 4 Jahre) Druck- u. Zugfestigkeitsprüfungen vorgenommen. Es zeigt sich, daß nur solche Zemente, die wesentliche Mengen Puzzolanerde enthalten, für Arbeiten in Meerwasser in Frage kommen. Besonders geeignet ist der untersuchte Spezialzement, der aus einem bis zu höchster Feinheit zusammengemahlten Gemisch von besonders aktivierten Kalk- u. Puzzolanerdepulvern mit einer Zus. (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):CaO > 2 besteht; dieser Spezialzement erhärtet sehr rasch u. zeigt dann äußerste Widerstandsfähigkeit auch gegenüber sehr starker mechan. Beanspruchung im Meerwasser. (Ann. Lavori pubbl. 72. 77—84. Febr. 1934. Rom.) R. K. MÜLLER.

**John C. Sprague**, *Einfluß des Gehaltes an feinen Zuschlägen auf die Güte des Betons*. Steigt der Geh. an Feinem im Beton über die notwendige Menge hinaus an, so sinkt die Festigkeit infolge Zunahme des Wasserzementfaktors u. gleichzeitig sinkt die Dichtigkeit des Betons. Beispiele für die Zus. einiger Betonmischungen sind gegeben, ihre Verarbeitbarkeit ist mitgeteilt. (Concrete, Cement Mill. Edit. 42. Nr. 10. 16—19. Okt. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

**Fernando Parissi**, *Dosierungen für Trassmörtel*. Es wird gezeigt, daß das weitverbreitete Mischungsverhältnis Puzzolanerde:Kalk = 3:1—2:1 nicht in allen Fällen einem Maximum der Druckfestigkeit entspricht. Nach längerem Lagern in W. zeigen bei Anwendung sehr feingemahlener Puzzolanerde Mörtel mit einem Vol.-Verhältnis Puzzolanerde:Kalk = 5:1 die höchste Druckfestigkeit. (Ann. Lavori pubbl. 72. 139—42. Febr. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Tutomu Maeda und Ryūzō Syōzi**, *Maßanalyse von Alkali im Portlandzement*. An Stelle der Gewichtsanalyse von LAWRENCE SMITH tritt die folgende Maßanalyse:

Man wägt 5–8 g Portlandzement u. bringt in W. von 85°, das sich in einer vernickelten Stahl Druckflasche von 120 cm befindet; diese Flasche wird durch eine Bleischlange erwärmt, durch welche W.-Dampf geleitet wird. Man schraubt den Deckel auf, indem man durch einen Zinnring abdichtet. Man bringt die Flasche waagrecht in einen Elektroofen u. dreht durch einen Motor 24 Stdn. bei 160° (Abb. im japan. Original). Nach 24 Stdn. filtriert man den Inhalt durch ein Saugfilter u. zieht das Alkali mit w. W. aus; man erwärmt das Filtrat u. gibt etwas festes Ba(OH)<sub>2</sub> (u. zwar entsprechend der Menge des im Zement vorhandenen SO<sub>3</sub>) zu, wodurch man SO<sub>3</sub><sup>—</sup> ausfällt. Man konz. die Lsg. durch Erwärmen u. leitet CO<sub>2</sub> hindurch (oder gibt etwa 2 g Ammoniumcarbonat hinzu), wodurch man Ca<sup>++</sup> u. Ba<sup>++</sup> fällt. Man filtriert u. verdampft das Filtrat u. filtriert wiederum, um das entstandene CaCO<sub>3</sub> u. BaCO<sub>3</sub> zu entfernen, verdampft u. titriert mit 0,1-n. HCl, Indicator: Methylorange. Man erhält Mol Alkali in der angewandten Menge Zement. Millimol (mM) Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O in 100 g Zement werden berechnet nach der Formel  $5b/a$ , worin  $a = g$  der Zementprobe,  $b = \text{cm}$  der verbrauchten 0,1-n. HCl. So gibt der japan. Handelszement C (mit anscheinend 0,30% Na<sub>2</sub>O u. 0,21% K<sub>2</sub>O) 7,61 mM/100 g (bei Verwendung von CO<sub>2</sub>-Gas) gegenüber 7,13 mM nach LAWRENCE SMITH. Ist Al in der Lsg. gel. u. enthält das verwendete Ba(OH)<sub>2</sub> Alkali, so könnte sich das Ergebnis etwas erhöhen. Dennoch entspricht die oben erhaltene Zahl einem Wert von 7,53 mM, der bei der Arbeitsweise (Zement : W. = 1 : 0,5, 28–31°, 3 Wochen; Ba(OH)<sub>2</sub> wird nicht zugesetzt, weil bei gewöhnlicher Temp. SO<sub>3</sub><sup>—</sup> nicht in Lsg. geht) erhalten wird. Der Einfluß der Elektrolyse der Zement-suspension auf die Lsg.-Geschwindigkeit des Alkalis soll noch erforscht werden. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 24. Nr. 513/23. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 57. Sept. 1934. [Orig.: japan.; nach dem Esperanto-Ausz. ref.]) G. HAAS.

**G. Kathrein**, *Die allgemeinen Grundlagen einer Vorausbestimmung der Beton-Druckfestigkeit*. Die Formeln für die Betonfestigkeit nach ABRAMS, GRAF u. LYSE werden miteinander verglichen. Eine vollständige Festigkeitsformel sollte Wasserzementfaktor u. Mischungsverhältnis berücksichtigen. Aus Unters. von WEISGERBER u. SUENSON wird geschlossen, daß sich bei gießfähigem Beton die Festigkeitslinien für verschiedene Mischungsverhältnisse stark nähern. (Tonind.-Ztg. 58. 1035–36. 22/10. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

**P. P. Budnikow und N. S. Kassijan**, *Über die quantitative Bestimmung von Quarz, Cristobalit und Tridymit in Dinassteinen*. Es wird ausführlich die Anwendungsmöglichkeit der Kathetometermethode des Lab. für Tonindustrie (Berlin) für Dinassteine krit. besprochen. (Betriebslab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1932. Nr. 4. 39–48.) KLEVER.

**L. R. Raymond**, *Praktische Methoden zur Prüfung von Wärmeisolistoffen*. Die Wärmeleitfähigkeit von Isolierstoffen kann in der Weise geprüft werden, daß man auf zwei in „85°/ig. MgO“ gebettete elektr. Heizplatten eine ebensolche Scheibe des zu untersuchenden Stoffes aufsetzt, oberhalb deren sich nochmals eine Schutzplatte befindet (beide in Kieselgur eingebettet) u. mittels Thermoelementen die Temp. an der Unten- u. Obenseite der Scheibe (z. B. mit Untentemp. von 300, 600, 900 u. 1200° F) bestimmt. Als Vergleichssubstanz wird 85°/ig. MgO empfohlen. Das spezif. Gewicht wird durch Einbringen eines gewogenen Stückes in Hg zur Best. des Vol. ermittelt, die lineare Schrumpfung durch Aufzeichnen von Linien in bestimmtem Abstand auf einen Block u. Best. des Abstandes vor u. nach Erhitzen, die Bruchfestigkeit durch Auflegen auf zwei Messerschneiden u. Belastung einer aufgesetzten Messerschneide bis zum Bruch. (Chemist-Analyst 23. Nr. 3. 8. 10. Juli 1934. Long Beach, Cal.) R. K. MÜLLER.

**R. W. Demjanow**, *Vorrichtung zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von wärmeisolistierenden und Baumaterialien*. Bei der beschriebenen Vorr. wird die Temp. an der elektr. Heizplatte anliegenden u. der entgegengesetzten Seite einer zylindr. Scheibe gemessen u. aus diesen Temp., der der Heizplatte zugeführten elektr. Energie u. den Dimensionen der Wärmeleitungscoeff. berechnet. (Ber. allruss. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija wssessojusnogo teplotchnitscheskogo Instituta] 1934. Nr. 2. 34–36. März.) R. K. MÜLLER.

**Otto Henry Amandus Kröger**, Altona-Klein-Flottbeck, und **Otto Adolf Oswald**, Hamburg, *Herstellung von Glaswolle aus einer dickfl. Glasmasse unter Verwendung von Spinnrüden*, die seitlich an dem Glasbehälter sitzen u. den Faden an die in üblicher

Weise benutzten Trommeln abgeben. — Zeichnung. (A. P. 1 968 693 vom 27/5. 1931, ausg. 31/7. 1934. D. Prior. 27/5. 1930.) M. F. MÜLLER.

**Carl Alfeis**, Hamburg, *Isolierstoffe mit Glasgespinsteinlage*. a) *Gegen Feuchtigkeit isolierender, wasserdichter, nicht faulender und nicht quellbarer Stoff* nach D. R. P. 531 861, dad. gek., daß Glasfilz oder Glasgespinstbahnen, gegebenenfalls nach vorheriger Behandlung mit Klebstoffen, wie Äthyl-, Acetyl-, Vinylcellulosen, Kautschuk-, Bakelitlsgg. o. dgl., als Träger für die Einbettung in feuchtigkeitsisolierende Stoffe verwendet werden. — b) *Isoliermaterial* nach D. R. P. 531 861, dad. gek., daß 1. der in wasserdichtende Mittel einzubettende Isolierstoffträger (I) aus organ. Fasern u. Glasfasern (II) besteht, — 2. der I aus Glasgespinst (III) der beschriebenen Art besteht, welches in Rohpappenbrei eingebettet ist, — 3. der I aus Pappe, Papier oder Textilgewebe der beschriebenen Art besteht, welche einseitig oder beiderseitig mit III beklebt sind. — c) *Herst. von Formlingen und Belägen auf beliebigen Flächen aus dem Isolierstoff* nach D. R. P. 531 861, dad. gek., daß 1. die feuchtigkeitsisolierenden, wasserbeständigen Massen, wie Bitumen, Pech o. dgl., auf die Flächen oder in Formen gespritzt u. darauf die II aufgeblasen werden, wobei dieser Vorgang zur Erzeugung mehrschichtiger Körper gegebenenfalls beliebig oft wiederholt wird, — 2. die II mit Asbest- oder Cellulosefasern vermischt werden, — 3. die Formlinge oder Beläge durch Überzug mit mörtelartigen Stoffen verfestigt werden. (D. R. PP. 556 702 Kl. 80 b vom 9/9. 1931, ausg. 9/7. 1934. 571 699 Kl. 80 b vom 21/4. 1932, ausg. 6/7. 1934 u. 592 047 Kl. 80 b vom 3/5. 1933, ausg. 3/8. 1934. Zus. zu D. R. P. 531 861; C. 1933. II. 4351.) HOFFMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Erzeugung farbiger oder farbig gesinterter Oberflächen auf gebrannten Ziegel- und Tonwaren durch Einführung von Metallchloriden in die Brennkammer*, dad. gek., daß sublimierende Metallchloride, insbesondere FeCl<sub>3</sub>, benutzt werden. (D. R. P. 598 872 Kl. 80 b vom 12/11. 1929, ausg. 28/6. 1934.) HOFFMANN.

**Bruno Böttcher**, Berlin, *Herstellung von Porzellanmassen aus Rohkaolin*, gegebenenfalls unter Zusatz gebräuchlicher Mager- u. Flußmittel o. dgl., 1. dad. gek., daß Rohkaolin durch Mahlen zur prakt. Kolloidfeinheit gebracht, in W. suspendiert u. mit alkal. Elektrolyten versetzt wird, worauf nach dem Absetzenlassen der Verunreinigungen, wie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> u. Glimmer, die Suspension abgezogen u. gegebenenfalls entwässert wird, — 2. Anwendung des Verf. nach 1. auf die beim bisher üblichen Schlämmen von Rohkaolin anfallenden quarz- u. feldspathaltigen Rückstände. (D. R. P. 601 500 Kl. 80 b vom 17/10. 1929, ausg. 20/8. 1934.) HOFFMANN.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin, Deutschland, *Herstellung gesinterter Gegenstände aus reinen Metalloxyden*. Die Oxyde werden je nach ihrem Feinheitsgrad mit mehr oder weniger verd. Säure vermischt, worauf die M. in porösen Formen verformt u. bis zur Sinterung gebrannt wird. Für feingemahlene Oxyde wird eine verdünntere Säure verwendet als für grobkörnigeres Material. Beispielsweise wird für eine Korngröße von 0,015 mm verd. HCl von 1° B<sub>e</sub> benutzt. (E. P. 410 988 vom 14/7. 1933, ausg. 21/6. 1934. D. Prior. 15/7. 1932.) HOFFMANN.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung dichter Körper aus reinem Magnesium- oder Berylliumoxyd*. Um das Dichtbrennen dieser Oxyde bei Temp. von 1700—1800° zu erleichtern, werden ihnen geringe Mengen eines nicht plast. Oxyds, z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zugesetzt. Auf 10—30 Mole des Grundstoffes wird 1 Mol Zusatzoxyd benutzt. (E. P. 764 024 vom 17/11. 1933, ausg. 14/5. 1934. D. Prior. 19/11. 1932.) HOFFMANN.

**Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H.**, Bochum, *Herstellung hochfeuerfester Steine* unter Verwendung einer pulverförmigen Grundmasse, die etwa 50 Gewichts-% des Steines ausmacht, deren Korngröße unter 0,1 mm liegt, u. die durch Mischung eines im wesentlichen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehenden Stoffes, wie Korundstaub, mit im wesentlichen aus SiO<sub>2</sub> bestehenden Stoffen, wie Quarzit- oder Silbersandstaub, gebildet wird, wobei die Kieselsäure 10—30 Gewichts-% der pulverförmigen Grundmasse ausmacht, nach D. R. P. 589 959, dad. gek., daß 1. für das ebenfalls etwa 50% des Steines bildende Grobkorn an Stelle von Korund als Rohstoff andere bei der Herst. von Schamottesteinen u. feuerfesten Spezialsteinen übliche Magerungsmittel benutzt werden, — 2. als Bindemittel Kalk Verwendung findet. (D. R. P. 599 679 Kl. 80b vom 2/11. 1933, ausg. 7/7. 1934. Zus. zu D. R. P. 589 959; C. 1934. I. 1543.) HOFFMANN.

**Richard Henry Marie Bernard du Pré de Saint Maur**, Frankreich, *Hitzebeständiger Zement*, bestehend aus Hüttenzement, dem 20—80% calcinierter Bauxit



u. feuerfeste Schamotte zugefügt sind. (F. P. 765 582 vom 8/3. 1933, ausg. 12/6. 1934.)

HOFFMANN.

**Francis Vivian Wythes, A. M. I. E. E.**, Kew Gardens, England, *Herstellung wasserdichter Zementgegenstände*. Zementmassen werden vor dem Verformen mit oxydierbaren Ölen vermischt oder nach dem Verformen mit solchen Ölen getränkt. Nach dem Abbinden des Zementes werden die Gegenstände auf etwa 500° erhitzt, um die Öle zu oxydieren u. zu polymerisieren. (E. P. 414 100 vom 19/1. 1933, ausg. 23/8. 1934.)

HOFFMANN.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Leroy C. Stewart**, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung poröser Magnesiazementmassen* durch Vermischen eines Gemenges aus MgO u. MgCl<sub>2</sub>- oder MgSO<sub>4</sub>-Lsg. mit 0,05—2,0% Mg-Pulver als Gasbildner. (A. P. 1 965 538 vom 27/4. 1932, ausg. 3/7. 1934.)

HOFFMANN.

**Johns-Manville Corp.**, V. St. A., *Herstellung poröser Bauelemente*. 25 (Teile) Asbestfasern werden mit 75 Portlandzement u. 186 gekörntem Bimsstein vermischt. Die M. wird mit W. angemacht u. unter hydraul. Pressen zu Platten verformt, die nach dem Abbinden des Zements auf die gewünschte Größe geschnitten werden. (F. P. 765 227 vom 24/11. 1933, ausg. 5/6. 1934.)

HOFFMANN.

**Babcock & Wilcox Co.**, V. St. A., *Herstellung wärmeisolierender, hochporöser Gegenstände*. 40 (Teile) Kaolin, 20 feingemahlene Schamotte u. 40 Holzmehl werden mit W. zu einem Brei vermischt, in welchen Luft eingeblasen wird. Die entstehende schaumige M. wird verformt u. bei ca. 95° getrocknet. Die Formlinge werden gebrannt, wobei das Holzmehl ausbrennt u. feine Poren hinterläßt. (F. P. 766 013 vom 24/11. 1933, ausg. 20/6. 1934.)

HOFFMANN.

**Robert Malaisé**, Frankreich, *Herstellung poröser Kunststeinmassen*. In einer Betonmischmaschine werden saponinhaltige Pflanzenextrakte unter Zusatz von W. in Schaum übergeführt, der mit Gipsmörtel vermischt wird. Der hierbei entstehende poröse Mörtel kann hierauf verformt werden. (F. P. 763 607 vom 8/11. 1933, ausg. 3/5. 1934.)

HOFFMANN.

**Deutsche Heraklith Akt.-Ges.**, Simbach, Bayern, *Nachhalldämpfende Wandverkleidung* aus Platten, die aus durch Bindemittel zusammengehaltenen Faserstoffen bestehen, dad. gek., daß die in unverputztem Zustand auf die Wände aufgetragenen Platten, z. B. aus gewöhnlicher Holzwole, deren Fasern Querschnittsabmessungen von 1:1 bis 1:4 haben, u. durch ein Bindemittel, z. B. Sorelzement, zusammengehalten werden, derart locker gepreßt sind, daß ihre Oberfläche unregelmäßig verteilte u. ausgestaltete Erhöhungen, Vertiefungen u. offenliegende Hohlräume aufweist. (D. R. P. 660 996 Kl. 37f vom 3/10. 1930, ausg. 4/8. 1934. Oe. Prior. 24/9. 1930.)

HOFFMANN.

**Lüneburger Isoliermittel- und Chemische Fabrik Akt.-Ges.** (Erfinder: Höboldt), Lüneburg, *Herstellung von Isolierstoffen durch Vermischen von leichten Magnesiumcarbonaten mit zellstoffhaltigen Substanzen*, dad. gek., daß 1. als zellstoffhaltige Substanz Holzschliff verwendet wird, — 2. auf 60 (Teile) MgCO<sub>3</sub> etwa 40 Holzschliff Verwendung finden, — 3. das Erzeugnis in Form von Leichtbauplatten hergestellt wird. (D. R. P. 601 218 Kl. 80b vom 28/7. 1933, ausg. 10/8. 1934.)

HOFFM.

**Henri Jean Ulysse Vignes-Genevière**, Frankreich, *Masse zur Herstellung von Fliesen o. dgl.*, bestehend aus 1500 (Teilen) Kunstkorund, 1300 Zement, 100 Sand, 300 BaSO<sub>4</sub> u. 100 TiO<sub>2</sub>. An Stelle von Zement kann auch ein Gemisch aus MgO u. MgCl<sub>2</sub>-Lsg. verwendet werden. (F. P. 763 588 vom 8/11. 1933, ausg. 3/5. 1934.)

HOFFM.

**Edward Albert Overy**, Comondale, und **Joseph Henry Overy**, Lingdale, England, *Herstellung von Ziegelsteinen* aus einem Gemisch aus beispielsweise 25 (Teilen) Ton u. 75 Eisensteinschiefer, welches nach dem Verformen bei 900—1200° gebrannt wird. (E. P. 413 861 vom 21/6. 1933, ausg. 16/8. 1934.)

HOFFMANN.

**Jean Marie Large**, Frankreich, *Herstellung von Kunststeinen*. Feine dolomit. Sande werden mit Kalk u. W. vermischt, worauf die M. durch hydraul. Pressen verformt u. im Autoklaven gehärtet wird. (F. P. 763 662 vom 10/11. 1933, ausg. 4/5. 1934.)

HOFFMANN.

**David Wolochow**, Ottawa, Ontario, Canada, *Herstellung von Kunststeingegenständen*. Chrysolithasbest wird mit einer Mineralsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl o. dgl.), deren Konz. 60% nicht übersteigen soll, vermischt, worauf die plast. M. verformt u. bei Temp. über 100° getrocknet wird. (A. P. 1 962 577 vom 2/4. 1932, ausg. 12/6. 1934.)

HOFFMANN.

**Rostone, Inc.**, Lafayette, V. St. A., *Herstellung eines künstlichen Baustoffes*, dad. gek., daß 1. Flugasche, die dem Verbrennungsprozeß von Staubkohle entnommen ist,

mit Erdalkalioxyd u. W. vermischt wird, — 2. die Flugasche vor dem Mischen mit W. behandelt wird, — 3. der Mischung vor der Behandlung mit W. ein Auswitterungsverhinderungsmittel beigefügt wird, — 4. als Erdalkalioxyd Kalk verwendet wird, — 5. als Auswitterungsverhinderungsmittel Harz benutzt wird, — 6. die Behandlung bei dem schon geformten Baustoff u. unter Anwendung feuchter Hitze erfolgt, — 7. das zur Behandlung verwendete W. in der geformten M. zurückgehalten wird, bis die M. die gewünschte Umwandlung erfahren hat. (D. R. P. 600 437 Kl. 80b vom 12/3. 1933, ausg. 23/7. 1934.)

HOFFMANN.

**Francois Cementation Co. Ltd.**, London, übert. von: **Les Travaux Souterrains**, Paris, *Verfestigung von Mauerwerk und von Bodenschichten*. Es wird diesen eine wss. Aufschlämmung von feinverteilterm quellbarem Ton u. ein Quellungsmitel für diesen, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gegebenenfalls beide Stoffe in Mischung, eingespritzt. Darauf wird ein Fällmittel für gequellten Ton, das mit diesem einen stark raumerfüllenden Nd. bildet, wie  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , nachgespritzt. (E. P. 415 644 vom 22/1. 1934, ausg. 20/9. 1934. Schwz. Prior. 1/11. 1933.)

MAAS.

**Rudolf Minařík**, Brünn-Řečkovice, Tschechoslowakei, *Herstellung von Spielplätzen*, dad. gek., daß gebackener u. zerkleinerter Ton (ca. 100 Teile) mit gebranntem, pulverisiertem Kalk (ca. 15 Teile), Zement (ca. 1,5 Teile), pulverisiertem Glimmer (ca. 4 Teile) u. zerkleinertem Sand (ca. 10 Teile) vermengt u. durch Befeuchten mit W. u. nachfolgendes Walzen verbunden wird, wobei während des Walzens noch eine Schicht hart gebackenen u. bis auf die Größe von Mohnkörnern zerkleinerten Tones aufgebracht wird. Die Zusatzschicht kann ihrerseits aus zwei Schichten bestehen, von denen die obere aus feiner zerkleinertem Ton besteht als die untere. Der pulverisierte Kalk kann (für eine rote Farbe des Spielplatzes) mit in A. gel. u. mit W. vermengtem Phenolphthalein gemischt werden, während für eine grüne Farbe des Spielplatzes weiß oder gelblich gebackener u. mittels Lsgg. von Metallsalz (z. B. Chromsalz) gefärbter Ton zur Verwendung gelangt. (Jugoslaw. P. 10 745 vom 3/4. 1933, ausg. 1/3. 1934.)

FUHST.

[russ.] **N. S. Ssimonow**, Die Laven des Kasbek-Gebictes als säurefestes Baumaterial. Leningrad-Moskau-Nowossibirsk: Gos. nautsch.-techn. gorno-geol.-neft. isd. 1934. (41 S.) 4 Rbl.

## VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

**N. E. Pestow**, *Die neuesten Methoden zur Gewinnung von kombinierten Düngemitteln*. Übersicht. (Chemist. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialisticheskogo Semledelija] 1934. Nr. 3. 85—86. März.)

SCHÖNFELD.

**M. Gerlach**, *Zur Phosphorsäurefrage*. Erklärung u. Besprechung der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Löslichkeit; die Bezeichnung „wasserlöslich“ kommt nur dem Superphosphat zu. Die Annahme v. WRANGELLS u. WILHELMJS, daß die Pflanzen nur die in der Bodenfl. gel.  $\text{P}_2\text{O}_5$  aufnehmen u. diese Menge ihnen genüge, bzw. daß zur Lsg. der Thomasmehl- $\text{P}_2\text{O}_5$  keine Säure notwendig sei, wird durch die Ergebnisse der Praxis nicht bestätigt, da die Pflanzen außer der in der Bodenfl. enthaltenen  $\text{P}_2\text{O}_5$  noch weitere sehr hohe Mengen benötigen, die sie mit Hilfe saurer Wurzelabscheidungen lösen u. dann sofort mit dem Bodenwasser aufnehmen. Das Extraktionsverf. v. WRANGELLS entspricht nicht den natürlichen Verhältnissen, da es mit viel zu großen W.-Mengen arbeitet. Besprechung der Wrkg. der im Super- u. Rhenaniaphosphat sowie Thomasmehl enthaltenen Nebenbestandteile: Mg ist im Boden an sich genügend vorhanden, bzw. wird durch Wirtschaftsdünger oder Kalisalze reichlich ersetzt; die Wrkg. von Mn u. J ist noch unklar; die Möglichkeit, durch Verwendung  $\text{SiO}_2$ -reicher Düngemittel die Fruchtbarkeit des Bodens zu steigern, wird für n. Gaben bezweifelt, u. der Kalkgeh. dieser 3 Dünger schließlich ist allein nicht in der Lage, größere Säureschäden auszugleichen. (Superphosphat [Berlin] 10. 73—81. Aug. 1934. Berlin.)

LUTHER.

**M. I. Kantor**, **E. I. Dundur** und **R. M. Bass**, *Verfahren zur Beseitigung ungünstiger physikalischer Eigenschaften von Ammonsalpeter, die mit seiner Hygroskopizität zusammenhängen*. Die Angaben der Patentliteratur, daß man einen physikal. befriedigenden *Kalkammonsalpeter* durch Vermischen einer gesätt.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. mit fein gemahlenem  $\text{CaCO}_3$  herstellen könne, fanden keine Bestätigung. Die günstigsten Bedingungen für die Verbesserung der hygroskop. Eig. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  durch Überführen in *Kalkammonsalpeter* oder *Gipsammonsalpeter* bestehen in der Vermischung

gleicher Mengen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u.  $\text{CaCO}_3$  oder Gips in festem, fein vermahlenem Zustande. Man erhält streufähige Prodd. Am günstigsten wäre Vermischen des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit Torf, soweit dieser die Explosivität des Nitrats nicht steigern würde. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitschskogo Semledelija] 1934. Nr. 3. 78—82. März.)

SCHÖNFELD.

**P. A. Baranow**, *Über die Anwendung von Ammonsalpeter als Düngemittel*. Kritik der Vorschläge zur Red. der Hygroskopizität des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. seines Zusammenbackens. Es wird empfohlen, das  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in gel. Form anzuwenden. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitschskogo Semledelija] 1934. Nr. 3. 82—85. März.)

SCHÖNF.

**H. Liesegang**, *Ein dreijähriger Felddüngungsversuch mit Kalisalzen auf austauschbarem Boden unter Beidüngung mit Magnesiadüngerkalk (Dolomit)*. Ein mit 3 verschiedenen K-Salzen u. z. T. unter Beidüngung mit Mg-Düngerkalk (als Ersatz für mittels Erhitzung in Dampf hergestellte bas. K-Salze) durchgeführter Vers. zeigte eine starke Wrkg. der K-Düngung u. besonders der bas. Kalisalze, da in den allermeisten Fällen durch den Dolomitekalk die Versauerung des frisch gerodeten Waldbodens stark gemindert, u. der Ertrag gegenüber den unvermischten K-Salzen noch gesteigert wurde. Es wurde bestätigt, daß die durch Basenentzug stärker versauerten Böden meistens auch so stark an K u. Mg verarmen, daß sie die anspruchsvolleren Kulturpflanzen ohne Düngung mit Mg-haltigen K-Salzen nur ungenügend mit diesen beiden wichtigen Nährstoffen versorgen können. (Ernährg. d. Pflanze 30. 319—24. 1/10. 1934. Bonn-Poppelsdorf, Inst. f. Chemie d. Landw. Hochsch.)

LUTHER.

**Arnold Kornfeld**, *Die Bedeutung des Kaliums für die Öbohne. (Glycine hispida Moench.)* Durch K wird der prozentige Ölgeh. der Samen zwar gesenkt, was aber durch die gleichzeitige Erhöhung der Ernteerträge ausgeglichen wird, während der Geh. an verdaulichem Eiweiß in Samen u. Stroh u. die Gesamteiweißerte erhöht werden. K allein fördert zwar die Bldg. von Wurzelknöllchen, zur Gewebeneubldg. sind aber  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gaben unerlässlich. K dient ferner als Transportregler für Stärke, hebt die Frostfestigkeit u. übt eine wassersparende bzw. die Transpiration hemmende Wrkg. aus. Schließlich werden noch die Verteilung der einzelnen Nährstoffe in der Pflanze im Laufe des Wachstums, sowie einige K-Mangelerscheinungen (Herabsetzung der Keimfähigkeit u. Triebkraft der Samen, Neigung der Samenschale zum Aufspringen u. a.) besprochen. (Ernährg. d. Pflanze 30. 335—43. 15/10. 1934. Mediasch (Rumänien), Siebenbürg.-Sächs. Landw. Lehranst.)

LUTHER.

**Richard Schwarz**, *Die Wirkung des Kaliums unter verschiedenen Belichtungsverhältnissen auf den Samenertrag von Westerwoldischem Weidelgras (Lolium italicum var. westerwoldicum)*. Vierjährige Gefäßverss. mit von 0,25—2,0 g steigenden K-Gaben je Gefäß; eine Hälfte erhielt die volle Belichtung, die andere nur 10%. Die Reinheit, das 1000-Korngewicht u. der Ertrag an gebrauchsfähigem Saatgut wurden durch die Kalidüngung erhöht, die beiden letzteren waren in der unbeschatteten Reihe größer; auf die Keimfähigkeit hat die K-Düngung verschiedenigerichtet gewirkt, u. ebenso die Beschattung auf jene u. die Reinheit. Bei ungünstigen Lichtverhältnissen, also in sonnenärmeren Jahren, können also durch stärkere K-Gaben noch ansehnliche Ertragssteigerungen erzielt werden, während dieselben K-Mengen unter günstigen Lichtverhältnissen keinen Mehrertrag im Verhältnis zu einer niedrigeren K-Düngung abwerfen. Eine reichlich bemessene K-Versorgung der Böden ist daher imstande, die Schwankungen des Ernteertrages in Jahren ungünstiger Witterung zu verringern. (Ernährg. d. Pflanze 30. 293—99. 15/9. 1934. Landsberg (Warthe), Inst. f. Grünlandwirtsch. der Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalten.)

LUTHER.

**Julius Stoklasa**, *Neue Forschungen über die Bedeutung des Kaliums beim Aufbau neuer lebender Pflanzenmasse*. Unterss. über die Bilanz der oxydativen u. reduktiven, durch das Element K hervorgerufenen Prozesse bewiesen, daß die Radioaktivität des K, u. zwar seine  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen, eine hohe physiol. Wrkg. im Protoplasma der chlorophyllhaltigen u. -losen Zellen hervorriefen. Die Keimung wurde beschleunigt, die Keimenergie u. die Erträge wurden erhöht, sowie die Mechanik der Zellvermehrung u. die Erhöhung der photosynthet. Prozesse in den Chlorophyllapp. günstig beeinflusst. Hierbei hatten die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen des K (in Form von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) fast dieselbe, manchmal sogar eine größere Wrkg. als die des Ra; gleichzeitig wurde bewiesen, daß diese Strahlen auch in der Nacht eine volle photosynthet. Wrkg. hervorriefen. K ist also tatsächlich als der Motor der Wachstumsenergie der Pflanzen u. beim Aufbau neuer lebender Pflanzenmasse zu betrachten. Die Zers. des  $\text{KHCO}_3$  in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , O u. Ameisensäure u. deren weitere Zers. in Formaldehyd u. O ist ein endothermer Vorgang, der

ebenso wie die Dynamik der photosynthet. H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Assimilation nur durch K hervorgerufen wird, das, wie langjährige Verss. des Vf. ergaben, nicht durch Mg ersetzt werden kann. (Ernährg. d. Pflanze 30. 299—307. 15/9. 1934. Prag.) LUTHER.

**M. D. Bachulin**, *Zur Frage der Wirkung von Kalk, Magnesium und Kupfer auf Hochmoorboden*. Für Hafer hat sich Düngung mit der halben, zur Neutralisation des Bodens erforderlichen Ca-Menge als die günstigste erwiesen, für Flachs  $\frac{2}{3}$  dieser Menge. Mg-Zusatz zum Ca war nicht günstig. Cu wirkte stimulierend u. steigerte (in kleinen Mengen) den Flachs-ertrag um das Dreifache. Bei Hafer war eine Wrkg. des Cu nicht klar feststellbar. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija] 1934. Nr. 7. 48—55. Juli.) SCHÖNFELD.

**Fr. Tobler**, *Die Düngung von Faserpflanzen und ihre Beurteilung*. (Vgl. C. 1933. II. 2582.) Vf. bedient sich bei der Unters. des Einflusses bestimmter Ernährungsweise auf die Bastfaser der anatom. Methode, mit der man unmittelbar an den eigentlichen Wertgegenstand der Kulturpflanze herankommt. K wirkt auf die Bldg. der Wände von Bastfasern im allgemeinen günstig, am wirksamsten für gute Faser ist schwefelsaures Kali. Ob bei der Weide die physikal.-techn. Eigg. des Holzkörpers, bzw. bei den Baumwollhaaren die Art u. Häufigkeit der Drehungen des Haares durch Düngung beeinflusst werden kann, bedarf noch der Unters. (Ernährg. d. Pflanze 30. 313—18. 1/10. 1934. Dresden.) LUTHER.

**Gerlach**, *Der Einfluß der Schwarzbrache, Grün- und Strohdüngung auf den Stickstoffhaushalt des Bodens und seine Erträge*. Bei zwei Verss. der Jahre 1902—1906 bzw. 1911—1918 wurden durch Schwarzbrache die Erträge des nächsten Jahres wesentlich erhöht; eine weitere Nachwrkg. besonders bzgl. der N-, Körner- u. Strohernten trat jedoch nicht ein, u. der N-Haushalt wurde ungünstig beeinflusst. Vorteilhafter war eine Klebrache an Stelle der Schwarzbrache. Die Verwendung von Salpeter nach Schwarzbrache erwies sich auf dunklem, sandigem Lehmboden als nicht erforderlich, während sie auf hellem, humus- u. N-armem Sandboden notwendig war. Die Wrkg. von untergepflügten Gründüngungslupinen auf den folgenden Roggen war ausgezeichnet u. machte sich bei den Halmfrüchten bis zum 5. Jahre günstig bemerkbar, wobei die Gesamterträge bedeutend höher als bei Schwarzbrache waren. Wirtschaftlicher aber war es, die reifen Lupinen zu ernten u. nur die Stoppeln unterzupflügen. Frisches Stroh wirkte bei sämtlichen Verss. nachteilig auf die Verwertung des Boden-N u. den Ertrag. Wenn auch dieser schädliche Einfluß auf die Entw. der darauffolgenden Früchte nach einer  $\frac{1}{2}$ -jährigen Verrottung im Boden aufhörte, so blieb doch der Gesamtertrag hinter dem der strohfreien Teilstücke zurück. Die Wrkg. von Salpeter u. Ammonsulfat neben oder nach Stroh war verschieden, meistens jedoch geringer als diejenige dieser Salze ohne Stroh. Wurde aber zu Stroh jedes Jahr Salpeter gegeben, stellte sich das C:N-Verhältnis in der zugeführten M. auf 20:0,7, u. die nachteilige Wrkg. des frischen Strohes auf den Ertrag wurde aufgehoben. Kurze Besprechung der künstlichen Strohvergärung. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. 13. 360—79. Sept. 1934. Berlin.) LUTHER.

**Fr. Scheffer**, *Bodenkundliche Voraussetzungen für die Düngerwirkung*. Allgemeinverständliche Darst. der physikal., chem. u. biolog. Eigg. des Bodens, die am günstigsten beim humosen, milden Lehm ausgeprägt sind. Ferner sind die Böden die fruchtbarsten, bei denen der Bodenkomplex neben den Nährstoffen hauptsächlich durch Kalk u. H im ungefähren Verhältnis von 4:1 abgesätt. ist. Derartige Böden besitzen nicht nur den für das Pflanzenwachstum günstigen neutralen Rk.-Zustand, sondern auch die äußerst wichtige Eig. der Pufferung, u. schließlich zeichnen sie sich bei reger bakterieller Tätigkeit durch eine zumeist dauerhafte Krümelung aus. (Ernährg. d. Pflanze 30. 333—35. 15/10. 1934. Halle [Saale].) LUTHER.

**E. M. Emmert** und **F. K. Ball**, *Der Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf die Ausnutzbarkeit von Nitrat, Phosphat und Kali durch die Tomatenpflanze*. Bodenproben wurden auf konstant 10, 20 u. 40% W. gehalten u. mit Tomaten bepflanzt. Dabei ergab sich folgendes: Trockener Boden führt zu starker Verholzung u. dunkelgrüner Färbung. Mit steigendem W.-Gehalt steigt die Saftigkeit unter Aufhellung der Färbung. Das Grüngewicht ist proportional dem W.-Geh. Der W.-Geh. der Pflanze schwankt mit dem W.-Geh. des Bodens. 20% Bodenfeuchtigkeit führte zu höherer Nitratkonz. in der Pflanze als 40%. Höchste Nitratkonz. in der Pflanze bei 10% Bodenfeuchtigkeit. Die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Konz. der Pflanze ist direkt abhängig von der Höhe der Bodenfeuchtigkeit. Hohem Geh. an Bodenfeuchtigkeit entsprach niedrige K<sub>2</sub>O-Konz. (Soil Sci. 35. 295 bis 306. 1933.) GRIMME.

**W. A. Sserdjukow**, *Zur Frage der Capillarwanderung der Düngemittel im Boden.* Capillare Übertragung der Düngemittel wurde nicht nur bei Laboratoriums- u. Vegetationsverss., sondern auch bei Feldverss. festgestellt. Die Capillarsteigung von  $P_2O_5$ ,  $NH_3$  u.  $K_2O$  ist bei Ackerboden auf 6—8 cm beschränkt; die Hauptmenge der Dünger wird in der Zone, in die sie eingeführt wurden, adsorbiert. Sehr groß ist die Capillarwanderung von Nitraten u. erreicht in Feldverss. in 1 Monat 40 cm, bei künstlicher Bewässerung bis 1 m. Nach abnehmender Capillarwanderung ergibt sich die Folge  $NO_3$ ,  $NH_3$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ . (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija.] 1934. Nr. 4/5. 37—46. April/Mai.) SCHÖNFELD.

**W. T. Mc George**, *Phosphatnutzung in alkalischen Kalkböden.* Die Unfruchtbarkeit alkal. CaO-Böden beruht vor allem auf der Nichtabsorption der Phosphat- u. wahrscheinlich auch anderer Ionen, weniger auf direkter Giftwrkg. des freien Alkalis. Die Ausnutzung der Phosphate auf solchen Böden beruht nicht einfach auf deren Löslichkeit, sondern wird bewirkt durch Zusammentreffen verschiedener Faktoren, welche durch  $CO_2$  ausgel. werden. (J. Amer. Soc. Agron. 25. 351—54. 1933. Tucson [Ariz.]) GRIMME.

**Gabriel Bertrand** und **Yonosuke Okada**, *Über das Vorkommen von Blei im Ackerboden.* (Ann. Inst. Pasteur 51. 52—54. 1933. — C. 1933. I. 4019.) SCHWALBACH.

**F. L. Munro** und **W. Newton**, *Die Wachstumshemmung von Pilzen durch Chemikalien.* Bericht über Verss. mit Phenolen, Farbstoffen u. Metallsalzen. Die Wirkungskurven gegenüber Pilzen u. Erträglichkeitskurven gegenüber Weizenkeimpflanzen sind im Original einzusehen. (Sci. Agric. 14. 560—64. Juni 1934. Saanichton [B. C.]) GRI.

**Chas. L. Stracener**, *Insekten in gelagertem Reis in Louisiana und ihre Bekämpfung.* Vf. schlägt eine Mischung von  $CS_2$  mit der  $4\frac{1}{2}$ -fachen Menge  $CO_2$  zur Begasung vor. Die Wrkg. ist sehr gut, auch ist die Mischung nicht brennbar. Näheres im Original. (J. econ. Entomol. 27. 767—71. Aug. 1934.) GRIMME.

**Oliver I. Snapp** und **J. R. Thomson**, *Weitere Versuche zur Bekämpfung des Pirsichbohrers im Saatbeet und an Obstbäumen.* Vergleichende Spritzverss. mit p-Dichlorbenzol in Emulsion mit Baumwollsaatöl u. Mineralöl. Erstere schnitt am besten ab. (J. econ. Entomol. 27. 771—79. Aug. 1934.) GRIMME.

**G. H. Godfrey**, *Chlorpikrinschädigungen bei Gewächshauspflanzen.* Bericht über beträchtliche Pflanzenschädigungen. (Science, New York [N. S.] 77. 583. 1933.) GRI.

**E. F. Guba** und **E. B. Holland**, *Einfluß von Blausäuregas auf vorher mit Kupferfungiciden gespritzte Gurkenpflanzen.* Sowohl bei mit sauren als bei mit alkal. Kupferbrühen gespritzten Pflanzen wirkte HCN-Gas in hohem Maße schädigend. Es empfiehlt sich, die Begasung der Cu-Behandlung vorauszuschicken. (Agric. Exp. Stat. Amherst, Massachusetts. Bull. 303. 15 Seiten. 1933.) GRIMME.

**B. P. Nikolski**, *Die Aussichten der physikochemischen Bodenuntersuchung. I. Bodenlösung.* Theoret. Bedeutung der Unters.-Methodik von Bodensgg. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazia ssozialistitscheskogo Semledelija.] 1934. 61—64. Juni.) SCHÖNFELD.

**Maximilian Steiner**, *Die kryoskopische Bestimmung des osmotischen Wertes der Bodenlösung.* Die kryoskop. Methode zur Best. des osmot. Wertes wird auf die Unters. der Bodensg. angewendet. Beim Auspressen von Bodenproben ist der angewendete Preßdruck ohne Einfluß auf den osmot. Wert des anfallenden Preßsaftes. Zur Best. konz. Lsgg. (Gefrierpunkt  $-5^{\circ}$ ) wird entweder der im bestimmten Verhältnis verd. Saft kryoskopiert u. auf die unverd. Probe umgerechnet oder direkt mit einem bis  $-10^{\circ}$  reichenden Thermometer kryoskopiert. (Ber. dtsh. bot. Ges. 52. 16—25. 22/2. 1934. Stuttgart, Botan. Inst. d. techn. Hochschule.) LINSER.

**Ludwig Matischek**, *Bodenuntersuchungen in Zuckerfabriken.* Beschreibung eines vom Vf. ausgearbeiteten App. zur Schlüßmanalyse, der colorimetr. Best. der H-Ionenkonz. im 1-n. KCl-Auszug, der Best. der hydrolyt. Acidität u. des Verf. von DIRKS-SCHEFFER zur Feststellung des Düngerbedürfnisses. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 57. (14.) 313—16. 1933. Allscott [England.]) LUTHER.

**Eichinger**, *Unkrautflora und Kalkzustand des Bodens.* Bei chem. Bodenunterss. sollte immer die Beobachtung des Unkrautbestandes mit herangezogen werden, da dies für die Beratung unbedingt notwendig ist. Eine rein schemat. Auswertung der gefundenen Kalkzahlen kann zu großen Fehlschlüssen führen, da es bisher noch kein Bodenunters.-Verf. gibt, das einwandfrei die pflanzenphysiol. Auswertung dieser Zahlen erlaubt. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. 12. 401—24. 1933. Pforten, N/L.) LUTHER.

**T. H. Hopper**, *Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Gesamtkohlenstoff im Boden*. Beschreibung eines prakt. Verbrennungsofens nebst Absorptionsbatterie. Alles Nähere durch die Figur des Originals. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 142 bis 143. 1933. Fargo [N. Dak.]) GRIMME.

**Barrett Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Russel M. Jones**, New Brunswick, N. J., V. St. A., *Düngemittel*. Harnstoff wird mit einem KCl-Düngesalz gemischt, welches frei von Verunreinigungen, wie NaCl u. MgCl<sub>2</sub>, ist, die mit dem Harnstoff hygroskop. Prodd. bilden. Superphosphat u. NH<sub>3</sub> können dem Gemisch noch zugefügt werden. Man erhält nach dem Verf. nicht hygroskop., gut lagerbeständige Mischdünger. (A. P. 1 966 820 vom 28/3. 1931, ausg. 17/7. 1934.) KARST.

**Marc Degusseau**, Frankreich, *Düngemittel*. Zur Erhitzung der für die Vergärung des Mülls erforderlichen Luft werden namentlich im Winter Verbrennungsgase von benachbarten Müllverbrennungsöfen verwendet. Eine Vorr. zur Durchführung des Verf. ist beschrieben. (F. P. 43 725 vom 24/7. 1933, ausg. 9/8. 1934. Zus. zu F. P. 753 608; C. 1934. I. 3107.) KARST.

**Johan Leonard Leopold Halme**, Kotka, Finnland, *Ungeziefervertilgungs- und Möbelreinigungsmittel*. Es besteht aus 50 (%) Bzn., 30 Petroleum, 10 Naphthalin, 10 Terpentin u. 10 Tropfen Nitrobenzol je 1 Fl. (Finn. P. 15 926 vom 3/9. 1932, ausg. 25/8. 1934.) DREWS.

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**B. Geier**, *Zur Lage der Metallversorgung der deutschen Industrie aus eigenen Erzen*. (Metall u. Erz 31. 444—51. Okt. 1934. Berlin.) PANGRITZ.

**K. P. Kosin**, *Elektrische Erforschung von Vorkommen seltener Metalle*. Es wird gezeigt, daß der Verlauf von unterird. Adern, z. B. von Quarzgängen bei Wolframitvorkk. u. dgl., sich aus den Widerstandsänderungen in einem Stromkreis zwischen zwei Elektrodenebenen auf der Bodenoberfläche entnehmen läßt. (Seltene Metalle [russ.: Redkie Metally] 3. Nr. 3. 29—32. Mai/Juni 1934.) R. K. MÜLLER.

**H. S. Rawdon**, *Über die Entwicklung der Metallurgie des Eisens während der letzten fünf Jahre*. Zusammenfassender Bericht über die Entw. auf dem Gebiete der nichtrostenden Stähle, des Schweißens, der Herst. von Schweißbeisen, ferner auf dem Gebiete der Schneidestähle, des Gußeisens, des Korrosionsschutzes u. der Stahlbearbeitung. (Metals and Alloys 5. 207—12. Okt. 1934. Div. Met., National Bur. Stand.) EDENS.

**Sam Tour**, *Über die Entwicklung der Metallurgie der Nichteisenmetalle während der letzten fünf Jahre*. Zusammenfassender Bericht über die Gebiete des Al, Cu, Pb, Mg, Ni, Zn und deren Legierungen. (Metals and Alloys 5, 213—16. Okt. 1934.) EDENS.

**W. Berndt**, *Das sogenannte Eisenschwammverfahren und seine Bedeutung für die Edelstahlherzeugung*. Kurze Beschreibung des Herst.-Verf. nach EDWIN u. die Bedeutung des Eisenschwammverf. für die Stahlindustrie Rußlands, Norwegens u. Deutschlands. (Metallbörse 24. 1242. 29/9. 1934.) FRANKE.

**Hans Esser und Günther Ostermann**, *Einfluß der Wärmebehandlung auf die magnetische Sättigung unlegierter Stähle*. Es wird berichtet über die Messung der magnet. Sättigung von Elektrolyteisen u. unlegierten Tiegelstählen nach dem Verf. von STÄBLEIN u. SCHROETER. Für Elektrolyteisen wird dabei eine magnet. Sättigung von 22580 Gauss ermittelt, während für den Zementit auf rechner. Wege ein Sättigungswert von 13220 Gauss ermittelt wird. Ferner wird mit demselben Verf. der Einfluß des C-Geh., der Abschrecktemp., der Wasser- oder Ölhärtung, sowie der gestuften Härtung auf den Restaustenitgeh. von unlegierten Stählen bestimmt. Für jeden C-Geh. ergibt sich ein Maximum an Restaustenitmenge beim Überschreiten der E—S-Linie. Bei höherer Abschrecktemp. nimmt die Restaustenitmenge ab, infolge der zunehmenden Wärmespannungen. Die Verss. über den Einfluß der Ölhärtung bzw. der gestuften Härtung bestätigen frühere Ergebnisse über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf den Restaustenitgeh. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 173—76. Okt. 1934. Aachen, Mitt. Eisenhüttenmänn. Inst.; T. H.) EDENS.

**Hans Esser und Gerhard Momm**, *Die Änderung der magnetischen Sättigung beim Anlassen abgeschreckter unlegierter Stähle*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach einer Besprechung einer Vers.-Anordnung nach STÄBLEIN u. SCHROETER zur Messung der magnet. Sättigung bei höheren Temp. wird über Verss. an reinen Eisencarbonyl-Kohlenstoff-

legierungen, sowie an Tiegelstählen mit 0,4—1,7% C, ferner an einem Stahl mit 2% C u. 2% Mn berichtet. Hierbei wird der Einfluß des Anlassens auf die magnet. Sättigung der aus dem  $\gamma$ -Gebiet in W. abgeschreckten Proben untersucht. Dabei wird aus den Ergebnissen gefolgert, daß der Austenitzerfall schon unterhalb 130° einsetzt u. daß die Zerfallsgeschwindigkeit mit steigender Temp. rasch zunimmt, wobei angenommen werden muß, daß die magnet. Umwandlung des Zementits von der Teilchengröße abhängig ist, u. erst nach Anlassen auf Temp. oberhalb 250° in Erscheinung tritt. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 177—80. Okt. 1934. Aachen.) EDENS.

**H. L. Miller**, *Kupfer als Legierungselement für Stahl*. Es wird zusammenfassend auf die Vor- u. Nachteile eines Cu-Zusatzes zu unlegierten u. legierten Stählen eingegangen. (Metals and Alloys 5. 227—28. Okt. 1934.) EDENS.

**C. Sykes und H. Evans**, *Einige Besonderheiten der physikalischen Eigenschaften der Eisen-Aluminiumlegierungen*. Zur Unters. wurden Proben aus schwed. Eisen oder Leitungsschienen mit hochprozentigem Al im Hochfrequenzofen an Luft verschmolzen, in Kokillen gegossen u. dann zu passenden Stücken geschmiedet oder gehämmert. Die Hauptverunreinigungen waren 0,3% Si u. 0,06% C. Die therm. Ausdehnung wurde untersucht an Legierungen von 0—16 Gewichtsprozent Al. Bei Legierungen von etwa 12% Al u. mehr ergab sich eine Diskontinuität des therm. Ausdehnungskoeff. bei Temp. von etwa 500° an. Bei Messungen des elektr. Widerstandes an Legierungen von 0—11% Al wurde völlige Unabhängigkeit des Kaltwiderstandes von den Abkühlungsbedingungen festgestellt. Zwischen 11 u. 16% Al steigt beim Abschrecken von Temp. von 200—600° der Kaltwiderstand mit der Abschrecktemp. Bei langsamem Abkühlen erhält man diesen Effekt nicht. Legierungen dieses Bereiches bestehen bei allen Temp. aus einer festen Lsg., man muß deshalb annehmen, daß die Neuordnung der Atome bei langsamer Abkühlung stattfindet u. der ausgeglichene Aufbau zu einer Abnahme des Widerstandes führt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 145. 529—39. 2/7. 1934.) WOECKEL.

**C. Sykes und J. W. Bampfyld**, *Physikalische Eigenschaften von Eisen-Aluminiumlegierungen*. Neben den im vorst. Ref. untersuchten Eigg. von Fe-Al-Legierungen werden noch spez. Wärme, D., Korrosionsfestigkeit u. Zunderfestigkeit geprüft. Die spez. Wärme nimmt bei Temp. von 20—100° mit steigendem Al-Geh. etwas zu, während die D. schnell abnimmt. Der Korrosionswiderstand von Legierungen mit 10—15% Al ist größer als der eines 5%ig. Ni-Stahles. Die Prüfung erfolgte mit Seewasser, das einmal auf die Proben versprüht wurde, im anderen Falle befanden sich die Proben in einem Dampfkessel mit Seewasser bei einer Temp. von 194°. Eine gute Zunderfestigkeit erhält man für Temp. bis 1100° mit einem Al-Geh. von 10% für höhere Temp. sind Gehalte bis zu 15% notwendig, um eine hinreichende Lebensdauer zu erhalten. (Iron Coal Trades Rev. 129. 375—77. Foundry Trade J. 51. 181—83. Sept. 1934.) WOECKEL.

**H. Ruderer**, *Grundzüge der Aluminiumelektrolyse*. Eingehende Darlegung der Herst. von Roh-Al mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse [HALL-HEROULT-Verf.]. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 82. 105—09. 9/6. 1934. Grevencbroich, Erftwerk.) GOLDBACH.

**H. Schmitt und L. Lux**, *Aluminium in der Elektrotechnik*. Übersicht der Verwendungsmöglichkeiten. (Aluminium 17. Nr. 9. 5—15. Sept. 1934. Lautawerk [Lausitz].) SKALIKS.

**E. Herrmann**, *Die Aluminiumfolie und ihre Verwendungen*. Übersicht. (Aluminium 17. Nr. 9. 15—19. Sept. 1934. Neuhausen, Schweiz.) SKALIKS.

**Paul Spitaler**, *Eigenschaften und Verwendung des Hydronaliums*. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 82. 162—65. 9/6. 1934. Bitterfeld.) GOLD.

**Fritz Hansgirg**, *Die elektrothermische Gewinnung von Magnesiummetall*. Da Mg kein beständiges Carbide liefert, Störung durch Carbidgeb. nicht eintritt, wird Red. des Oxyds auf elektrotherm. Wege mit Kohle versucht. Die zur Red. notwendige Temp. liegt über dem Kp. des Metalls, Mg kann deshalb bei therm. Red. nur in Dampf-Form gewonnen werden. Die Rk.  $MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$  ist eine umkehrbare Gleichgewichts-rk.; bei der Abkühlung erhält man im Kondensator kein metall. Mg, sondern eine innige Mischung von MgO u. C in äquimolekularer Form. Die neuen Verss. gingen davon aus, die Gleichgewichtskonstante nach der NERNST-VAN'T HOFFSchen Regel zu berechnen u. den Existenzbereich von Mg-Dämpfen + CO zu verwirklichen, ohne im Ofenraum ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Dazu war nötig, im Ofenraum eine Temp. herzustellen, hoch genug, um das Gleichgewicht gänzlich auf die  $(Mg + CO)$ -

Seite zu verschieben. Die Temp. wurde auf Grund einer modifizierten Dampfdruckbest. nach MAYER zu 2200—2300° ermittelt. — Prakt. Durchführung der Red. u. der Überführung des primär gewonnenen, feinpulverigen Mg in fl. Metall wird beschrieben. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 82. 109—12. 9/6. 1934. Radentheim, Österreich.-Amerikan. Magnesit A. G.)  
GOLDBACH.

**Paul Spitaler**, *Entwicklung und heutiger Stand des Elektronmetalls*. Nach einem geschichtlichen Überblick werden die für die Praxis wesentlichen Ergebnisse der metallograph. u. kristallograph. Forschung besprochen. Anschließend wird über die Eigg., die Herst.- u. Weiterverarbeitungsverf. u. die Verwendung der Elektron-Guß-, Preß-, Schmiede- u. Walzgeringungen berichtet. (Berg- u. hüttenmänn. Jb. montan. Hochschule Leoben 82. 113—21. 9/6. 1934. Bitterfeld.)  
GOLDBACH.

**H. Dustin**, *Bericht über die ersten Versuchsergebnisse des belgischen Untersuchungsausschusses zur Erforschung des Verhaltens von Metallen bei höheren Temperaturen*. Kurzer Auszug der C. 1934. II. 3035 referierten Arbeit. (Iron Coal Trades Rev. 129. 369—70. 14/9. 1934.)  
FRANKE.

**A. Baader**, *Begünstigt Druck das Rosten von Eisen?* Verss. einer planmäßigen Nachprüfung der Unterss. von SPLITZGERBER an Siederohren, auf deren Oberflächen Punkt- u. Strichkerben angebracht worden waren, mit Kondensat, fließendem u. ruhendem W. ergaben, daß die Bldg. von Rostbeulen auf der Gegenseite der Kerbstellen unter besonders günstigen Umständen möglich ist, doch läßt sich diese Erkenntnis nicht verallgemeinern, da Vf. nur 5% aller Vers.-Ergebnisse zum Beweis hierfür heranziehen kann, wobei auch bei diesen Fällen eine nicht sichtbare Verletzung der Schutzhaut wahrscheinlich ist. Von großer Bedeutung bei den Rostungserscheinungen erwiesen sich W.-Beschaffenheit, Walzhautbeschaffenheit, Stärke der Kerbschläge, die nicht zu nahe beieinander liegen dürfen, u. besonders die Art des Auf liegens des Eisens beim Kerben. — An beachtenswerten Nebenerkenntnissen sind zu nennen: die Abzeichnung makroskop. nicht sichtbarer Formen von Schutzhautverletzungen durch die Rostverteilung, die bessere Eignung von Kondensat gegenüber Brunnenwasser bei Rostungsverss. u. die Unterteilung der Rostauflagerungen in eine untere schwarze Ferro- u. in eine obere braune Ferrischicht, wobei z. B. in Brunnenwasser die untere stärker als die obere entwickelt ist, während im Kondensat das Umgekehrte der Fall zu sein scheint. (Korros. u. Metallschutz 10. 235—41. Okt. 1934. Köln.)  
FRANKE.

**W. A. Karnitzkij und N. A. Golubew**, *Die Säurekorrosion des technischen Eisens in Gegenwart von Schwefligsäureanhydrid (SO<sub>2</sub>)*. Es wird über Korrosionsverss. an Eisennägeln berichtet, aus denen hervorgeht, daß der Korrosionsvorgang des techn. Eisens in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HCl in Ggw. von gel. Gasen (SO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S) bedeutend beschleunigt wird, u. zwar bei der Korrosion in HCl in gleichem Maße, während bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das gel. SO<sub>2</sub> einen größeren Einfluß ausübt. Dabei ist die Korrosionsgeschwindigkeit in Ggw. von gel. SO<sub>2</sub> der SO<sub>2</sub>-Konz. parallel; außerdem ist sie von der H<sub>2</sub>-Ionenkonz. abhängig. Eine maximale Beschleunigung der Korrosion findet bei 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> statt. Die beschleunigende Einw. des SO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>S wird durch die an verschiedenen Stellen der Metalloberfläche u. mit verschiedener Geschwindigkeit entstehenden FeS-Filme, die als Lokalelemente wirken, erklärt. (Korros. u. Metallschutz 10. 190—95. Aug. 1934. Rostower Mediz. Inst.)  
EDENS.

**Wilhelm Palmaer**, *Über das Verhalten des rostfreien Stahles gegen Korrosion*. In einem Vortrag entwickelt Vf. auf Grund eigener zahlreicher früherer Versuchsergebnisse die Auffassung, daß die Korrosionsbeständigkeit des gewöhnlichen rostfreien Cr-Stahles durch die Lokalelementtheorie gedeutet werden kann. Vf. geht dabei näher ein auf die Auflösungs geschwindigkeit des rostfreien Stahles in Säuren u. auf die Widerstandsfähigkeit dieser Stähle gegen Rosten, d. h. Korrosion in einer feuchten Atmosphäre in Ggw. von O<sub>2</sub>. Weiterhin wird der Einfluß eines Zusatzes von Cu zu rostfreiem Stahl erörtert, wobei nach Ansicht des Vf. sämtliche diesbezügliche Korrosionserscheinungen sich ebenfalls durch die Lokalelementtheorie erklären lassen. Schließlich wird auf die sachgemäße Ausführung von Korrosionsproben näher eingegangen. (Korros. u. Metallschutz 10. 181—90. Aug. 1934. Stockholm.)  
EDENS.

**C. Bärenfänger**, *Korrosion der Schiffshaut durch niedrige Seetiere*. Geschichtlicher Überblick über die Verss., durch Anstriche der verschiedensten Art u. Zus. die Schiffsböden gegen Anwuchs u. Durchbohrung des korrosionsfesten Überzuges durch niedere Seetiere, besonders durch Seepocken, zu schützen, da durch den Anwuchs die Geschwindigkeit der Seeschiffe stark vermindert wird u. ein Mehrverbrauch an



Kohlen bis zu 29% eintreten kann. (Umschau Wiss. Techn. 38. 711—13. 2/9. 1934.)

FRANKE.

**Thomas J. Finnegan** und **Richard C. Corey**, *Über die Entrostung von Eisen.* Es wird festgestellt, daß Fe-Draht sich entrostet läßt durch  $H_2SO_4$  unter Zusatz eines Beschleunigungsmittels, ferner durch Ammoniumcitrat u. schließlich durch NaOH u. Zn. Alle 3 Verff. sind erfolgreich; die Verb. NaOH u. Zn ist besonders zu empfehlen, da das Fe selbst dabei nicht angegriffen wird. Das Abbürsten der Proben dabei ist zwecklos. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 89—90. 1933. New York, New York Steam Corporation.)

EDENS.

—, *Über ein neues in Amerika erfundenes Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen.* Beschreibung eines neuen, in Amerika unter dem Namen „Granodizing“ eingeführten Verf. zur Herst. von Überzügen aus  $Zn_3(PO_4)_2$  von ungefähr 0,02 mm Stärke. Im Gegensatz zu den meisten anderen Verff. gestattet diese Methode die Anwendung von Wechselstrom bei gewöhnlicher Frequenz u. 110 Amp. Ausführliche Angaben über die prakt. Durchführung des Verf. bei der Herst. von Überzügen auf Eisen, Stahl, Zink u. Cadmium. (Synthet. appl. Finishes 5. 59, 66. Juni 1934.)

**E. Arendt**, *Innere Korrosion des Zinks.* Vf. stimmt auf Grund seiner Verss. der Auffassung zu, daß die Passivität des Zn auf der Bldg. eines passiven Films von geringer Dicke ( $10 \mu$ ) auf der Oberfläche des Zn beruht. — Vf. findet beim wochenlangen Stehenlassen von Zn in Säuren eine innere Korrosion, die von dem passiven Film überdeckt wird. Diese innere Korrosion wird erleichtert durch die Verschiedenheit der chem. Eigg. des oberflächlichen Films u. der inneren Metallmasse. Ist das Metall ganz mit einer passiven Schicht bedeckt, so diffundieren die negativen Ionen durch den passiven Film hindurch u. reagieren mit den tieferen Schichten;  $H_2$  wird im Innern frei, das Gas kann dann durch den Film hindurchbrechen (Abb.). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 142—43. 9/7. 1934.)

REUSCH.

**Joseph Schulein**, *Elektrolytische Behandlung des Zinks.* Durch Wechselstrombehandlung in einem schwefelsäurehaltigen Chromsäurebad wird das Zn oberflächlich in noch nicht näher bekannter Weise derart verändert, daß seine Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion bedeutend erhöht wird. Das Metall färbt sich dabei tiefschwarz. (Trans. electrochem. Soc. 66. 4 Seiten. 1934. Chicago, Ill., Schulein Corp. Sep.)

**Maurice André Ripoche** und **André Maxime Fridberg**, Frankreich, *Erhitzung schmelzflüssiger Metallbäder.* Man hängt hierzu stabförmige Heizelemente nach Art der Tauchsieder in das schmelzfl. Metallbad. Um einen Angriff des geschm. Metalles auf die Heizelemente zu verhindern, werden diese in ein Hilfsmetall eingebettet, das die Heizelemente nicht angreift u. sich auch mit dem Metall der Schmelze nicht legiert. Bei Zn-Bädern verwendet man Pb als Hilfsmetall, das gleichzeitig den Angriff des Zn auf die Behälterwandung verhindert. Es wird eine hierfür geeignete Vorr. beschrieben. (F. P. 769 059 vom 12/5. 1933, ausg. 18/8. 1934.)

MARKHOFF.

**Leo D. Jensen**, Chicago, Ill., V. St. A., *Elektrolytische Herstellung von Chrompulver.* Als Elektrolyt dient eine  $CrO_3$ -Lsg. hoher Konz. Die Elektrolyse erfolgt bei so hoher Stromdichte, daß eine lebhaft H-Entw. eintritt. Als Kathodenmaterial ist Al geeignet. Die Temp. des Bades soll  $48^\circ$  nicht übersteigen. Beispiel: Man verwendet ein Bad, das 400 g  $CrO_3$  u. 4 g  $H_2SO_4$  im Liter enthält. Badtemp.  $25^\circ$ , Stromdichte 4 Amp/Quadrat Zoll. Nach 1 Stde. hat sich ein leicht ablösbarer Nd. gebildet, der sich ohne weiteres zerpulvern läßt. (A. P. 1 968 490 vom 27/11. 1931, ausg. 31/7. 1934.)

MARKHOFF.

**Reinhard Straumann**, Waldenburg bei Basel, Schweiz, *Bimetallische Unruhe*, dad. gek., daß der eine Komponententeil des Reifens aus einer nichtmagnet., rostfreien, durch Ausscheidungshärtung vergütbaren Legierung besteht u. der zweite Komponententeil aus anisotrop gewalztem oder geredemtem Zn oder Metall vom Zn-Typus hergestellt ist. Die Komponenten eines solchen Bimetalles haben einen Unterschied in der therm. Ausdehnung von 6—8  $\mu$  je Temp.-Grad u. einen hohen Elastizitätsmodul. (D. R. P. 603 293 Kl. 33a vom 22/9. 1933, ausg. 26/9. 1934.)

**Deutsche Edelstahlwerke A. G.**, Krefeld (Erfinder: **August Rehmann**, Düsseldorf), *Werkzeug zum Bearbeiten von magnetisiertem Material*, dad. gek., daß 1. der aus nichtmagnetisierbarem Werkstoff bestehende Werkzeugkörper an der Schneide mit Hartmetall bestückt ist, — 2. der mit Hartmetall bestückte, nichtmagnetisierbare Werkzeugkörper aus Ni-Stahl oder Mn-Stahl besteht, — 3. die nichtmagnetisierbaren Werkzeugkörper in einem Fräskopf aus nichtmagnetisierbarem Werkstoff, wie P-Bronze,

Bronze, Ni-Stahl, Mn-Stahl eingesetzt sind. (D. R. P. 603 133 Kl. 49b vom 28/10. 1932, ausg. 22/9. 1934.) MARKHOFF.

**Comp. des Forges de Chatillon-Commentry et Neuves-Maisons, Paris, Schweißmittel für nichtrostende Stähle mit hohem Chromgehalt**, gek. durch eine Suspension eines aus 10—20 Raumteilen Fe-Silicat, 30—60 Mn-Silicat u. 60—20 eines 60—80% Mn enthaltenden Ferromangans bestehenden pulvrigen Gemisches in einem fl. Klebstoff oder in Alkalisilicat. (D. R. P. 602 790 Kl. 49h vom 12/9. 1933, ausg. 17/9. 1934.) MARKHOFF.

**Julius von Bosse und Kurt Richter, Deutschland, Herstellung von Metallüberzügen durch Kathodenzerstäubung**. Die Dicke der verwendeten Elektroden soll in der Größenordnung der freien Weglänge der Metallatome liegen. Arbeitet man z. B. bei einem Druck von 0,1 mm Hg, welcher einer freien Weglänge von 0,3 mm entspricht, so verwendet man eine große Anzahl von Au-Drähten von 0,3 mm  $\phi$ , wobei der Abstand von Draht zu Draht 20 mm sein soll. Wenn das Füllgas CO<sub>2</sub> ist, erhält man bei 1050 V die besten Ergebnisse. (F. P. 766 586 vom 24/3. 1932, ausg. 30/6. 1934.) MARK.

**Associated Appliances Ltd., England, Siegfried Deutsch und Hans Rudolf Deutsch, Österreich, Herstellung elektrolytisch plattierter glatter Bleche und Bänder**. Nach der Entfernung von anhaftendem Oxyd, z. B. durch ein Sandstrahlgebläse, werden die aufgerauhten Bleche elektrolyt. mit Cu u. darauf mit Ni überzogen. Die Dicke der Cu-Schicht soll 10—25  $\mu$ , die der Ni-Schicht 10—30  $\mu$  betragen. Die Bleche werden dann in inerte Atmosphäre geglüht, um die Haftung der Überzüge durch Eindiffundieren zu verbessern. Danach werden die so behandelten Bleche k. oder w. gewalzt. (F. P. 768 682 vom 12/1. 1934, ausg. 10/8. 1934. Ind. P. 20 708 vom 19/3. 1934, ausg. 8/9. 1934.) MARKHOFF.

**Max Brunner, Zürich, Schweiz, Elektrolytisches Verbleien**. Nach der Reinigung der zu überziehenden Oberfläche, z. B. mit dem Sandstrahlgebläse, bringt man auf galvan. Wege eine Zwischenschicht aus Ni, Cu, Cd, Co oder Cr an. Man erhält festhaftende, korrosionsbeständige Überzüge. (Schwz. P. 168 739 vom 1/4. 1933, ausg. 2/7. 1934.) MARKHOFF.

**Standard Sanitary Mfg. Co., übert. von: Erwin Sohn, Louisville, Ky., und Edward D. Meanor, Sewickley, Pa., V. St. A., Herstellung von Chrombädern**. Man setzt einer Lsg. von CrO<sub>3</sub> geringe Mengen eines Persulfats zu u. erhitzt unter weiterem Zusatz von Perboraten oder Peroxyden. Beispiel: Man löst 900 g CrO<sub>3</sub> u. 2,5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 1500 ccm W. u. erhitzt auf 100°. Dann gibt man 53 g NaBO<sub>3</sub>, das in wenig W. gel. ist, der CrO<sub>3</sub>-Lsg. hinzu. Schließlich gibt man soviel W. zu, daß 1 Gallone Lsg. erhalten wird. Der Elektrolyt arbeitet mit guter Tiefenwrkg. u. mit hoher Stromausbeute. (A. P. 1 967 789 vom 10/7. 1933, ausg. 24/7. 1934.) MARKHOFF.

**United Chromium, Inc., New York, N. Y., übert. von: Henry Mahlstedt, Waterbury, Conn., V. St. A., Herstellung porenfreier Chromüberzüge**. Man erhält porenfreie Chromüberzüge aus den bekannten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen CrO<sub>3</sub>-Lsgg., wenn man bei Temp. über 45° arbeitet u. eine möglichst niedrige Stromdichte anwendet. Beispiel: Bei Anwendung eines Elektrolyten, der 400 g CrO<sub>3</sub> u. 4 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Liter enthält, ist eine Temp. von 55° u. eine Stromdichte von 2,25 Amp./Quadratzoll geeignet. (A. P. 1 967 716 vom 9/1. 1932, ausg. 24/7. 1934.) MARKHOFF.

**Ferdinand Petit-Jean, Luckenwalde, Deutschland, Leitendmachen von Gipskörpern durch Aufbringen einer Silbernitratlösung auf die Oberfläche** der Gipskörper sowie durch nachfolgende Trocknung u. Behandlung mit gasförmigem H<sub>2</sub>S zur Herst. von galvan. Überzügen, dad. gek., daß nach der Trocknung der AgNO<sub>3</sub>-Lsg. u. vor der H<sub>2</sub>S-Behandlung die Körper der Einw. von gasförmigem NH<sub>3</sub> ausgesetzt werden. Die so erhaltene Schicht ermöglicht die Herst. von galvan. Abzügen von hoher Feinheit. (D. R. P. 602 786 Kl. 48a vom 24/5. 1933, ausg. 17/9. 1934.) MARKHOFF.

**Josef Keller, Basel, Schweiz, Herstellung von Schutzschichten auf Eisen**. Man erzeugt auf der Oberfläche der Teile eine Schicht aus einer Fe-Si-Legierung, indem man sie 1. den Dämpfen einer flüchtigen, in der Hitze zersetzbaren Si-Verb., wie SiCl<sub>4</sub>, aussetzt, — 2. in Fe-Si-Pulver einbettet oder eine Fe-Si-enthaltende Paste aufträgt u. erhitzt oder 3. mit Si-Pulver bedeckt u. erhitzt oder 4. die mit Fe-Si-Pulver bedeckten Gegenstände noch mit einem Überzug von mit Metallsalzen versetzter kolloidaler SiO<sub>2</sub> versieht u. beide Schichten dann auf den F. der SiO<sub>2</sub> erhitzt. Beispiel: Man erhitzt die zu überziehenden Teile auf 950° u. setzt sie den Dämpfen von SiCl<sub>4</sub> u. SiHCl<sub>3</sub> aus. (Schwz. P. 168 455 vom 24/1. 1933, ausg. 16/6. 1934.) MARKH.

**Ernst Kelsen**, Wien, und **Edgar Ausnit**, Bukarest, *Erzeugung dünner Eisenoxydschichten auf Eisenblechen*. Beim Glühen der Bleche wählt man die Temp. oder verändert sie während des Glühvorganges so, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Oxydschicht, deren Stärke 0,005 mm nicht überschreiten darf, kleiner als 0,001 mm je Minute ist. Zweckmäßig wird beim Glühen der vorher polierten Bleche der O-Partialdruck unter 5 mm Hg gehalten. Die Schichten wirken korrosionsschützend u. auch isolierend. Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von Magnetkernblechen. (Oe. P. 138 368 vom 10/7. 1931, ausg. 25/7. 1934.) MARKHOFF.

**Carter Carburator Corp.** übert. von: **Willett C. Magruder jr.**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Herstellung von Schutzüberzügen auf Zinklegierungen*. Man taucht die Teile in eine Lsg. von ZnCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>SCN u. Alkalichromat oder -bichromat u. gegebenenfalls NiCl<sub>2</sub>. Beispiel: Eine Zn-Legierung mit 4,1% Al, 2,7 Cu u. 0,03 Mg taucht man 5 Minuten in eine sd. Lsg. von 4 oz. NiCl<sub>2</sub>, 6 ZnCl<sub>2</sub>, 0,5 NH<sub>4</sub>Cl, 2 NH<sub>4</sub>SCN, 0,5 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. 1 gal. W. (A. P. 1967 715 vom 2/6. 1933, ausg. 24/7. 1934.) MARKH.

**Pierre Roger Giguët**, Frankreich, *Verzierung von Metalloberflächen*. Die Gegenstände werden zunächst vollständig elektrolyt. verchromt. Dann überzieht man die Teile der Oberfläche, die den Chromüberzug behalten sollen, mit Lacken oder anderen geeigneten Abdeckmitteln. Den Lacken setzt man zweckmäßig Bitumen zu. Schließlich wird der Cr-Überzug von den nicht abgedeckten Stellen in bekannter Weise entfernt. Bei Anordnung mehrerer Zwischenschichten vor dem Verchromen kann man durch entsprechende Arbeitsweise diese ebenfalls teilweise entfernen, wodurch eine größere Verschiedenartigkeit des Musters erzielt wird. (F. P. 768 656 vom 5/5. 1933, ausg. 10/8. 1934.) MARKHOFF.

## IX. Organische Industrie.

**S. F. Filippytschew** und **P. P. Petrow**, *Wirkung von Stickoxyden auf Aminoverbindungen*. Primäre aromatische Amine lassen sich in trockenem Zustand durch gasförmige Stickoxyde diazotieren. Da die Rk. exotherm ist, können unter bestimmten Bedingungen Selbstentzündungen vorkommen, besonders wenn die Konz. der Stickoxyde groß ist (Vers. mit 0,1—0,5 g Anilin, Kresidin u. a.). Es werden Vorkehrungen gegen die bei techn. Diazotierungen in den Ventilationskanälen beobachteten Brände vorgeschlagen. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlenost] 3. 351—55. 1933.) BERSIN.

**I. M. Kogan**, **A. N. Planowski** und **A. N. Jewdokimow**, *Über die Abscheidung von β-Naphthol in zwei Schichten*. Vers., die günstigsten Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Abscheidung des β-Naphthols beim Ansäuern der Alkalischemelze zu erfolgen hat, ergaben, daß niedrige Temp. u. hohe Konz. an Sulfit bei möglicher Abwesenheit von NaOH die quantitative Absonderung des β-Naphthols befördert, die Entmischungsdauer aber durch höhere Temp. (100°) herabgesetzt wird. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinkrassotschnaja Promyschlenost] 4. 227—29. 1934. Moskau, Farbstofflab. d. MENDELEJEWSCHEN chem.-technol. Inst.) MAURACH.

**A. M. Bulygina**, *Synthese von Fumarsäure*. Fumarsäure wurde durch Zuließenlassen von Furfurol zum Gemisch von NaClO<sub>3</sub>, W. u. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit einer Ausbeute von 74% erhalten. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 4. 43. 1934.) SCHÖNFELD.

**W. J. Sserdjukow**, *Stabile Katalysatoren für die Oxydation von Furfurol*. (Vgl. vorst. Ref.) Als Katalysator für die Oxydation des Furfurols bei der Fumarsäureherst. wird an Stelle von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ferrovandium oder Al—V (mit 8% V) vorgeschlagen. Die Rk.-Dauer kann dadurch von 10 auf 3 Stdn. reduziert werden. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 4. 43. 1934.) SCHÖNFELD.

**A. M. Bulygina**, *Synthese von 6-Methylcumarin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ausbeute an 6-Methylcumarin bei dessen Synthese aus p-Kresol u. Fumar- oder Maleinsäure betrug bei halbbetriebsmäßigen Vers. 40% der Theorie. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 4. 43—44. 1934.) SCHÖNFELD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Albert Rothmann**, und **Kurt Fricker**, Berlin-Charlottenburg), *Einführung von Aminoalkylgruppen in basische Gruppen organischer Verbindungen* der cycl., polycycl. u. heterocycl. Reihe u. ihrer Substitutionsprodd., dad. gek., daß man diese mit bas. Alkoholen in Ggw. oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln unter Zusatz eines Kondensationsmittels um-

setzt. — Man kocht z. B. *Anilin* mit  $\beta$ -*Diäthylaminoäthanol* (I) in Xylol in Ggw. von  $P_2O_5$  40—50 Stdn.; das erhaltene *Prod.* hat Kp.<sub>17</sub> 187—189°, Öl, l. in organ. Lösungsmitteln. Aus  $\alpha$ -*Aminopyridin* u. I (7—8 Stdn., 200°, im Ölbad), entsteht eine *Verb.* vom Kp.<sub>17</sub> 157—160°, — aus *6-Chlor-8-aminochinolin* u. I eine *Verb.* vom Kp.<sub>0,3</sub> 183 bis 185°, — aus *8-Amino-6-methoxychinolin* (II) u. I eine *Verb.* vom Kp.<sub>0,1</sub> 181—185°, — aus II u.  $\gamma$ -*Diäthylaminopropanol* eine *Verb.* vom Kp.<sub>0,1</sub> 195—200°. — Das  $P_2O_5$  wird zweckmäßig mit Sand vermischt. Brauchbar sind auch  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ , glasige  $H_3PO_4$ . (D. R. P. 602 049 Kl. 12p vom 10/5. 1932, ausg. 30/8. 1934.) ALTPETER.

I. G. *Farbenindustrie Akt.-Ges.*, Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkoholen*. Unterwirft man dem katalyt. Verf. nach E. P. 356 731; C. 1932. I. 1951 die *Myristin*-, *Palmitin*-, *Stearin*- u. *Ricinosäure*, erhält man die entsprechenden Alkohole, wie *Myristin*-, *Cetyl*-, *Octodecylalkohol* sowie *Octodecandiol*. (Schwz. PP. 169 231, 169 232, 169 233 u. 169 234 vom 27/3. 1931, ausg. 1/8. 1934. D. Prior. 7/4. 1930. Zus. zu Schwz. P. 154 502; C. 1932. II. 3013.) KÖNIG.

*Henkel & Cie. G. m. b. H.*, Düsseldorf, *Herstellung von höhermolekularen Thioschwefelsäureestern* durch Umsetzung von thioschwefelsauren Salzen mit organ. Verb., die im Molekül neben einem höhermolekularen aliphat. Rest ein austauschbares Halogenatom besitzen, wie  $\alpha$ -*Chlorododecan*,  $\alpha$ -*Bromtetradecan*,  $\alpha$ -*Halogenäthylcarbonsäureester*, *Mono-* oder *Polyhalogenfettsäureester*. — 29,6 Teile  $\alpha$ -*Joddodecan* werden in 200 Teilen A. gel. u. mit 28 Teilen  $NH_4$ -*Thiosulfat* auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Absaugen von dem überschüssigen  $NH_4$ -*Thiosulfat* wird die h. Lsg. konz. Dabei wird das  $NH_4$ -Salz des *S-Monododecylesters* der *Thioschwefelsäure* in Form von farblosen Lamellen, die in W. klar l. sind, erhalten. (F. P. 765 360 vom 11/12. 1933, ausg. 8/6. 1934. D. Prior. 22/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Harlan A. Bond, Metuchen, und Lee B. Smith, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Herstellung aliphatischer Aldehyde*. Niedrigmolekulare Alkohole werden mittels  $O_2$  in Ggw. eines Katalysators, der aus auf elektrol. Wege gewonnenen Ag-Krystallen besteht, zu den Aldehyden oxydiert. Dieser Katalysator kann noch bis zu 10% Metalloxyde, die bei der Rk. nicht zu Metallen reduziert werden, als Aktivatoren enthalten. Verwendung finden die Oxyde der Metalle *W*, *Th*, *Vd*, *Ce*, *Mo*, *Zn*, *Al* u. *Cr*. —  $CH_4O$  gibt mit  $O_2$  u. Ag-Metall als Katalysator bei 500—800° in guter Ausbeute *HCHO*. (Vgl. A. P. 1937381; C. 1934. I. 3800.) (A. P. 1 968 552 vom 15/4. 1930, ausg. 31/7. 1934.) KÖNIG.

Herbert Wittek, Schemberg b. Beuthen, *Herstellung von Cyanamiden, Cyanaten und Cyaniden der Alkalien, Erdalkalien und des Magnesiums* durch Einw. von  $NH_3$  oder  $HCN$  auf die entsprechenden Carbonate bzw. Oxyde oder oxydbildende Verb. bei Temp. oberhalb 400°, dad. gek., daß die Wand des Rk.-Raumes aus einem keram. Material besteht, das aus dem Mineral Cyanit bzw. mit Hilfe desselben hergestellt ist u. nicht mehr als 2%  $Fe_2O_3$  enthält. (D. R. P. 602 644 Kl. 12 k vom 10/2. 1931, ausg. 15/9. 1934.) MAAS.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., V. St. A., übert. von: Paul L. Salzberg und Euclid W. Bousquet, Wilmington, Del., *Herstellung von Laurylthiocyanat*. Eine 20%ig. alkoh. Lsg. von *Laurylchlorid* wird mit  $NaCNS$  in 10%ig. Überschuß 8 Stdn. bei 125° in einem geschlossenen Gefäß erhitzt. Nach dem Filtrieren wird aus der alkoh. Lsg. der A. abdest. Das zurückbleibende *Laurylthiocyanat* mit W. gewaschen. (A. P. 1 963 100 vom 29/12. 1932, ausg. 19/6. 1934.) M. F. MÜLLER.

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: Robert Burns Mac Mullin, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Alkalicarbamate. Alkalibarbonate* werden mit fl.  $NH_3$  oder mit wss.  $NH_3$ -Lsgg. mit über 35%  $NH_3$  bei Temp. von 50° an aufwärts bis zu 40° zu Alkalicarbamaten umgesetzt. — Z. B. ergeben gleiche Teile  $KHCO_3$  u. fl.  $NH_3$  bei einer Rk.-Temp. von 50° umgesetzt, ca. 94% *K-Carbat* +  $H_2O$  u. bei 70° u. einer Rk.-Dauer von 7 Stdn. 72% *K-Carbat*, während gleiche Teile  $NaHCO_3$  u. fl.  $NH_3$ , bei 50, 70 u. 90° umgesetzt, Ausbeuten zwischen 88 u. 97% ergeben. (A. P. 1 969 516 vom 6/4. 1934, ausg. 7/8. 1934.) EBEN.

I. G. *Farbenindustrie Akt.-Ges.*, Frankfurt a. M. (Erfinder: Leopold Laska, Oskar Haller und Arthur Werdermann, Offenbach a. M.), *Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phloroglucin und primären aromatischen Aminen*, bei denen mindestens noch eine OH-Gruppe des Phloroglucinkernes vorhanden ist, dad. gek., daß man *Phloroglucin* (I) mit prim. aromat. Aminen in Ggw. von W. u. gegebenenfalls noch in Ggw. von Säuren erhitzt, wobei in letzterem Falle die Bldg. der Triarylamino-benzole durch geeignete Wahl der Menge der Amine u. der zugesetzten Säure u. der

Erhitzungsdauer zurückgedrängt wird. — Man kocht z. B. I u. *Anilin* in W. 50 Stdn., wobei *Diphenyldiaminooxybenzol* entsteht, F. 110.<sup>0</sup> — Ebenso kann man mit *Toluidin*, *p-Anisidin*, *p-Chloranilin* umsetzen, ferner mit  $\beta$ -*Naphthylamin*. I u. *m-Nitranilin* liefern *1,3,5-Di-(3'-nitrophenylamino)-oxybenzol*, F. 183<sup>0</sup>, I. in h. NaOH. — Aus I u. *p-Nitranilin* in Ggw. von HCl entsteht *1,3,5-(4'-Nitrophenylamino)-dioxybenzol*, F. 205<sup>0</sup>, rotes Pulver, I. in h. W. u. verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., neben der *Dinitrophenylaminoverb.*, F. über 270<sup>0</sup>, unl. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Wendet man bei der Rk. viel HCl u. Nitranilin an, so entsteht vorwiegend die *Di-nitrophenylverb.* — Genannt sind ferner: *1,3,5-Di-(4'-nitromethoxyphenyl-2'-amino)-oxybenzol*, F. 229<sup>0</sup>, — *1,3,5-Di-(5'-nitromethoxyphenyl-2'-amino)-oxybenzol*, F. 240<sup>0</sup>, — *1,3,5-Di-(5'-nitromethylphenyl-2'-amino)-oxybenzol*, F. 280<sup>0</sup>, — *1,3,5-(5'-Nitromethylphenyl-2'-amino)-dioxybenzol*, F. 241<sup>0</sup>, — *1,3,5-Di-(4'-nitromethylphenyl-2'-amino)-oxybenzol*, F. 220<sup>0</sup>, — *1,3,5-Di-(4'-chlor-3-nitrophenylamino)-oxybenzol*, F. 201<sup>0</sup>, — *1,3,5-Di-(6'-chlor-3'-nitrophenylamino)-oxybenzol*, F. 236<sup>0</sup>, — *1,3,5-Di-(4'-chlorphenylamino)-oxybenzol*, F. 112<sup>0</sup>, — *1,3,5-Di-(3',4'-dichlorphenylamino)-oxybenzol*, — *1,3,5-(2',5'-Dichlorphenylamino)-dioxybenzol*, F. 205<sup>0</sup>, — *1,3,5-(2',4',5'-Trichlorphenylamino)-dioxybenzol*, F. 170<sup>0</sup>. (D. R. P. 601 996 Kl. 12 q vom 21/1. 1933, ausg. 29/8. 1934. E. P. 415 945 vom 22/1. 1934, ausg. 27/9. 1934. D. Prior. 20/1. 1933. F. P. 767 500 vom 20/1. 1934, ausg. 18/7. 1934. D. Prior. 20/1. 1933.) ALTPETER.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Radebeul-Dresden (Erfinder: **Curt Rätth**, Radebeul, und **Günther Pöhler**, Dresden), *Darstellung von Pyridylhydantoinen*, dad. gek., daß man in Abänderung des Verf. des Hauptpat. 566 094 hier als Ausgangsstoffe solche Ketone verwendet, die sich vom Pyridin oder Chinolin ableiten. — Man erhält z. B. aus *Pyridyl-3-äthylketon* in A. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NaCN u. CO<sub>2</sub> (10 Atm., 10 Stdn., 80°) das *5-(Pyridyl-β)-5-äthylhydantoin*, F. 178<sup>0</sup>, F. des *Hydrochlorids* 248 bis 249<sup>0</sup>. — *2-Äthoxypyridyl-5-äthylketon* (F. 44<sup>0</sup>; erhältlich aus *2-Äthoxy-5-cyanpyridin* nach GRIGNARD) liefert *5-(α-Äthoxy-pyridyl-β')-5-äthylhydantoin*, F. 135<sup>0</sup>. — *5-(α-Chlorpyridyl-β')-5-äthylhydantoin*, F. 196<sup>0</sup> aus *2-Chlorpyridyl-5-äthylketon* vom F. 90—91<sup>0</sup>. — *5-(Chinoly-γ)-5-äthylhydantoin*, F. des *Hydrochlorids* 290<sup>0</sup> (Zers.), aus *Chinoly-γ-äthylketon*. (D. R. P. 602 218 Kl. 12 p vom 12/11. 1932, ausg. 3/9. 1934. Zus. zu D.R.P. 566 094; C. 1933. I. 1018.) ALTPETER.

## X. Färberei. Farben. Druckerei.

**C. W. Wilson**, *Das Abziehen gefärbter Baumwollwaren*. Das Abziehen von Färbungen auf dem Jigger nimmt durchweg viel mehr Zeit in Anspruch als im Laboratorium. Beim Abziehen ist die Möglichkeit einer Faserschwächung im Auge zu halten. *Direkte Farben* sollte man stets völlig ausbleichen u. wieder auffärben; dies ist am besten mit Ti<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> oder Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> möglich. Viele Farbstoffe lassen sich mit einer Chlorkalkklauge von 3/4<sup>0</sup> Tw. bleichen; Behandlung mit Hydrosulfit ist nicht vorteilhaft. *Bas. Farbstoffe* sind sehr schlecht zu entfernen; man kocht mit einer NaOH-Lsg. von 3<sup>0</sup> Tw. 1 Stde., bleicht mit Chlorkalk von 3/4<sup>0</sup> Tw., säuert ab u. wäscht. *Küpenfarbstoffe des indigoiden Typs* reduziert man mit 1/2 Gallone *Glucosesirup*, 1 Gallone NaOH von 76<sup>0</sup> Tw. u. 1/2 Gallone *Pyridin* in 25 Gallonen W. Man arbeitet unter Flotte auf möglichst kurzem Bade. *Anthrachinonfarbstoffe* reduziert man mit 5 lbs. *Decamine A*, 5 lbs. *Hydrosulfitpulver*, 3 Pinten *Olein*, 1/2 Gallone *Pyridin* u. W. bis 25 Gallonen. *KMnO<sub>4</sub>* hat gute Wrkg., schwächt aber leicht die Faser. *Naphtholfarben* können mit der für Anthrachinonfarben genannten Mischung fast durchweg abgezogen werden. (Amer. Dyestuff Reporter 23. 527—29. 24/9. 1934.) FRIEDEMANN.

—, *Zwei neue Abziehmittel für die Textilindustrie*. Mit *Lissolamin A* der I. C. I. u. *Alkalihydrosulfit* lassen sich Azofarbstoffe, mit *Lissolamin V* Küpenfarbstoffe ohne Faserschädigung abziehen. (Rev. univ. Soics et Soics artific. 9. 581. August 1934.) SÜVERN.

—, *Eigenschaften von Farben und Farbstoffen auf Baumwolle*. Allgemeine Übersicht unter besonderer Berücksichtigung ind. Verhältnisse. Besprochen werden: Bas., Schwefel-, Küpen-, Alizarin- u. Naphtholfarbstoffe. (Indian Text. J. 44. 418—20. 30/9. 1934.) FRIEDEMANN.

**F. Schütz**, *Die Anwendung der lichtechten Direktfarbstoffe*. Das Arbeiten mit den Chlorantinitfarbstoffen der GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL ist beschrieben. Muster. (Mschr. Text.-Ind. 49. Fachheft III. 60—61. Sept. 1934.) SÜVERN.

—, *Das Färben von Ombré, Flammen auf Kunstseide oder Baumwolle.* Die Arbeitsweise für Ombréfarben ist erläutert. Muster. (Kunstseide 16. 378—79. Okt. 1934.) SÜVERN.

**E. Köster**, *Das Färben von Vistra.* Das Färben von Vistrageweben mit substantiven, Indanthren- u. Indigosolfarbstoffen, von Mischgeweben u. von Garn in Strangform ist behandelt. Muster. (Kunstseide 16. 379—83. Okt. 1934.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten.* Indanthrentürkisblau 3 GK Pulver fein für Färbung der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. färbt reiner u. grüner als die ältere 8 GK-Marke, es ist sehr lichtecht, leicht verküppbar, gut l., egalisiert gut, die Färbungen sind mit alkal. Rongalit-CL-Ätze weiß ätzbar. Die wichtigsten Indanthren- u. Algolfarbstoffe bringt die Firma für das Pigment-Klotzverf. als Pulver fein-Marken, Typ 8059 in den Handel. Eine Karte zeigt neue Modifarben auf Viscosekunstseide-Agfa bzw. Seide, zum großen Teil mit sehr lichtechten Sirius- u. Siriuslichtfarbstoffen hergestellt. — Karten der J. R. GEIGY A.-G. Basel zeigen Unifärbungen auf Wolle-Acetatkunstseide, ferner gefärbte Wolle mit Acetatkunstseideeffekten u. Halbwole mit Acetatkunstseideeffekten, moderne Farbtöne auf Wollstück, Färbungen auf Wollgarn mit hervorragend lichtechten Egalisierungsfarbstoffen, dann seewasserechte Färbungen auf Wollgarn u. direkte Farbstoffe. Band III der von der Firma herausgegebenen kleinen Handbücher behandelt Baumwolle, Kunstseide u. Mischgewebe mit Kunstseide. Ein neuer lichtechter Direktfarbstoff der Firma ist *Diphenylechtgelb 2 RL*, es hat schöne, volle, klare Goldnuance, ist sehr gut lichtecht u. egalisiert ausgezeichnet. Es eignet sich auch zum Färben von Mischgeweben aus Baumwolle u. Cellulosekunstseiden sowohl für sich, als auch als Kombinationsfarbstoff. (Mh. Seide Kunstseide 39. 444 bis 446. Okt. 1934.) SÜVERN.

**K. Stierwaldt**, *Neuerungen auf dem Gebiet der Indanthren- und Indigosolfarbstoffe.* Eigg. u. Verwendung von *Indanthrengelb 7 GK Pulver fein für Färbung, rotbraun RR Pulver fein für Färbung, -oliv T Pulver fein für Färbung, -türkisblau 3 GK Pulver fein für Färbung, -blau 3 GF Pulver fein für Färbung, -marineblau BF Pulver fein für Färbung, -direktschwarz RR u. G, Indigosolblau IBC u. -grau IBL* sind beschrieben. Muster. (Mschr. Text.-Ind. 49. Fachheft III. 56—57. Sept. 1934.) SÜVERN.

**G. B. Heckel**, *Ein Jahrhundert des Fortschritts in der Farbenindustrie.* Histor. Übersicht über die Entw. der amerikan. Farbenindustrie (Pigmente, Öle, Lacke usw.). (J. chem. Educat. 11. 487—93. Sept. 1934. Philadelphia, Pennsylvania.) SKALIJS.

**Hans Wagner**, *Der Anteil der Pigmente an den Anstrichschäden.* Anstrichschäden, wie opt. Aufhellung, Abkreiden, Sprung- u. Ribbildg., Abblättern, Quellung durch W. u. elektrolyt. Pigmentkorrosion, können durch das Pigment allein hervorgerufen werden. Reißen u. Abblättern tritt am häufigsten bei Lasurfarben auf. Geeignet sind deutlich kristallin orientierte Pigmente mittlerer Kornfeinheit, die mäßigen Ölbedarf u. hohes Lichtbrechungsvermögen besitzen. (Angew. Chem. 47. 665—68. 22/9. 1934.) SCHEIFELE.

**J. Vallée**, *Über bakterientötende Anstriche und ein neues Mittel zur Bereitung solcher Anstriche.* Ein einfacher Ölanstrich besitzt nach bakteriolog. Prüfung keinerlei antisept. Wrkg. Vf. untersuchte auch verschiedene antisept. Stoffe wie Chloramine, Dithymolbiodid, Tribrom- $\beta$ -naphthol, o-Chinolin u. a., die aber den Farben beigemischt trotz ihrer Wirksamkeit in vitro sich als ganz unbefriedigend erwiesen. Mit Hilfe von unl. Cl-Derivv. in Verb. mit aromat. Aldehyden wurde eine baktericide Gallerte erhalten, die mit jeder Art von Anstrichen wie solchen mit Casein, Celluloselack oder Öl mischbar ist. 50 g dieser M., *Bacol* genannt, mit etwa 20 g unl. antisept. Stoffen in kolloider Verteilung genügt für einen 7-qm-Anstrich. Die baktericide Wrkg. ist der in vitro noch überlegen, wie in einer Tabelle mit verschiedenen pathogenen Keimen gezeigt wird. (Chim. et Ind. 31. Sond.-Nr. 4 bis. 962—68. April 1934.) GROSZFELD.

**Hans Bockshammer** und **Fritz Kurzen**, *Asphaltit Bentheim als hochwertiger Anstrich.* Aus Bentheimer Asphaltit wurde, ohne vorherige Aufbereitung, lediglich durch feine Mahlung u. unter Verkochen mit Petrolpech u. Zusatz von Bzl. u. Schwebenzin ein Lack hergestellt, der entweder luftgetrocknet, oder auf 200° erhitzt ein gutes Isoliermaterial gegen elektr. Strom darstellt, u. der außerdem wasserundurchlässig u. widerstandsfähig gegen Säuren u. Basen in der Hitze u. in der Kälte ist. (Teer u. Bitumen 32. 258—61. 20/7. 1934.) CONSOLATI.

**J. Stewart Remington**, *Erdfarben und Zinkoxyd.* Kombinationen aus Erdfarben (Eisenoxydrot, Ocker) u. bleihaltigem Zinkoxyd geben rostschtützende Grun-

dierungen u. wetterfeste Deckanstriche. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 4. 267—69. Sept. 1934.) SCHEIFELE.

**E. L. Wetlaufer**, *Der Tönungsmesser („Tonometer“)*. Die Untersuchung von Farbe und Glanz von weißen Anstrichen. Es wird ein App. beschrieben, mit dessen Hilfe es möglich ist, das „Gelbliche“ u. den Glanz von weißen Anstrichen zu bestimmen u. der eine Klassifizierung bzgl. anderer, etwa noch vorhandener Farbtöne erlaubt. Er lehnt sich an des „PFUND-Tintometer“ an u. stellt eine Art Photometer dar, in dem der zu untersuchende weiße Anstrich oder Farbfilm mit einem Opalglass verglichen wird unter Verwendung von geeichten Gelbglässern, um das Opalglass dem Gelb der Probe anpassen. Das Opalglass wird mit einem MgO-Film geeicht, der durch Verbrennung von Mg-Band u. Niederschlagen des MgO an einer Glasplatte erhalten wurde. Näheres im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 376—79. 15/9. 1934. Philadelphia, Pa., E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Inc.) WOECKEL.

—, *Farbenechtheit*. Die von der SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS aufgestellte Prüfung auf Licht-, Schweiß- u. Waschechtheit ist angegeben. (Canad. Text. J. 51. Nr. 20. 25—26. 48. 5/10. 1934.) SÜVERN.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **William Todd**, Blackley, Manchester, England, *Netzmittel*. Da die durch gleichzeitige Sulfonierung u. Alkylierung von Mineralölfractionen oder von mehrkernigen KW-stoffen erhaltenen Prodd. bzw. ihre Alkalisalze, hinsichtlich ihrer Löslichkeit nicht befriedigen, werden sie mit Alkalisalzen von Sulfonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe, z. B. der Benzolsulfonsäure, Benzoldisulfonsäure, Sulfanilsäure, Benzylanilinsulfonsäure, 1-Naphthalinsulfonsäure, 2,7-Naphthalindisulfonsäure oder der 1,3,6-Naphthalintrisulfonsäure in Lsg., Pasten- oder Trockenform gemischt. Diese Mischungen lösen sich leicht in W. In den Beispielen werden diese Salze im Verhältnis 1:5, 1:1, 1:4 u. 1:2 zu der Menge der alkylierten Mineralölsulfonate angewendet, in 2 Beispielen unter Zusatz von NaCl. (E. P. 406 001 vom 19/8. 1932, ausg. 15/3. 1934.) EBEN.

**Oranienburger Chemische Fabrik A.-G.**, Berlin, *Reinigungs-, Emulgierungs- und Netzmittel* bestehend aus Sulfonsäuren oder deren Salzen von arom. oder hydroaromat. KW-stoffen, die im Kern durch Sulfogruppen enthaltende Alkylgruppen von mindestens 10 C-Atomen substituiert sind. — 1 Mol Oleinalkohol, 1 Mol Toluol u. 2,2 Mole Chlorsulfonsäure geben bei Temp. von 25 bzw. 0—5° CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·CH<sub>2</sub>·CH·(OSO<sub>2</sub>H)·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>H) (Sulfooctadecyltoluolmonosulfonsäure). (Ung. P. 107 893 vom 14/5. 1932, ausg. 2/1. 1934. D. Prior. 19/5. 1931.) KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines wertvollen Kondensationsproduktes von salben- bis wachsartiger Beschaffenheit*. Vgl. F. P. 751 795; C. 1933. II. 3763. Nachzutragen ist, daß das mit techn. Äthanolamin aminolysierte Spermöl mit der zweieinhalbfachen Menge Äthylenoxyd, gegebenenfalls in Ggw. einer kleinen Menge Alkali, in ein in W. l. salben- bis wachsartiges Prod. übergeführt wird. (Schwz. P. 167 488 vom 14/2. 1933, ausg. 16/5. 1934. D. Prior. 3/3. 1932.) DONAT.

**Peter Spence & Sons Ltd.**, England, *Herstellung von Titanverbindungen*. Ti-Verbb. werden mit H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder Phosphaten u. organ. Säuren, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure oder Salzen dieser Säuren erhitzt; die Rk. kann auch in Ggw. von W. ausgeführt werden. Diese erhaltenen Ti-Verbb. sind ll. u. in W. beständig. Verwendung finden diese Verbb. beim Färben, Beizen u. Gerben. Die Ti-Verbb. sind leichter herzustellen als Titan-Kaliumoxalat. (F. P. 768 168 vom 5/2. 1934, ausg. 1/8. 1934. E. Prior. 7/2. 1933.) NITZE.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, **Edward Burgoine** und **Charles William Soutar**, Manchester, *Herstellung von Indanthronverbindungen*. Zur Gewinnung von Chlorindanthronen erhitzt man β-Aminoanthrachinon mit SbCl<sub>5</sub> u. Se oder SeCl<sub>2</sub> in Nitrobenzol, gegebenenfalls in Ggw. eines Cu-Katalysators, wie Cu-Acetat. Der Zusatz von Se hindert die Bldg. von Flavanthron u. fördert die Bldg. des Chlorindanthrons. Zu SbCl<sub>5</sub> in Nitrobenzol gibt man Se u. 2-Aminoanthrachinon u. erwärmt 1 bis 3 Stdn. auf 170°, hierbei scheidet sich das Caledonblau GCD als lebhaft rötlich blaues Krystallpulver ab. (E. P. 414 136 vom 2/2. 1933, ausg. 23/8. 1934. F. P. 768 093 vom 2/2. 1934, ausg. 31/7. 1934. E. Prior. 2/2. 1933.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Honold und Rudolf Müller, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man den Küpenfarbstoff, der gemäß D. R. P. 212471 durch Behandlung von Benzanthronyl-1-aminoanthrachinon mit alkal. Mitteln er-

halten wird, mit chlorabspaltenden Mitteln unter milden Bedingungen behandelt, d. h. entweder ein mildes Chlorierungsmittel, wie z. B. Benzoylchlorid, einwirken läßt oder andererseits eines der gebräuchlichen stärker wirkenden Chlorierungsmittel verwendet, hierbei aber bezüglich der Temp., Mengen u. Einwirkungsdauer besonders milde Bedingungen wählt. — Man erhält hiernach niedrig chlorierte, von Zers.-Prodd. freie Küpenfarbstoffe, die die Faser blautichig grün färben. — Prod. nach Beispiel 1 des D. R. P. 212471 trägt man in fein verteilter Form in ein Gemisch von Benzoylchlorid u. Nitrobenzol u. erhitzt längere Zeit auf 200°; das erhaltene Prod. enthält 13,5—14% Cl, es färbt Baumwolle aus der Küpe sehr echt blaugrün. Ähnliche Farbstoffe erhält man beim Chlorieren mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. Jod in der Kälte. (D. R. P. 602402 Kl. 22b vom 11/5. 1933, ausg. 7/9. 1934.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung wasserlöslicher Derivate von Küpenfarbstoffen*. Die sauren Schwefelsäureester der Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen führt man in Salze solcher Basen über, die wenigstens ein aliph. Radikal mit wenigstens einer Äthergruppe u. einem OH enthalten, z. B. von Triäthanolamin (I). Diese Basen erhält man durch Einw. von Alkylenoxyden auf NH<sub>3</sub> oder auf ein oxyalkyliertes primäres Mono- oder Polyamin, in denen der H der NH<sub>2</sub> durch Alkyl, Oxyalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Alkylen ersetzt sein kann. Man verwendet z. B. den Trioxyalkyläther oder den Bisdioxypopyläther des I, den Dioxyläther des Propandiolamins, den Triäthylenglykoläther des Dibutylxyäthylamins, den Dioxypopyläther des Benzyläthylxyäthylamins, den Dioxypopyläther des Bispropandiolcyclohexylamins, den Dioxypopyläther des Propandiolcyclohexyläthylpiperidins die Morpholine u. Thiomorpholine oder die Dioxyläther des Dioxyläthylpiperazins. Die neuen Estersalze sind im allgemeinen in W. l. beständige Öle. Aus den wss. Lsgg. entsteht auf Zusatz von sauren Oxydationsmitteln, Nitrit u. Säure der Küpenfarbstoff; die Verb. sollen zum Bedrucken der pflanzlichen u. tier. Faser verwendet werden. Das Pyridinsalz des sauren Schwefelsäureesters der Leukoverb. des 2,1-Naphthioindigo löst man in der Base, die man durch Einw. von Äthylenoxyd auf Piperidin in W. u. Konzentrieren im Vakuum erhält, das entstandene Salz, dicke viscosc gelbbraune M., II. in W., enthält 31% Farbstoff. Das Pyridinsalz des sauren Schwefelsäureesters der Leukoverb. des 2,7-Dibromanthranthrons trägt man unter Rühren in W. ein, versetzt mit Einw.-Prod. von Äthylenoxyd auf I u. erwärmt kurze Zeit; man erhält eine klare gelbbraune stark fluorescierende Lsg., die bei 60—70° bis auf einen Farbstoffgeh. von 32% konz. wird; an Stelle des Pyridinsalzes kann man auch das rohe Veresterungsprod. verwenden. — Man vermischt eine 25%ig. Lsg. des Estersalzes des sauren Schwefelsäureesters der Leukoverb. des 2,1-Naphthioindigos mit dem Trioxyäther des I mit einer Paste aus Thiodiäthylenglykol, W., neutraler Stärke-Tragantverdiekung, einer wss. Lsg. von NH<sub>4</sub>-Thiocyanat, NaClO<sub>3</sub> u. NH<sub>4</sub>-Vanadat; mit dieser Paste bedruckt man Baumwolle, dämpft 5 Min. im Mather-Platt, spült, seift im kochenden Bade u. spült; man erhält sehr klare blaue Drucke. Das Pyridin- oder NH<sub>4</sub>-Salz des sauren Schwefelsäureesters der Leukoverb. des 5,5'-Dichlor-4,7,4',7'-tetramethylindigo vermischt man mit Thioäthylenglykol u. Stärke-Tragantverdiekung, wss. Lsg. von NH<sub>4</sub>-Thiocyanat, NaClO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-Vanadat u. Na-Salz der Benzyl-p-sulfanilsäure; hierzu gibt man das aus Äthylenoxyd u. I erhaltliche Prod. u. druckt auf Baumwolle, man erhält satte rotviolette Färbungen. In analoger Weise stellt man Druckpasten aus dem sauren Schwefelsäureester der Leukoverb. des Dichloranthranthrons oder des Caledon Jade Grüns her. (F. P. 764012 vom 17/11. 1933, ausg. 14/5. 1934. D. Prior. 18/11. 1932.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Bauer I, Leverkusen-Wiesdorf, und Erwin Kramer, Köln-Deutz), *Herstellung von Leukoschwefelsäureestern von Küpenfarbstoffen*, dad. gek., daß man Phthaloylfluoranthene oder ihre Substitutionsprodd. durch Red. u. Veresterung mittels SO<sub>2</sub> oder solches abgebenden Mitteln in Ggw. tertiärer Basen nach an u. für sich bekannten Methoden in ihre wasserlöslichen Leukoschwefelsäureester u. darauf in deren beständige Salze überführt. — Die in sehr guter Ausbeute erhaltenen Ester liefern lichtechte, gelbe Färbungen, die stärker sind, als die mit Phthaloylfluoranthenen selbst erhaltlichen Ausfärbungen. HClSO<sub>4</sub> läßt man in wasserfreies Pyridin eintropfen, trägt nach dem Verdrängen der Luft durch CO<sub>2</sub> die fein gepulverte trockene Leukoverb. des Phthaloylfluoranthens, F. 333<sup>9</sup>, u. erwärmt im CO<sub>2</sub>-Strom auf 50° in 2 Std. Die Lsg. versetzt man nach dem Abkühlen mit einer 2%ig. Ätzkalilsg. unter Zusatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; nach dem Abdestillieren des Pyridins mit Wasserdampf salzt man mit KCl aus. Das K-Salz



des Esters, gelbe Nadelchen, gibt mit Oxydationsmitteln wie Nitrit, FeCl<sub>3</sub> einen grünstichgelben Nd. Der Ester liefert auf der Faser sehr echte, klare grünstichgelbe Färbungen. *Phthaloylfluoranthen*, F. 333°, erhält man aus *12-Fluoranthenoyl-o-benzoylchlorid*, F. 163° (Liebigs Annalen der Chemie 496. 187), durch Erhitzen zum Sieden in Trichlorbenzol u. Absaugen der beim Köhlen auf 50° ausgeschiedenen Krystalle. Beim Abkühlen scheidet sich aus der Mutterlauge das isomere *Phthaloylfluoranthen*, Krystalle aus organ. Lösungsm., F. 240°, aus. Der in analoger Weise hergestellte Leukoschwefelsäureester des *Bromphthaloylfluoranthens* liefert ebenfalls sehr grünstichgelbe Färbungen. Die Leukoschwefelsäureester des isomeren *Phthaloylfluoranthens*, F. 240°, liefert etwas röttere Färbungen. (D. R. P. 602 857 Kl. 22b vom 21/7. 1932, ausg. 18/9. 1934. F. P. 757 882 vom 3/7. 1933, ausg. 5/1. 1934. D. Prior. 20/7. 1932.)

FRANZ.

**Comp. de Produits Chimiques et Électrométallurgiques Alais, Foges et Camargue**, Paris, *Herstellung von Farbstoffen*, dad. gek., daß man Sulfoessigsäure in wss. Lsg. mit Phenolen mit freier p-Stellung kondensiert. — Man erhitzt *Pyrogallol* mit 79°/jg. wss. Lsg. von *Sulfoessigsäure* 70 Stdn. auf 95—100°, verd. mit W. u. saugt den Farbstoff ab; man reinigt ihn durch Lösen in NaHSO<sub>3</sub>-Lsg., mit dem er eine farblose, krystallisierte Verb. gibt. Durch HCl erhält man den Farbstoff aus der Bisulfitlsg. sehr rein als krystallin. braunes Pulver, er färbt Cr-gebeizte Wolle echt blauschwarz. Der in analoger Weise aus *Resorcin* erhaltene Farbstoff bildet braune, violett schimmernde Nadeln, die mit der Farbe u. der Fluorescenz des Fluoresceins in Alkalien l. sind. Durch Bromieren erhält man hieraus einen dem Eosin gleichenden Farbstoff, feine rote Nadeln. (D. R. P. 602 338 Kl. 22b vom 2/4. 1933, ausg. 6/9. 1934.) FRANZ.

**Bartel Granigg**, Leoben, *Herstellung von säure- und hitzebeständigen Mineralfarben* in Form von Blättchen, Schuppen u. Pulvern als *Pigment, Füllmittel, Glasuren* usw., dad. gek., daß man natürliche Hydroxylgruppen enthaltende Silicate, z. B. Glimmer, Chlorit, Talk auf etwa 600—900° gegebenenfalls bis etwa 900—1200° erhitzt. Beispiel. Ein Muskovit von der Zus. 44,74% SiO<sub>2</sub>, 37,22% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,69% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. verschiedenen anderen Bestandteilen liefert nach Erhitzung bei 800—900° ein lebhaft silberweiß metall. glänzendes Prod. (Oe. P. 138 638 vom 2/9. 1932, ausg. 25/8. 1934.)

NITZE.

**Druck- und Verlagsgesellschaft Stern & Schiele m. b. H.**, *Tiefdruckverfahren*. Um schwachgeleimte u. ungestrichene Papiere für Tiefdruck geeignet zu machen, werden sie vorher mit durchsichtigen elast. Überzügen z. B. von Firnis oder Eiweiß überzogen derart, daß die Struktur des Papiers deutlich zu erkennen ist. (F. P. 767 584 vom 23/1. 1934, ausg. 20/7. 1934. D. Prior. 23/1. 1933.)

KITTLER.

**Soc. An. Imprimeries E. Chambrelent „E. T. I. O. P.“**, Frankreich, *Bedruckten stark saugfähiger Papiere*, z. B. Löschpapiere. Als Druckfarben werden wss. oder alkoh. Lsgg. organ. Farbstoffe verwendet. (F. P. 766 978 vom 4/4. 1933, ausg. 7/7. 1934.)

KITTLER.

**M. Frischer**, Berlin, *Herstellen von Bronzedrucken auf Transparentfolien mit elektrisch aufladbarer Oberfläche*, dad. gek., daß — 1. das Abpolieren der bronzierten Drucke in Ggw. von Feuchtigkeit vorgenommen wird, — 2. als Netzfl. W. gegebenenfalls unter geringem Zusatz von Elektrolyten u. organ. Netzmitteln verwendet wird. (D. R. P. 600 003 Kl. 15k vom 3/2. 1933, ausg. 12/7. 1934.)

KITTLER.

**Arthur D. Little, Inc.**, Cambridge, Mass., übert. von: **Ralph L. Atkinson**, Dorchester, Mass., V. St. A., *Abziehverfahren*, insbesondere zum Verziern von Leder, Papier u. anderem faserigem Material. Als Bildträger wird eine durchsichtige Folie aus Cellophan, Gelatine-Glycerin o. dgl. genommen. Diese Folie erhält gegebenenfalls eine dünne Nitrolackschicht, auf welche dann mit Celluloidfarbe das Muster gedruckt wird. Diese Abziehfolie wird unter Anwendung von Druck u. Hitze auf die mit einem Nitrolack bedeckte Unterlage, z. B. Leder, aufgepreßt u. nachher abgezogen, während das Bild auf der Unterlage verbleibt. (A. P. 1 966 942 vom 20/1. 1932, ausg. 17/7. 1934.)

BRAUNS.

**Frank Kubin**, Wauwatosas, Wis., V. St. A., *Verziern von Oberflächen mit Abziehbildern*. Man überzieht paraffiniertes oder gewachstes Papier mit einem schnell trocknenden, transparenten, elast. Lack, gegebenenfalls mehrmals hintereinander, druckt oder malt auf die Lackschicht irgendein Muster negativ auf, versieht die Druckschicht mit einer Klebschicht, preßt das Abziehbild mit der Klebschicht auf die zu verzierende Fläche u. zieht das paraffinierte Papier ab. Bei dem Verf. werden also weder Hitze

noch Lösungsmm. angewendet. (A. P. 1 946 865 vom 12/1. 1931, ausg. 13/2. 1934.) SARRE.

**Kaumagraph Co.**, übert. von: **W. St. Lawrence**, New York, N. Y., V. St. A., *Druckfarbe für wasserfeste Bügelmuster*, bestehend aus 10 Teilen öllöslichem Kunstharz (z. B. Albertol, „Cumar“), 4 Ozokerit, 2 geblasenem Rüböl, 0,5 hochsd. Lösungsm. (z. B. Butylcarbitol, Diäthylxalat). (A. P. 1 954 450 vom 20/2. 1930, ausg. 10/4. 1934.) KITTLER.

**Lamson Paragon Supply Co. Ltd.**, London, England (Erfinder: **J. Graham**), *Gummidruckplatte*. Die Rückseite der Matritze wird durch Aufbringen einer härtenden Paste verstärkt. Diese Paste erhält man durch Zusatz von W. zu einem Gemisch von Dextrinpulver u. „Keenzement“. Vor der Verwendung der Matritze muß die Paste erstarrten. (Schwed. P. 80 886 vom 14/7. 1932, ausg. 10/7. 1934. Zus. zu Schwed. P. 75 571; C. 1934. I. 4428.) DREWS.

**Gebr. Telschow Maschinenfabrik**, Berlin, *Herstellen von Kautschukhochdruckformen für Rotationsdruck*. Die Mater wird entsprechend der Lage des Druckbildes auf dem Formzylinder bis zu einer dem Formzylinder annähernd entsprechenden, aber flacher als dessen Wölbung gehaltenen Krümmung gebogen, darauf die Kautschukplatte in die so gebogene Mater eingepreßt u. in dieser unter Abprägung des Druckbildes vulkanisiert. Geeignete Vorr. werden beschrieben. (E. P. 411 329 vom 30/8. 1933, ausg. 28/6. 1934. D. Prior. 5/9. 1932.) KITTLER.

**Vulcan Proofing Co.**, Brooklyn, N. J., V. St. A., *Elastische, nicht poröse Auflage für Gegendruckzylinder*, dad. gek., daß 1. eine Unterlage, z. B. Gewebe, mit einem durch Einw. von Schwefel auf halogenierte ungesätt. KW-stoffe gebildeten Polymerisationsprod. überzogen oder getränkt ist. — 2. gek. durch einen Zusatz an vulkanisiertem Kautschuk. — 3. Verf. zur Herst. einer Auflage nach Anspruch 1 u. 2, dad. gek., daß man die mit dem Polymerisationsprod. überzogene Unterlage unter Druck erhitzt u. unter Druck abkühlen läßt. — 4. daß man die mit dem Polymerisationsprod. überzogene Unterlage zusammen mit einer Gewebezwischenlage, die eine glatte Oberfläche aus vulkanisiertem Kautschuk hat, spiralförmig mehrfach übereinander um einen Kern wickelt u. unter Druck erhitzt, wobei die Oberfläche des Polymerisationsprod. mit der glatten Oberfläche der Zwischenlage in Berührung gebracht wird. (D. R. P. 600 543 Kl. 151 vom 13/2. 1932, ausg. 25/7. 1934. A. Prior. 6/8. 1931.) KITTLER.

**Alfred Boettner**, Beiträge zur Kenntnis der hydroxylierten Diphenylmethanfarbstoffe und ihrer Vinylhomologen. Dresden: Risse-Verl. 1934. (54 S.) gr. 8°. M. 3.—.

## XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

**E. Osberghaus**, *Schellack, seine technische Verwendung und sein Austausch gegen andere Rohstoffe*. (Metallbörse 24. 1258—59. 1291. 10/10. 1934.) SCHEIFELE.

**I. I. Borgmann**, *Der Glykolester des Kolophoniums*. Beim Erhitzen von 9 Teilen Kolophonium mit 1 Teil Glykol auf 180° im geschlossenen Gefäß scheint geringe Vesterung stattzufinden, die durch Erhitzen des Gemisches im Autoklaven auf 230—235° etwas gesteigert werden kann. Die alkoh. Lsg. des Prod. ist zum Polieren von Holz geeignet. Die Lsg. läßt sich bei Ggw. von Thymolphthalein mit NaOH titrieren. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 193—95. 1934.) SCHÖNFELD.

**John Mc E. Sanderson**, *Kolophoniumderivate in Anstrichstoffen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 1692 ref. Arbeit. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 4. 250. Aug. 1934.) SCHEIFELE.

**H. I. Waterman, W. J. C. de Kok und A. R. Veldman**, *Bereitung von geruchlosen Bakelitprodukten*. Das Rohprod. wird nach Waschen mit W. zur Entfernung der größten Menge von freiem Phenol in einer Lsg. von diazotiertem Amin bei 0° suspendiert, wobei sich aus dem freien Phenol u. den kleineren Molekülen des Kondensationsprod. ein Azofarbstoff bildet. Die Suspension wird dann filtriert u. mit W. gewaschen. Nach Trocknung bei 40—45° erhält man ein gefärbtes geruchloses Prod. Durch Variation der Diazokomponenten kann man die Farbe des Endprod. beeinflussen. (Chem. Weekbl. 31. 608—10. 13/10. 1934. Delft, Techn. Hochsch.) GROSZELD.

**Maurice Dérivé**, *Die Kontrolle des pH bei der Herstellung organischer Gläser*. Nach Besprechung der Literatur über die Darst. von Harnstoffaldehydharzen wird festgestellt, daß für die meisten Fälle eine besonders genaue pH-Best. nicht notwendig ist;

sie kann nach colorimetr. oder elektrometr. Verff. erfolgen. (Caoutchouc et Gutta-percha 31. 16902—03. 15/9. 1934.)

W. WOLFF.

**Robert Tersand**, *Studien über die Fabrikation von Nitro- und Acetylcellulose-lacken.* (Vgl. C. 1934. II. 2453.) (Matières grasses-Pétrole Dérivés 26. 10262—266. 15/9. 1934.)

SCHEIFELE.

**D. A. Fedorow**, *Die Eigenschaften von Trikresylphosphat.* Eigv. von Trikresylphosphat, insbesondere als *Plastifizierungsmittel*, berichtet auf Grund der Literatur. (Plast. Massen [russ.: Plastischeskie Massy] 1934. Nr. 1. 36—38.)

SCHÖNFELD.

**Ray C. Martin**, *Prüfung der Härte und Reißfestigkeit von Lackfilmen.* Härtemesser nach PFUND, Best. von Druckfestigkeit, Dehnung u. Reißfestigkeit nach Angaben der A. S. T. M. (Metal Clean. Finish. 6. 405—08. Aug. 1934.)

SCHEIFELE.

**Erich K. O. Schmidt**, *Bestimmung der Spannfähigkeit von Spannlacken.* Beschreibung eines Geräts zur zahlenmäßigen Best. der Spannfähigkeit von Spannlacken für Flugzeuggewebe. Das Gerät besteht aus einem U-Profil aus Duralumin, welches in der Mitte in einer Messinghülse einen leicht beweglichen Messingstempel mit Millimeter-einteilung trägt. Mit dem Gerät kann man die Spannung des auf Vers.-Rahmen aufgebracht, ungeschützten Bespannstoffs sowie die gestrichener Bespannstoffe bestimmen. Gestrichene Spannungen auf 800×800-mm-Rahmen geben bei 1000 g Belastung im allgemeinen eine Durchwölbung von etwa 7—9 mm. (Farben-Ztg. 39. 1049—50. 13/10. 1934.)

SCHEIFELE.

**C. E. Watts**, *Nachweis und Bestimmung von Lösungs- und Verdünnungsmitteln in Nitrocelluloselacken und Lackverdünnern.* Die Lösungs- u. Verdünnungsmittel in Nitrocelluloselacken werden durch Dest. abgetrennt, u. zwar zuerst die niedriger sd., teilweise wasserlöslichen Bestandteile u. darauf nach Zusatz von W. die höher sd. Anteile. Zur Best. der Ester werden 2 g Material mit 25 ccm 1-n. alkoh. NaOH verseift durch 1½-std. Erhitzen unter Rückfluß u. die überschüssige NaOH mit Normalsäure zurücktitriert. Der verseifbare Anteil im Destillat (bis 93°) wird in Äthylacetat, derjenige im Rückstand (über 93°) in Butylacetat umgerechnet. Zur Best. der KW-stoffe werden 20 ccm Material mit 20 ccm 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermischt u. nach Stehen über Nacht die Vol.-%<sub>0</sub> KW-stoff aus dem Vol. der überstehenden Schicht berechnet. Zur Best. der Alkohole werden 50 ccm Material mit 200 ccm W. vermischt u. aus der Vol.-Abnahme der überstehenden Schicht der %<sub>0</sub>-Geh. an Alkohol berechnet. Die einzelnen Bestandteile werden durch fraktionierte Dest. der Verseifungsprodd. identifiziert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 262—65. 15/7. 1934.)

SCHEIFELE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kondensationsprodukte aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Alkoholen.* Oxydationsprodd. von Paraffinen, höhersd. Mineralölrefraktionen, Fetten, fetten Ölen u. Fettsäuren sowie anderen höhermolekularen, O<sub>2</sub>-haltigen Prodd., die zumeist aus mehrbas. Carbonsäuren aliph. Natur bestehen u. eine SZ. oberhalb 400 aufweisen, werden, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen ein- oder mehrbas. Säuren oder ihren Derivv., mit mehrwertigen Alkoholen oder ihren mindestens 2 freie OH-Gruppen enthaltenden Derivv. zu harzartigen Prodd. kondensiert. Sie dienen zur Herst. von *Lacken* u. *Überzügen*, sowie in gehärtetem Zustand zur Herst. von *Formkörpern*. Die Härtung wird durch eine Wärmebehandlung oder durch gleichzeitige Einw. von Hitze u. Druck herbeigeführt. Die genannten mehrbas. Säuren können auch im Gemisch mit anderen ein- u. mehrbas. Säuren, z. B. Fettsäuren, Oxyssäuren, Aminosäuren, mehrbas. aliph. Säuren usw. sowie ihren Estern, z. B. mit fetten Ölen, besonders solchen mit trocknenden oder halbtrocknenden Eigv. Verwendung finden. Verwendbare Alkohole sind z. B. Glykole, Glycerin, Erythrit, Sorbit, Mannit, Polyglycerin u. Einw.-Prodd. des Äthylenoxyds auf die genannten Alkohole, wie Glycerin- u. Sorbitätheralkohole, ferner Umesterungsprodd. des Leinöls, Holzöls, Ricinusöls mit Glycerin usw. Die Kondensation findet bereits bei Temp. zwischen 100 u. 120° statt. — Bei der Kondensation dient ein Zusatz von Mineralsäuren oder arom. Sulfonsäuren als Katalysator. — Z. B. werden 1000 eines Oxydationsprod. mit JZ. 434, erhalten aus Rohparaffin mit HNO<sub>3</sub>, das vermittels verd. Essigsäure von weniger hochoxydierten Anteilen befreit worden ist, mit 240 Glycerin in Ggw. von 5 Benzolsulfonsäure 2—3 Stdn. auf 100° erhitzt. Darnach ist ein in den gebräuchlichen Lösungsmm. l. gelbes, klares Harz entstanden, das durch eine Wärmebehandlung bei 160°, z. B. in Paraffinöl, unl. u. unschmelzbar wird. Ähnliche Prodd. werden aus einem Fettxydati-onsprod. mit einem Äthylenoxyd-Glycerin-gemisch, aus einem Sojabohnenölfettsäuren-xydati-onsprod. mit Sorbit oder der 6-fachen Menge Äthylenoxyd u. darauf mit Gly-

cerin, aus einem Fischöxydationsprod.-Phthalsäureanhydridgemisch mit Glycerin usw. gewonnen. (F. P. 764 948 vom 2/12. 1933, ausg. 30/5. 1934.) EBEN.

**Louis Blumer**, Zwickau, Sa., *Herstellung von nichttrocknenden, sirupösen und in organischen Lösungsmitteln löslichen Kondensationsprodukten*, dad. gek., daß man höhermolekulare *Oxyfettsäureglyceride* mit höchstens den gerade zur völligen Absättigung der vorhandenen alkoh. OH-Gruppen erforderlichen Mengen *Phthalsäure* bzw. *Phthalsäureanhydrid* (I) oder *Adipinsäure* oder entsprechenden gesätt. Säuren bzw. Gemischen derselben unter solchen Temp.-Bedingungen verestert, daß keine Wiederabsaltung der Säurekomplexe erfolgt. Zweckmäßig setzt man zur Erzielung möglichst neutraler Prodd. etwa unverändert gebliebene Reste an mehrbas. Säure mit in entsprechenden Mengen zugesetzten geeigneten *Alkoholen* um. An Stelle fertiger *Oxyfettsäureglyceride* können freie *Oxyfettsäuren* verwendet werden, die nach ihrer Veresterung mit entsprechenden Mengen mehrbas. Säure durch Rk. mit *Glycerin* in neutrale *Glyceride* übergeführt werden. Als zuzusetzende *Alkohole* können außer *Glycerin Glykole* u. andere mehrwertige *Alkohole*, sowie *Benzylalkohol* als *Oxyfettsäureglyceride* neben *Ricinusöl* (II) auch *geblasene* oder auf andere Weise oxydierte *fette Öle* verwendet werden. Die Prodd. dienen als *Plastizierungsmittel* für *Celluloselacke*. — Z. B. werden 500 II mit 100 I solange auf 150—180° erhitzt (zur Herst. hellfarbiger Prodd. in inerte Atmosphäre), bis die SZ. auf ca. 10 gesunken ist. Erhalten wird ein zähviscoses Öl. Oder es werden 500 Ricinusöl mit 110 I auf 180—200° bis zu einer SZ. des Prod. von ca. 30 erhitzt, worauf man mit 10 II bis zur prakt. Neutralität weitererhitzt. In weiteren Beispielen wird außer von II von *geblasenem Leinöl*. von mit Mn-Borat oxydiertem *Leinöl* u. von *geblasenem Leinölfettsäuregemisch* ausgegangen. (D. R. P. 602 881 Kl. 12o vom 17/10. 1929, ausg. 21/9. 1934.) EBEN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Marcel Jean Louis Ledru**, Roussillon, **Florentin Bidaud**, Serezin, und **Paul Berger**, St. Fons, Frankreich, *Plastische Masse aus Cellulosederivaten* zwecks Herst. von *Lacken*, *Filmen*, *Kunstseide* u. celluloidähnlichen Massen, gek. durch den Geh. eines *Alkylsulfamid*s des Bzl. oder seiner Homologe als *Weichmachungsmittel*. Als besonders geeignet haben sich erwiesen *p-Toluoldiäthylsulfamid* (Kp.<sub>0,3</sub> 210°, F. 46°; erhältlich aus *p-Toluolsulfamid* in 4,3% ig. NaOH mit Äthylenoxyd) u. *Benzoläthylsulfamid*. (A. P. 1 937 280 vom 16/3. 1932, ausg. 28/11. 1933. E. Prior. 23/3. 1931.) SALZMANN.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**Harry Barron**, *Belüftung in der Gummiindustrie*. Beschreibung der Wirkungsweise u. Abb. einer Belüftungsmaschine, die Luft trocknet u. erhitzt. (Rubber Age [London] 15. 157—61. Aug. 1934.) H. MÜLLER.

**L. Pascual Mejias**, *Die Verarbeitung des Rohkautschuks*. (Vgl. C. 1934. I. 3529.) Überblick. (Goma 6. Nr. 67. 5—6. Juli 1934.) R. K. MÜLLER.

**H. Barron**, *Adsorptionseigenschaften von Ruß*. Die Feststellung der Adsorptionseigg. von Ruß (oder anderer zur Gummifabrikation verwandten Materialien, wie ZnO, MgCO<sub>3</sub>, Lithopon, Silicagel etc.) gelingt auf folgendem Wege: Löst man z. B. J in z. B. Bzl. u. W., fügt Ruß hinzu, schüttelt die Mischung u. läßt absitzen, so geht der Ruß immer in die Schicht des nicht polaren Lösungsm. Nach Einstellung des Gleichgewichtes kann die was. Schicht titriert werden. Die Kenntnis des Verteilungskoeff. ermöglicht dann, die durch den Ruß erfolgte Absorption des J (aus der nicht polaren Schicht) zu berechnen. — Nach dieser Methode wurden die Absorptionsisothermen für gewöhnlichen, bei 400° im Vakuum entgasten sowie auf 1200° erhitzten Ruß aufgenommen. — Die Änderung der Absorptionskraft von Ruß für Phenol, Benzoesäure u. J durch Zusätze von S, Gummi, Stearinsäure etc. wird untersucht. S u. Stearinsäure ändern diese nicht, dagegen vermindert 1% Gummi in der Bzl.-Phase das Absorptionsvermögen von Ruß für Phenol u. Stearinsäure. (India Rubber J. 88. 457—61. 20/10. 1934.) REUSCH.

**Ira Williams**, *Beziehung zwischen Volumenänderung und Mechanismus der Gummivulkanisation*. Gummi-Schwefelmischungen nehmen an D. bei der Vulkanisation zu u. zwar in direkter Abhängigkeit zu der Menge des gebundenen Schwefels. Es ist aber keine Dichteänderung gefunden worden, die eine Zu- oder Abnahme der Anzahl der Doppelbindungen während der Vulkanisation bedeuten würde. Der Reversionspunkt

des Gummis während der Vulkanisation, zum mindesten in gewissen Fällen, entspricht prakt. dem Zeitpunkt des Verschwindens des Beschleunigers. Es ist wahrscheinlich, daß die Änderung des physikalischen Zustandes während der Vulkanisation abhängig ist von einer Änderung des Aggregationszustandes der Gummimoleküle. (Ind. Engng. Chem. 26. 746—48. Juli 1934.) H. MÜLLER.

**Paul Alexander**, *Die technischen Aufgaben der Kautschukregeneration*. II. (I. vgl. C. 1934. II. 3558.) Verarbeitung der gewebehaltigen Ausgangsstoffe. Abscheidung der Gewebe durch chem. Zers. Lösungsverf. Besondere Eignung der Lösungsregenerate. Bedeutung des Gewebeanteils der Kautschukaltstoffe. Verarbeitung von Autodecken zu Alkali- u. zu Lösungsregenerat unter Erhaltung des Gewebeanteils. — Eine wirtschaftlich zweckmäßige Ausnutzung der Kautschukaltstoffe setzt mannigfache Arbeitsweisen voraus, die sich nicht unter den Begriff eines einzelnen Verf. fassen lassen. Die Güte der Erzeugnisse u. die Wirtschaftlichkeit sind mehr noch als von den Grundzügen der Arbeitsweisen, von der Sorgfalt der Ausführung abhängig. Die Technik der Kautschukregeneration setzt eingehende Kenntnisse der Ausgangsstoffe, der Arbeitsweisen u. der Verwendungszwecke der Regenerate voraus. (Kautschuk 10. 154—57. Okt. 1934.) H. MÜLLER.

**H. I. Waterman, C. G. H. Max und J. J. Leendertse**, *Bereitung einer plastischen Masse aus Kautschuk, geeignet zur Anfertigung von Lagen und Draht*. Beschreibung eines techn. Verf. zur Herst. eines HCl-Anlagerungsprod. aus Kautschuk; um dabei hohe Kautschukkonz. in Bzl. zu erhalten, wurde von plastifiziertem Kautschuk ausgegangen. Das Prod. besaß wertvolle Eigg. als Filmmaterial u. ließ sich trocken zu Drähten verspinnen. Die Brennbarkeit war gering. Nach besonderer Behandlung der Filme lieferten HCl (D 1,19), 2-n. HCl, 20%<sub>ig</sub>. KOH, 2-n. KOH, Seifenlg., W., 4-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen Gewichtsverlust von nur 0,5—1,2% ohne Änderung des äußeren Aussehens. Bei konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> betrug dieser 3,4% unter Braunfärbung. Starke HNO<sub>3</sub> zerbröckelte den Film. Stundenlanges Erhitzen auf 55—60° führte zu merklichem Verlust an HCl. (Chem. Weekbl. 31. 614—15. 20/10. 1934. Delft, Techn. Hochsch.) G.D.

**Konrad Oeser**, *Gummifundamente*. Vortrag. An Hand von Abbildungen u. Gleichungen zeigt Vf. die Wirksamkeit der Gummifundamente. Anschließend Diskussion des Themas. (Kautschuk 10. 121—26. Aug. 1934.) H. MÜLLER.

**E. A. Hauser**, *Über die Anwendung der Fluoreszenzmikroskopie in der Kautschukforschung*. (Unter Mitarbeit von S. le Beau.) Wesen u. Vorteile der Fluoreszenzmikroskopie für die Kautschukindustrie. Auf diese Art lassen sich in einfacher Weise Mischungen u. ihre Bestandteile identifizieren, da deren Bestandteile unter dem Fluoreszenzmikroskop in charakterist. Farben aufleuchten. (Kautschuk 10. 113—16. Aug. 1934.) H. MÜLLER.

**Septa S. A.**, Luxemburg, *Herstellung von Kautschukgegenständen*. Kautschukplatten werden zu der gewünschten Form zerschnitten u. an den zu verbindenden Stellen durch Druck evtl. nach vorherigem Befeuchten mit einem Lösungsm. verklebt, worauf man die Nähte mit Kautschukmilch bestreicht u. trocknet. Sofern der Kautschuk Vulkanisiermittel u. dgl. enthält, kann man die Gegenstände vulkanisieren. (E. P. 411 334 vom 9/9. 1933, ausg. 28/6. 1934. Belg. Prior. 31/7. 1933.) PANKOW.

**Martinus Joannes Stam**, Holland, *Plastische Masse aus Kautschukpulver*. 1. Man mischt das Kautschukpulver mit Füllstoffen, Vulkanisiermitteln u. Beschleunigern, verreibt die trocknen Pulver gut, formt u. vulkanisiert. 2. Die Füllstoffe usw. werden in einem Quellungsmittel (Bzl., Bzn., Mineralöl oder ihren Emulsionen) emulgiert, dispergiert oder gel. u. mit dem Pulver gemischt, so daß das Kautschukpulver wohl quillt, aber nur unter Druck sich vereinigt, worauf man die M. nach dem Entfernen des Quellungsmittels formt u. vulkanisiert. 3. Nach dem Vermischen in Ggw. des Quellungsmittels gemäß 2. wird die Mischung in W. oder einer anderen Fl. zu der gewünschten Fl. dispergiert. Aus diesem Latex kann man durch Filtrieren, Elektroaphorese u. a. Schichten herstellen; man kann ihn auch mit tier., pflanzlichen oder mineral. Fasern oder Metallteilen mischen u. Fasermassen oder Metall damit überziehen. 4. Als Quellungsmittel kann man auch einen pulverförmigen Stoff anwenden, der unterhalb Vulkanisationstemp. schm. u. die Kautschukteilchen quillt. Man kann z. B. S in solchem Stoff wie Naphthalin lösen, abkühlen, pulvern u. mit dem Kautschukpulver mischen. (F. P. 764 629 vom 21/11. 1933, ausg. 25/5. 1934.) PANKOW.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**E.-J. Gilbert**, *Geruchsstudium an Pilzen*. Es werden die an Pilzen beobachteten Geruchseindrücke mitgeteilt. — Die „Pilzgerüche“ werden nach den für dieselben charakterist. besonderen Geruchseigg. in Klassen eingeteilt, z. B. solche mit „pilzigem“, „mehligem“, „fruchtigem“ Geruch, mit Geruch nach Jasmin, Orangenblüten, Linalool oder nach Honig, nach Cumarin, nach Moschus, nach Fäulnis. — Für jede der Klassen werden die zur geruchlichen Reproduktion geeigneten Riechstoffe u. die durch die betreffenden Gerüche ausgezeichneten Pilzarten angegeben. (Parfum. mod. 28. 321—27. Juli 1934.)

ELLMER.

**Rudolf Friedman**, *Fixationsmittel in der Parfümerie*. Die Haltbarkeit des Geruchs von äth. Ölen ist nach den Verss. direkt abhängig von der Viscosität. Als Fixiermittel werden deshalb Stoffe geeignet sein, welche die Viscosität der Riechstoffe erhöhen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 7. 31—33. Juli 1934.)

SCHÖNFELD.

**Erich Walter**, *Der neuzeitliche Stand der künstlichen Alterung von Parfüm*. Vf. hat durch Verss. festgestellt, daß durch katalyt. Behandlung mit Silber in einem geeigneten App. („Oxyestimator“) oder mit Metallsalzen (z. B. Silbersulfat) oder bei kurzer elektrol. Behandlung („Elektro-Katodyn-Sterilisator“) Primasprit künstlich gealtert werden kann, was sich durch eine Verstärkung des Estergeh. u. eine Abnahme des Aldehyd-Fuselöl- u. Säuregeh. zu erkennen gibt u. sich in bezug auf den Geruch der mit diesem Sprit angefertigten Extrakte vorteilhaft auswirkt. (Seifensieder-Ztg. 61. 819—20. 17/10. 1934.)

ELLMER.

**H. Wentworth Avis**, *Hautbehandlung durch Kosmetica*. Zweck u. Wrkg. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 5. 287—89. 310. Sept. 1934.)

ELLMER.

—, *Die Schaumbäder*. Bereitung u. Wrkg. auf die Haut. (Parfum. mod. 28. 409—11. Sept. 1934.)

ELLMER.

**Pierre Carnot**, *Toilette-Essig*. Vorschriften für die aus alkoh. Essigsäurelsgg. u. Riechstoffen zusammengesetzten Hautpflegemittel. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 5. 267—68. Aug. 1934.)

SCHÖNFELD.

### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**J. Vondrák** und **M. Kminek**, *Bericht über das Ergebnis der im Forschungsinstitut der tschechoslowakischen Zuckerindustrie in Prag durchgeführten Vorkampagnerübenanalysen*. Bei niedrigem Amidgeh. der Rüben bleiben die Saftalkalitäten meist beständig, sie sinken aber bei der Verarbeitung von Rüben mit übermittleren Mengen von Amidin. Die diesjährigen Rüben dürften eine schwache Neigung zum Sinken der Saftalkalität zeigen; sie werden sich gut verarbeiten lassen, gute Zucker u. Melassen von verhältnismäßig niederen Quotienten ergeben. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 59 (16). 77. 19/10. 1934.)

TAEGENER.

**L. W. Jirak**, *Die hydraulische Entsaftung des Saturationsschlammes*. Im Schlammstaft ist das Verhältnis Feststoff zu Saft ein ziemlich weites. Voraussetzung für die prakt. Anwendung der hydraul. Entsaftung sind leistungsfähige Schlammeindicker. (Einzelheiten im Original.) Verss. ergaben, daß der Saftgeh. im Preßschlamm bei einem Preßdruck von 67,6 kg pro qcm so weit heruntergedrückt werden kann, daß er nur noch die Hälfte des bei der üblichen Pressenarbeit verbleibenden beträgt. Vf. faßt sämtliche Größen, welche die Zuckerverluste beeinflussen, in einer Formel zusammen. Diese Formel besteht bei k. Pressung zu Recht, bei warmer übt im Saccharat chem. gebundener Zucker noch einen Einfluß aus. (Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 84. 667—87. Sept. 1934.)

TAEGENER.

—, *Saftreinigung durch Salfosol*. Salfosol wird bereitet durch Fällung einer sehr verd. Aluminiumsulfatlsg. mit NH<sub>3</sub> u. Auswaschen des Al(OH)<sub>3</sub> auf Filterpressen. Dann wird die Gallerte in viel W. verteilt, mit SO<sub>2</sub>-Gas „peptisiert“ u. Formaldehyd zugefügt. Wird dieses „Pepton“ dem schwach alkal. Rohsaft zugesetzt, so scheidet sich wiederum gallertartiges Al(OH)<sub>3</sub> aus, welches in statu nascendi mit den Saftkolloiden zusammen ausflockt. Der Nd. ist flockig u. schwer. Das Salfosol wird dem auf den richtigen pH-Wert (etwa 8) gebrachten u. vorgewärmten Saft zugegeben, der sehr trüb gewordene Saft wieder erwärmt, mit etwa 600 g Kalk je hl Saft versetzt u. nach zweimaligem Saturieren in der üblichen Weise weiterverarbeitet. Ohne daß

geschwefelt wird, kann ein guter weißer Krystallzucker als Erstprod. gewonnen werden. Das Nachprod. liefert einen guten braunen Zucker; die Melasse hat einen Reinheitsquotienten von 58—59. (Zbl. Zuckerind. 42. 806—07. 6/10. 1934.) TAEGENER.

**Hilmeyer Cohen**, *Nebenproduktverwertung in der Sawjetzuckerindustrie*. Aus den ausgelaugten Rübenschnitzeln wird Pektin hergestellt, das in w. Lsg. einen Leim liefert u. in der Textilindustrie gebraucht wird. Durch einen Fermentationsprozeß ergeben frisch eingemietete Schnitzel Essigsäure, etwas Milchsäure u. Alkohol. Aus Melasse wird Glycerin gewonnen u. Milchsäure, die nach der Gärung mit überhitztem W.-Dampf aus der erschöpften Melasselsg. abgetrennt wird. (Facts about Sugar 29. 359. Okt. 1934.) TAEGENER.

**Bernard Segal**, *Technische Anwendungen von Fullererde*. 1. In der Glucoseindustrie. Vf. bespricht Bereitung des Fullererdegels, physikal.-chem. Eigg. u. Wrkg. bei der Klärung u. Reinigung hydrolysierter Stärkelsgg. (Koagulation). Wichtige Faktoren sind richtige Neutralisation u. die Filtration. Die Filterleistung wird durch die Viskosität der Lsg. beeinflusst. Vergleichende Viskositätsmessungen zwischen unbehandelten Konvertersäften u. mit Fullererde behandelten u. richtig neutralisierten Säften, sowie mit Zuckerlsg. (40%) zeigen die Wrkg. des Gels. Verfärbung verursachende Spuren von Eisen (aus der Fullererde) gehen nicht in die Sirupe über. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 317—20. 5/10. 1934.) TAEGENER.

**C. Antoniani**, *Neue Methode zur Herstellung von Xylose aus Maisspindeln*. Vf. arbeitet wie folgt: 50 g gemahlene Maisspindeln mit 1500 ccm 1%<sub>00</sub>ig. HNO<sub>3</sub> 2 Stdn. lang im Autoklaven bei 2 at erhitzen, filtrieren u. Ungel. mit 300—400 ccm W. auswaschen. Saures Filtrat entfärben, bei vermindertem Druck stark eingengen, schließlich im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zum Sirup konz. Xylose fällt in weißen Mikrokristallen aus. Absaugen, mit A. waschen, aus W. umkrystallisieren. Ausbeute 6—8 g. F. 146—148°.  $\alpha_D = +20-21^\circ$ , F. des Osazons 163°. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 19. 599—601. 22/4. 1934. Mailand.) GRIMME.

**E. Pljuschkin**, *Xylose aus Sonnenblumenhülsen*. Die 27—29% Pentosane enthaltenden Sonnenblumenschalen werden mit 1,5 Teilen schwach mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-angesäuertem W. (0,5—0,75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom Gewicht der Schalen) 1—2 Stdn. auf 120° erhitzt. Hierauf wird das Gut 2 Stdn. mit 1,2 Teilen einer 1%<sub>00</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. auf 125° oder 10 Min. mit etwa der gleichen Menge 0,5%<sub>00</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 150° autoklaviert. Das Hydrolysat enthält 4—5% Zucker. Es wird mit Norit u. dgl. bei 65—80° entfärbt, auf ein pH = 2,8—3,0 mit Kalk neutralisiert u. das Filtrat im Vakuum auf 40% Zuckerkonz. eingedampft (D. 1,2). Der klare Sirup wird bei höchstens 65° auf 70% Zucker eingedampft u. zwecks Krystallisation bei 35—40° mit krystallisierter Xylose versetzt. Es resultiert eine 90%<sub>00</sub>ig. Xylose, die nach einmaligem Umkrystallisieren beinahe 100%<sub>00</sub>ig ist, bei einem Aschengeh. von 0,5 bis 0,15%. Ausbeute 16% vom Gewicht der trockenen Hülsen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 7. 36—37. Juli 1934.) SCHÖNFELD.

**Frederick Bates**, *Einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung*. Ausblick auf die 9. Sitzung der Internationalen Kommission für einheitliche Zuckeruntersuchungsmethoden. (Facts about Sugar 29. 355—56. Okt. 1934.) TAEGENER.

**V. Stehlik**, **K. Šandera** und **M. Šanderová**, *Konduktometrische Methode zur Unterscheidung der Zuckerrübe von Halbzucker- und Futterrübe*. Beschreibung der Methode, die auf der Best. der Asche in der h. wss. Digestion beruht, u. eine schnelle Unterscheidung zwischen den verschiedenen Rübenarten aus Digestion u. Polarisation des Auszuges ermöglicht. Dabei müssen jedoch auch die Vegetationsbedingungen für die verschiedenen Rübenarten berücksichtigt werden. Im Zweifelsfalle sind noch andere Merkmale (morpholog. u. anatom.) heranzuziehen. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 59 (16). 25—36. 5/10. 1934.) TAEGENER.

## XV. Gärungsgewerbe.

**V. Koudelka**, *Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgehaltes der Trockensubstanz der Hefe*. Bei einseitiger Ernährung von Hefe mit Saccharose, Maltose oder Lävulose als C-Quelle wurden — 8,4 bis + 12% betragende Differenzen im C-Geh. der Hefetrockensubstanz festgestellt. (Arh. Hemiju Farmaciju 8. 29—35. 1934. Zagreb.) SCHÖNFELD.

**E. Lühder**, *Die Entwässerung des Rohspiritus nach dem Drawinol-Verfahren*. An Hand einer schemat. Skizze wird das von der REICHSMONOPOLVERWALTUNG FÜR

BRANNTWEIN in Berlin-Adlershof betriebene DRAWINOL-Verf. beschrieben. (Z. Spiritus-Ind. 57. 252. 11/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**G. Warcollier, Aug. Le Moal und J. Tavernier, Zufälliges Vorhandensein von Acrolein in Apfel- und Birnenbranntweinen. Seine Bildung auf Kosten des Glycerins.** (Vgl. C. 1932. II. 1850.) Aus acroleinhaltigen Apfelweinen wurde ein Bakterium isoliert, das in Kulturen aus Glycerin Acrolein bildete. Anfangs sehr beweglich, kann es im Aussehen leicht mit dem Essigbakterium verwechselt werden, wird aber beim Auswachsen immer weniger beweglich. Es ist gramnegativ u. läßt sich durch doppelte Färbung mit Fuchsin leicht rot färben. Gegen O<sub>2</sub> ist es indifferent. — Zum Nachweis des Acroleins dient vorteilhaft seine energ. Red. von NESZLERS Reagens zu einem schwarzen Nd. von Hg. (Ann. Falsificat. Fraudis 27. 430—32. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1546—48. 1934.) GROSZFELD.

**Julius Marcus, Einiges über Liköre und Extrakte.** Prakt. Angaben zur Herst. (Amer. Wine Liquor J. 1. Nr. 12. 55—56. Sept. 1934. Detroit, Mich.) GROSZFELD.

**K. G. Schulz und G. Kunisch, Der Eiweißgehalt verschieden reifer Gersten.** (Wschr. Brauerei 51. 321—23. 13/10. 1934.) SCHINDLER.

**Max Hamburg, Zur Frage des Einflusses von Säurenebel auf die Keimung.** (Vgl. C. 1934. II. 3325.) Replik u. Kritik der Arbeit von ED. HAUSMANN, C. 1934. II. 2143. (Brau- u. Malzind. 27. (34). 113—14. 1/10. 1934.) SCHINDLER.

**Rüdiger, Verwendung von Reinhefe zur Vergärung von Obstmaischen und Obstmost.** Angaben über die Arbeitsweisen bei der Vergärung von Kern- u. Beerenobstmaischen mit Reinzuchthefen, auch in Ggw. von K-Pyrosulfit. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 55. 435—36. 15/9. 1934.) SCHINDLER.

**H. Serger und W. Friedrich, Weitere Mitteilungen über die Herstellung von Obstweinen mit Kitzinger Reinzuchthefen.** Hinweis auf allgemeine Vorteile. Bericht über günstige Verss. zur Herst. von Johannisbeer- u. Kirschweinen. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 21. 381—82. 19/7. 1934. Braunschweig, Konserven-Versuchsstation.) GD.

**Eduard Jacobsen, Kurze Anleitung, um die wichtigsten Krankheiten und Fehler der Weine, Obstweine und Fruchtsäfte zu beheben.** Prakt. Angaben in knapper Form. (Oesterr. Spirituosen-Ztg. 33. Nr. 41. 2—3. 11/10. 1934. Berlin SW.) GROSZFELD.

**Wüstenfeld, Schleppende Gärung als Nachwirkung von Wärmestörungen.** Besprechung eines prakt. Falles schleppender Essiggärung durch Wärmestauung im Bildner u. Ratschläge zu ihrer Behebung. (Dtsch. Essigind. 38. 275—76. 24/8. 1934.) SCHINDLER.

**Alfred Mehlitz, Die Fehler und Krankheiten der Süßmoste.** Behandelt werden Überschwefelung, Holz-, Faß- u. Korkgeschmack, Metallgeschmack, Geschmacksdisharmonie, Gerbstoffgeschmack, Pektin-, Eiweißtrübungen, Schwarzwerden, weißer Bruch, Weinsteinausscheidungen, Filterstoffasern, Braunwerden, Gärung, Schimmelbildung u. Schleimigwerden. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 21. 400—403. 2/8. 1934.) GROSZFELD.

## XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

**J. G. Malloch und R. Newton, Die Beziehung zwischen Ertrag und Proteingehalt des Weizens.** Der in den Ernten 1930 u. 1931 beobachtete Rückgang im Ertrag infolge geringeren Flächenertrages oder Ähreninhalts ging mit einer Erhöhung des Proteingeh. u. des 1000 Korn-Gewichts parallel, auch wenn diese Momente künstlich herbeigeführt wurden. (Canad. J. Res. 10. 774—79. Juni 1934.) HAEVECKER.

**R. Whymper und A. Bradley, Untersuchungen über die Lebenskraft des Weizens. II. Einfluß der Feuchtigkeit im Weizensaatgut auf die Saugfähigkeit und Geschwindigkeit der Keimung.** (I. vgl. C. 1934. II. 2582.) Frisch geernteter Weizen zeigt erhöhte Keimenergie, wenn er getrocknet wurde, da er schneller W. aus der Umgebung aufsaugt. Zur Erhaltung längerer Lebenskraft ist daher zu starkes Trocknen zu vermeiden, um die capillare Saugfähigkeit nicht unnötig zu steigern. (Cereal Chem. 11. 546—50. Sept. 1934.) HAEVECKER.

**D. A. Coleman, Sidney R. Snider und H. B. Dixon, Die diastatische Kraft des ganzen Weizenkornes und einiger anderer Getreidekörner, bestimmt nach der Blish-Sandstedt-Methode.** Best. der diastat. Kraft nach der K<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Methode ergab für Roggen durchschnittlich 233, d. h. höher als die durchschnittlichen Weizenwerte. Die Gerstewerte liegen bei ca. 175. Für Mais erhält man ungefähr die gleichen Werte wie für Hardwinterweizen. Jedoch macht die gleichmäßige Schrotung von Mais wegen seiner



ölichen Natur Schwierigkeiten. (Cereal Chem. 11. 523—31. Sept. 1934. Washington, D. C., U. S. Department of Agriculture.) HAEVECKER.

**M. C. Markley und C. H. Bailey**, *Faktoren, die die diastatische Kraft von Weizenmehl beeinflussen*. Die Teilchengröße eines Mehles ist von geringem Einfluß auf die diastat. Kraft. Sichtverss. u. Mahlen bei verschiedenen Feuchtigkeiten zeigten, daß die durch verschiedenen W.-Geh. des Mahlgutes bedingte Veränderung der Oberfläche der Stärkekörner von großem Einfluß auf die diastat. Kraft ist. Bei niedrigem W.-Geh. lag die diastat. Kraft der Durchgänge durch Gaze No. 16 xx 42% über denen durch 10 xx. Bei hohem W.-Geh. betrug die Differenz nur 9%. Angabe relativer diastat. Kräfte verschiedener Weizensorten mit verschiedenen Wachstumsbedingungen. (Cereal Chem. 11. 515—22. Sept. 1934. Minnesota Agricultural Experiment Station, St. Paul, Minnesota.) HAEVECKER.

**W. Friedrich**, *Fehlfabrikate bei Obstkonserven*. Besprechung der Ursachen von Durchfressung der Dosen, Vorteile der Vernierung, Eisenverfärbung von Birnenkonserven. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 21. 525—26. 4/10. 1934.) GROSZFELD.

**W. Friedrich**, *Hitze und Trockenheit als Gefahrenmoment bei Dosenkonserven*. Witterungseinflüsse, bes. Temp. über 27°, bewirken, daß dem Gemüse anhaftende Sporen größere Resistenz erlangen. Zu ihrer Abtötung ist daher höhere Sterilisierungstemp. oder längere Einwirkungszeit nötig, die miteinander in mathemat. Beziehung stehen, wie dargelegt wird. Auf die Vorteile der Luftentziehung zur Verzögerung des Auskeimens der Bakteriosporen u. des Vordämpfens der Gemüse unter Druck wird besonders hingewiesen. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 21. 393—95. 26/7. 1934.) Gd.

**W. Lohmann**, *Klärfverfahren für Himbeersaft*. Besprechung der Behandlung mit Weinasbest u. Klärerde. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 21. 370—71. 12/7. 1934. Berlin-Friedenau.) GROSZFELD.

**L. Hess**, *Die Verwendung des Katadynverfahrens zur Herstellung haltbarer Obstlimonaden*. Bericht über Vorverss. mit Citronenlimonaden, in denen mit 1000  $\gamma$  Ag/l monatelange Haltbarkeit erreicht wurde. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 21. 369—70. 12/7. 1934. Berlin-Friedenau.) GROSZFELD.

**J. K. Baars**, *Die Anwendung von Salicylsäure und Benzoesäure bei der Bereitung von Limonaden und Sirupen in Niederländisch-Indien*. Anforderungen an die Rohstoffe für Limonaden u. Sirupe. Verbot der Verwendung genannter Desinfektionsmittel. (Meded. Dienst Volksgezondh. Nederl.-Indië 23. 128—35. 1934.) GROSZFELD.

**A. W. Knapp**, *Kakaofermentierung in Westafrika*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1934. II. 1220 referierten Arbeit. (Bull. official Office int. Fabricants Chocolat Cacao 4. 315—32. Okt. 1934.) GROSZFELD.

**H. Gutschmidt**, *Über die bakteriologischen und thermischen Grundlagen für die Herstellung von Fleischkonserven bei verschiedenen Temperaturen*. Konserventestmaterial wird infolge Schutzes durch Eiweiß- u. Fetthülle später keimfrei als in ungeschütztem Zustande. Das Tötungsoptimum des Dampfes liegt bei 134°, wo geschütztes Testmaterial in 5 Min. zugrunde geht. Höhere Dampftemp. bringen keinen Gewinn. Die Temp. 134° bringt gegenüber 120° die 3 Vorteile der Abkürzung der Durchwärmungszeit, der Abtötungszeit u. geringerer Wärmestreuung. Bei roh eingebüchstem Fleisch ist die Menge der sich bei verschiedenen Dampftemp. bildenden Fleischbrühe prakt. gleich, die Dauer der Sterilisierung hat geringeren Einfluß darauf als die Temperaturhöhe. Bei 134° sterilisierte Fleischkonserven waren auch von besserem Geschmack als bei 120° hergestellte. (Arb. Reichsgesundh.-Amt 1934. 213—32. Berlin, Reichsgesundheitsamt.) GROSZFELD.

**Floyd E. Kurtz, G. S. Jamieson und George E. Holm**, *Die Lipoide der Milch*. I. *Die Fettsäuren der Lecithin-Cephalin-Fraktion*. Vff. untersuchen die Fettsäuren der Lecithin-Cephalin-Fraktion der Milch. Es sind vorhanden: 5,2% Myristinsäure, 16,1% Stearinsäure, 1,8% Arachinsäure, 70,6% Ölsäure, 6,3% Dokosantetraensäure(?). Im Gegensatz zum Butterfett finden sich keine niederen Fettsäuren, ebenso keine Palmitinsäure. (J. biol. Chemistry 106. 717—24. Sept. 1934.) BREDERECK.

**B. Rogina**, *Über die Grenzahlen des Fettgehaltes der Milch in der Umgebung von Zagreb*. Die Milch weist einen Durchschnittsfettgeh. von 3,86% auf. (Arh. Hemiiju Farmaciju 8. 108—10. 1934. Zagreb, Hygien. Inst.) SCHÖNFELD.

**E. V. Mc Collum**, *Die Milchpasteurisierung in ihrer Beziehung zum Nährwert*. Besprechung von Literaturangaben, nach denen der Nährwert der Milch durch Pasteurisierung nicht wesentlich verringert wird. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 24. 956—58. Sept. 1934. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) GROSZFELD.

**H. Edin, N. Berglund und Y. Andersson**, *Untersuchungen über Grünfutter und Methoden zu dessen Konservierung*. Die Veränderungen in den verschiedenen Fraktionen (Roh-Protein, Ä.-Extrakt, Rohfaser, N-freie Extraktstoffe) bei einigen Konservierungsarten werden verfolgt. (Kung. Landtbruks-Akad. Handl. Tidskr. 72. 297—392. Medd. Centralanst. Försöksväs. Jordbruksområdet Nr. 431. 1933.) WILLSTÄEDT.

**H. Loft**, *Die Technik der Versuchsbackmethoden*. Erörterung der Variablen im Backprozeß, wie Teigtemp., Gärdauer, Zutaten u. meehan. Behandlung in ihrem Einfluß auf das resultierende Gebäck. (Mühle 71. Nr. 42; Mühlenlabor. 4. 145—50. 19/10. 1934.) HAEVECKER.

**Heinrich Engelke**, *Ist die Feststellung der Gärkraft durch die Göttinger Weizenqualitätsprüfungsmethode möglich und sicher?* Die Messung der entwickelten Menge CO<sub>2</sub> im Teige findet unter W. statt. Hierbei wird ein konstanter Anteil CO<sub>2</sub> absorbiert, ca. 11,4%. Da einige Mehle in den ersten Gärminuten mehr CO<sub>2</sub> entwickeln als später, ist zur Best. der diastat. Kraft durch die Gärmethode mindestens 40—60 Minuten Gärdauer anzusetzen. (Mühle 71. Nr. 42; Mühlenlabor. 4. 137—42. 10/10. 1934.) HAEV.

**C. F. Davis und D. F. Worley**, *Beziehung zwischen diastatischer Kraft und Gasproduktion in Handelsmehlen*. Die manometr. Methode zur Best. der CO<sub>2</sub>-Entw. in Teigen liefert nur manchmal mit den nach der RUMSEY-Methode ermittelten Werten korrespondierende diastat. Kräfte. Hefemenge u. -art sind von großem Einfluß. Dem Nachteil der Länge der Zeit steht der Vorteil der Beobachtung der CO<sub>2</sub>-Entw. in den einzelnen Zeiträumen u. die Best. des krit. Gärpunktes gegenüber. (Cereal Chem. 11. 536—45. Sept. 1934. Salina, Kansas, The Western Star Mill Company.) HAEVECKER.

Miguel Comenge, *Análisis de alimentos*. Toledo: Anastasio Medina 1934. (XXIV, 415 S.) 8°. 25.—.

## XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

—, *Einfuhr von Holzölfrüchten statt Holzöl?* Bei Einfuhr von Holzölfrüchten statt Holzöl ist es schwierig, den giftigen Rückstand, der 65—70% des Materials ausmacht, gewinnbringend zu verwerten. (Farben-Ztg. 39. 1047—48. 13/10. 1934.) SCHEIF.

**A. Goldowski und W. Borodatow**, *Mikroskopische Untersuchung der technologischen Prozesse der Verarbeitung von Lein- und Sonnenblumensamen. Verarbeitung von Leinsaat*. Beim Dämpfen des Saatmehls in der ersten Wärmepfanne findet Aggregation der Teilchen statt infolge Kondensation des Dampfes. In den nachfolgenden Pfannen tritt Desaggregation ein als Folge des Austrocknens. Beim Pressen werden Gewebsteilchen u. Aleuronkörner vom Öl mitgerissen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 5. 19—21. 1934.) SCHÖNFELD.

**N. Neiman**, *Vergleich des Aggregationsverlaufes der Teilchen in Ölsamen*. (Vgl. GOLDOWSKI, BORODATOW; vorst. Ref.) Die Aggregation des Saatmehls beim Feuchten in der Wärmepfanne zeigt bei den verschiedenen Saaten spezif. Merkmale. Am vollständigsten ist sie bei Sonnenblumensaat, weniger weitgehend bei Baumwollsaat, noch geringer bei Ricinus- u. Leinsamen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 5. 23. 1934.) SCHÖNFELD.

**Mitsuo Nakamura**, *Antioxydantien von fetten Ölen*. XIII. *Inversion der oxydativen Katalysatoren mit der Art des fetten Öles*. 4. *Wirkung von p-Nitranilin auf die Oxydation fetter Öle*. (XII. vgl. C. 1934. II. 1545.) Es wurde die Wrkg. von 0,5% p-Nitranilin bei der Belichtung von Olivenöl, Rapsöl, Cottonöl, Maisöl, Sojaöl, Leinöl u. Perillaöl u. Tsubakiöl u. einem Gemisch gleicher Teile Tsubaki- u. Leinöl im Freien untersucht. Das p-Nitranilin beschleunigt die Oxydation der Öle in den früheren Oxydationsstadien, wobei die prooxygene Wrkg. mit der JZ. zunimmt. Das Ölgemisch verhält sich wie die individuellen Öle. In Ölen mit einer JZ. unter 120 verwandelt sich das p-Nitroanilin allmählich in ein Antioxygen; das Phänomen tritt um so schneller ein, je niedriger die JZ. ist. Bei Ölen mit hoher JZ. ist diese Inversion nicht feststellbar. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 86 B—89 B. 1934. Tokio, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

**H. A. Schuette, Milford A. Cowley und Chang Y. Chang**, *Die Kennzahlen und Zusammensetzung von Kaffeebohnenöl*. Die bisherigen Angaben über Kaffeebohnenöl beziehen sich auf Gesamt-Ä.-Extrakte der Bohne, bei denen das Wachs der äußeren Oberfläche u. das fette Öl in der Bohne nicht getrennt waren. Im folgenden sind Daten von wachsfreiem Kaffeebohnenöl gegeben, das in ca. 2,7% Ausbeute mittels PAe. aus

grünen Santosbohnen erhalten wurde, nachdem diese mit Tetrachloräthan von Wachs (ca. 0,24%) befreit waren. Es war grünlichbraun, mit dem Geruch der grünen Bohne, Dampfdest. entfernte ca. 5% flüchtige Substanz.  $D_{20}^{25}$  0,9653,  $n_D^{25}$  = 1,4790, JZ. (WIJS) 100,72, VZ. 195,53, RMZ. 0,36, Polenskezahl 0,40, SZ. 7,05, Hydroxylzahl 22,82; Rh.-Z. der ungesätt. Säuren 91,57; gesätt. Säuren 33,60%, wovon (durch fraktionierte Dest. der Methyltester ermittelt) 2,19% Myristinsäure, 20,17% Palmitinsäure, 9,13% Stearinsäure u. 2,11% Arachinsäure; ungesätt. Säuren 38,02%, wovon (aus JZ. u. Rh.-Z. nach KAUFMANN berechnet) 12,36% Ölsäure u. 25,66% Linolsäure (Linolensäure fehlt); JZ. der Gesamtfettsäuren 94,11; JZ. der ungesätt. Säuren 153,61; Unverseifbares 12,63%; JZ. des Unverseifbaren (WIJS) 153,8. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2085—86. 11/10. 1934. Madison, Univ. of Wisconsin.)

BEHRLE.

**A. Goldowski und M. Podolskaja**, *Über das Verhalten von Gossypol bei der Gewinnung von Baumwollsaamenöl nach dem üblichen Verfahren und nach der Methode von A. I. Skipin*. Nach der gewöhnlichen Methode der Pressung hergestelltes Baumwollsaatöl enthielt 0,04%, der Ölkuchen 1,167—1,375% Gossypol. Bei der Ölpresung nach SKIPIN, bei der ein Teil des Öles aus der ersten Wärmepfanne (in der das Saatmehl auf 18—23% H<sub>2</sub>O befeuchtet wird) abfließt, verbleibt das Gossypol in dem frei abfließenden Öl (Gossypolgeh. 1,1—1,23%), während das durch Pressung gewonnene Öl kein Gossypol enthält u. der Kuchen nur Spuren von freiem u. insgesamt 0,96—1,09% Gossypol enthielt. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 7. 22—24. Juli 1934.)

SCHÖNFELD.

**S. Liberman und A. Ssudakow**, *Gewinnung von Klauen- und Knochenöl*. Kurze Schilderung des Verf. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 5. 44—45. 1934.)

SCHÖNFELD.

**Mitsumaru Tsujimoto und Hanji Koyanagi**, *Fettsäuren der Muscheltiere*. I. Die Fettstoffe von *Asari*, *Shijimi*, *Karasugai* und *Hamaguri*. Aus „Asari“ (*Tapes philippinarum*), „Shijimi“ (*Corbicula leana*), „Karasugai“ (*Cristaria plicata*) u. „Hamaguri“ (*Meretrix meretrix*) wurden etwa 0,7% Fettstoffe (vom Gewicht des Tieres ohne Gehäuse) isoliert. Die getrocknete Substanz der „Hamaguri“-Muschel enthielt 4,5% Fettsubstanzen. Diese bestehen mehr als zur Hälfte aus Phosphatiden. Die phosphatidfreie Substanz bildet eine viscosa M., enthaltend viel Unverseifbares (beim „Asari“ bis zu 45%). Die Fettsäuren zeigen hohe JZZ. u. sind reich an hoch ungesätt. Komponenten. Das Unverseifbare enthält ein mit gewöhnlichem Cholesterin isomeres Sterin, das ein hoch schm. Acetat bildet. In Acetanhydridlg. gibt es mit einem Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine charakterist. Rotfärbung. „Asari“-Fett: Von 32,21 g waren 14,05 g unl. (a), 8,17 g (b) l. in Aceton. JZ. der Fettsäuren von (a) 165,5. (b) hatte die SZ. 17,2, VZ. 103,2, JZ. 188,7. Nach Befreien vom Unverseifbaren hatten die Fettsäuren von (b) die JZ. 192,0 u. ergaben 61,4% Ä.-unl. Bromide mit 70,88% Br. Das Unverseifbare [45,7% von (b)] war eine krystalline M. Das durch Waschen mit Aceton von —10° isolierte Sterin, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O hatte den F. 135—136°,  $[\alpha]_D = -26,9^\circ$  (in Bzl.). *Acetylverb.*, F. 137—137,5°. In der Mutterlage konnte auch gewöhnliches Cholesterin nachgewiesen werden. — „Shijimi“-Fett: Fettsäuren: F. 28—29°, NZ. 194,3, JZ. 155,5, Ä.-unl. Bromide 38,0%. — „Karasugai“-Fett: Die Fettsäuren aus dem in Aceton l. Teil (b) hatten die SZ. 4,5, VZ. 135,0, JZ. 167,9; nach Befreien vom Unverseifbaren die NZ. 196,3, JZ. 162,3, Ä.-unl. Bromide 43,5°. Die Fettsäuren aus (a) die JZ. 128,5. Das Unverseifbare (25,9%) ergab ein Sterin vom F. 137—138°, der fl. Teil hatte die JZ. 153,4. — „Hamaguri“-Fett: JZ. der Fettsäuren aus (a) 145,0; aus (b) (ohne Unverseifbares) 191,3 u. 70,5% in Ä. unl. Bromide. — II. Die Fettsubstanzen aus den Muscheltieren *Haliotis gigantea* (japan. „Awabi“) und *Turbo cornutus* (japan. „Sazae“). Die Fettstoffe wurden wie bei den Muscheln der I. Mitt. durch Extraktion mit Ä., hierauf mit Ä. gewonnen. Aus 1157 g *Haliotis gigantea* wurden 11,26 g Fettstoffe erhalten. Die Fettsäuren aus (a) hatten die JZ. 149,6, aus (b) die JZ. 144,3,  $D_4^2$  0,8930, SZ. 7,1, VZ. 151,7 u. nach Befreien vom Unverseifbaren den F. 33—34°, NZ. 197,2, JZ. 144,8, unl. Bromide 35,2° (68,08% Br). Das Unverseifbare (21,2%) gab schwache Blau-Rk. mit SbCl<sub>5</sub>. Das daraus isolierte Sterin war mit Cholesterin ident., mußte aber auch das isomere Sterin enthalten (nach der Rk. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Acetanhydrid). Aus 1613 g *Turbo cornutus* wurden 16,12 g Fettsubstanzen erhalten. JZ. der Fettsäuren aus (a) 135,2, aus (b) (nach Befreien vom Unverseifbaren) 140,9 u. 34,6% unl. Bromide (NZ. 197,6, F. ca. 35°). Das Unverseifbare enthält vorwiegend Cholesterin, der fl. Teil hatte die JZ. 134,9. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 81 B—86 B. Febr. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]

SCHÖNFELD.

**Sei-ichi Ueno und Masayoshi Iwai**, *Die Bestandteile des Menukeöls*. I. Bestimmung der Fettsäuren. Das Menuke-Fischöl entstammt der Art *Sebastes baramenue* (*Scorpaenidae*), Verbreitung nord. Meer Japans. Orangegeilb;  $D_{20}^{20}$  0,9155,  $n_D^{20} = 1,4721$ , SZ. 2,83, VZ. 181,8, JZ. (WIJS) 107,2, RMZ. 0,51, Unverseifbares 1,40%, Fettsäuren: NZ. 185,1, VZ. 186, JZ. 108,5, Ä.-unl. Polybromide 19,23% mit 70,49% Br. Die Fettsäuren bestehen aus 12% gesätt. u. 88% ungesätt. Die gesätt. bestehen aus Myristin-, Palmitin- (70%) u. Stearinsäure. Die ungesätt. gehören hauptsächlich der Ölsäurereihe an; nachgewiesen:  $C_{18}H_{30}O_2$  (wahrscheinlich *Zoomarinsäure*), vorwiegend Ölsäure,  $C_{20}H_{38}O_2$  (Gadolensäure?) u.  $C_{22}H_{42}O_2$  (wahrscheinlich Cetolensäure). Von den höher ungesätt. Säuren der  $C_{18}$ — $C_{22}$ -Reihe überwiegt die *Olupanodonsäure*. Die Fettsäuren sind reich an  $C_{20}$ — $C_{22}$ -Säuren der Ölsäurereihe. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 52 B—53 B. Febr. 1934. Tokio, Univ.; Osaka, Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

SCHÖNFELD.

**Paul I. Smith**, *Schutzpackungen für Seife*. Vf. bespricht die Möglichkeit, durch Einpacken der Seife in geeignetes durchsichtiges oder undurchsichtiges gefärbtes Material die Wrkg. der photochem. Zers. der Seife befördernden sichtbaren Lichtstrahlen u. der UV-Strahlen auszuschalten. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 29. 339. Sept. 1934.)

ELLMER.

**B. N. Tjutjunnikow**, *Über die Kontrolle der Fettspaltung und Berechnung der Glycerinausbeute*. Formeln für die Berechnung der freien u. gebundenen Fettsäuren, der Glyceridanteile, des mittleren Mol.-Gew. der Fettsäuren u. der Neutralfette, des Glyceringeh. im Fett, der Glycerinausbeute usw. in der Praxis des Fettspaltungsbetriebes. (Waschmittel [russ.: Mojuschtschie Sredstwa] 1. 94—103. 1933.)

SCHÖNF.

**M. M. Nikiforow und M. I. Nowikowa**, *Über die Qualitätserhöhung von Glycerin*. Aus der Leuchtöl- oder Solarölfraction bereitete Fettspalter können weitgehend aufgebessert werden, wenn man durch Vorbehandlung mit verd.  $H_2SO_4$  in Ggw. von Fettsäuren die wenig wirksamen Fraktionen entfernt, deren Ca-Salze im Glycerinwasser ll. sind. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 3. 24—25. März 1934.)

SCHÖNFELD.

**P. A. Reh binder**, *Physikochemische Grundlagen der Wirkung von Waschmitteln*. I. Unter Teilung der Waschmittel in 1. oberflächenakt., in W. lösl. Mittel, u. 2. feste, in W. unl. Emulgatoren diskutiert Vf. die theoret. Grundlagen ihrer Wrkg. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 9. Nr. 1. 23—24. Nr. 5. 25—27.)

SCHÖNFELD.

**P. A. Reh binder**, *Grundlegende Richtungen und Aussichten in der Entwicklung der Theorien über die Waschwirkung* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Übersicht der bestehenden Hypothesen über die Waschwrgk. von Seifen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 9. Nr. 7. 3—8.)

SCHÖNFELD.

**D. K. Manners**, *Ein neues Phosphatprodukt für die Textilindustrie*. Unter dem Namen „Calgon“ ist in U. S. A. ein *Na-Metaphosphat* in den Handel gekommen, das sich vorzüglich bei der W.-Enthärtung, der Wollwäsche, der Baumwoll-Kesselbäuche, der Seidenentbastung u. der Färberei bewähren soll. Besonders wird „Calgon“ die Fähigkeit, Kalkseifen im W. u. auf der fertigen Ware aufzulösen, nachgerühmt. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 72. 385—87. 12/10. 1934.)

FRIEDEMANN.

**M. Podolskaja und M. Sserga**, *Bestimmung von Gossypol in den Baumwollsamern und ihren Verarbeitungsprodukten*. Gossypolbest. im Samenkern: Die Methode von HALVERSON u. SMITH (C. 1933. II. 633) wurde modifiziert: 20—25 g Baumwollsaatkern werden nach Vermahlen (1,5-mm-Sieb) in eine Soxhlethülse eingewogen u. nach Zusatz von 2—2,5 ccm W. zum Extraktionskolben (bei 8—10% Feuchtigkeit des Mahlgutes) mit Ä. 35—40 Stdn. extrahiert. Zusatz von 45 ccm PAe., Stehenlassen über Nacht, Filtration bei Ggw. eines Nd. Bildet sich kein Nd., so setzt man die gleiche Menge Ä. zu u. wäscht mit 35—40 ccm PAe., 12 ccm Pyridin u. 3 ccm Anilin nach. Nach Stehen der Lsg. auf dem W.-Bade bildet sich in 1—2 Stdn. ein Nd., der nach Filtration mit 50—60 ccm eines Gemisches von 1 Teil Ä. u. 2 Teilen PAe. (30—80°) ausgewaschen u. bei 100° getrocknet wird. Der Umrechnungsfaktor des Dianilinosgossypols auf Gossypol ist gleich 0,775. Ein Teil des Gossypols geht nicht in den Ä. über, u. um auch diesen zu bestimmen, diente eine modifizierte Methode von SCHWARTZE u. ALSBERG (l. c.): Nach der Ä.-Extraktion wird die Einwaage mit der doppelten Menge Anilin 5 Min. auf 110° erhitzt, filtriert, mit Ä. nachgewaschen. Das Anilin wird im Vakuum auf 5—6 ccm verdampft, der Verdampfungsrückstand mitsamt Nd. in einen Erlennmeyer gebracht u. mit 75 ccm PAe. nachgewaschen. Mittels 12 ccm Pyridin werden auch die Anilinreste vom Filtrierkolben in das Gemisch umgespült. Nach

15—20 Min. Schütteln läßt man 3—4 Tage stehen, filtriert usw. Gefunden wurden 1,4% Gossypol, davon 1,26% mit Ä. extrahierbar. Nach einer ähnlichen Methode wurde das freie Gossypol im Ölkuchen analysiert. Die gefundene Gossypolmenge variierte mit dem Feuchtigkeitsgeh. des Kuchens in den Grenzen 0,048—0,061%. — Die Gossypolbest. im rohen Baumwollsaatöl erfolgt nach einer modifizierten Methode von ROYCE. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 7. 19—21. Juli 1934.) SCHÖNFELD.

Rivals, Margailan, Padova, Matières grasses. Industries dérivées. Cires. T. I. Constitution chimique. Analyse technique. Matières grasses naturelles. (Encyclopédie de Chimie Industrielle.) Paris: J.-B. Baillièrre et fils 1934. (450 S.) Br.: 100 fr.; rel.: 115 fr.

## XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

**H. Sommer**, *Die Feuchtigkeitsaufnahme und -abgabe von Faserstoffen in Abhängigkeit von Luftfeuchtigkeit und Temperatur. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von W. Weltzien.* (Vgl. C. 1934. II. 3332.) ERNST MÜLLER hat schon vor 50 Jahren die grundlegenden, heute noch geltenden Erkenntnisse über die Beziehungen zwischen Faserfeuchtigkeit u. Luftfeuchtigkeit u. Temp. gehabt. (Mh. Seide Kunstseide 39. 435—37. Okt. 1934. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

**W. Weltzien**, *Bemerkung zu der vorstehenden Erwidrerung von H. Sommer.* (Vgl. vorst. Ref.) Wenn MÜLLER auch den Gesamtverlauf der Quellungskurve in feuchter Luft richtig erkannt hat, hält doch Vf. seine lineare Näherungsformel besonders für Kunstseiden heute nicht mehr für vertretbar. (Mh. Seide Kunstseide 39. 437—38. Okt. 1934.) SÜVERN.

**W. Kind**, *Fortschritte in der Bleicherei pflanzlicher Fasern.* Allgemeines über Baumwoll- u. Leinenbleiche. Stückbleiche, Bäuche, Sauerstoff- u. Chlorbleiche, Strang- u. Spulenbleiche, Flachsbleiche. (Chemiker-Ztg. 58. 537—39. 4/7. 1934.) FRIEDE.

—, *Erfahrungen über die „Peraktivinbeuche“.* Nach der Peraktivinbeuche ist die Festigkeit des Gewebes größer als vorher. Fettlösende Zusätze zu der Beuchlange sind überflüssig. (Mschr. Text.-Ind. 49. Fachheft III. 51. Sept. 1934.) SÜVERN.

**O. La Dous**, *Neuzeitliche Entschlichtungsverfahren.* Das Entschlichten auf der Breitwaschmaschine, dem Jigger u. dem Beuchkessel mit *Degomma DL* u. das Vorreinigen u. Entschlichten von Wolle mit *Degomma DG* ist beschrieben. (Mschr. Text.-Ind. 49. Fachheft III. 51—52. Sept. 1934.) SÜVERN.

**George D. Kratz** und **William M. Spencer**, *Verwendung von Latex zum Imprägnieren von Textilwaren.* Beschreibung des Verf. u. Abb., die die Arbeitsweise demonstrieren. (India Rubber Wld. 90. Nr. 1. 37—39. 1/4. 1934.) H. MÜLLER.

**Guido Colombo**, *Einfluß des Systems der Aufzucht der Raupe auf den Titer des Fadens.* (Vgl. C. 1933. II. 2076.) (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 3. 100. 1933.) KRÜ.

**Guido Colombo**, *Verändert die Ernährung der Seidenraupen mit Blättern, die mit Silberfluorid sterilisiert sind, das Verhältnis zwischen Fibroin und Sericin?* Es wurde kein Einfluß der AgF-Behandlung auf das Verhältnis Sericin: Fibroin festgestellt. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 3. 99. 1933.) KRÜGER.

**Hottenroth**, *Über die Algen des Sargassomeeres und das Problem ihrer Verwertung in der Zellstoff- und Papierindustrie.* Gegenüber einem Artikel von A. HAHN („Eine Zukunft, die auf dem Wasser liegt“) stellt Vf. fest, daß eine Ausbeutung der Tange des Sargassomeeres aus wirtschaftlichen u. techn. Gründen unmöglich ist, u. daß die Cellulose der Tange mangels Faserstruktur für die Papiermacherei wertlos ist. (Papierfabrikant 32. Ver. d. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 337—38. 29/7. 1934.) FRIEDE.

**W. Schmid**, *Verpitzung und Verschleimung in Papierstoff- und Papierfabriken.* Allgemeines über Verpitzung u. Verschleimung in Holzschleifereien u. Papierfabriken. Abhilfe durch Anwendung von Chlor, besser Chloramin oder auch  $\text{CuSO}_4$  in den W.-Systemen. (Papierfabrikant 32. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 430—32. 14/10. 1934.) FRIEDEMANN.

**James Strachan**, *Beschwerung und Licht.* Die Undurchsichtigkeit von Papier hängt von der Lichtreflektion u. Lichtzerstreuung einerseits, von der Lichtabsorption andererseits ab. Chinaclay wird allen Erfordernissen gerecht. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 88. Techn. Suppl. 161—62. 1/9. 1934.) FRIEDEMANN.

**F. A. Steele**, Wertverbesserung billiger Papierfasern durch Zinksulfidpigmente. Zinksulfidpigmente von dem Typ des Albalith gestatteten, Papiere mit einem hohen Prozentsatz an ungebleichtem Sulfittstoff in Weiße u. Undurchsichtigkeit solchen ohne Pigmente, aber mit mehr gebleichtem Stoff, gleich zu machen. (Paper Trade J. 99. Nr. 12. 105—06. 20/9. 1934.)

FRIEDEMANN.

**Oskar A. Müller**, Über einen neuen Aufschluß von Fichtenholz. Gemäß D. R. P. 535744 (C. 1932. II. 773) u. D. R. P. 552481 (C. 1932. II. 1392) kocht Vf. das gechlorte, feuchte u. HCl-haltige Material 6—12 Stdn. mit 80—90%ig. A. mehrmals aus. Die Ausbeute ist rund 47%; gebleicht hat die Cellulose 80—88%  $\alpha$ -Cellulose, nur Spuren von Oxycellulose u. Harz u. eine Cu-Zahl unter 1. Der alkoh. Extrakt enthält 53% des Trockenholzes als Lignine usw. u. wird durch Dest. in saurer oder alkal. Lsg., evtl. im Vakuum, auf Chlorlignin verarbeitet (22—27%). Durch Extraktion des wss. Dest.-Rückstandes mit Ä. werden weitere 2—8% — meist Gerbstoffe u. Furfurol — gewonnen. Die Restlsg. enthält Kohlehydrate; durch Hydrolyse mit HCl erhält man bis 13,5% Glucose. Hierbei wird auch auf die quantitative Trennung von Cellulose u. Lignin nach K. KÜRSCHNER u. A. HOFFER (C. 1930. I. 146) hingewiesen. In analoger Weise wie Holz läßt sich gemäß D. R. P. 552481 (C. 1932. II. 1392) auch Fichtenschälrinde aufschließen. Das Roh-Chlorlignin besteht zu rund 48% aus in Ä. unl. Chlorlignin mit 23,1% Cl u. 4,5% OCH<sub>3</sub> u. aus 52% „Chlorharz“ (kein echtes Harz!) mit 28,6% Cl u. 4,8% OCH<sub>3</sub>. Behandlung dieser Prodd. mit W., wss. u. alkoh. NaOH, Hydrolyse, Oxydation, Trockendest. u. Methylierung mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. (näheres im Original!) führten für Chlorlignin zu der Formel: C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>Cl<sub>6</sub>·(OCH<sub>3</sub>) u. für Chlorharz: C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>(OCH<sub>3</sub>); Vf. hält für beide Prodd. eine gemeinsame Grundsubstanz mit einem arom. Kern C<sub>15</sub>H<sub>11</sub> für wahrscheinlich. Zur näheren Charakterisierung wurden die Chlorlignine der Alkalischmelze in Anlehnung an die Verss. von HEUSER (Cellulosechem. 4 [1923]. 46. 62 u. 5 [1924]. 1) unterworfen. Die qualitativen Schmelzen wurden mit Rohchlorlignin bei 180—320° (optimal 240°) mit 20 g Substanz auf 60 g NaOH u. 30 g W. ausgeführt. Quantitative Schmelzen bei 200 bis 220° ergaben: 37,3% Ligninsäure, 23% Oxalsäure, 23,4% in Ä. l. Phenole u. 6,3% in Essigäther l. Gerbstoffe. Der Verlust war also nur 10% gegen 30—40% bei früher beschriebenen Schmelzen. Die dabei erhaltene Ligninsäure wurde wiederum mit 70 g NaOH u. 20 g W. auf 10 g Ligninsäure bei 240—300° verschmolzen. Es ergaben sich dabei auf chlorfreies Lignin berechnet: 31% Oxalsäure, 38% in Ä. l. Phenole, 10% in Essigäther l. Gerbstoffe, etwas Essigsäure u. Methylalkohol. Die aus Rohchlorlignin erhaltenen Phenole sind alle halogenfrei; durch Lösen in Ä., Ä.-Bzl. u. Bzl. konnten sie in eine ätherlösliche, eine in Bzl.-Ä. l. u. eine in Ä. u. in Bzl. l. Fraktion getrennt werden. (Lösen in Ä. führte zu teilweise Veresterung.) Die in Ä. bzw. Ä. l. Fraktion gibt eine methoxylfreie Säure der Rohformel C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>; nebenher wird etwas Bernsteinsäure gefunden. Aus der Säure C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> konnten Ester u. ein Anilid erhalten werden. Die zweite Fraktion gibt eine methoxylfreie, veresterbare Phenolcarbonsäure C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>, die dritte Fraktion eine Phenolcarbonsäure C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Die aus Ligninsäure erhaltenen Phenole sind reiner als die aus Chlorlignin; die aus Ä. umgel. Prodd. wurden in W. gel. u. mit Ca(OH)<sub>2</sub> gefällt. Der mit Ca fällbare Anteil gab eine veresterbare, methoxylfreie Phenolcarbonsäure C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O. Die Prüfung der wss. Lsg. aus der Kalkfällung erwies die Anwesenheit von Terephthalsäure sowie anscheinend der gleichen Phenolcarbonsäure wie bei der Ca(OH)<sub>2</sub>-Fällung. Die vorliegende Unters. ergab als Abbauprodd. des Lignins Terephthal- u. Bernsteinsäure, nicht aber die früher stets beobachteten Substanzen Brenzcatechin u. Protocatechusäure. Die im Original gegebenen Konst.-Formeln sind auf Grund der Elementaranalyse, des Methoxygeh. u. des N-Geh. der Amide u. Anilide aufgestellt, beanspruchen aber keine absol. Richtigkeit. (Papierfabrikant 12. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 329—32. 338—42. 347—51. 354—58. 12/8. 1934.)

FRIEDEMANN.

**H. K. Benson, R. P. Erwin, J. R. Hendrickson und J. A. Tereshin**, Der Aufschluß von Douglastanne mit einer Lauge auf Ammoniumbasis. Mit saurer Ca-Bisulfatlauge gibt Douglastanne einen splitterigen, schlecht aufgeschlossenen Stoff, der sich auf dem Maschensieb ballt u. schlecht verarbeitet. Vf. haben Verss. mit Fichte, Sprossentanne, junger u. alter Douglastanne u. mit NH<sub>3</sub> vorbehandelter Douglastanne gemacht. Als Kochlauge diente Ammonbisulfid mit 3,5% freier, 1,3% gebundener u. 4,8% Gesamt-SO<sub>2</sub>; gekocht wurde 8—12 Stdn. bei 128—148°. Die Muster von jungem Holz stammten von Stämmen mit 2 $\frac{1}{2}$ —3 Zoll Durchmesser, die noch ohne Kernholz waren. Zur Vorbehandlung von Douglastanne diente eine 5%ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. bei einem

Verhältnis Holz: Lauge von 1:5. Temp. über 70° erwiesen sich dabei als schädlich, da über 70° offenbar die *Ammonresinate* wieder aufspalten u. das Holz mit *Ammonbisulfid* schlecht aufschließbar wird. Physikal. u. techn. Prüfung der erzielten Stoffe zeigte, daß junge Douglastanne der Sprossentanne u. Fichte gleichkommt, vorbehandelte Douglastanne ihnen nahe kommt u. alte schlechtere Qualität ergibt. (Paper Trade J. 99. Nr. 12. 87—89. 20/9. 1934.)

FRIEDEMANN.

**Ecke**, *Schwefelkiesabrostung*. (Vgl. C. 1930. II. 496.) Vf. empfiehlt auf Grund persönlicher Erfahrungen den macedon. *Kassandra-Schwefelkies* (48—49,5% S, 44,5 bis 45% Fe, fast kein Se) u. den toskan. *Montecatini*kies (47,5—48,5% S, 43—45% Fe, 0,02% Cu, fast kein Se). (Technol. u. Chem. Pap.- u. Zellstoff-Fabrikat. 31. 42. 16/6. 1934. Beil. zu Wbl. Papierfabrikat.)

FRIEDEMANN.

—, *Über die Veredlung (Bleiche) von alkalisch gekochtem Kraftzellstoff*. Kraftzellstoff wird meist so gebleicht, daß er erst mit gasförmigem Cl<sub>2</sub> behandelt, dann alkal. ausgewaschen u. zuletzt, evtl. in mehreren Stufen, mit Hypochlorit alkal. fertig gebleicht wird. Neuerdings wird das Verf. von BERGSTRÖM u. ZENNSTRÖM (C. 1931. I. 386) empfohlen, bei dem an Stelle der Vorchlorierung eine andersartige Behandlung tritt, die den Chlorverbrauch in der Hypochloritstufe auf rund 5% herabbringt. Rationelle Bleiche von *Kraftsulfatstoff* würde den teilweisen Ersatz des Sulfitstoffes ermöglichen u. damit erhöhte Verwendung von *Kiefernholz*. (Zbl. Papierind. 52. 219—21. 1/10. 1934.)

FRIEDEMANN.

**H. Jentgen**, *Die Fortschritte der Kunstseidenindustrie*. Die Herst. gebohrter Spinn- düsen, die Vermeidung von Titterschwankungen durch verbesserte Spinnpumpen u. geeignetes Aufwickeln, die Erzeugung von Fein- u. Feinst-, Fest- u. Mattseide, Verbesserungen bei der Acetatseide, die Erhöhung der Knitterfestigkeit u. a. m. sind behandelt. Erstrebenswert ist ein künstlicher Faden mit hohem Wärmeisoliationsvermögen. (Kunstseide 16. 331—36. Okt. 1934.)

SÜVERN.

**Kurt Roos**, *Der Ersatz von Baumwollinters durch Holzzellstoff in der Acetat-Kunstseidenindustrie*. Die Gründe, weshalb vermutlich Holzzellstoffe sich nicht so gleichmäßig acetylieren lassen wie Linters u. die Verss., Zellstoffe acetylierfähig zu machen, werden besprochen. Verss., trockene Zellstoffe verschiedener Herkunft mit Eg. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorzubehandeln u. mit Eg. u. Essigsäureanhydrid zu acetylieren, zeigten, daß der  $\alpha$ -Cellulosegeh. nur eine geringe Rolle spielt, wichtig sind Aschegeh. u. Oberflächenstruktur. (Kunstseide 16. 346—52. Okt. 1934.)

SÜVERN.

**A. Zart**, *Wie kann Kupferseide Devisen ersparen helfen?* Bisher haben sich Linters gegenüber Sulfitzellstoff behauptet. Noch nicht zu übersehen ist, wieweit die neue kupferstreckseidene Stapelfaser *Cuprama* die Einfuhr von Wolle u. Baumwolle einschränken kann. (Kunstseide 16. 344—45. Okt. 1934.)

SÜVERN.

**Astra**, *Die Verwendungsmöglichkeiten der Viscose-, Acetat- und Kupferkunstseide in Kettenwirkwaren*. Beschreibung einer Reihe neuer Wirkwaren. (Kunstseide 16. 368—73. Okt. 1934.)

SÜVERN.

**Georg Fröhlich**, *Möglichkeiten und Aussichten künstlicher Faserstoffe in Deutschland*. Über die Bedeutung der Kunstseide. (Kunstseide 16. 328—30. Okt. 1934.)

SÜVERN.

**H. Metzl**, *Erzeugung von Matteeffekten neben Glanzeffekten auf Kunstseide*. Vorschritt für das Arbeiten mit Na-Wolframat u. BaCl<sub>2</sub>. (Melliands Textilber. 15. 460. Okt. 1934.)

SÜVERN.

**Guido G. Reinert**, *Die neuen optischen Geräte zur mikroskopischen Textilprüfung*. Neuere Lupen, Mikroskope u. Aufsichtgeräte sind beschrieben. (Mschr. Text.-Ind. 49. Fachheft III. 73—75. Sept. 1934.)

SÜVERN.

—, *Neue optische Instrumente für die Textilindustrie*. Lupen, Mikroskope, photograph. Einrichtungen, ein neues Mikrotom, Colorimeter u. Polarisationsphotometer sind behandelt. (Mschr. Text.-Ind. 49. Fachheft III. 75—78. Sept. 1934.)

SÜVERN.

**S. E. Sheppard** und **J. J. Schmitt**, *Messung der Oberflächenhärte von Cellulose-derivaten*. Beschreibung eines Ritzdynamometers zur Erzeugung eines Ritzes durch einen Punkt aus Hartstahl bestimmter Form unter einer von 0 stetig zunehmenden Belastung u. eines App. zur Beobachtung des zur wahrnehmbaren Ritzung erforderlichen Schwellenwertes oder zur Best. der Breite des Ritzes als Funktion der Belastung. Die Art des Ritzes kann mikrophotograph. festgehalten werden. Unters. des Einflusses verschiedener Weichmachungsmittel auf die „Ritzsusceptibilität“ von *Nitrocellulose*-filmen ergibt einen charakterist. Effekt des Camphers. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 302—04. Comm. 462 aus den Kodak Res. Labb.)

KRÜGER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Knitterfeste Textilgewebe*. Textilgut aus natürlichen oder künstlichen Fasern wird mit einer wss. Lsg. eines Gemisches aus einer *polymeren Substanz*, insbesondere einem *polymeren Alkohol* oder einem *Deriv.* eines solchen, u. einem *Aldehyd* imprägniert u. alsdann einer Wärmebehandlung unterworfen. Beispielsweise sind für das Verf. *Polyvinylalkohol (I)*, *Polyglycerin*, *Mischpolymerisate aus Vinylbutyläther u. Maleinsäure* oder *aus Styrol u. Maleinsäure* oder *aus Acrylsäuremethylester u. Vinylacetat* geeignet; als geeignete Aldehyde kommen *Formaldehyd*, sowie *seine Polymerisationsprodd.*, *Acetaldehyd*, *Glyoxal* usw. in Betracht. Die Wärmebehandlung erfolgt bei Temp. zwischen 70 u. 150°. Die so erhältlichen *knitterfesten Gewebe* sind elast., fließend u. von weichem Griff. Z. B. wird *Kunstseide* mit einer Lsg. aus 50 (Gewichtsteilen) I, 300—500 35%<sub>ig</sub>. HCHO u. 20 Salzsäure 1: 10 u. 2000 W. imprägniert, getrocknet u. dann einer Wärmebehandlung bei ca. 110° unterworfen. (F. P. 767 147 vom 15/1. 1934, ausg. 10/7. 1934. D. Prior. 14/1. 1933.) R. HERBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung unentflammbarer Faserstoffe*. Das Faserstoffmaterial, wie *Wolle*, *Baumwolle*, *Seide*, *Papier* usw., wird mit einem Gemisch von *wachs- oder harzartigen unentflammbaren Stoffen*, wie *wachsartigem chloriertem Naphthalin*, *viscosen oder harzartigem chloriertem Diphenyl*, u. *lackbildenden unentflammbaren Stoffen*, wie *Chlorkautschuk*, *Polyvinylchlorid*, dem geeignete Zusätze, wie *Wachse*, *Harze*, *S*, *Weichmachungsmittel*, zugesetzt sein können, imprägniert. Z. B. wird ein mit *Baumwolle* oder *Seide* umspinnener *Cu-Draht* in eine 100—110° h. Schmelze aus 95 Teilen *Chlor-naphthalin*gemisch mit 50%<sub>ig</sub> Cl-Geh. u. 5 Teilen *Chlorkautschuk* mit einem *Kautschukgeh.* an 60%<sub>ig</sub> getaucht. Wenn *Luftblasen* nicht mehr entweichen, wird der *Draht* unter *Zwischenschaltung* eines *Abstreifers* umgespült. Die *Imprägnierungen* gemäß dem Verf. sind gut haltbar u. gewährleisten eine gute elektr. *Isolation*. (F. P. 766 369 vom 6/11. 1933, ausg. 27/6. 1934. D. Prior. 23/11. 1932.) R. HERBST.

**Bolidens Gruvaktiebolag**, Stockholm, Schweden (Erfinder: **A. G. P. Palén**), *Konservieren von Holz*, *Leitungspfosten*, *Zaunpfählen*, *Eisenbahnschwellen* oder *anderen Holzkonstruktionen*. Das Holz wird mit *As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* u. *Zement* bzw. mit einer Mischung dieser Stoffe oder mit einem diese Stoffe als Hauptbestandteil enthaltenden Gemisch mit oder ohne Zusatz von *Sand*, *Kies* o. dgl. umhüllt oder bestrichen. Bei im *Erdboden* anzubringenden *Holzkonstruktionen* richtet man zunächst ein *Lagerbett* aus „*Arsenikzement*“ her, in das die *Holzteile* eingesetzt werden. Ist das Holz bereits von der *Fäulnis* angegriffen, so werden die *schadhaften Teile* entfernt u. die entsprechenden Stellen mit einem *Ring* aus „*Arsenikzement*“ umgeben, so daß nicht allein eine *Konservierung* sondern auch eine *Verstärkung* der beschädigten Stellen erzielt wird. (Schwed. P. 80 642 vom 7/2. 1931, ausg. 12/6. 1934.) DREWS.

**John S. G. Shotwell**, Paulsboro, N. J., V. St. A., *Herstellung von Papier*. Vor dem *Kalandern* soll das *Papier* einen möglichst gleichmäßigen Geh. an *Feuchtigkeit*, z. B. 10%<sub>ig</sub>, besitzen. Um dies zu erreichen, wird das *Papier* zunächst stärker getrocknet u. dann einem *Strom feuchter Luft* ausgesetzt. — *Zeichnung*. (A. P. 1 962 882 vom 29/5. 1930, ausg. 12/6. 1934. Can. Prior. 5/6. 1929.) M. F. MÜLLER.

**Lewis L. Alsted**, übert. von: **Sidney D. Wells**, Appleton, Wis., V. St. A., *Entfernung von Druckerschwärze aus Zeitungspapier* u. anderem *Druckpapier* in gemahlener Form durch *Behandlung* desselben mit *schwefliger Säure* in abwechselnd schwacher u. stärkerer Lsg. in *Diffusionskammern*. — *Zeichnung*. (A. P. 1 962 164 vom 6/9. 1932, ausg. 12/6. 1934.) M. F. MÜLLER.

**Specialty Papers Co.**, übert. von: **Van Hamm Wilshire**, Dayton, O., V. St. A., *Überziehen von Papier mit Wachs* o. dgl. mittels *Walzen*, die in die fl. *Wachsmasse* eintauchen, u. anschließendes *Aufrollen* des *Papiers*, bevor dieses *abgekühlt* wird. Das *Papier* bleibt in der *gerollten Form* einige *Zeit* stehen, damit es mit dem *Wachs* gründlich durchtränkt wird. — *Zeichnung*. (A. P. 1 963 058 vom 20/11. 1930, ausg. 12/6. 1934.) M. F. MÜLLER.

**Attilio del Mastro**, Turin, *Regenerierung von Alkalitauchlaugen der Cellulose*. Um die organ. *Verunreinigungen* (*Pektine*, *Harze*, *Fette* u. dgl.) aus der *Lauge* zu entfernen, fällt man sie mit l. *Erdalkalisalzen*, insbesondere jedoch mit *Ba(OH)<sub>2</sub>* oder *Sr(OH)<sub>2</sub>* in Ggw. von 10—25%<sub>ig</sub> *Alkalisalzen* u. *filtriert* unmittelbar danach ab. — 100 g 16%<sub>ig</sub>. *NaOH* werden mit 3 g konz. *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* bzw. der entsprechenden Menge *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* oder *CO<sub>2</sub>* versetzt u. auf 50° erwärmt. Alsdann gibt man 60 g einer 18%<sub>ig</sub>. *Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg.* von 60° zu u. *filtriert*. *Überschüssiges Ba(OH)<sub>2</sub>* wird im *Filtrat*



mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausgefällt. (It. P. 269 344 vom 28/4. 1928.) SALZMANN.

**Julius Lindenmeyer**, Augsburg, *Herstellung von künstlichen Fäden*, dad. gek., daß die Spinnlg. durch Düsen gepreßt wird, deren Kanäle einen flachen Querschnitt haben u. derart schraubenförmig verdreht sind, daß die austretende Spinnlg. beim Hindurchpressen durch die Kanäle eine Drehung erfährt, die sich bis ins Fällbad bzw. bis in den Erstarrungszustand der Spinnlg. fortsetzt. (D. R. P. 602 775 Kl. 29a vom 7/7. 1932, ausg. 15/9. 1934.) SALZMANN.

**British Celanese Ltd.**, London, **William Alexander Dickie** und **Percy Frederick Combe Sowter**, Spondon, England, *Herstellung von künstlichen Fäden, Bändern, Garnen u. dgl. aus Celluloseestern oder -äthern*. Als Fällbad benutzt man ein Fl.-Gemisch, das außer einem Nichtlöser das gleiche Lösungsm., -gemisch oder Lösungsgemisch enthält wie die Spinnlg. mit der Maßgabe, daß der Kp. des letzteren zumindest nicht wesentlich unter dem des Nichtlösungsm. liegt, bzw. nicht erheblich flüchtiger als dieses ist. Durch Zusätze von Salzen, Zuckern o. dgl. wird das Lösungsvermögen zurückgedrängt; gegebenenfalls empfiehlt sich auch das Zufügen eines Aviviermittels. Die Fäden werden während ihrer Herst. gestreckt u. nachträglich durch Waschen, Evakuieren u. dgl. von überschüssigem Lösungsm. befreit. — Eine 20%ig. Celluloseacetat in *Dioxan* bzw. Methylglykolmonoacetat wird in ein 25° w., 50%ig. wss. *Dioxan*bad versponnen; Abzugsgeschwindigkeit 70 m. (E. P. 405 619 vom 6/8. 1932, ausg. 8/3. 1934. F. P. 759 249 vom 27/7. 1933, ausg. 31/1. 1934. E. Prior. 6/8. 1932.) SALZMANN.

**American Glanzstoff Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Oskar Oppenländer**, Elizabethton, und **Richard Elssner**, Johnson City, Tenn., V. St. A., *Behandlung von Kunstseide*. Eine gleichmäßige Schrumpfung der Seide erzielt man durch Verwendung einer bzgl. ihres Umfangs verstellbaren Spule, wodurch es möglich wird, die aufgespulte u. gespannte Seide wieder zu lockern, alsdann zu entsäuern, zu entschwefeln u. dgl. u. nach Abdecken der Außenschicht von innen her mit einem w. Luftstrom zu trocknen. (A. P. 1 919 526 vom 2/7. 1932, ausg. 25/7. 1933.) SALZMANN.

**Ernest Kilburn Scott**, London, *Herstellung von wollähnlicher Kunstseide*. Man verleiht der Kunstseide Ringel u. Kräuselungen, indem man sie z. B. nach Verlassen des Fällbades in noch halb plast. Zustand durch ein oder mehrere Paare zueinander senkrecht stehender, geriffelter Walzen laufen läßt oder auf einer geriffelten Walze mit Schlagwerkzeugen behandelt. Man kann die Seide auch durch schlangenförmige Rohre ziehen u. ihr eine Cellulosepulver in Suspension enthaltende Koagulationsfl. entgegenführen. Die gekräuselten Fasern werden gegebenenfalls sogleich in Stapel geschnitten. Andere Ausführungsformen bestehen in der Anwendung von drehbaren oder anderweitig beweglichen Spinndüsen. Die Verfahrensprodd. sind walk- u. filz-fähig. (It. P. 269 783 vom 25/5. 1928.) SALZMANN.

**Furness Corp.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Sverre Gulbrandsen**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Rückgewinnung von Kupfer* bei der Kunstseidenherst. Die in NaOH gefällten Fäden werden durch Waschen von Alkali befreit, in einem Säurebad entkuppert u. die angereicherten Alkali- u. Säurebäder miteinander vermischt. (Can. P. 325 987 vom 20/12. 1929, ausg. 13/9. 1932.) SALZMANN.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**J. A. Shemtschushnikow**, *Über die Beziehung zwischen Petrographie und Chemie der Kohle*. Hinweise auf die Bedeutung der geochem. Unters. der Kohlen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliva] 4. 527—30. 1933.) SCHÖNFELD.

**A. Gillet**, **A. Pirlot** und **L. Coninx**, *Studium der Zerlegung von Steinkohle mit Hilfe eines Lösungsmittels zwischen 200 und 400°*. VI. *Dispersion in  $\beta$ -Naphthol*. (V. vgl. C. 1934. II. 689.) Extraktionsvers. mit  $\beta$ -Naphthol für sich u. gemischt mit Phenol. Best. der gel. Mengenanteile. Charakterist. Punkt für 265°, der sich bei der Unters. der Gefügebestandteile beim Vitrain wieder erkennen läßt, beim Durain aber nicht auftritt. (Bull. Soc. chim. Belgique 43. 382—91. Aug./Sept. 1934. Liège, Univ., Lab. de Chim. Ind. Organique.) SCHUSTER.

**A. Gillet** und **A. Pirlot**, *Studium der Zerlegung von Steinkohle mit Hilfe eines Lösungsmittels zwischen 200 und 400°*. VII. *Dispersion in Gegenwart von Ätzalkali*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Extraktion mit Zusatz von KOH zu  $\beta$ -Naphthol bzw. zu Anthracenöl. Während das Alkali- $\beta$ -Naphtholgemisch unter 262° schlechter extrahiert als

reines Naphthol, kehren sich die Verhältnisse oberhalb 262° um. Bei Anthracenöl verschlechtert das KOH gleichmäßig über ein weites Temp.-Gebiet die Extraktion. (Bull. Soc. chim. Belgique 43. 392—95. Aug./Sept. 1934. Liège, Univ., Lab. de Chim. Ind. Organique.) SCHUSTER.

**P. Lebeau** und **André Morette**, *Über die Struktur der Peranthracite und der wahren Anthracite*. (Vgl. C. 1934. II. 171. 1710. 2323.) Verschiedene Peranthracite u. wahre Anthracite wurden an polierten Flächen mkr. untersucht. Strukturunterschiede der beiden Kohlenarten. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 9. 603—23. Juli/Aug. 1934.) SCHUSTER.

**Arthur A. Hirst**, *Kohlenreinigung auf Grund des spezifischen Gewichts*. Physiko-techn. Grundlagen der Kohlenreinigung u. prakt. Anwendung. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 149. 719—22. 19/10. 1934. Birmingham, Univ., Coal Treatment Res. Lab.) SCHUSTER.

**A. Thau**, *Neuzeitliche Entwicklung der Schwelverfahren*. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1933. Nr. 6. 3—12.) SCHÖNF.

**Fritz Aeberhard**, *Die Bekämpfung der Naphthalinverstopfungen im Rohrnetz des Gaswerkes Langenthal*. Da ein elektr. Tetralinverdampfer nicht befriedigte, wurde ein mit Anilin beschickter Zerstäubungsapp. eingerichtet, durch dessen Anwendung alle Naphthalinablagerungen beseitigt werden konnten. (Monats-Bull. schweiz. Ver. Gas-u. Wasserfachmännern 14. 287—88. Okt. 1934. Langenthal.) SCHUSTER.

**M. W. Goffman** und **S. G. Aronow**, *Entschwefelung der technischen Gase unter Gewinnung von elementarem Schwefel*. Schilderung des Eisen-Sodaverf. der S-Gewinnung aus Kokereigas u. dessen Arbeitsweise in einer Versuchsanlage. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 1. 41—50.) SCHÖNFELD.

**M. W. Goffman**, **S. G. Aronow**, **S. E. Ssenitschenko** und **M. B. Chwat**, *Entschwefelung der technischen Gase unter Gewinnung des elementaren Schwefels. II. Eisen-Ammoniakverfahren*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nachprüfung des Eisen-NH<sub>3</sub>-Verf. der S-Gewinnung aus Kokereigas im halbtechn. Maßstabe. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 2. 47—53.) SCHÖNFELD.

**D. F. Besuglyj** und **F. A. Ignatenko**, *Entschwefelung des Ammoniakwassers*. Die Entschwefelung des Ammoniakwassers mit FeSO<sub>4</sub> hat sich als prakt. nicht durchführbar erwiesen. Bessere Ergebnisse wurden mit Eisenerzen erreicht. Von den 2 Anwendungsverf.: Filtration über Erzschieben oder Schütteln mit dem Erz ist letzteres vorzuziehen. Hierzu wurde aus dem feingemahlener Erz eine 70%<sub>ig</sub>. Suspension in W. bereitet; der FeS-Nd. wird von der Lsg. abgetrennt, regeneriert zu Fe(OH)<sub>3</sub> u. S usw. Vollkommene Entschwefelung ist nur bei größerem Erzverbrauch zu erreichen (für 1 g H<sub>2</sub>S sind 14,4 g Erz notwendig). (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 3. 53—54. 1933.) SCHÖNFELD.

**N. M. Karawajew**, **A. N. Baschkirow** und **L. P. Krajewa**, *Phenole des Steinkohlenurteers*. I. Mitt. Urteer aus Leningrader Steinkohlen enthält in der Fraktion bis 220° Phenol, o-, m- u. p-Kresol, o-, m- u. p-Äthylphenole u. 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,4-, 1,3,5- u. 1,4,2-Xylenole. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 4. 585—92. 1933.) SCHÖNFELD.

**W. E. Rakowski** und **P. M. Ioffe**, *Zur Frage über den Mechanismus der Abscheidung von Phenolen aus Pechfraktionen bei den mit der Entphenolierung verbundenen Prozessen*. (Vgl. C. 1933. II. 1625 u. C. 1932. II. 151.) (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 2. Nr. 5. 12—25.) SCHÖNFELD.

**M. Kusnetzow** und **K. Below**, *Gewinnung von niedrigsiedenden Phenolen aus Urteer*. Die zwischen 230—280° sd. Fraktion eines Flammkohlenurteers (50% Phenolgeh.) enthielt in der Phenolfraction 15% Kresole u. 15% Xylenole, neben 70% höhersd. Homologe. Verss. zur Spaltung der höhermolekularen Phenole unter H<sub>2</sub>-Druck in Ggw. verschiedener Katalysatoren ergaben die besten Resultate bei Anwendung von Al(OH)<sub>3</sub>. Die Spaltung wird in Bzl.-Lsg. oder auch in wss. Lsg. durchgeführt. Auch H<sub>2</sub> ist überflüssig, die besten Ausbeuten an niedriger sd. Phenolen wurden unter einem H<sub>2</sub>O-Dampfdruck von 175 at u. 470° erhalten. Aus den durch Spalten erhaltenen leichten Phenolen wurden mit CH<sub>2</sub>O u. Diphenylamin sehr befriedigende Bakelite C hergestellt. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 4. 592—97. 1933.) SCHÖNF.

**W. Rakowski** und **E. Balaschow**, *Die Rolle der Reinigung von Urpech für die technische Gewinnung von synthetischen flüssigen Brennstoffen*. (Vgl. C. 1934. I. 2688.) Die Ausbeute an fl. Teerdestillaten kann durch Vorreinigung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhöht werden. Die Paraffinausbeute läßt sich durch die Vorraffination um ein Mehrfaches steigern.

Durch Abtrennung von 20 u. mehr % Säuregoudron, d. h. bei weitgehender Reinigung, kann der Phenolgeh. von beispielsweise 8,85 auf 3,8% reduziert werden. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 4. 567—72. 1933.) SCHÖNFELD.

**S. S. Nametkin, F. I. Ssanin und E. F. Rudakowa**, *Zur Frage der destruktiven Hydrierung von Kaschpirteer*. Höchstaussbeuten an Bzn. lieferte die destruktive Hydrierung (in Ggw. von MoS<sub>2</sub>) der Schwerölfraction. Das Bzn. ist reich an Aromaten u. arm an Olefinen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 4. 598 bis 605. 1933.) SCHÖNFELD.

**L. Coppens**, *Beitrag zum Studium der Naturgase mit besonderer Berücksichtigung der Grubengase*. Eingehende Beschreibung der für die Naturgasunters. geeigneten Kondensationsanalyse. Zusammenstellung zahlreicher Unters.-Ergebnisse, welche zeigen, daß Grubengase im wesentlichen aus Methan bestehen. Außerdem kommen Äthan, Kohlendioxyd, Stickstoff u. Spuren seltener Gase vor. Wasserstoff fehlt prakt. ganz. (Bull. Soc. chim. Belgique 43. 335—81. Aug./Sept. 1934.) SCHUSTER.

**K. Fiege**, *Übersicht über das Vorkommen der Erdöle, Erdgase und Asphalte in Deutschland*. Die deutschen Lagerstätten der KW-stoffe, Erdgase, Erdöl u. Asphalte verteilen sich auf vier tekton.-paläogeograph. unterscheidbare Räume: 1. Das Gebiet des Zechsteins, 2. das nordwestdeutsche Becken, 3. Nordrand u. Vorland der bayr. Alpen u. 4. die oberrhein. Tiefebene. Diese 4 „Erdölprovinzen“ werden eingehend besprochen. Literaturüberblick. (Kali, verwandte Salze, Erdöl 28. 183—91. 200—204. 215—19. 228—30. 242—45. 1/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**H. Steinbrecher und O. Stutzer**, *Chemische Untersuchung deutscher Erdöle und ihre Auswertung nach Tiefenlage und geologischer Formation*. Vergleichsweise stellen Vff. geolog. Formation, Tiefe der Ölsonde, spezif. Gewicht, Paraffingeh., Gesamtasphalt, Viscosität u. Siedeanalyse nach ENGLER zusammen u. stellen fest, daß die Erdöle fast aller Horizonte nach der Tiefe zu leichter werden. Es ist dies ersichtlich beim Valendishorizont, wo die tiefste Probe aus 1300 m stammt, aber auch beim Ober-Doggeröl u. beim Rätöl. Ferner ist aus der Zusammenstellung zu ersehen, daß sich das Öl des Ober-Doggers u. das des Unter-Doggers deutlich voneinander unterscheiden. Das Ober-Doggeröl ist schwer, hochviscos u. reich an Paraffin, aber arm oder frei an Paraffin, das Unter-Doggeröl dagegen ist leicht, schwach viscos, hat weniger Paraffin u. ist reich an Bzn. (Petroleum 30. Nr. 39. 1—3. 26/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Gaylord Warren**, *Athabaskölsande, ein neues Erdölvorkommen in Canada*. Vork. Abbau u. Aufarbeitung werden besprochen. (Oil Gas J. 33. Nr. 19. 33—36. 46. 27/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Henry Briggs**, *Graphische Klassifikation kohlenstoffhaltiger Stoffe: die Mineralöle*. (Vgl. C. 1933. II. 3643.) Entwurf eines Schemas auf Grund des C- u. O-Geh. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 54. 115—19. 1934. Edinburgh, Univ.) SCHUSTER.

**Julius v. Braun und Hans Wittmeyer**, *Untersuchungen über die Bestandteile des Erdöls*. III. *Zur Frage der Entstehung der Naphthensäuren*. (II. vgl. C. 1933. II. 3365.) Wenn sich die Naphthensäuren im Erdöl aus den KW-stoffen durch Luftoxydation in Ggw. von Alkali bilden, muß die Alkali-Raffination des SO<sub>2</sub>-Erdölextraktes nach EDELEANU andere Naphthensäuren als die des SO<sub>2</sub>-Rückstandes ergeben, qualitativ gleiche dagegen, wenn sie im Erdöl von vornherein vorhanden sind. — Von der UNION OIL Co., Californien (R. E. HAYLETT) wurde eine größere Menge der durch Dest. von Rohöl gewonnenen Fraktion 180—260° mit SO<sub>2</sub> erschöpfend ausgezogen u. Extrakt u. Rückstand, die sich der Menge nach wie 1 : 3 verhielten, getrennt mit Alkali raffiniert. Die aus den Alkaliextrakten gewonnenen Seifen wurden neben Proben nicht mit SO<sub>2</sub> behandelten Öls, sowie des SO<sub>2</sub>-Extraktes u. des SO<sub>2</sub>-Rückstandes u. endlich des mit Alkali ausgelaugten SO<sub>2</sub>-Extraktes u. -Rückstandes zur Verfügung gestellt. Aus 10 000 kg Rohöl vom Kp. 180—260° wurden im ganzen 21,12 kg Naphthensäuren isoliert, davon 16,56 kg aus dem SO<sub>2</sub>-Extrakt u. 4,56 kg aus dem SO<sub>2</sub>-Rückstand. Der Extrakt liefert also ca. 12-mal so viel Säuren wie der Rückstand. Bei beiden handelt es sich trotz dieses Verhältnisses u. obwohl Extrakt- u. Rückstandsäuren in recht verschiedenen Grenzen sieden (erstere bei 120—190°/14 mm, letztere bei 110—225°, 1/3 bis 190°, 2/3 darüber) zum größeren Teil um Gemische gleicher oder fast gleicher Individuen. Denn die Löslichkeit von Naphthensäuren in SO<sub>2</sub> nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ganz allgemein ab. Wenn man also die SO<sub>2</sub>-Rückstandsäuren (Kp. 110 bis 225°) in einen niedrig sd. (bis 190°) u. einen höher (über 190°) sd. Teil zerlegt, wird der erstere leicht, der letztere in viel geringerem Umfang von SO<sub>2</sub> aufgenommen. Weiter werden beim Verwandeln der Extrakt- u. des ihnen im Kp. entsprechenden

Teils der Rückstandsäuren in das Gemisch der entsprechenden Amine u. beim Abbau der aus beiden herausgenommenen gleich sd. Aminfraktion über die quartären Ammoniumhydroxyde im gleichen Verhältnis tertiäres dimethyliertes Amin u. Olefin gebildet. Letzteres besitzt in beiden Fällen gleiche physikal. Eigg. u. gibt beim oxydativen Abbau im gleichen Verhältnis Keton u. Säure, die bei beiden gleich sind u. bei nochmaliger Umwandlung die gleichen, gegenüber den Ausgangsaminen um 2 C-Atome ärmeren NH<sub>2</sub>-Verbb. liefern. — Daß nicht alle in der Erdölfraction 180 bis 260° enthaltenen, bis 190°/13 mm sd. Naphthensäuren in den SO<sub>2</sub>-Auszug übergehen, ist durch Verteilungserscheinungen zu erklären. — Somit ist die Frage im Sinne einer Präexistenz der Naphthensäuren im Erdöl beantwortet. — Wenn sich auch kleine Unterschiede in den Eigg. der in SO<sub>2</sub> ll. u. wl. Teile zeigen, ist eine Trennung nicht möglich.

Versuche (vgl. auch Diss. WITTMAYER, Frankfurt 1934). Extrakt-säuren: Kp.<sub>14</sub> der *Methylester* 80—135°, der *freien Säuren* 120—185°. Titration ergab das mit Rücksicht auf den Kp. zu hohe Durchschnitts-Mol.-Gew. ca. 200. — Rückstandsäuren. Kp.<sub>14</sub> der *Methylester* 95—180°, der *freien Säuren* 120—190° (33%) u. 190—225° (66%); Mol.-Gew., durchschnittlich ca. 220. — Die Extrakt-säuren geben mit N<sub>3</sub>H in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Amingemisch vom Kp.<sub>14</sub> 65—155°, das in 5 Fraktionen zerlegt wurde: 1 e: 65—85°, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>·NH<sub>2</sub> + etwas C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>·NH<sub>2</sub>. — 2 c: 85—95°, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>·NH<sub>2</sub> + etwas C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>·NH<sub>2</sub>. — 3 e: 95—105°, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>·NH<sub>2</sub>. — 4 e: 105—120°: C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>·NH<sub>2</sub>. — 5 c: 120—135° (bis 155°), C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>·NH<sub>2</sub>. — Die Rückstandssäuren gaben ein Amingemisch, Kp.<sub>14</sub> 70—190° u. gab die Fraktionen: 1 r: 70—100°, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>·NH<sub>2</sub> + etwas C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>·NH<sub>2</sub>. — 2 r: 100—110°, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>·NH<sub>2</sub> + C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>·NH<sub>2</sub>. — 3 r: 110—120°, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>·NH<sub>2</sub>. — 4 r: 120—125°, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>·NH<sub>2</sub>. — 5 r: 125—140°, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>·NH<sub>2</sub> + C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>·NH<sub>2</sub>. — 6 r: 140—150°, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>·NH<sub>2</sub>. — 7 r: 150—170°, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>·NH<sub>2</sub> + C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>·NH<sub>2</sub>. — 8 r: 170—190°, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>·NH<sub>2</sub>. — Die beigefügten Formeln sind nur als Durchschnittsformeln zu bewerten. Die bicycl. Struktur der Säuren tritt erst bei einem Geh. von 13 C-Atomen auf. Bei manchen Naphthensäuregemischen greift das monocycl. Gebiet ein wenig über die C<sub>13</sub>-Grenze der bicycl. u. das Gebiet der offenen über die C<sub>8</sub>-Grenze der monocycl. Säuren hinaus; dadurch ist zu erklären, daß der H-Geh. der Fraktionen 1 e, 2 e, 1 r ein für monocycl. Amine etwas zu hoher ist. — Zum Vergleich wurden 3 c u. 3 r dem Abbau unterworfen. — Abbau von 3 e: Die mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltene quartäre Verb. wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der —O·SO<sub>2</sub>·OCH<sub>3</sub>-Gruppe verseift u. die quartäre Base nach Zusatz von Alkali durch Dest. gespalten, wobei 37% tertiäres Amin u. 41% Olefin entstanden. *Amin* C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N, Kp.<sub>14</sub> 98—110°. — *Olefin* C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>, Kp. 178 bis 215°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7961; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4453. — Seine Ozonisierung u. Nachbehandlung des Ozonisats mit O + MnO<sub>2</sub> gibt mit 26% Ausbeute ein *Keton* C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>13</sub> 88—105°, riecht scharf u. mit 46% eine *Säure* C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 134—142°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9424. — Diese gibt mit N<sub>2</sub>H eine primäre Base C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>·NH<sub>2</sub>, Kp. 183—203°. — Abbau von 3 r: *Dimethylierte tertiäre Base* C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N, Kp.<sub>15</sub> 100—115°. — *Olefin* C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>, Kp. 180—212°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7952; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4443. — *Keton* C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>14</sub> 90—108°. — *Säure* C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>14</sub> 136—144°. — *Amin* C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>·NH<sub>2</sub>, Kp. 181—205°. — Versuche mit SO<sub>2</sub>: Das mit SO<sub>2</sub> nicht ausgezogene, californ. Erdöl gibt annähernd 1/4 an SO<sub>2</sub> ab; die Hauptmenge wird bei der ersten Extraktion mit SO<sub>2</sub> herausgelöst. — Die Löslichkeit der Extrakt- u. Rückstandsäuren in SO<sub>2</sub> wird bei —16° für erstere zu 8,1—8,7%, für letztere zu 1,3—1,7%; für den bei 180—225° sd. Teil sinkt diese Zahl auf 0,5—1%, für den Teil 120—180° steigt sie auf 2,5%; der Unterschied gegenüber der Löslichkeit der Extrakt-säuren ist offenbar dadurch bedingt, daß diese alles am leichtesten Lösliche umfassen, im wesentlichen wohl Säuren mit 10 bzw. 11 C-Atomen. — Wie mit steigendem Mol.-Gew. die Löslichkeit der Naphthensäuren in SO<sub>2</sub> abnimmt, zeigt eine mit den gesamten Rückstandssäuren ausgeführte Versuchsreihe (vgl. Original). — In Übereinstimmung damit befinden sich Verss. mit Naphthensäuren anderer Herkunft, z. B. mit galiz. Säuren (aus Urycz). — Bei —17° bildet SO<sub>2</sub> mit 22,5% *Isocapronsäure* noch eine klare Lsg., während 0,5% *Stearinsäure* u. 0,9% *Ölsäure* nicht mehr restlos gel. werden. — In einer letzten Versuchsreihe konnten die bei der techn. Gewinnung der Extrakt- u. Rückstandssäuren ermittelten Zahlen (s. o.) reproduziert werden. — Bei dem *Stoffpaar Naphthensäure-SO<sub>2</sub>* handelt es sich stets um ein System mit einer Mischungslücke: fährt man mit dem Naphthensäurezusatz zu einem inhomogenen Säure-SO<sub>2</sub>-Gemisch fort, so wird — u. zwar meist bei Säuremengen von mehr als 50% — wieder Homogenität erzielt, die bis 100% Säure bestehen bleibt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1739—46. 10/10. 1934. Frankfurt a. M.)

BUSCH.

**S. S. Nametkin und A. S. Ssossnina**, *Über die Natur der Schwefelverbindungen des Ural-Erdöles und über die Entschwefelung des letzteren*. Nach Behandeln mit HNO<sub>3</sub> (1,2) nahm der S-Geh. des Petroleumdestillats aus Uraleschem (Permschem) Erdöl von 1,5–2% auf 0,22–0,24% ab. Die S-Verbb. gehören demnach der Thiophan-Gruppe an. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 123–26. 1934. Moskau, Wiss. Erdöl-Forschungs-institut.)

SCHÖNFELD.

**Ernesto Longobardi**, *Der Mineralgehalt, insbesondere Vanadiumgehalt des Petroleums*. Vf. bespricht krit. die Literatur, die seit dem von ihm u. CAMUS (An. Soc. cient. argent. 52 [1911]. 283) zuerst erhobenen Befund des Vork. von V in Erdöl zu dieser Frage erschienen ist u. erläutert die Möglichkeiten der industriellen Ausnutzung des V bei besonders V-reichen (bis 45 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro Tonne) Petroleumsorten. (An. Soc. cient. argent. 117. 5–18. 1934. Buenos-Aires, Oficina Quimica Nacional.) WILLSTAEDT.

**R. Kissling**, *Die Erdölindustrie im Jahre 1933*. Ausführliche Literatur- u. Patentangaben. (Teer u. Bitumen 32. 255–58. 20/7. 1934. Bremen.) CONSOLATI.

**W. L. Nelson**, *Grundbegriffe der angewandten Erdölbearbeitung*. X. (IX. vgl. C. 1934. II. 3339.) Eigg. u. Lieferbedingungen von Heizölen, Rückstandsölen u. Schmierölen. Auswertungen für Analysenbefunde. (Petrol. Engr. 5. Nr. 12. 58–64. Aug. 1934.) K. O. MÜLLER.

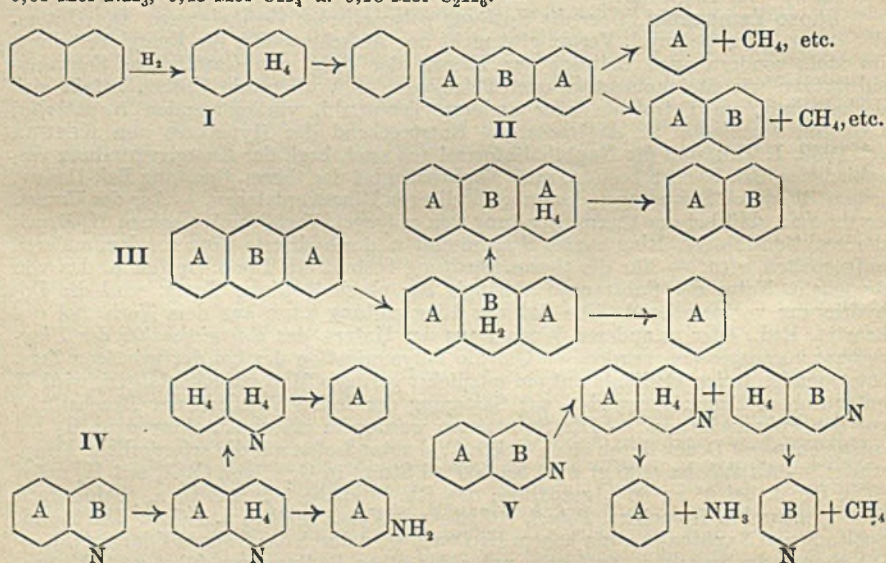
**D. N. Buch**, *Saure Entemulgierung von Kalinsker Erdöl*. Technologie der Entemulgierung des Erdöles mit 20–25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. mit Säuregoudron. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 4. 43–51. 1934.)

SCHÖNFELD.

**M. T. Buford**, *Paraffinabscheidung in Ölleitungen*. Die durch die Verdampfung von leichten Anteilen aus den Rohölen hervorgerufene Paraffinausscheidung wird durch turbulente Strömung in den Rohrleitungen stark vermindert. (Petrol. Engr. 5. Nr. 12. 78–79. Aug. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Shozo Yamaguchi**, *Über die Spaltung polycyclischer Verbindungen*. Die Unters. der therm. Zers. polycycl. Verbb. gibt nicht nur Aufschluß über die Energieverteilung im Mol., sondern auch Beiträge zur Theorie der Bldg. von Gasolin aus Schwerölsubstanzen wie Steinkohlenteer oder Petroleum. — Vorliegende Unters. befaßt sich deshalb mit, im Petroleum oder anderen Teerprod. vorkommenden *Naphthalin*, *Chinolin*, *Isochinolin* u. *Anthracen*. — Entsprechend der Hypothese von KIMURA (C. 1933. I. 775), daß die Naphthalinformel aus zwei, bzgl. der Energieverteilung verschiedenen Bzl.-Kernen besteht, muß Naphthalin bei der therm. Spaltung Bzl.-Derivv. geben, die durch Zersprengen des unbeständigeren Ringes entstehen. — Aus der Unters. ergibt sich, daß bei der therm. Spaltung von polycycl. Verbb. unter hohem H<sub>2</sub>-Druck der reaktionsfähigere Ring zuerst H aufnimmt u. der hydrierte Ring vor dem anderen aufgespalten wird. — Für die therm. Spaltung besteht ein Temp.-Optimum, das von der chem. Natur der Substanzen abhängig ist; oberhalb dieser Temp. wird die Dehydrierung vorherrschend. Die Art der Ringspaltung kann aus dem Verh. bei der katalyt. Red., oder in anderen Worten aus der Unters. des *Energiegehaltes der Ringsysteme* vorausgesehen werden. — Um die Polymerisation der bei der primären Zers. entstehenden freien Radikale auf ein möglichst geringes Maß zurückzuführen, wird H unter hohem Druck verwendet, zur Sättigung der freien Valenzen der Bruchstücke vor der Polymerisation. — Die Substanzen werden in einem Autoklaven in H<sub>2</sub> bei entsprechendem Druck durch einen elektr. Widerstandssofen auf die erforderliche Temp. erhitzt. — *Naphthalin* (100 g) wird bei 500° (5 Stdn.) in Ggw. von CaCl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> unter 80 at Druck bei 0° zu 60% gespalten; das Rk.-Prod. besteht aus fl. u. gasförmigen Prod., *Benzol* u. Homologe, *Toluol*, *Äthylbenzol*, *Xylol*; *Methan* u. *Äthan*. Die therm. Spaltung von Naphthalin unter hohem H<sub>2</sub>-Druck wird durch das Schema I dargestellt. — Die therm. Spaltung von *Anthracen* unter denselben Bedingungen führt zu 20% gasförmigen, *Methan* u. *Äthan*, u. 80% anderen KW-stoffen. Letztere enthielten 47% *Naphthalin* u. Derivv., *Alkyl-naphthaline*, darunter *α-Methylnaphthalin*, 27% *Benzol* u. Homologe, *Toluol*, *Xylol*, *Äthylbenzol* u. 10% *Dianthracen* (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, aus Ä., F. 242 bis 243°. — Die molekulare Ausbeute von Bzl. u. seinen Homologen ist fast gleich der von Naphthalin u. seinen Homologen. Daraus geht hervor, daß gleichzeitig zwei Zers.-Rkk. eintreten, mit verschiedenen Geschwindigkeiten, die Spaltung des B-Ringes u. eines der zwei A-Ringe (vgl. Schema II). Die Hydrierung von Anthracen in Ggw. eines Katalysators erfolgt durch Anlagerung der ersten zwei H-Atome an den B-Ring; das so gebildete Dihydroprod. wird schnell in das Tetrahydroprod. übergeführt. Die

therm. Zers. unter H<sub>2</sub>-Druck von Anthracen führt also zunächst zum *Dihydroanthracen*, das sich zum Teil zu Benzolhomologen zers., zum Teil in *Tetrahydroanthracen* übergeführt wird, das seinerseits zu Naphthalinderivv. gespalten wird (vgl. Schema III). — Im *Chinolin* u. im *Isochinolin* unterscheidet sich der Bzl.Kern A u. der Pyridinkern B augenscheinlich voneinander durch den Energiegeh., da die Verbrennungswärmen von Bzl. u. von Pyridin 787 bzw. 660 cal. sind. Diese Annahme des Energieinhaltes des Ringsystems stimmt damit überein, daß Chinolin mit KMnO<sub>4</sub> unter Öffnung des Bzl.-Ringes Chinolinsäure gibt u. bei Red. mit Na + A. Tetrahydrochinolin, indem die 4 H-Atome in den Pyridinring eingetreten sind. — Chinolin (50 g) wird bei 450° (4 Stdn.) mit H<sub>2</sub> von 80 at Druck bei 0° zu 90% entsprechend Schema IV zers.; 50% bestehen aus Anilin u. seinen Homologen einschließlich Methylindol; 1 Mol. Chinolin gibt bei der therm. Zers. 0,5 Mol Anilinderivv.: *Anilin*, *o-Toluidin*, *o-Äthyltoluidin* (?), *o-Propyltoluidin* (?), *Methyl-o-toluidin*, *Äthyl-o-toluidin*, *Methylindole*; 0,16 Mol KW-stoffe von Cyclohexan- u. Benzolhomologen: *Cyclohexan*, *Methylcyclohexan*, *Äthylcyclohexan*, *Propylcyclohexan*, *Toluol*, *Äthylbenzol*, *Propylbenzol*; 0,21 Mol NH<sub>3</sub> u. Amine; 0,70 Mol *Methan* u. *Äthan*. — In dem Spaltungsprod. von Chinolin sind keine Spuren von *Pyridin* u. seinen Homologen vorhanden. Daraus folgt, daß der Bzl.- u. der Pyridinkern im Chinolinmol. im Energieinhalt nicht äquivalent sind. — Der Strukturunterschied im *Isochinolin* ergibt sich schon aus der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>, wobei hier Phthalsäure u. Cinchomeronsäure entsteht. Danach ist im Isochinolin die Stabilität des Pyridinringes größer als im Chinolin. In der Tat gibt Isochinolin bei der therm. Spaltung bei 450° (4 Stdn.) mit H<sub>2</sub> von 80 at Druck bei 0° nach Schema V 5% Pyridin u. Homologe, 38% Toluol u. andere arom. KW-stoffe, ca. 10% unverändertes Material u. 9% gasförmige Prodd. Die molaren Ausbeuten der therm. gespaltenen Substanzen sind: 0,03 Mol *Pyridin*, 0,03 Mol *Methylpyridin*, 0,03 Mol *Dimethylpyridin*, 0,06 Mol *Toluol*, 0,15 Mol *o-Xylol*, 0,20 Mol *Indan*, 0,01 Mol *Dimethyl-* neben *α-Methylanthracen*, 0,65 Mol NH<sub>3</sub>, 0,43 Mol CH<sub>4</sub> u. 0,18 Mol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. —



Versuche (nachzutragen): *o-Toluidin*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,9950; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5703. — *o-Äthylanilinbenzoat*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N; F. 147—148°. — *o-Propylanilinbenzoat*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N; F. 117—118°. — *Methyl-o-toluidin*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5601; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,9754. — *Äthyl-o-toluidin*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5520; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,9674. — *Methylcyclohexan*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>; Kp. 102 bis 104°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4358; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,7710. — *Äthylcyclohexan*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>; Kp. 132—133°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4479; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,7791. — *Propylcyclohexan*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>; Kp. 153—156°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4751; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,8347. — *Dimethylpyridin*, Kp. 176—179°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5161; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,9439. (Bull. chem. Soc. Japan 9. 303—19. Aug. 1934. Tokuyama, Imp. Naval Fuel Depot. [Orig.: engl.])

BUSCH.

**A. F. Dobrjanski und N. I. Selenin**, *Über das Spalten mit Aluminiumchlorid*. Beim Spalten von Petroleum (Siedebeginn 225°) mit  $AlCl_3$  wurde beobachtet, daß die Bzn.-Ausbeute mit der  $AlCl_3$ -Menge nur bis zu einem Maximum zunimmt, um dann stabil zu bleiben; die D. des Spalt-Bzn. nimmt dagegen mit der Menge des verwendeten  $AlCl_3$  dauernd ab. Der Rückstand stellt eine vasclinartige M. (D. 0,84), vermutlich paraffin. Natur dar. Während der Spaltdest. nimmt der Geh. des Destillats an Leichtbenzin dauernd ab. Die Bzn.-Ausbeute nimmt aber mit der Dauer der Spaltdest. zu. Durch Erhitzen des Rohstoffes mit  $AlCl_3$  unter Rückflußkühlung u. nachfolgende Dest. wurde die Bzn.-Ausbeute gesteigert. Die von ZELINSKY beobachtete „Ermüdung“ des  $AlCl_3$  beim Spaltprozeß konnte nicht bestätigt werden. Unters. der Verteilung der Methan- u. Naphthen-KW-stoffe im Bzn. An Aromaten waren (bis 200°) nur 2,24% enthalten. Das Spaltgas zeigte sehr konstante Zus. u. enthält in der Hauptsache  $C_4H_{10}$ . (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija tverdogo Topliwa] 4. 606—18. 1933.) SCHÖNFELD.

**R. Fussteig**, *Über die Wärmeökonomie des Crackverfahrens*. Spaltrkk. Besprechung des Verf. von BURTON. Wärmeverteilung im Röhrenerhitzer. Spalt-hydrierung. (Brennstoff- u. Wärmewirtsch. 16. 161—65. Okt. 1934.) SCHUSTER.

**Arthur Lachman**, *Die Raffination von Spaltbenzinen mit Zinkchlorid*. Die Arbeitsweise des bei der GLOBE OIL AND REFINING CO. in Mc Pherson eingeführten LACHMAN-Verf. wird an Hand von Abbildungen beschrieben. (Wid. Petrol. 5. 384—86. Okt. 1934.) K. O. MÜLLER.

**M. H. Kraemer**, *Deutsche gasförmige und feste Treibstoffe*. Stand der deutschen Gewinnung von Treibgasen u. festen Treibstoffen für die Verwendung im Kraftwagen (wie z. B. Propan, Butan, Methan, Ruhrgas, Kokerei- u. Stadtgas, sowie Holz- u. Holzkohle u. Braunkohlenschweikoks) an Hand statist. Unterlagen. Eigg., Gewinnung, Verwendung u. bisherige Betriebserfahrungen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 78. 1235—39. 27/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Antonio Furia**, *Motoralkohol. Gewinnung des absoluten Alkohols. Anwendung der Azeotropie*. Vf. beschreibt die Darst. von 99,98%<sub>0</sub>ig. A. nach dem azeotrop. Verf., weist darauf hin, daß Korrosionen nur durch etwaige Verunreinigungen des A. hervorgerufen werden können, u. teilt tabellar. Motorverss. mit 0, 20, 30 u. 40% A.-Zusatz zu Bzn. mit. (Chimica e Ind. 2. 38—39. März 1934.) R. K. MÜLLER.

**Th. Wallis**, *Das Gipsentwässerungsverfahren für Treibstoffspiritus*. Beschreibung des Gipsverf. der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Petroleum 30. Nr. 41. 3—4. 10/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

—, *Die Verwendung von Stadtgas zum Betriebe von Kraftfahrzeugen*. Zusammenfassende Darst. auf Grund der einschlägigen, im einzelnen angeführten Literatur. (Monats-Bull. schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern 14. 288—90. Okt. 1934.) SCHUSTER.

**de Sermoise**, *Die Verwendung einiger Treibstoffe in Dieselmotoren*. Besprechung der chem. u. physikal. Eigg. von Heizölen u. Anforderungen, die an solche Öle zu stellen sind, damit sie im Dieselmotor einwandfrei arbeiten. (Chaleur et Ind. 15. 1401—05. Mai 1934.) K. O. MÜLLER.

**A. J. Gentil**, *Anforderungen, die man in der Technik an Schmiermittel für verschiedene Zwecke stellen kann*. Behandelt werden allgemeine Gesichtspunkte, Öligkeit, P-Abscheidungen, mechan. Anforderungen, feste Schmiermittel u. a. Über Einzelheiten vgl. Original. (Chem. Weekbl. 31. 605—07. 13/10. 1934.) GROSZFELD.

**J. Risi und H. Bernard**, *Über Emulsionen des Triäthanolamins mit Schwerbenzin und Schmierölen*. Eine stabile Emulsion aus Schwerbenzin wird erhalten, wenn 87 g Schwerbenzin, 9 g Ölsäure, 4 g Triäthanolamin u. 50 g dest. W. zusammen emulgiert werden. Die Emulsion bildet eine weiße, viscosa, cremartige M., die sehr stabil ist. Für Schmieröle wird folgende Arbeitsweise angegeben: 89 g eines von pflanzlichen u. tier. Fetten freien, raffinierten Mineralöles werden zusammen mit 3,9 g Triäthanolamin, 7,1 g Ölsäure u. 50 g dest. W. emulgiert. Auch diese Emulsion ist sehr stabil u. kann ebenfalls mit W. (unter leichtem Rühren) in jedem Verhältnis gemischt werden. (Canad. J. Res. 11. 247—48. Aug. 1934.) K. O. MÜLLER.

**H. Schildwächter**, *Über synthetische Schmieröle aus Kondensationsprodukten des Äthylens*. Durch Kondensation von Äthylen mit Steinkohlenteerprodd. u. -destillaten gelingt es, in guter Ausbeute hochwertige Schmieröle zu erzeugen, deren Viscosität noch durch elektr. Behandlung weiter gesteigert werden kann. Alle diese Öle zeichnen sich durch große Temp.-Beständigkeit aus, sind frei von Asphalt, haben keine Neigung

zur Asphaltneubldg. u. besitzen hohe Oxydationsfestigkeit. Wenn sie hinsichtlich der Temp.-Viscositätskurve infolge zu steilen Abfallens noch nicht restlos befriedigen, so kann der Mangel durch Zumischen voltolierter fetter Öle ausgeglichen werden. Durch geeignete Wahl von Spannung u. Frequenz bei der Voltolisierung oder durch andere Maßnahmen glaubt Vf. einen günstigeren Verlauf der Viscositätskurve zu erreichen. Die Verss. sind an Hand von Resultaten u. schemat. Skizzen näher erläutert. (Angew. Chem. 47. 677—81. 29/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Ernst W. Steinitz**, *Die Aufarbeitung von Kurbelgehäuseablauföl. Der Stand der Technik und der Wirtschaftlichkeit. Allgemeine Betrachtungen über die Regeneration. Verschiedene Arbeitsweisen.* (Automobiltechn. Z. 37. 481—82. 25/9. 1934.) K. O. MÜ.

**E. Ljubarski und S. Tjablikowa**, *Veredelung von Naphthensäuren.* Die Raffination des Acidols mit techn. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann leicht in Bzn.-Lsg. ausgeführt werden. Die raffinierte Lsg. des Acidols in Bzn. läßt sich mit Bleicherden ausbleichen. Zur Geruchsverbesserung wird während der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Raffination 1% KClO<sub>3</sub> zugesetzt. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 7. 30—31. Juli 1934.) SCHÖNFELD.

**J. F. T. Blott und A. Osborn**, *Labilitätsprüfung oder Zerfallsschnelligkeit von Straßenemulsionen.* Mitteilung einer neuen Methode zur Prüfung des Zerfallswertes einer Bitumenemulsion. Sie beruht im Prinzip auf der Feststellung, bei welchem Minimalgeh. an W. die Emulsion eben noch beständig ist. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 34. 817—19. 829—31. Okt. 1934. London.) CONSOLATI.

**Mario Giacomo Levi**, *Untersuchungen von bituminösen Emulsionen.* Zusammenfassender Bericht über Unterss. u. Ergebnisse aus dem „Kgl. Institut für Ingenieurwissenschaften in Mailand“. (Ann. Lavori pubbl. 72. 419—38. Mai 1934. Mailand.) CONS.

**Adolf Göller**, *Die Bedeutung des „Colas 41“ im neuzeitlichen Straßenbau.* Die Bitumenemulsion „Colas 41“ unterscheidet sich von sonstigen bituminösen Straßenbauemulsionen durch ihre hohe Viscosität, die gestattet, eine weit größere Emulsionsmenge auf 1 qm zu verteilen, u. den Belag in einem statt in drei Arbeitsgängen zu vollenden. Auch bewirkt das außerordentlich hohe Kitt- u. Haftvermögen des beim Brechen ausgeschiedenen Reinbitumens einen ungewöhnlichen Verbund mit Fahrbahnen aller Art u. eine sichere Verkittung des Splits u. damit eine raue Oberfläche. (Teer u. Bitumen 32. 335—39. 20/9. 1934. München, Techn. Hochsch.) CONSOLATI.

**R. Wilhelmi**, *Die Bitumenbemessung bei Walzasphalt nach der Mörteltheorie.* Nach der Mörteltheorie kommt dem Bitumen die Aufgabe zu, die Mineralbestandteile zu einer zusammenhängenden M. zusammenzukleben. Es wirkt somit als Klebemittel u. kann infolge seiner den Verkehrsansprüchen nicht genügenden Konsistenz eine Wrkg. als Kittmasse nicht ausüben. Erst durch Zusatz genügend feiner Mineralstoffe — wie z. B. von Füllern — wird ein Mörtel erhalten, der zum Zusammenkiten der Mineralbestandteile befähigt ist. Es wird an Hand einiger Beispiele die Zus. von Sandasphalt u. Asphaltbeton beschrieben. (Erdöl u. Teer 10. 318—20. 330—32. 343—44. Okt. 1934. Stuttgart.) CONSOLATI.

**Birger Dahlberg**, *Über die Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel an Gesteinen.* Stellungnahme zu RIEDEL u. WEBER (C. 1934. I. 1593). (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 34. 585—86. 25/7. 1934. Stockholm.) CONSOLATI.

**E. J. Hamlin**, *Einige Studien über die Herstellung von Straßenteeren.* Allgemeine Betrachtungen. (Quarry and Roadmaking 39. 345—47. Okt. 1934.) CONSOLATI.

**I. Taranenko**, *Verwertung des dicken Teeres und des Kalkschlammes von Ammoniakkolonnen.* Vorschlag, das Gemisch (1:1) als Straßenasphalt zu verwenden. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 3. 67. 1933.) SCHÖNFELD.

**G. Geisselbrecht**, *Wetterteer.* Es werden Grenzzahlen der Eigg. von Wetterteer angegeben u. Angaben über seinen zweckmäßigsten Einbau gemacht. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 34. 737—38. 5/9. 1934.) CONSOLATI.

**Th. Heydecke**, *Der Einfluß der Füller auf die Veränderlichkeit der physikalischen Eigenschaften des Teers in Feinmineralgemischen.* Entgegnung auf die Arbeiten von KUNDE (C. 1934. II. 2929) u. EHLGÖTZ u. FLISTER (C. 1934. II. 2475). (Teer u. Bitumen 32. 261—62. 20/7. 1934. Duisburg-Meiderich.) CONSOLATI.

**Fedele Righi**, *Billige Modernisierung von Straßenbelägen.* Vf. macht Vorschläge zur Herst. von Straßenbelägen auf Bitumenbasis mit besonderer Berücksichtigung des Unterbaues für Straßen mit wenig Verkehr. (Asfalti, Bitumi, Catrami 6. 265—68. Sept. 1934. Modena.) CONSOLATI.



**W. E. Cone**, *Einige Gesichtspunkte über Bau und Erhaltung von Teerstraßen in Großbritannien*. Inhalt ident. mit C. 1934. I. 1265. (Quarry and Roadmaking 39. 348—51. Okt. 1934.) CONSOLATI.

**E. Strauch**, *Oberflächenbehandlungen*. Alljährliche Oberflächenbehandlung steigert nicht nur die Schlüpfkraft, sondern führt auch dahin, jede Weiterentw. u. Verbesserung in der Herst. von makadam- u. bitumengebundenen Straßendecken zu verzögern. Vf. ist der Ansicht, daß sich bei Anwendung hochwertiger Gemische auf Teer- u. Bitumenbasis Beläge ergeben, die eine Mindestlebensdauer von 3 Jahren besitzen. (Teer u. Bitumen 32. 359—61. 10/10. 1934. Berlin.) CONSOLATI.

**Hans F. Winterkorn**, *Ölen von Erdstraßen unter Verwendung einer chemischen Oberflächenbehandlung*. Es wird Mitteilung von prakt. durchgeführten Verss. gemacht, welche bezweckten, die Oberfläche von Landstraßen zur Ölung vorzubereiten. In allen Fällen hat sich gezeigt, daß Benetzung der Straße u. Aufspritzen oberflächenakt. Substanzen, wie Seifen, von günstigem Einfluß auf das nachfolgende Ölen ist. Es wurde eine neue Methode zur Herst. u. Aufbringung von Straßenemulsion ausgearbeitet. (Ind. Engng. Chem. 26. 815—19. Aug. 1934. Columbia, Mo.) CONSOLATI.

**A. W. Rick**, *Der Aufbau von Belagsmassen*. Die Erhöhung der Standfestigkeit ist für die Behauptung des Bitumens in seinen Anwendungsgebieten von ausschlaggebender Bedeutung. Es ist dies zum Teil erreicht durch Herst. hochschmelzender, vor allem der geblasenen Bitumensorten mit günstigen Elastizitätskurven. Zur Sicherung des Aufbaus von Belägen ist die Prüfung der Zusätze u. Zuschläge wichtig. (Teer u. Bitumen 32. 379—81. 20/10. 1934. Neckargemünd.) CONSOLATI.

**Velte**, *Neuere Ergebnisse der Brennstoffuntersuchungen bei der Deutschen Reichsbahn*. Zur Beurteilung der Kohlen werden folgende Bewertungsmethoden angewandt: prakt. Vers.-Fahrten, der Vers.-Fahrt nachgeahmte Brennofenverss., Verh. der Asche. Durch planmäßige Unters. von Kohlenmischungen konnten Kohlen verwendet werden, die für sich ungeeignet wären. (Brennstoff- u. Wärmewirtsch. 16. 157—61. Okt. 1934. Köln.) SCHUSTER.

**S. G. Aronow**, *Bestimmung des Pyritschwefels und des Sulfatschwefels in Kohlen*. Zur Best. des Sulfat-S in Kohlen eignet sich am besten die auf der Extraktion des Sulfat-S mit sd. HCl beruhende Methode: 3—5 g Kohle werden mit 300 cem 3%<sub>ig</sub>. HCl 30 Min. gekocht. Der Trockenrückstand des Filtrats wird nach Versetzen mit NH<sub>3</sub> nochmals verdampft u. bei 120—130° getrocknet. Der Trockenrückstand wird in 3%<sub>ig</sub>. NH<sub>3</sub> aufgenommen, das Filtrat mit HCl angesäuert u. mit BaCl<sub>2</sub> das BaSO<sub>4</sub> niedergeschlagen. Der Pyrit-S wird nach ERDMAN u. HOFMAN bestimmt (Red. des Pyrits mit aus Sn u. HCl entwickeltem H<sub>2</sub> in der Kohle). (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 4. 67—73. 1933.) SCHÖNFELD.

**I. A. Kopeliowitsch und W. M. Bogin**, *Eine neue Methode zur Entnahme von Durchschnittskoksproben*. Es wird eine Methode der fraktionierten Probenentnahme beschrieben, bei der nicht der gesamte, aus den einzelnen Waggonen u. dgl. entnommene Koks vermahlen wird, sondern nur 17—18% der Gesamtmenge. Der Koks wird auf einem Sieb mit 80-mm-Öffnungen zerschlagen. Der durchgegangene Koks in Fraktionen geteilt u. nur Teile davon weiter zerkleinert. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 2. 20—28.) SCHÖNFELD.

**W. Schreiber**, *Nomogramme für die Gas- und Feuerungstechnik*. Umrechnung von Gasvol. u. Heizwert auf den Normalzustand. Best. der D. von Leuchtgasen nach BUNSEN-SCHILLING mit Berücksichtigung der Gasfeuchtigkeit. (Gas- u. Wasserfach 77. 716—18. 13/10. 1934. Hirschfelde/Sa.) SCHUSTER.

**Ernst W. Steinitz**, *Der Flammpunkt der Schmieröle und sein Zusammenhang mit Betriebsverfahren*. Nach Ansicht des Vf. hat die Praxis gelehrt, daß der Unters. der Schmieröle auf Flammpunkt keinerlei Bedeutung beizumessen ist. Die Schwierigkeiten der Messung in den verschiedenen Flammpunktprüfgeräten wird dargelegt. (Maschinenschaden 11. 125—27. 1934.) K. O. MÜLLER.

**A. Baader**, *Der Flammpunkt der Schmieröle und sein Zusammenhang mit Betriebsverfahren*. Im Gegensatz zu STEINITZ (vgl. vorst. Ref.) steht Vf. wie früher (vgl. C. 1934. I. 2378) auf dem Standpunkt, daß in den Lieferungsbedingungen für Öle die Flammpunktangaben beibehalten werden müssen, da die Ölverbraucher die Höhe des Flammpunktes kennen muß. Vf. geht ebenfalls auf die Prüfgeräte näher ein. (Maschinenschaden 11. 145. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Jaroslav Formánek**, *Erstarrungspunkt, Beginn der Verflüssigung von Autoölen und ihre Viscositäten bei niedrigen Temperaturen*. Es wurde eine Reihe von Autoölen

nach den Methoden „Richtlinien für den Einkauf u. die Prüfung von Schmierölen“ untersucht, wobei die Kühlung mittels Eis-Kochsalzmischung bzw. verdampfendem Ä. vorgenommen wurde. Dieselben Öle wurden auch nach der ASTM-Methode geprüft. Der Beginn der Verflüssigung u. die Viscosität bei 0° wurden nach der von der „Versuchsanstalt für Luftfahrt“ in Berlin modifizierten VOGELschen Methode festgestellt. Vf. kommt zu dem Schluß, daß zur besseren Beurteilung von Auto- u. Flugzeugölen nicht nur der E., sondern auch der Punkt der beginnenden Verflüssigung u. die Viscosität bei 0° maßgebend sind. (Chem. Obzor 9. 61—63. 81—83. Mai 1934.) CONSOLATI.

**Lampe, Einfache Methode zur Bestimmung der Dichte des Benzins in einem Benzin-Spiritusgemisch.** Durch Ausschütteln eines Bzn.-Spiritusgemisches mit dest. W. oder mit CaCl<sub>2</sub>-Lsg. wird die im Gemisch enthaltene Spiritusmenge ermittelt. Aus dem spezif. Gewicht des Gemisches u. dem spezif. Gewicht von 99,9%ig. A. kann dann mit Hilfe einer einfachen Berechnung das spezif. Gewicht des Bzn. ermittelt werden, ohne daß das spezif. Gewicht des abgeschiedenen Bzn. bestimmt zu werden braucht. Dabei ist aber mit Hilfe von Dracorubinreagenzpapier festzustellen, ob das Bzn. nicht auch Bzl. enthält, da dann die Berechnung nicht anwendbar ist. (Z. Spiritusind. 57. 252. 254. 11/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Tsuruo Araki und Masamoto Nakabayashi, Über die Löslichkeit von technischem Alkohol und Benzol in Flugzeugtreibstoffen.** Die Bestst. wurden so ausgeführt, daß 10 ccm der jeweiligen Mischung in einer Kältesole bis unterhalb des Trennpunktes unterkühlt wurde u. dann beim langsamen Erwärmen die Temp. abgelesen wurde, bei der die Trübung verschwand. Die Entmischungskurven sind angegeben. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 310 B—311 B. Juni 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) K. O. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Mathias Pier, Heidelberg und Walter Krönig u. Walter Simon, Ludwigshafen a. Rh.), Spalten von Kohlenwasserstoffölen und Druckhydrierung kohlenstoffhaltiger Materialien in Ggw. von Katalysatoren, die aus einer katalyt. wirksamen Substanz u. einem Zusatzstoff bzw. Träger bestehen, dad. gek., daß man einen Katalysator verwendet, dessen Zusatzstoff bzw. Träger angesäuert worden ist.** Die Ansäuerung des Zusatzstoffes bzw. Trägers u. gegebenenfalls die Tränkung mit der katalyt. wirksamen Substanz erfolgt in Ggw. eines Netzmittels. Braunkohlengrude wird durch Erhitzen mit W.-Dampf bei 900° aktiviert. Nach dem Erkalten wird die Grude mit Ammonmolybdatslg. getränkt u. anschließend mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> besprengt. Der so gewonnene Katalysator wird fein gemahlen u. in Mengen von 1—2% den zu spaltenden Ölen zugesetzt. (D. R. P. 603 763 Kl. 23 b vom 19/10. 1932, ausg. 6/10. 1934. E. P. 409 824 vom 19/12. 1932, ausg. 31/5. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Leo P. Curtin, Cranbury, N. J., V. St. A., Brechen von Emulsionen.** Als Demulgator zum Brechen von asphalthaltigen Erdölemulsionen dienen 0,5—4% (bezogen auf den Erdölgeh. der Emulsion) eines über 300° sd. Urteers. Das Gemisch wird während mehrerer Min. auf 70° bzw. 100° unter Druck erhitzt. (A. P. 1 973 430 vom 17/3. 1933, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Karl Kohlhardt, Halle a. S., Verfahren zur Wärmeregulierung in Reaktionszonen, insbesondere für die Wärmebehandlung von Kohlenwasserstoffölen, bei welchem die Rk.-Zone durch die strahlende Wärme der Erhitzungszone erwärmt wird, dad. gek., daß die chem. Rk. in einer Rk.-Zone ausgeführt wird, die umgeben ist von einem wärmeübertragenden, festen, feinkörnigen Material, dessen Wärmeleitfähigkeit durch Zusammenmischen einzelner Komponenten mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit eingestellt ist, bzw. wird.** Als Wärmeüberträger wird ein feinkörniges Gemenge verwendet, dessen Bestandteile verschiedene Korngröße aufweisen. (D. R. P. 603 636 Kl. 23 b vom 5/4. 1932, ausg. 8/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Lummus Co., übert. von: George B. Coubrough, Long Beach, Cal., V. St. A., Destillation von Mineralölen.** Bei einem Dest.-Verf., bei dem Öle in einer Heizschlange erhitzt u. in die Mitte einer Fraktionierkolonne entspannt werden, in die auch noch unten W.-Dampf eingeleitet wird, wird die Korrosion in dem anschließenden Kondensator, in dem das Gemisch von Bzn.- u. W.-Dämpfen kondensiert wird, dadurch verhindert, daß gleichzeitig mit einer Dephlegmierfl. (Rücklauf aus dem Verf.) NH<sub>3</sub> oben in den Kondensator eingeleitet wird. (A. P. 1 970 993 vom 1/12. 1930, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Gas Fuel Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Robert H. Russell**, Cleveland, O., V. St. A., *Spalten von Emulsionen*. Eine aus Öl, W. u. CO<sub>2</sub> bestehende Emulsion wird mit h. Verbrennungsgasen zusammengebracht u. dabei in niedriger sd. KW-stofföle gespalten, die abgezogen u. fraktioniert kondensiert werden. (A. P. 1970 771 vom 4/2. 1930, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Hydrocarbon Processes Inc.**, übert. von: **William Lelgemann**, Newark, N. J., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Ausgangsöl u. Rücklauf werden mit gepulvertem CaO (im Verhältnis von 0,453 kg auf 159 l Öl) gemischt, in einer Heizschlange auf 435° erhitzt u. in ein Rk.-Gefäß entspannt. Die Temp. im Rk.-Gefäß wird dadurch aufrechterhalten, daß ein Teil des mit CaO durchgesetzten, nicht verdampften Rückstandes ununterbrochen durch eine Heizschlange gepumpt wird. Das Absitzen des CaO wird dadurch verhindert, daß ein Teil der im Verf. anfallenden nicht kondensierbaren Gase unten in das Rk.-Gefäß eingepumpt wird. Mit den Gasen wird *Nitrosylchlorid* (im Verhältnis von 0,453 kg auf 378 l Öl) gemischt u. das Gemisch vor dem Einleiten in das Rk.-Gefäß ebenfalls in einer Heizschlange auf die oben genannte Temp. gebracht. (A. P. 1971 190 vom 1/9. 1932, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Gasoline Products Co., Inc.**, übert. von: **Percy C. Keith jr.**, Bernardsville, N. J., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden gespalten u. die Spaltprodd. fraktioniert kondensiert. Die anfallenden Zwischenkondensate werden in noch h. Zustand jedes für sich allein unter den jeweils geeigneten Temp.-Bedingungen weitergespalten. Die Spaltprodd. werden gemeinsam in eine zweite Fraktionierkolonne geleitet, aus der auch neben einem Endprod. u. einem Rückstandsöl wieder verschiedene Zwischenkondensate abgezogen werden, die ebenfalls unter den angegebenen Bedingungen weitergespalten werden. (A. P. 1972 149 vom 1/12. 1928, ausg. 4/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Indian Refining Co.**, Lawrenceville, Ill., übert. von: **Francis X. Govers**, Vincennes, Ind., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in einem, in einem Bleibad liegenden Rohr auf Spalttemp., d. h. auf eine über 400° liegende Temp. erhitzt, u. dann in kleinen Tropfen in einem Bad von geschmolzenem Pb oder Kryolith, das Katalysatoren, z. B. Ni- oder Fe-Gitter, enthalten kann, schnell auf 540° erhitzt. Vor dem Einleiten in das Bad können den Ölen hochoerhitzte Gase, wie CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub>, zugemischt werden. (A. P. 1971 748 vom 2/5. 1931, ausg. 28/8. 1934.) K. O. MÜ.

**Shell Petroleum Corp.**, übert. von: **Sijbren Tijnstra**, Madison County, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in Röhren u. Spaltkammer unter Druck gespalten. Die Spaltprodd. werden in einem der Spaltkammer nachgeschalteten Kühlrohr auf 315—370° gekühlt, so daß keine weitere Spaltung mehr eintritt. In einer Spaltkammer werden dann diese Spaltprodd. während 30—60 Min. bei den genannten Temp. u. den während der Spaltung herrschenden Drucken gehalten. Dabei werden die zur Harzbdg. neigenden Stoffe polymerisiert. Die Spaltprodd. werden dann entspannt u. fraktioniert kondensiert. (A. P. 1969 956 vom 9/7. 1927, ausg. 14/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei dem Öle in Röhren u. Spaltkammer gespalten werden, sind oben in dem Dampfraum der Spaltkammer Elektroden o. dgl. angeordnet, durch die zusammen mit den Spaltdämpfen ein ebenfalls mit Hilfe von Elektroden aktiviertes Gas, z. B. die im Verf. anfallenden nicht kondensierbaren Gase, geleitet werden. Dadurch soll ein Aufhydrieren der ungesätt. dampfförmigen Spaltprodd. stattfinden. Die so behandelten Spaltdämpfe werden dann fraktioniert kondensiert. (A. P. 1971 214 vom 27/2. 1931, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Charles H. Angell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Rücklauföl wird in Röhren u. Spaltkammer gespalten. In die Spaltkammer wird oben noch die Bzn.-Fraktion enthaltendes Rohöl zum Abschrecken eingeführt. Aus der Spaltkammer werden unten die gesamten Prodd. so schnell abgezogen, daß eine wesentliche Ansammlung von Fl. nicht eintritt u. oben in den Verdampfer entspannt, aus dem ebenfalls oben die dampfförmigen Spalt- u. Dest.-Prodd. in die Mitte einer Fraktionierkolonne gelangen, während unten der nicht verdampfte Rückstand abgezogen wird. Der Rücklauf der Fraktionierkolonne dient als Ausgangsöl des Verf. (A. P. 1972 914 vom 19/12. 1931, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜ.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jacob Benjamin Heid**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Ausgangsöl wird zusammen mit Rück-

lauf in Röhren u. Spaltkammer gespalten. Die dampfförmigen Spaltprodd. der Hochdruckreaktionszone gelangen in eine Niederdruckreaktionszone, in der sie eine gewisse Zeit verbleiben, bevor sie in eine Fraktionierkolonne entspannt werden. Der nicht verdampfte Rückstand der Hochdruckreaktionszone gelangt in einen Verdampfer, aus dem die Dämpfe mit den Dämpfen der Niederdruckreaktionszone vereinigt werden, während der Rückstand des Verdampfers in einem Gefäß mit einem Gemisch aus den im Verf. anfallenden unkondensierbaren Gasen u. Luft zu Asphalt geblasen wird. (A. P. 1972 936 vom 11/12. 1931, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Nicholas G. de Rachat**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden auf eine in einer auf ungefähr 540° erhitzten Spaltkammer angeordnete schnelllaufende Scheibe versprüht u. gespalten. Die zur Spaltung dienenden h. Verbrennungsgase werden erst um die Spaltkammern geleitet, um diese zu erhitzen, u. werden dann aus dem äußeren Mantel unten in die Spaltkammer eingepumpt, wo sie im Gegenstrom zu den zu spaltenden Ölen aufsteigen. Dabei hindern sie das versprühte Öl in Berührung mit den Gefäßwandungen zu kommen. Spaltprodd. u. Verbrennungsgase werden oben aus der Spaltkammer abgezogen. (A. P. 1973 471 vom 1/12. 1930, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Charles H. Alberding**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Öl und Schwelen von Kohle*. Öle werden verdampft, die entstandenen Dämpfe gespalten. Die h. Spaltprodd. werden dazu benutzt, die nicht verdampften Anteile des Ausgangsöles u. Kohle zu verkoken. (A. P. 1969 772 vom 16/2. 1931, ausg. 14/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von kohlehaltigen Ölen*. Ein Gemisch aus Ausgangsöl, schweren Rücklaufölen u. gepulverter Kohle wird unter keine Verkokung hervorrufenden Bedingungen in Heizrohren erhitzt. Die Spaltprodd. werden in eine unter geringerem Druck stehende Verkokungskammer geleitet. Aus dem oberen Teil der Verkokungskammer werden die dampfförmigen Spaltprodd. in den unteren Teil einer Fraktionierkolonne entspannt. Der schwerste Rücklauf der Kolonne geht in das Verf. zurück, während ein in der Mitte der Kolonne abgenommener leichterer Rücklauf in einer zweiten Heizschlange schärferen Spaltbedingungen unterworfen wird. Die dabei erhaltenen Spaltprodd. werden zur Erleichterung der Verkokung in die Verkokungskammer geleitet. (A. P. 1972 944 vom 25/1. 1932, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Polymerisationsprodukten*, durch Behandlung fl. Spaltprodd. mit Polymerisationsmitteln, dad. gek., daß die Polymerisation bei Temp. unter  $-10^{\circ}$  durchgeführt wird. Beispielsweise erhält man aus demselben Spaltprod. bei  $-40^{\circ}$  bzw.  $-20^{\circ}$  ein festes Polymerisationsprod. mit einem mittleren Mol.-Gew. von 5000 bzw. 2500. Bei 0 bzw.  $+80^{\circ}$  erhält man ölige Polymerisationsprodd. mit einem mittleren Mol.-Gew. von 600. (Oe. P. 138 763 vom 17/1. 1933, ausg. 25/9. 1934. D. Prior. 30/1. 1932.) K. O. MÜLLER.

**Gasoline Products Co., Inc.**, Wilmington, Del., übert. von: **Walter M. Cross**, Kansas City, Mo., V. St. A., *Raffination während der Spaltung*. Bei einem Verf., bei dem KW-stofföle in Rohren u. Spaltkammern gespalten werden, wird den aus der Spaltkammer kommenden Dämpfen während der Dephlegmierung ein oxydierendes Gas, wie Luft, Ozon oder andere Gase, wie  $H_2$ , Co,  $SO_2$ , zugefügt, um die unerwünschten hochsd. Bestandteile in dem Endprod. zu polymerisieren. (A. P. 1969 502 vom 1/9. 1926, ausg. 7/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Texas Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Robert E. Manley** u. **Howard H. Gross**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Raffination von Ölen*. Um S- u. ungesätt. arom. Verbb. aus Mineralölen zu entfernen, werden die Öle mit einem Gemisch aus Furfurol u. Monoamylamin als selektives Lösungsm. extrahiert. (A. P. 1971 753 vom 9/12. 1932, ausg. 28/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Development, Co.**, übert. von: **Herbert G. M. Fischer**, Westfield, N. J., V. St. A., *Raffination von Ölen*. Um Öle aus der bei der Raffination mit N-Plumbit gebildeten Emulsion abzuschneiden, wird die Emulsion derart zentrifugiert, daß das PbS außen an der Zentrifuge abfließt, während das Öl u. die nicht verbrauchte Na-Plumbitslg. innen aus der Zentrifugentrommel abgezogen werden. (A. P. 1970 693 vom 29/4. 1931, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Texas Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Marcus T. Kendall**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Zur Trennung von KW-stoffgemischen in Paraffin. oder nichtparaffin., verwendet man bei Temp. zwischen  $95-150^{\circ}$

als selektives Lösungsm. das bei 88° schm. *Furfuraldoxim*. (A. P. 1973 683 vom 26/10. 1933, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Wayne L. Benedict**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Spaltbenzinen*. Um Spaltbenzine von S-Verbb., z. B. Mercaptanen zu befreien, werden sie in der Dampfphase mit einem Gemisch von O<sub>2</sub>-haltigen Gasen, z. B. Luft u. NH<sub>3</sub> in Ggw. von akt. Kohle bei Temp. von 170—200° behandelt. (A. P. 1971 172 vom 18/11. 1932, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Spaltbenzin*. Die aus der Spaltanlage kommenden Spaltbenzindämpfe werden mit Luft (im Verhältnis von 560 l auf 158,98 l Fertigprod.) gemischt u. das Gemisch wird bei 270° durch eine Schicht bestehend aus Kalk, FeO u. Bleicherde geleitet. Die so vorbehandelten Dämpfe werden dann mit einem Gemisch aus 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25% NaHSO<sub>4</sub> u. 25% W. gewaschen. (A. P. 1973 500 vom 11/1. 1932, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Spaltbenzin*. Spaltbenzine werden in der Hitze zuerst mit einem Halogen oder Halogenwasserstoff oder einem Halogenid von Al, Fe, Sn, Zn behandelt u. das angelagerte Halogen wird dann mit geschmolzenem Alkalimetall beseitigt. Durch das kombinierte Verf. sollen die S-Verbb. aus dem Spaltbenzin herausgenommen werden. (A. P. 1973 499 vom 22/11. 1930, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜ.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Mayfield C. Sumpter**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Benzinen*. Zur Verbesserung der Farbe u. des Geruches u. zur Entfernung von S-Verbb. u. zur Harzbdg. neigenden Bestandteilen werden Benzine mit einem äquimolekularen Gemisch aus geschmolzenem AlCl<sub>3</sub> u. Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder ZnCl<sub>2</sub> behandelt. Als andere Chloride werden noch genannt: LiCl, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> u. SnCl<sub>2</sub>. (A. P. 1971 167 vom 28/12. 1931, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Franklin E. Kimball**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Raffination von Benzin*. Bznn. werden in der Dampfphase zuerst durch eine h. wss. Lsg. von CaCl<sub>2</sub> u. MgCl<sub>2</sub> geleitet, wobei sich HCl bildet. Dann werden die Dämpfe durch eine h. wss. Lsg. von ZnCl<sub>2</sub> geleitet u. anschließend durch Einleiten von NH<sub>3</sub> neutralisiert. Beim Durchleiten durch h. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. scheiden sich dann die höhersd. Polymerisationsprodd. ab. (A. P. 1970 143 vom 15/9. 1933, ausg. 14/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Texas Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Howard S. Cole jr.**, Pasadena, und **Edwon R. Cox**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Gewinnung von Benzin aus Naturgas*. Das angereicherte Washöl wird zuerst, zwecks Austreibung der leichtesten Anteile, unter hohem Druck ohne W.-Dampf behandelt u. dann in einer zweiten Abblaskolonne, zwecks Abtreibens der höhersd. Bestandteile, unter geringerem Druck mit W.-Dampf ausgeblasen. Das von W. befreite Kondensat wird zusammen mit dem Kondensat der ersten Abblaskolonne fraktioniert. Die Schlußfraktionierung vollzieht sich unter hohem Druck in Abwesenheit von wesentlichen Mengen W.-Dampf. (A. P. 1969 207 vom 30/9. 1930, ausg. 7/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Sun Oil Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Gellert Alleman**, Wallingford, Pa., V. St. A., *Färben von Benzin*. Als Farbstoff dient eine geringe Menge, z. B. 1 Teil auf 300 000 Teile Bzn., von *1-Methylamino-4-p-tolylaminoanthrachinon*. (A. P. 1 969 249 vom 9/10. 1933, ausg. 7/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Gasoline Antioxi-dant Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **William S. Calcott**, Penns Grove, N. J. und **Herbert W. Walker**, Wilmington, Del., V. St. A., *Motortreibmittel*. Zur Verhinderung der Harzbdg. in Spaltbenzinen wird diesen eine geringe Menge, z. B. 0,001—0,1% *Tobuylendiamin* zugesetzt. (A. P. 1971 329 vom 25/3. 1930, ausg. 28/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Ellis-Foster Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Motortreibmittel*. Klopffeste Motortreibstoffe, bestehend aus einem Gemisch von handelsüblichen Benzinen u. Aromaten, die aus Spalt- u. Oxydationsrkk. mit KW-stoffen herrühren u. schwerer sind als Schwerbenzin. (A. P. 1973 475 vom 4/4. 1923, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Arnold Pacyna**, Lyndhurst, N. J., V. St. A., *Antiklopfmittel*. Als Antiklopfmittel für Motortreibstoffe dient ein Gemisch aus 85 g Uranylchlorid UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 15 g Vanadiumoxydchlorid V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub> u. 100 g wasserfreiem Lanolin, das während 1 Stde. auf 200° erhitzt wird. Nach dem Erkalten werden 25 g Xylidin zugesetzt u. nochmals während kurzer Zeit auf 150° erhitzt. Zu dem erkalteten Rk.-Gemisch werden 300 ccm

Aceton zugegeben. Das Fertigprod. wird in Mengen von 1 ounce zu 10 Gallons Motor-treibstoff gegeben. (A. P. 1973 320 vom 29/10. 1931, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜ.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Gustav Egloff** und **Raymond E. Schaad**, Chicago, Ill., V. St. A., *Antiklopfmittel*. Zur Herst. von Antiklopfmitteln für Motor-treibstoffe werden nichtkondensierbare Gase zusammen mit  $\text{NH}_3$  soweit erhitzt, z. B. 650°, daß eine Spaltung der Gase, aber keine völlige Spaltung des  $\text{NH}_3$  eintritt. Die Spaltprodd. werden genügend lange Zeit zusammengehalten, damit eine Rk. zu Aminoverbb. eintritt. Diese Aminoverbb. werden kondensiert u. von den unkondensierbaren Gasen abgeschieden. (A. P. 1973 474 vom 14/1. 1928, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verbesserung von Kohlenwasserstoffgemischen*. Weitere Ausbildg. des Verf. des F. P. 749 942, bei dem zur Verbesserung von Schmierölen hochpolymere Polymerisationsprodd. von Olefinen, Diolefinen, Butadien, Butylen u. Isobutylen, oder durch Kondensation oder Polymerisation von Hart- oder Weichparaffin erhaltene Prodd., die sich beim Erhitzen auf 200° während 5 Min. nicht zers. u. ein Mol.-Gew. oberhalb 600 besitzen, diesen zugesetzt werden, dad. gek., daß diese Maßnahmen auf die Verbesserung von anderen KW-stoffgemischen, wie Bzn., Gasöl, Leuchtöl oder Paraffin angewandt werden. Z. B. wird der Stockpunkt vom paraffinhaltigen Dieselöl durch Zusatz von 0,5% eines durch Kondensation von Paraffin erhaltenen Öles von 1° auf -33° gesenkt. (F. P. 43 703 vom 10/7. 1933, ausg. 9/8. 1934. D. Prior. 13/7. 1932. Zus. zu F. P. 749 942. C. 1933. II. 2781.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, übert. von: **Lawrence C. Brunstrum**, Chicago, Ill. und **Daniel G. Loetscher**, Whiting, Ind., V. St. A., *Schmieröl*. Zum Schmieren von Ventilen für Bzn.,  $\text{A}$ .,  $\text{CCl}_4$  oder Öl wird ein Gemisch von algensaurem Na, Glycerin, Glimmerpulver u. W. verwendet. (A. P. 1970 902 vom 31/12. 1931, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜ.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Vandervelz Voorhels**, Hammond, Ind., V. St. A., *Schmieröl*. Als Mittel zur Verhinderung der Verfarbung von Schmierölen bei der Lagerung verwendet man geringe Mengen, z. B. 0,01—0,02% eines dialkylsubstituierten 1,2-Diaminoäthans, z. B. *Athylendiamin* oder *Di- oder Triäthylendiamin* oder *Propylendiamin* oder *Di- oder Tripropylendiamin*. (A. P. 1973 676 vom 21/12. 1931, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Sinclair Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Carey Forbes Spencer**, Houston, Texas, V. St. A., *Schmieröl*. Spaltrückstände eines oberhalb 415° durchgeführten Spaltverf. werden mit Schwerbenzin verd. Das Gemisch wird mit 95 bis 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  raffiniert u. vom gebildeten Schlamm abgezogen. Mit wss. Alkalilauge oder mit 5—20% Bleicherde wird fertig raffiniert. Das Schwerbenzin wird dann abdest., ohne daß eine Spaltung eintritt. Der Dest.-Rückstand wird gegebenenfalls nochmals mit 5—20% Bleicherde behandelt u. wird dann mit nicht mehr als 3% Schmieröl versetzt, um dem Fertigprod. eine grüne Fluorescenz zu verleihen. (A. PP. 1973 118 u. 1973 119 vom 9/3. 1932, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Edmund Rogers**, South Euclid, übert. von: **John F. Werder**, Lakewood, O., V. St. A., *Schmieröl*. 90% vegetabiles oder tier. Öl werden mit 10%  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in der Kälte gemischt u. dann während 6 Stdn. auf 65° erwärmt, bis alle HCl entwichen ist. Die so erhaltene zähe M. wird in Mengen von 6% zu Mineralölen oder Schmierfetten gegeben. Das dabei erhaltene Endprod. dient im Verhältnis 25:75% zum Verschneiden von handelsüblichen Schmierölen oder Schmierfetten. (A. P. 1971 243 vom 31/5. 1932, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Union Oil Co. of California**, übert. von: **Philip Subkow**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Schmierfett*. Fette Öle werden in einem mit Rührer ausgestatteten Gefäß unter Druck oberhalb von 100° in Ggw. von soviel W. verseift, wie in dem fertigen Schmierfett enthalten sein soll. Die das W. enthaltende h. Seife wird unter die Oberfläche des Öles entspannt, wobei die Temp. des Öles unterhalb der Verdampfungstemp. des W. gehalten wird, um Verdampfungsverluste zu vermeiden. Das Öl wird während des Einbringens der h. Seifenslg. ebenfalls gerührt. (A. P. 1971 760 vom 28/9. 1931, ausg. 28/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Valvoline Oil Co.**, Cincinnati, O., übert. von: **Charles A. Miller** und **Charles B. Karns**, Franklin, Pa., V. St. A., *Festes Schmierfett*. Im 52,18% paraffinbas. Zylinderöl werden 39,23% Stearinsäure bei einer der F.-Temp. der Stearinsäure entsprechenden Temp. gel. Dann wird mit 6,87% Alkali die Stearinsäure unter Zusatz von 1,72% W. verseift. Im Endprod. sind noch 0,5% freies Alkali enthalten. Das so

erhaltene Schmierfett hat die Konsistenz einer harten Seife u. den F. von 200°. (A. P. 1973 537 vom 1/12. 1926, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Texas Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Gus Kaufman**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Schmierfett*. Mineralöle werden mit fetten Ölen in geeignetem Verhältnis gemischt, das Gemisch wird auf 205—370° erhitzt u. es wird Alkali zugefügt, um die fetten Öle zu versapfen. Die dabei entstehenden Dämpfe werden durch Rückfluß bei solchen Tempp. kondensiert, damit die wertvollen Fettsäuren in das Gemisch zurückfließen. (A. P. 1971 750 vom 17/8. 1931, ausg. 28/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, (Indiana) Whiting, Ind., übert. von: **Elmer H. Payne**, Wood River, Ill., V. St. A., *Kernöl*. Die bei der Raffination von Mineralölen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anfallenden sauren Öle (Säureschlamm) werden neutralisiert u. dann mit W.-Dampf dest. Von dem Destillat werden die niedrig sd. Anteile entfernt; der Rest wird im Verhältnis 3:1 mit trocknenden Ölen vermischt. (A. P. 1970 916 vom 12/5. 1930, ausg. 21/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Chester E. Adams**, Hammond, Ind., V. St. A., *Entparaffinierung von Ölen*. Die Öle werden mit Lösungsm., z. B. Bzn., verd. u. so weit abgekühlt, daß ein Teil des Paraffins sich abscheidet. Dann wird Filterhilfe, z. B. Bleicherde oder Diatomenerde zugegeben u. weiter gekühlt. Aus den Filterkuchen wird das Paraffin durch w. Lösungsm. herausgel. u. die Filterhilfe sofort wieder in Öl aufgenommen u. wieder zum teilweise gekühlten, zu entparaffinierenden Ausgangsöl gegeben. (A. P. 1968 239 vom 2/5. 1931, ausg. 31/7. 1934.) K. O. MÜ.

**Ensign-Bickford Co.**, Simsburg, Conn., übert. von: **David E. Pearsall**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Masse für wasserdichte Überzüge, Isolation und Matrizen für Elektrotypie*. Als Grundmasse dient eine Wachsmasse aus Petroleumraffinationsrückständen, Ceresin oder Ozokerit mit einem F. 55° („Cerowax“ u. „Superlawax“). Auch andere Natur- oder Kunstwache dienen dem gleichen Zweck. Für *Kartuschüberzüge* verwendet man folgende Zus.: Wachs 45—90%, „Ester gum“ 5—45%, Paraffin 5—20%. Für *Isolationszwecke*: Wachs 70%, „Ester gum“ 30%. Für *Matrizen*: Wachs 80%, „Ester gum“ 15%, Paraffin 5%. „Ester gum“ kann durch polymerisiertes Terpentin ersetzt werden. (A. P. 1968 907 vom 5/8. 1931, ausg. 7/8. 1934.) SCHINDLER.

**Standard Oil Development Co.**, Delaware, übert. von: **Erik Mutter**, New Brighton, N. Y., V. St. A., *Asphaltherstellung*. Bei einem Verf., bei dem verschieden stark geblasene Asphalte hergestellt werden, wird Luft in mehreren hintereinander geschalteten zylindr. Gefäßen unten eingeblasen, während die oben abziehenden KW-stoffdämpfe in das jeweils nächste Gefäß unten wieder eingeführt werden. Aus den einzelnen Gefäßen können dann die geblasenen Asphalte verschiedener Duktilität abgezogen werden. (A. P. 1973 294 vom 29/5. 1930, ausg. 11/9. 1934.) K. O. MÜ.

**G. N. Milbert**, U. S. S. R., *Verhindern des Anklebens von Goudron an den Wänden metallischer Vorratsbehälter*. Die Wände der metall. Vorratsbehälter werden vor dem Einfüllen des geschmolzenen Goudrons mit einer wss. Lsg. der bei der Raffination der Mineralöle abfallenden Mineralölsulfonate eingeschmiert. (Russ. P. 33 625 vom 10/10. 1931, ausg. 31/12. 1933.) RICHTER.

**Wigankow & Co.**, **Neuzeitlicher Straßenbau G. m. b. H.**, Deutschland, *Straßenbaumasse*. Körniges Steinmaterial wird unter Anwendung von Wärme mit Hartbitumen überzogen, worauf die M. beim Abkühlen mit Flugasche bestäubt wird. Dieses Gemisch klebt beim Transport nicht zusammen. Vor dem Gebrauch wird die Mischung mit einer Lsg. von Bitumen in Bzl. behandelt. (F. P. 763 813 vom 15/11. 1933, ausg. 7/5. 1934.) HOFFMANN.

**Sweeney Bros.**, übert. von: **James T. Sweeney**, Scranton, Pa., V. St. A., *Straßenbaumasse*, bestehend aus 60% Kohlenschiefer (d. i. das zwischen den Kohleadern u. dem Felsgestein vorkommende Mineral), 6—12% bituminösem Bindemittel, 30% Sand u. 5% Kalkstaub. (A. P. 1961 678 vom 7/3. 1932, ausg. 5/6. 1934.) HOFFMANN.

**Barber Asphalt Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Harold P. Hayden**, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Herstellung von Straßendecken*. Auf die Straßenbettung wird Zementmörtel in dünner Schicht ausgebreitet, der vor dem Abbinden mit einem wasserabweisenden Überzug (Bitumen) versehen wird. Auf diese Unterlage wird Zementmörtel in dicker Schicht ausgebreitet, der vor dem Abbinden allseitig mit einem wasserundurchlässigen Belag abgedeckt wird. (A. P. 1955 421 vom 14/11. 1928, ausg. 17/4. 1934.) HOFFMANN.

**Wood Chemical Products Co.**, Mentor, O., übert. von: **Raymond B. Harris**, Jacksonville, Fla., V. St. A., *Herstellung von bituminösen Straßendecken*. Bas. Steinmaterial wird auf der Straßenbettung ausgebreitet u. mit Holzteer oder Holzteeröl behandelt. Auf die so vorbehandelte Unterlage wird Bitumen aufgebracht. Der sauer reagierende Holzteer tritt mit dem bas. Steinmaterial in Rk. u. bildet eine festhaftende Zwischenschicht zwischen dem Bitumen u. der Unterlage. (A. P. 1 964 987 vom 10/2. 1932, ausg. 3/7. 1934.)

HOFFMANN.

**Colas Roads, Inc.**, Boston, Mass., V. St. A., übert. von: **Leonard Gowen Gabriel** und **John Frederick Blott**, London, England, *Aufbringen von Bitumen auf eine Zementunterlage*. Während die Zementunterlage noch weich ist, wird sie mit bitumenhaltigem Mörtel, der beispielsweise durch Vermischen von Zementmörtel mit geringen Mengen einer seifenfreien Bitumenemulsion hergestellt ist, bekleidet. Auf diesem bitumenhaltigen Zement haftet reines Bitumen sehr fest. (A. P. 1 953 294 vom 10/8. 1929, ausg. 3/4. 1934. E. Prior. 13/9. 1928.)

HOFFMANN.

## XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Hartwell H. Fassnacht**, Wenonah, N. J., V. St. A., *Gelatinodynamit und Sprenggelatine*. Zur Beschleunigung der Gelatinierung von Gelatinedynamiten u. Sprenggelatinen dient der in *Nitroglycerin* (I) II. *Äthylenglykolmonoäthyläther* in einer Menge von 0,5—2% des angewandten Nitroglycerins. Dieses enthält vorteilhaft ca. 30% *Tetranitrodiglycerin*. — Z. B. enthält  $250$  hergestellte Gelatinedynamite 32 I, 0,75 Schießwolle (II), 53,75  $\text{NaNO}_3$ , 6 organ. Adsorbens (III), 6 S, 1 Kalk (IV) u. 0,5 Äthylenglykolmonoäthyläther (V) oder 25 I, 0,4 II, 9  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 51  $\text{NaNO}_3$ , 7,1 III, 6 S, 1 IV u. 0,5 V. Eine Sprenggelatine enthält z. B. 90 I, 7,5 II, 1 IV u. 1,5 V. (A. P. 1 966 090 vom 27/7. 1933, ausg. 10/7. 1934.)

EBEN.

**Hercules Powder Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Harold M. Spurlin**, Kenil, N. J., V. St. A., *Schwarzpulverersatz. Nitrocellulose*, z. B. *Schießwolle* in Stücken, Strängen oder gekörnt, wird in mit W. mischbaren Lösungsm. oder in Lösungsmittelgemischen, bei denen mindestens eine Komponente mit W. mischbar sein muß, gel., worauf die gelatinösen Lsgg. durch ein Sieb getrieben werden. Die entstandenen Stränge, die gegebenenfalls in Kornform gebracht sein können, werden mit W. behandelt, wobei das Lösungsm. herausgel. u. die Nitrocellulose ausgefällt wird. Dann wird getrocknet u. gekörnt. Zweckmäßig werden der Nitrocellulose andere Explosivstoffe, z. B. *Nitroglycerin*, Di- u. *Trinitrotoluol*, *Nitrolykol* oder *nitrierte Stärke* zugesetzt. Dieser Zusatz kann auch aus hochnitrierter, in dem betreffenden Lösungsm. nicht l. Schießwolle bestehen. (A. P. 1 966 806 vom 17/9. 1929, ausg. 17/7. 1934.)

EBEN.

**Remington Arms Co. Inc.**, Del., V. St. A., übert. von: **Willi Brün**, Crefeld, Deutschland, *Basische Bleisalze der 3,5-Dinitrobenzoesäure*. Die Salze u. ihre Herst. sind bereits im A. P. 1887919; C. 1933. I. 1062 beschrieben. (A. P. 1 971 029 vom 3/6. 1931, ausg. 21/8. 1934.)

DONAT.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *Elektrischer Zeitzünder*. Um ein Abkühlen der Explosionsgase zu erzielen, wird über den Zündkörper eine zweite etwas weitere Hülse gesteckt, so daß die Gase den Zwischenraum als Weg ins Freie benutzen müssen. Als Verschuß für den Zündkörper dient mit Benzylcellulose- oder Nitrocelluloselack imprägniertes Papier, das durch die Verbrennungsgase zerstört wird u. so erst den Weg freigibt. (F. P. 768 259 vom 7/2. 1934, ausg. 3/8. 1934. E. Prior. 7/2. 1933.)

SCHINDLER.

**Reynolds Metals Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Hector Menzies Minnice**, Eureka, Calif., *Brennbare, aber nur glimmende Masse zur Herstellung von Zigarren- usw. anzündern*, bestehend aus einer Mischung von zerkleinerten, verkohlten, pflanzlichen Fasern, z. B. Flachsfasern (94%), Stärke, besonders Tapiokastärke (5%) u.  $\text{NaNO}_3$  (1%). Die mit W. angefeuchtete M. wird in Formen gepreßt, z. B. in Stäbchenform. (A. P. 1 947 790 vom 21/4. 1930, ausg. 20/2. 1934.)

SARRE.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

—, *Die Verwendung von Papain zum Enthaaren*. Durch Behandeln mit 1% Ferment in Bisulfitslg. von  $\text{pH} = 5$  bei 30° Temp im Faß sollen die Häute bzw. Felle nach



24 oder 40 Stdn. haarlässig sein, wobei die Haare nicht angegriffen werden. Eine saure oder alkal. Vorbehandlung ist nicht nötig. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1934. 224. 21/10.)

MECKE.

—, *Gerbprozesse*. Ausführliche Angaben mit zahlenmäßigen Unterlagen über alle Arbeiten von der Wasserwerkstatt über die Gerbung, Färbung u. Fettung bis zur Zurichtung von Seiten. (Hide and Leather 87. Nr. 19. 27. Nr. 23. 27. 88. Nr. 2. 27. Nr. 6. 29. Nr. 10. 27. 8/9. 1934.)

MECKE.

**Vittorio Casaburi**, *Zur Eisengerbung*. (Cuir techn. 23. (27) 192—98. 1/7. 1934. Neapel. — C. 1934. I. 3688.)

GRIMME.

**V. Casaburi**, *Eisengerbung*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1934. II. 3211.) Vf. zieht aus seinen umfassenden Verss. folgende Schlüsse: Es ist möglich, Leder mit Ferrisalzlg. in Ggw. von Weinsäure zu gerben u. dabei so hoch bas. Leder zu erzielen, wie bisher noch nicht möglich. Auch im ausgewaschenen Leder ist der Weinsäuregeh. relativ hoch, der Mineralsäuregeh. dementsprechend niedrig. Bei Oberleder werden Rendements ähnlich der Chromgerbung erzielt, die Rendements der Bodenleder gleichen denen der vegetabil. Gerbung. Weinsäure vermag 100% bas. Fe-Salze in Lsg. zu halten. Für einmalige Benutzung der Gerblsg. arbeitet man prakt. mit einer Lsg. von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , Na-Tartrat u. NaOH, zur kontinuierl. Gerbung empfiehlt sich das Verhältnis 1  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 1 Weinsäure, 5 NaOH. Zu starke Basizität behebt man durch Weinsäurezusatz. (Ledertechn. Rdsch. 26. 66—70. 1934. Neapel.)

GRIMME.

**D. Mc Candlish, W. R. Atkin und R. Poulter**, *Die Neutralisation von Chromleder*. Vf. haben die neutralisierende Wrkg. von  $\text{NaHCO}_3$  u. Borax verglichen. Bei Einw. äquivalenter Mengen sind die  $\text{NaHCO}_3$ -Lsgg. alkal. als die Boraxlsgg. Daher wird bei Einw. von  $\text{NaHCO}_3$ -Lsgg. nicht s. Überneutralisation eintreten können. Die pH-Werte der mit äquivalenten Mengen beider Salze behandelten Leder weichen nur sehr wenig voneinander ab. Da bei äquivalenten Mengen 1 Teil  $\text{NaHCO}_3$  auf  $2\frac{1}{4}$  Teil Borax kommt u. der Mengenpreis derselbe ist, können bei Anwendung von  $\text{NaHCO}_3$  große Ersparnisse erzielt werden, ohne die Qualität des fertigen Leders zu beeinflussen, wie Vergleichsverss. der Vf. ergeben haben. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 18. 516—25. Okt. 1934.)

MECKE.

—, *Die Chromgerbung von Seiten*. Genaue Beschreibung der Herst. von rein chrom- oder vegetabil. nachgegerbten Waterproof-Seiten unter Angabe einiger geeigneter Fettungsgemische. (Hide and Leather 86. Nr. 10. 23. Nr. 19. 27. Nr. 23. 26. 32. 87. Nr. 2. 26.)

MECKE.

—, *Nachgerbung von Seiten*. Genaue Angaben über die Nachgerbung von Crgegerbten Seiten in Gruben oder im Faß, sowie über die Fettung u. Färbung dieser Seiten. (Hide and Leather 87. Nr. 6. 27. Nr. 10. 25. 10/3. 1934.)

MECKE.

—, *Handschuhspalte*. Genaue Angaben über Fettung u. Färbung dieser Spalte. (Hide and Leather 87. Nr. 15. 27. 14/4. 1934.)

MECKE.

**W. Moeller**, *Der Abbau des Leders durch Sauerstoff*. II. Teil. (I. vgl. C. 1934. II. 3706.) Bei der Einw. von  $\text{KMnO}_4$  auf Leder (vegetabil., mit Irgatan, Formaldehyd, Tanigan, Chinon u. Chrom gegerbt) fand Vf., daß das vegetabil. Leder eine Sonderstellung einnimmt. Denn alle anderen Leder werden mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsgg. vollständig aufgelöst, während vegetabil. Leder auch von sehr starken  $\text{KMnO}_4$ -Lsgg. nicht vollständig aufgelöst wird. (Cuir techn. 23 (27). 308—12. 15/10. 1934. Hamburg.)

MECKE.

—, *Herstellung von glänzendem Leder*. Durch Einw. von Aktivin vor dem Färben sollen die Leder einen besseren Glanz bekommen, u. gleichzeitig sollen die Farben besser aufziehen. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1934. 222. 21/10.)

MECKE.

**Carl H. Geister**, *Der erneuerungsfähige Glanz von Leder mit besonderer Berücksichtigung des Wiederglänzens beim Tragen von Schuhleder*. Schuhe aus verschieden hergestelltem Leder wurden in ein Rad eingespannt, das in Seesand lief. Nach 20000 Umdrehungen wurde untersucht, wie weit der Glanz der Schuhe durch diese Einw. zurückgegangen war. Am wenigsten hatten die Schuhe aus „Vici Spezial“-Leder gelitten, die ihren alten Glanz fast vollständig behalten hatten. (Amer. Shoemaking 1934. 2 Seiten. 7/3. Sep.)

MECKE.

**Yoshisuke Uyeda**, *Über japanische färbende Gerbstoffe*. XII. *Über die Absorption von „Kahlbaum“-Tannin durch Cellulose*. (XI. vgl. C. 1934. I. 2865.) Vf. ließ 250 cem der Tanninlsg. auf 5 g Baumwolle einwirken u. titrierte die Lsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. unter Zusatz von 5 cem Indigocarminlsg. als Indicator. Dabei ergab die  $4^{\circ}/_{10}$  Lsg. das Maximum der Absorption, u. zwar war die Absorption um so höher, je niedriger

die Temp. war. Ferner erreichte die Absorption ein Gleichgewicht bei 12, 11 u. 9 $\frac{0}{10}$ ig. Lsgg. bei 15, 25 u. 30 $^{\circ}$  Temp.

XIII. Über die Absorption von „Yasha“-Tannin und „Yamahaze“-Tannin durch Cellulose. (XII. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. wurden wie die Verss. von XII. durchgeführt. Die Absorption der beiden krystallin. Tannine war geringer als die Absorption von „Kahlbaum“-Tannin, wobei Yasha-Tannin weniger als Yamahaze absorbiert wurde. Der Einfluß der Temp. war derselbe wie bei Kahlbaum-Tannin. Yasha ergab in 5 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. das Maximum der Absorption, während bei Yamahaze die 4 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg. die größte Absorption aufwies. Das Gleichgewicht wurde bei beiden Tanninen bei 11—12 $\frac{0}{10}$ ig. Lsgg. erreicht. Mit steigender Temp. erhöhte sich der p<sub>H</sub>-Wert nach der Absorption. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 405B—07B. Juli 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]

MECKE.

—, Farben und Lacke für die Lederindustrie. II. III. (I. vgl. C. 1934. II. 696.) Rezeptangaben. (Farben-Chemiker 5. 208—12. 251—54. Juli 1934.) SCHEIFELE.

—, Vorschlag zur Änderung der Bestimmungsmethoden des Säuregrades von Sohlleder. Durch die Unterss. des NATIONAL BUREAU OF STANDARDS ist festgestellt, daß die p<sub>H</sub>-Messung ein besseres Kennzeichen für schädigende Säure ist als die gegenwärtige PROCTOR-SEARLE-Methode. (J. Franklin Inst. 218. 506—07. Okt. 1934.)

MECKE.

Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld, Herstellung von in der Kälte klar löslichem Quebrachoextrakt, dad. gek., daß man den in W. gel. Rohextrakt mit einer Sodamenge von 0,5—1,5 $\frac{0}{10}$ , bezogen auf den trockenen Rohextrakt, unter Erhitzen vorbehandelt u. dann mit 1,5—4,5 $\frac{0}{10}$  sauren Salzen im geschlossenen Gefäß nachbehandelt u. dann in bekannter Weise eindampft. Bei der Anwendung saurer Salze der SO<sub>2</sub> werden vor oder während des Eindampfens entsprechende Mengen Säure, CH<sub>3</sub>·COOH, zugesetzt, um die Salze der SO<sub>2</sub> in Acetate zu überführen. — 1000 kg trockener Rohextrakt werden in 3000 l W. gel. u. nach Zusatz von 5 kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (calc.) etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt. Dann setzt man 15 kg NaHCO<sub>3</sub> u. 2 kg Caramel zu, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stdn. im geschlossenen Gefäß u. dampft unter Zusatz von 8—9 kg CH<sub>3</sub>·COOH ein. (E. P. 414 799 vom 28/2. 1933, ausg. 6/9. 1934.)

SEIZ.

John G. Lanning, Corning, N. Y., übert. von: Henry McMaster Ulmer, Elmira, N. Y., V. St. A., Lederkonservierungsmittel, bestehend aus einer Mischung aus 95 (Teilen) Lebertran u. 5 Methylsalicylat oder Wintergrünöl. (A. P. 1 968 004 vom 16/12. 1931, ausg. 24/7. 1934.)

SEIZ.

Alder & Mackay Ltd., Edinburgh, Edward Crowther, Heaton, und Wilfred Illingworth Ineson, Idle, Imprägnieren von Gasmesserledern. Zur Verhinderung der schädlichen Einw., die die im Gas enthaltenen KW-stoffe auf Leder ausüben, wird das in den Gasmesseruhren befindliche Leder mit einer Mischung aus 43,5—53,5 (Teilen) Talg, 18,5—28,5 Paraffin u. 23—33 durch Abkühlen von Gas erhaltene flüchtige KW-stoffe durch Eintauchen imprägniert. (E. P. 415 740 vom 25/11. 1932, ausg. 27/9. 1934.)

SEIZ.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Old Colony Trust Co., übert. von: William W. McLaurin, Brookfield, Mass., V. St. A., Klebstoff, bestehend aus einer Asphaltemulsion mit einem Geh. an 10—30 $\frac{0}{10}$  Tier- oder Fischleim, berechnet auf die Asphaltmenge. Z. B. werden gleiche Teile einer 50 $\frac{0}{10}$ ig. Asphaltemulsion mit einer 50 $\frac{0}{10}$ ig. Leimlsg. vermengt. Der so hergestellte Klebstoff dient zum wasserdichten Verleimen von Schachteln, insbesondere zum Aufleimen von Papierstreifen auf Schachteln. (A. P. 1 969 659 vom 13/7. 1931, ausg. 7/8. 1934.)

SEIZ.

Charles E. Gaskell, Stanmore, Sydney, Australien, Herstellung von Klebstoffen. Rückstände von der Reisstärkefabrikation werden zunächst mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem Dampfkessel auf 20—40 $^{\circ}$  erwärmt, dann wird nach einem weiteren Säurezusatz auf 62 $^{\circ}$  erhitzt, kräftig verrührt u. mit Magnesit neutralisiert. Nach dem Filtrieren in einer Filterpresse wird zur Trockne eingedampft u. das Pulver mit Gummi arabicum vermischt. Der so erhaltene Klebstoff kann in W. leicht aufgel. werden. (Aust. P. 12 562/1933 vom 11/5. 1933, ausg. 2/8. 1934.)

SEIZ.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: Paul C. Lemmermann, East Cleveland, und Raymond F. Remler, Rocky River, Oh., V. St. A., Kleb- und Überzugsmittel, bestehend aus einer wss. Na-Silicatlsg. innerhalb der Verhältnisse SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O =

1,5—3,5: 1 u. einer Konz. über 15° Bé, welche nicht über 3% Acetat enthält. — Das eine erhöhte Viscosität u. einen höheren E. aufweisende Mittel dient z. B. zum Kleben von Pappe oder zum Überziehen von Zement. (A. P. 1 967 829 vom 14/10. 1932, ausg. 24/7. 1934.)  
SCHREIBER.

**Henkel & Cie. G. m. b. H.**, Düsseldorf (Erfinder: **L. F. W. Pape**), *Herstellung von Bohnermasse, Schuhcrem o. dgl.* Die zur Herst. der M. verwendete Wachs-W.-Öl-emulsion enthält Schwefelsäureester von Alkoholen oder deren Salze bzw. Derivv. Als Emulgierungsmittel verwendet man Salze von Schwefelsäureestern von mittels Red. von Cocosöl gewonnenen Alkoholgemischen. — Hierzu vgl. F. P. 726 888; C. 1932. II. 3658. (Schwed. P. 80 962 vom 8/9. 1932, ausg. 17/7. 1934. D. Prior. 6/10. 1931.)  
DREWS.

**Maximilian Paulitsch**, Wien, *Gleitschutzmittel für Radreifen, Schuhsohlen, Gatoschen und Absätze aus Kautschuk und Leder*, bestehend aus einer Lsg. aus 50 (Teilen) A., 40 Cumaronharz u. 10 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Das Gleitmittel wird ca. 1 mm dick aufgetragen u. verhindert das Ausrutschen auf nassen Straßen bei Nebel u. Schneec. (Oe. P. 138 640 vom 12/8. 1933, ausg. 25/8. 1934.)  
SEIZ.

## XXIV. Photographie.

**T. Howard James** und **J. J. Coleman**, *Quantentheorie des latenten Bildes*. In Fortführung der C. 1934. II. 1079 entwickelten Theorie wird die Zahl der „wirksamen“ Quanten berechnet, die erforderlich ist, um ein Korn entwickelbar zu machen. Es ergeben sich — je nach der Empfindlichkeit der Emulsion — 1—2 bzw. 3—4 „wirksame“ Quanten pro Korn. Es werden Gleichungen gegeben, die die Zahl der bei Belichtung entstehenden Keime, die Zahl der entwicklungsfähigen Körner u. die Gesamtzahl der Körner zueinander in Beziehung setzen, u. es wird eine Ableitung der SILBERSTEIN-schen Beziehung (C. 1928. I. 2767) gegeben. Die erhaltenen Gleichungen führen zu charakterist. Kurven mit Umkehrpunkt, wenn die Zahl der „wirksamen“ Quanten > 1 gesetzt sind, dagegen zu Kurven ohne Umkehrpunkt, wenn für diese Zahl der Wert 1 eingesetzt wird. (J. chem. Physics 2. 483—87. Aug. 1934. Boulder, Univ. of Colorado.)  
LESZYNSKI.

**André Charriou** und **S. Valette**, *Einfluß antioxygener Körper auf die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen*. Antioxygene Körper, die die Fluorescenz in fluoreszierenden Lsgg. abzuschwächen vermögen, vermindern ebenfalls die Empfindlichkeit photograph. Emulsionen, denen sie, in W. oder W.-A.-Mischungen gel., bei der Emulsionsbereitung zugefügt wurden. (Baden der unbehandelten, getrockneten Platten in den betreffenden Lsgg. hatte schwächere Wrkg.) Nächst den Alkalijodiden hatte Na-Salicylat die stärkste desaktivierende Wrkg., die durch Wärmebehandlung der präparierten Emulsionen oder Platten nicht beeinflußt wird. In den meisten Fällen tritt neben Empfindlichkeitsverminderung auch Kontrastminderung ein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 2078—80. 11/6. 1934.)  
ROEDERER.

**Friedrich Bürki** und **Wolfgang Brückner**, *Untersuchung über die Abhängigkeit der Gradation photographischer Schichten von der Wellenlänge des Lichtes*. (Vgl. BÜRKI u. PFRUNDER, C. 1930. II. 1182.) Unters. der folgenden Emulsionen: PERUTZ-Silbereosin-Platte, PERUTZ-D-Platte (unbehandelt u. mit Pinachromviolett sensibilisiert), KODAK SS-Planfilm, AGFA-Superpan-Planfilm, AGFA Extrarapid-Platte. Aufnahme des Spektrums einer W.-Vakuumpunktlichtlampe in zehnstufigen Zeit- u. Intensitätsskalen u. Entw. bis  $\gamma_{\infty}$  (Abstufung der Intensitätsskalen mit Graufiltern; Aufnahme der Zeitskalenmit in geometr. Progression fortschreitenden Belichtungszeiten von 1, 2, 4 . . . bis 512 Sek.). Die Intensitätsskalen führen fast ausnahmslos zu steileren Gradationskurven als die Zeitskalen. Bei Schichten mittlerer Empfindlichkeit ist der Unterschied zwischen der Gradation der Zeit- u. Intensitätsskalen an den Enden des Spektrums kleiner als bei den dazwischen liegenden Wellenlängen. Die Kurven, die die Gradation in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigen, weisen bei allen Schichten eine deutliche Parallelität mit den Kurven der spektralen Empfindlichkeit auf (wenn auch nicht immer für beide Skalen, so doch entweder für die Zeit- oder die Intensitätsskala). Die Kurven, die die Abhängigkeit des SCHWARZSCHILD-Exponenten  $p$  von der Wellenlänge zeigen, ergeben in den meisten Fällen ziemlich genau ein Spiegelbild der Kurven der spektralen Empfindlichkeit. (Helv. chim. Acta 17. 1239—62. 1/10. 1934. Basel, Physikal.-chem. Anst. d. Univ.)  
LESZYNSKI.

**R. Weizsaecker**, *Luminographie*. Hinweis auf die Luminographie, ein altes Reproduktionsverf. für Strichzeichnungen, Texte, Bilder usw. ohne Kamera, in dem mit der Luminophorleuchtplatte als Lichtquelle in Kontakt mit der Vorlage u. der photograph. Platte gleichgroße Kopien hergestellt werden. Zur Reproduktion von einfach bedruckten Vorlagen dienen grünlichblau-leuchtende, von doppelt bedruckten Vorlagen orange-leuchtende Platten u. als Negativmaterial photomechan. Platten oder Filme. (Fotogr. Rdsch. Mitt. 71. 389—91. Okt. 1934.) ROEDERER.

**K. Jacobsohn**, *Neue „Typen“ farbenempfindlichen Aufnahmematerials*. Charakteristik der modernen orthochromat. u. panchromat. Emulsionen (letztere mit gedämpfter u. mit extrem hoher Rotempfindlichkeit). (Photographische Ind. 32. 1089 bis 1090. 10/10. 1934.) ROEDERER.

**Th. Mendelssohn**, *Ein einfaches Gammameter*. Zur Best. von  $\gamma$  wird auf einer Keilkopie der zu untersuchenden Emulsion der Abstand zweier, auf dem geradlinigen Teil der Kurve liegenden Dichtepunkte (angenommen 1,0 u. 1,8) gemessen durch Anlegen eines, je zur Hälfte eine der beiden betreffenden Dichten aufweisenden Gammameters u. durch gemeinsames Kopieren dieser Kombination auf weiches Papier. An einer auf dem Gammameter angebrachten Skala wird direkt  $\varepsilon = 1/\gamma$  abgelesen. (Kino-techn. 16. 307—08. 5/10. 1934.) ROEDERER.

**William Grey Bruce Moore**, England, *Photomechanische Wiedergabe von Mehrfarbenbildern im Offsetdruck*. Das Verf. nach dem Hauptpatent wird dahin abgeändert, daß der Offsetzylinder als Druckzylinder benutzt wird. (E. P. 415 502 vom 21/3. 1933, ausg. 20/9. 1934. Zus. zu E. P. 365 155; C. 1932. I. 2128.) GROTE.

**R. Oldenbourg**, München, *Vorbereiten von mit heißem Wasser entwickelten Chromatgelatiniereliefs für das galvanische Abformen*, dad. gek., daß die Gelatiniereliefs in die Cr-Verbb. in der Gelatine unschädlich machenden Lsgg., z. B. BaCl<sub>2</sub>, Pb-Acetat, gebadet werden, dann nach dem Trocknen mit Cellulosederivatlsgg., welche Cellulosederivv. u. Gelatine lösende Stoffe, z. B. Essigsäure, enthalten, überzogen u. durch Behandlung mit metallhaltigen Gasen oder Dämpfen, z. B. Nickelcarbyonyldampf, stromleitend gemacht werden. — Das Überzugsbad besteht z. B. aus 50 cem Eisessig, 50 cem Nitrocelluloselg. 4%ig, 25 cem A. u. 20 cem Ä. (D. R. P. 603 185 Kl. 57 d vom 13/11. 1932, ausg. 24/9. 1934.) GROTE.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Holland, *Photochemische Herstellung von Mustern auf Geweben*. Ein mit Diazoverbb. präpariertes Stoffband wird im Kontakt mit einem Negativ auf einen rotierenden transparenten Zylinder aufgebracht u. vom Innern des Zylinders aus mit aktin. Licht bestrahlt. Hierzu ist in der Achse des Zylinders eine Metaldampflampe, z. B. eine Hochspannungs-Hg-Vakuumlampe, angeordnet, deren Spannung so reguliert wird, daß die Strahlen von Wellenlängen bis 2537 Å vollkommen absorbiert werden u. die Energie der Strahlen mit Wellenlängen unter 2700 Å 10% geringer ist als die der Strahlen mit Wellenlängen zwischen 2700 u. 5000 Å. (F. P. 768 261 vom 7/2. 1934, ausg. 3/8. 1934. Holl. Prior. 7/2. 1933.) GRO.

**Dmitry Alexis Shiraeff** und **Ferdinand Jacobs**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellen photographischer Farbstoffbilder auf Geweben, Papier, Leder u. dgl.* Der Stoff wird mit der alkal. Lsg. einer Diazoverb. unter Zusatz eines Stabilisators, wie Polyvinylalkohol, imprägniert u. unter einer Vorlage belichtet, wodurch die Diazoverb. an den belichteten Stellen zerstört wird. Dann wird mit einer Lsg. des Anilids der  $\beta$ -Oxynaphthoesäure in A., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. W. behandelt u. an den nicht oder nur teilweise belichteten Stellen der Azofarbstoff durch Kupplung mit dem Phenol gebildet. Bei Stoffen, die gegen Alkali empfindlich sind, wie Wolle, Seide u. dgl., wird an Stelle des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Triäthanolamin verwendet. Nach der Kupplung werden die Reste des Stabilisators u. des Naphthols ausgewaschen u. der Stoff getrocknet. (A. P. 1 972 323 vom 8/5. 1931, ausg. 4/9. 1934.) GROTE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Befestigung von Photographien auf starren Trägern*. Als Klebstoff wird ein getrocknetes, in der Kälte fl. Koll. verwendet. Z. B. löst man unter Erwärmung 40 g Gelatine in einer Mischung aus 25 g W., 30 g Äthylenchlorhydrin, 95 g Methanol u. 5 g Phthalsäure. Nach Zusatz von 30 bis 50 g Glycerin erhitzt man das Ganze 3—4 Stdn. auf 90—100°. (Vgl. F. P. 735 202; C. 1933. I. 1066.) (F. P. 768 439 vom 9/2. 1934, ausg. 6/8. 1934. D. Prior. 15/2. 1933.) GROTE.

