

Chemisches Zentralblatt.

1935 Band II.

Nr. 7.

14. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Jean Piccard und Jeannette Piccard, *Einige mit dem Stratosphärenaufstieg zusammenhängende Probleme*. Vff. berichten über einige chem. Probleme, die vor dem Aufstieg in die Stratosphäre zu lösen waren (Luftkonditionierung, Kappen der Halteseile u. Öffnen der Sandsäcke mittels elektr. gezündeter Sprengpatronen u. a.). (Ind. Engng. Chem. **27**. 122—27. Febr. 1935. Swarthmore, Pa., Bartol Res. Foundation of the Franklin Inst.) LESZYNSKI.

J. K. Ssyarkin, *Das periodische System*. (Zum 100. Geburtstag von D. J. Mendelejew.) Ausführliche zusammenfassende Darst. der Entw. des period. Systems von der Entdeckung bis zum heutigen Stand. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspëchi Chimii] **3**. 358—405. 1934. Moskau.) KLEVER.

E. Sommerfeldt, *Das periodische System und die Modelle der Atome in kristallographischer Deutung*. Zur Veranschaulichung des period. Systems wird eine Symbolik angegeben, die an Würfelschalen anknüpft, wie sie BORN u. LANDÉ dem Elektronenbau der Edelgase zugrundelegen. Die Symbole entsprechen der kristallograph. Bezeichnungswaise, so wird z. B. Neon durch (333), Argon durch (444) dargestellt. (Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. **19**. 64—69. 1935.) GOTTFRIED.

Harold C. Urey, *Schweres Wasser*. Allgemeinverständliche Zusammenfassung. (Sci. American **152**. 300—302. Juni 1935. Columbia Univ.) LESZYNSKI.

H. Erlenmeyer und H. Gärtner, *Einige Experimente über schweres Wasser*. Kurze Mitteilung über die später (C. 1934. II. 3711) ausführlich beschriebenen Verss. (Nature, London **134**. 327. 1/9. 1934. Basel, Univ., Chem. Inst.) ZEISE.

F. G. Brickwedde, *Einige interessante Anwendungen von Deuterium*. Auf Grund früherer (C. 1934. II. 703) u. neuerer Unterss. gibt Vf. einen Überblick über Anwendungen u. Rkk. des schweren H-Isotops. Die Ausführungen stützen sich zum Teil auch auf den Bericht von UREY u. TEAL (C. 1935. I. 2937). (J. Washington Acad. Sci. **25**. 157—66. 15/4. 1935. Washington, National Bur. of Standards.) ZEISE.

K. Clusius und E. Bartholomé, *Die Verdampfungswärme des schweren Wasserstoffs*. Mit demselben D₂-Gas (6 l), mit dem die Vff. kürzlich (C. 1935. I. 2937) die spezif. Wärme u. Schmelzwärme des D₂ bestimmt haben, wird die Verdampfungswärme calorimetr. gemessen. Als Temp.-Bad dient fl. H₂, der unter Atmosphärendruck sd. Sämtliche Messungen werden bei einem D₂-Dampfdruck von 195 mm Hg, entsprechend einer Temp. von 19,6° absol. durchgeführt. Da die Wärmeverluste während der Verdampfung kleiner als bei den Blindverss. sind u. bei genügend schneller Verdampfung jede Wärmezufuhr von außen durch Leitung verschwinden sollte, verwenden die Vff. 3 verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeiten („Energiedichten“ in cal/sec). Die jeweils gemessene Verdampfungswärme wird gegen die reziproke Energiedichte aufgetragen u. durch die Meßpunkte eine Gerade gelegt. Diese schneidet die Ordinatenachse bei $302,3 \pm 0,6$ cal/Mol. Dies ist die Verdampfungswärme bei unendlich schneller Verdampfung. Durch Umrechnung auf den idealen Gaszustand mit Hilfe der Zustandsgleichung des gewöhnlichen H₂ (die Zustandsgleichung des D₂ ist nicht bekannt) erhöht sich jener Wert um 2,4 auf 304,7 cal/Mol. Für die Konstante von TROUTON ergeben sich bei den tief sd. Substanzen folgende abnorm kleine Werte: He 4,8, H₂ 10,6, D₂ 12,9, Ne 14,9. Somit paßt sich D₂ gut in die Reihe dieser Substanzen ein. — Für die Entropie bei 298,1° absol. erhalten die Vff. aus den calorimetr. bestimmten Schmelz- u. Verdampfungswärmen den Wert $S_{\text{therm.}} = 33,927$ u. durch Addition der Kernspin- u. Rotationsanteile $R \cdot \ln 9$ bzw. $R \cdot \ln 3$ die Gesamtentropie 39,02 E.E., im Einklang mit dem statist. berechneten Werte $S_{\text{stat.}} = 38,98$ E.E. Ferner ergibt sich nach dem KIRCHHOFFSchen Satz die Sublimationswärme bei 0° absol. zu $L_0 = 274,0$ cal. Da nach F. SIMON (Z. Physik **15** [1923]. 307) für H₂ $L_0 = 183,4$ cal ist, so beträgt also die Differenz der Nullpunktsenergien von festem D₂ u. H₂ 90,6 cal, in näher Über-

einstimmung mit der Angabe von SCOTT, BRICKWEDDE, UREY u. WAHL (C. 1934. II. 2786). (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. III. [N. F.] 1. 49—58. 1935. Göttingen, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

Victor K. La Mer und Weldon N. Baker, *Der Gefrierpunkt von Gemischen aus H_2O und D_2O . Die latente Schmelzwärme von D_2O .* (Vgl. C. 1934. I. 1762.) Vff. wenden die von SELTZ (C. 1934. II. 3326) entwickelten Gleichungen für ideale feste Lsgg. auf ihre früheren Messungen der E.-Erniedrigungen von Gemischen aus H_2O u. D_2O an. Mit der corr. Gleichung von LEWIS u. LUTEIN (C. 1934. I. 993) für die D.-Änderung ergibt sich $\Delta t = 4,213 N_B - 0,411 N_B^2$, wobei N_B den Molbruch D_2O darstellt. Hieraus erhält man für den E. von reinem D_2O durch Extrapolation den Wert $3,802^\circ$ ($T_B = 276,98$), im Einklang mit vorliegenden Messungen. — Die Gleichung von SELTZ, in der die Schmelzwärme von reinem D_2O als einzige Unbekannte auftritt, liefert die beste Übereinstimmung mit den Messungen, wenn man jene Schmelzwärme zu 1600 cal/Mol ansetzt (für reines H_2O dagegen 1436 cal/Mol). Die größte Abweichung zwischen der Liquidus- u. Soliduskurve beträgt weniger als 1 Mol-%. Da bei diesen Berechnungen vorausgesetzt wird, daß die Kristallisation umkehrbar erfolgt u. da diese Voraussetzung in Praxi schwer zu erfüllen ist, so besteht wenig Aussicht auf eine Isotopentrennung durch fraktionierte Kristallisation. Diese Folgerung findet sich durch das negative Ergebnis von BRUNI (C. 1934. II. 3475) bestätigt. — Messungen der molekularen E.-Erniedrigung an einer anderen Probe schweren W. ($N_B = 0,9948$, $\Delta t = 3,762^\circ$) u. an n. W. mit KCl ergeben für die latente Schmelzwärme des $99,48\%$ ig. D_2O die Werte 1518 , 1507 u. 1506 cal , also im Mittel 1510 cal . Vff. schätzen, daß diese Werte aus experimentellen Gründen wenigstens um 10 cal zu niedrig sind. Die Abweichung zwischen jenem experimentellen u. dem nach SELTZ berechneten Werte kann darauf beruhen, daß letzterer das Gleichgewicht $H_2O + D_2O = 2HDO$ vernachlässigt hat. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2641—43. Dez. 1934. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) ZEISE.

E. Bartholomé und K. Clusius, *Calorische Messungen an schwerem Wasser.* Mit einem BUNSENSCHEN Eiscalorimeter werden die Schmelz- u. Sublimationswärme sowie die mittleren spezif. Wärmen von D_2O zwischen -20 u. 0° u. zwischen 0 u. 18° gemessen. Auf den E. von $3,8^\circ$ umgerechnet ergibt sich die Schmelzwärme zu 1522 cal , in guter Übereinstimmung mit dem von LA MER u. BAKER (vorst. Ref.) gefundenen Werte, u. die Sublimationswärme zu 12631 cal . Somit ist erstere um $6,1\%$ u. letztere um $3,8\%$ höher als für H_2O bei 0° . Dieser Unterschied beruht auf der Verschiedenheit der zwischenmolekularen Nullpunktenergien der beiden W.-Arten. Aus der Schmelzwärme des D_2O errechnet sich die molekulare E.-Erniedrigung zu $2,050^\circ$, während sie für H_2O $1,859^\circ$ beträgt. Die spezif. Wärmen von D_2O u. H_2O stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der Dampfdruck des schweren Eises beträgt bei 0° $3,65$ u. am Tripelpunkt $5,06 \text{ mm Hg}$. Aus den bekannten Gitterkonstanten u. Ausdehnungskoeff. des festen bzw. fl. D_2O erhält man für die Molvoll. an den Tripelpunkten u. die Neigungen der Schmelzkurven folgende Werte:

	Molvoll. in cem		Differenz	dp/dT Atm./Grad
	fest	fl.		
H_2O	19,65 ₇	18,01 ₃	— 1,64	132
D_2O	19,68 ₆	18,10 ₆	— 1,58	143

Hiernach müßte die Schmelzkurve des D_2O am Anfang um $6-7\%$ steiler verlaufen als die des H_2O . (Z. physik. Chem. Abt. B. 28. 167—77. März 1935. Göttingen, Phys.-chem. Inst. d. Univ., u. Würzburg, Phys.-chem. Abt. d. chem. Univ.-Inst.) ZEISE.

Adalbert Farkas und Ladislav Farkas, *Austauschreaktionen zwischen schwerem Wasserstoff und dem in festen Stoffen adsorbierten Wasserstoff.* (Vgl. C. 1935. I. 1654.) Verss. der Vff. zeigen, daß schwerer H_2 bei höheren Temp. eine Austauschkr. mit dem gewöhnlichen H_2 eingeht, der in den Wänden eines Quarzgefäßes, in Pt-Drähten usw. adsorbiert oder gel. ist, u. zwar auch in scheinbar gründlich entgastem Material, das im Vakuum kein Gas mehr abgibt. Offenbar ist der Wasserstoff im Quarz oder Metall stark gebunden, so daß er nicht leicht verdampfen kann. Diese Austauschkr. kann die Genauigkeit von kinet. Messungen mit schwerem H_2 beeinflussen, z. B. bei der Zers. von schwerem W. an Fe oder Wolfram. Im Falle von Metalldrähten ergibt sich aber, daß die Ortho-Parawandlung von H_2 oder D_2 u. die Wechselwrkg. zwischen H_2 u. D_2 nach der Gleichung: $H_2 + D_2 = 2 HD$ bei so niedrigen Temp. katalysiert werden kann,

daß prakt. kein Austausch mit dem gel. oder adsorbierten H_2 bemerkbar ist. Dies wird derzeit noch näher untersucht. (Trans. Faraday Soc. 31. 821—24. Mai 1935. Cambridge, Univ., Dep. of Colloid Science.) ZEISE.

J. Horiuti, G. Ogden und M. Polanyi, Katalytische Ersetzung von Haplogen durch Diplogen in Benzol. Mit dem bei früheren (C. 1934. I. 653) Verss. in W. verwendeten App. stellen die Vff. fest, daß im Gegensatz zu der sehr geringfügigen Hydrierung von Bzl. durch Pt oder Ni (bei gewöhnlichen Temp.) zwischen gasförmigem H_2 , der das schwere Isotop in merklichen Konz. enthält (1,14—20,9%), u. dem Bzl. ein reger Austausch von H-Atomen erfolgt, bei dem das schwere H-Isotop in der Gasphase durch das leichte aus dem Bzl. ersetzt wird. Vff. erwägen kurz die folgenden möglichen Mechanismen: I. Das Bzl.-Mol. spaltet sich an der Katalysatoroberfläche oder II. ein adsorbiertes H-Atom tritt in das adsorbierte C_6H_6 ein, während ein anderes H-Atom ausscheidet. Im II. Falle kann die Abtrennung des H-Atoms aus dem Bzl.-Mol. entweder gleichzeitig (IIa) mit dem Eintritt des neuen H-Atoms oder (IIb) eine gewisse Zeit später erfolgen. Weitere Messungen sollen zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden. (Trans. Faraday Soc. 30. 663—65. 1934.) ZEISE.

T. Cunliffe Barnes und J. Warren, Der Herzschlag in schwerem Wasser. Forscherherzen schlagen in einer Ringerlag., die 20% D_2O enthält, langsamer. Die Wrkg. ist reversibel u. wird verglichen mit den Wrkgg., die durch Temp.-Herabsetzung auftreten. (Science, New York [N. S.] 81. 346. 5/4. 1935. Yale Univ., Osborn Zool. Lab.) OPP.

Gregory Paul Baxter und Joseph Smith Thomas, Ein Vergleich zwischen Kupfer aus dem Blut des Molukkenkrebses (Limulus polyphemus) und gewöhnlichem Kupfer. Um festzustellen, ob bei dem Molukkenkrebs eine biolog. Anreicherung von Isotopen des Cu aus dem Seewasser stattfindet, wurden aus Limulus polyphemus insgesamt 1,5 g Kupfer gewonnen; hieraus wurde Kupfersulfat hergestellt. Die Analysen zeigten keinerlei Unterschiede mit denen von gewöhnlichem Kupfersulfat. (J. Amer. chem. Soc. 57. 465—67. März 1935. Harvard Univ., T. Jefferson Coolidge, Memorial Laboratory.) WESTPHAL.

R. J. Jaanus und J. S. Shur, Über den Charakter der Bindung im CO-Molekül. Eine einfache Methode zur Best. der magnet. Suszeptibilität von Gasen wird beschrieben u. auf CO-Gas angewendet. Aus den Messungen wird gefolgert, daß zwischen C u. O im Mol. CO eine 3-fache Bindung vorliegt. Dies steht im Einklang mit anderen experimentellen Befunden. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 19—25. 1935. Leningrad, Physiko-Techn. Inst.) ZEISE.

G. Elstner, Über die Konstitution der Heteropolysäuren. Vf. bringt eine zusammenfassende Arbeit über die Konst. der Heteropolysäuren. Im wesentlichen werden die Ansichten von ROSENHEIM u. von G. JANDER gegenübergestellt. Es wird weiter berichtet über die röntgenograph. Konstitutionsermittlung KEGGINS, sowie von SIGNER u. GROSS (vgl. ROSENHEIM u. Mitarbeiter, C. 1935. I. 998 u. frühere Mitt., G. JANDER u. Mitarbeiter, C. 1935. I. 2310 u. frühere Mitt., KEGGIN, C. 1935. I. 355, sowie SIGNER u. GROSS, C. 1935. I. 3). (Angew. Chem. 48. 343—47. 15/6. 1935. Königsberg i. Pr., Univ., Chem. Inst.) E. HOFFMANN.

P. S. Fischer, Zur Frage der physiko-chemischen Eigenschaften des Eutektikums. Um die Verhältnisse, die bei Eutektikum vorliegen, aufzuklären, wurden die Legierungen Cd-Pb, Cd-Be, Cd-Zn u. Sn-Zn in bezug auf ihre Potentiale, Lsg.-Geschwindigkeiten in HCl u. als Anode beim Abkühlen der Schmelzen untersucht. Die Ergebnisse führten zu der Schlußfolgerung, daß die langsam gekühlten Eutektika immer elektropositiver sind als die schnell abgekühlten Legierungen mit denselben Komponenten, u. daß der unedelste Komponent im Eutektikum edler wird. Die schnell abgekühlten Eutektika besitzen in HCl eine geringere Lsg.-Geschwindigkeit u. als Anode eine geringere Neigung zur Passivität als die langsam abgekühlten. Es ist daher anzunehmen, daß im Eutektikum ein disperses System mit ganz spezif. Eig.-Beziehungen der Komponenten vorliegt. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainiska Akademia Nauk. Sapiiski Institutu Chemii] 1. 191—95. 1934.) KLEVER.

Pierre Vallet, Theoretische Untersuchung der Zersetzung von Körpern bei linear zunehmenden Temperaturen. Vf. leitet für die therm. Zers. eines festen Körpers in einen anderen festen Körper u. in gasförmige Prodd. bei linear wachsender Temp. eine Beziehung ab u. verifiziert sie an eigenen Messungen der Zers. von $3 CdSO_4 \cdot 8 H_2O$ in das Monohydrat sowie an fremden Messungen der Zers. von $CdS_2O_6 \cdot 2 H_2O$ in $CdSO_4$. Die in gewissen Fällen in den Kurven auftretenden Knickpunkte sucht Vf. durch die

Umwandlung eines Zwischenprod. in ein anderes zu erklären. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 315—17. 21/1. 1935.)

ZEISE.

J. Hirade, *Zur Kinetik der Reaktion zwischen Halogensauerstoffsäure und Halogenwasserstoffsäure*. Vf. führt kinet. Unters. folgender 5 Systeme durch 1. $\text{HBrO}_3\text{-HCl}$, 2. $\text{HClO}_3\text{-HBr}$, 3. $\text{HJO}_3\text{-HBr}$, 4. $\text{HJO}_3\text{-HCl}$, 5. $\text{HClO}_3\text{-HCl}$. Sämtliche Unters. werden nach dem BRÖNSTEDSchen Prinzip in einer im wesentlichen nach LUTHER u. MAC DOUGALL konstruierten Apparatur vorgenommen. (vgl. C. 1908. I. 2128). 1. Die Rk. zwischen HBrO_3 u. HCl : Die Rk.-Ordnung in bezug auf BrO_3' , Cl' bzw. H' ergibt in guter Übereinstimmung mit der BRÖNSTEDSchen Theorie die Werte 1, 2 bzw. 2. Für den primären geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang gilt demnach die Gleichung: $\text{BrO}_3' + 2\text{Cl}' + 2\text{H}' \rightarrow \text{BrO}' + 2\text{HClO}$. Darauf folgen prakt. momentan verlaufend die Rkk.: $\text{H}' + \text{BrO}' + \text{HCl} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$ u. $2\text{HClO} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. 2. Die Rk. zwischen HClO_3 u. HBr : Die primäre Rk. ist: $\text{ClO}_3' + \text{Br}' + 2\text{H}' \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HBrO}$, die langsam u. meßbar verläuft. Prakt. momentan folgen dann die Rkk.: $\text{HClO}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{HClO} + \text{HBrO}$ sowie $\text{HClO} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{HBrO}$ u. $3\text{HBrO} + 3\text{HBr} \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Vf. zeigt noch, daß die gesamte Rk. zwischen HClO_3 u. HBr nur in HNO_3 -Lsg. derart einfach verläuft, daß aber in Ggw. von H_2SO_4 u. H_3PO_4 kompliziertere Nebenrkk. auftreten, die auch die Reaktionsordnungen weitgehend beeinflussen. — 3. Die Rk. zwischen HJO_3 u. HBr : Die gefundene Rk.-Ordnung ist in bezug auf JO_3' , Br' u. H' von der Größe 1 bzw. 2 bzw. 3. Es tritt also ein sehr merkwürdiger Rk.-Verlauf in 6. Ordnung auf. Der primäre geschwindigkeitsbestimmende Vorgang lautet: $\text{JO}_3' + 2\text{Br}' + 3\text{H}' \rightarrow \text{HJO} + 2\text{HBrO}$. Prakt. momentan folgen wiederum die Rkk.: $\text{HJO} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrJ} + \text{H}_2\text{O}$ u. $2\text{HBrO} + 2\text{HBr} \rightarrow 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. 4. Die Rk. zwischen HJO_3 u. HCl : Die Rk. zwischen den beiden Säuren erfolgt nur äußerst schwierig u. erfordert schon ziemlich hohe Temp. u. Konz. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die untersuchte Rk. in bezug auf JO_3' , Cl' u. H' von 1., 4. u. 4. Ordnung ist. Der Rk.-Mechanismus entspricht deshalb am wahrscheinlichsten den Gleichungen: $\text{JO}_3' + 4\text{Cl}' + 4\text{H}' \rightarrow \text{JO}' + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, primär langsam u. sekundär: $\text{JO}' + 2\text{H}' + \text{Cl}' \rightarrow \text{JCl} + \text{H}_2\text{O}$, prakt. momentan. — 5. Die Rk. zwischen HClO_3 u. HCl : In bezug auf ClO_3' , Cl' u. H' ist die Rk. von 1. bzw. 1. bzw. 2. Ordnung. Der primäre Vorgang der Rk. lautet $\text{ClO}_3' + \text{Cl}' + 2\text{H}' \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HClO}$. Die sekundären Rkk. dagegen verlaufen nach variierten Rk.-Bedingungen in ganz verschiedenen relativen Intensitäten. — Vf. gibt am Schluß seiner Arbeit noch eine allgemeine Übersicht betreffs der Kinetik der Rkk. zwischen Halogenwasserstoffsäuren u. Halogensauerstoffsäuren: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten: Die Geschwindigkeitskonstante der Red. einer bestimmten Art von HXO_3 durch verschiedene HY nimmt, exakt parallel mit dem Red.-Potential der letzteren, stets in der Reihenfolge $\text{HJ} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ab. Die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation einer bestimmten Art von HY durch verschiedene HXO_3 nimmt, mit einer einzigen Ausnahme der $\text{HJO}_3\text{-HCl}$ -Rk., in der Reihenfolge $\text{HJO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3$ ab. Es besteht kein Parallelismus mit dem Oxydationspotential von HXO_3 . — Übersicht in bezug auf die Rk.-Ordnung: Sämtliche Rkk. sind nach Vf. in 3 Gruppen einzuteilen: die 1. Gruppe: Ihr gehören an die Rkk. des bimolekularen Typus (1, 1, 2), d. h. $\text{HClO}_3\text{-HCl}$, $\text{HClO}_3\text{-HBr}$, $\text{HClO}_3\text{-HJ}$, $\text{HBrO}_3\text{-HBr}$, $\text{HBrO}_3\text{-HJ}$. Molekularkinet. ist nach Vf. dabei anzunehmen, daß zwischen den beiden in sehr geringen Konz. vorhandenen Säuremoll., welche ihrerseits mit ihren Ionenkomponenten im Gleichgewicht stehen, der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang nach der Gleichung verläuft: $\text{HXO}_3 + \text{HY} \rightarrow \text{HXO}_2 + \text{HYO}$. — Die 2. Gruppe: Sie umfaßt die Rkk. des trimolekularen Typus (1, 2, 2 u. 1, 2, 3) d. h. die Rkk. $\text{HBrO}_3\text{-HCl}$, $\text{HJO}_3\text{-HJ}$ u. $\text{HJO}_3\text{-HBr}$. Molekularkinet. stößt nach Vf. entweder ein nacktes Ion oder ein neutrales Säuremoll. des Oxydanten auf 2 Neutralmoll. des Reduktanten zum krit. Komplex. — Die 3. Gruppe Rk. des pentamolekularen Typus: $\text{HJO}_3\text{-HCl}$. (Bull. chem. Soc. Japan 10. 97—121. März 1935. Tokyo, Kaiserliche Univ., Medizin. Fakultät, Biochem. Inst. [Orig.: dtseh.])

E. HOFFMANN.

K. K. Andrew und **J. B. Chariton**, *Der Mechanismus der Selbstfortpflanzung von Kettenreaktionen*. Zur Erklärung der abnorm großen Detonationsgeschwindigkeiten nehmen die Vff. an, daß die Detonationen nicht durch einzelne Ketten, sondern durch eine Gruppe von Ketten fortgepflanzt werden, die eine Kettenfront oder „Makrokette“ bilden, u. zwar infolge eines endlichen raumzeitlichen Lokalisierungsgrades der Kettenzentren oder der Elementarakte derjenigen Rk., durch die jene Zentren entstehen. Vff. versuchen, den krit. Umfang einer Lokalisierung auf Grund der Bedingungen für die

Wechselwrg. der Ketten abzuschätzen. Ferner wird die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung einer solchen Lokalisierung infolge von Schwankungen diskutiert; bei der therm. Explosion sind aber die Gesetzmäßigkeiten des elementaren Schwankungsmechanismus nicht erfüllt. (Trans. Faraday Soc. 31. 797—804. Mai 1935. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, u. Moskau, Inst. f. d. Organisation u. Pflege d. Arbeit.) ZEISE.

Bernard Lewis und **Guenther von Elbe**, *Anomale Drucke und Schwingungen bei Gasexplosionen. Bestimmung der Dissoziationsenergie $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH} + \text{H}_2$* . Der theoret. Explosionsdruck in Wasserstoff-Sauerstoffgemischen bei Zusatz inerter Gase (N_2 , Ar, Ho, H_2O) wird unter Verwendung bandenspektroskop. Daten für die spezif. Wärmen u. Dissoziationsenergien der Reaktionsteilnehmer berechnet u. mit den experimentellen Ergebnissen verschiedener Autoren verglichen. Es sind drei Fälle zu unterscheiden: 1. Explosionen bei großem H_2 -Überschuß mit oder ohne Zusatz inerter Gase: Bei Zusatz von etwas H_2O -Dampf zur Explosionsmischung stimmen die berechneten Höchstdrucke mit den beobachteten gut überein. 2. Explosionen bei geringem H_2 -Überschuß oder stöchiometr. Zus. mit oder ohne Zusatz inerter Gase: Bei Abwesenheit von H_2O -Dampf in der Explosionsmischung werden die theoret. berechneten Explosionsdrucke experimentell nicht erreicht, da die bei der Verbrennung entstehenden OH-Radikale nach WOHL u. VON ELBE (vgl. C. 1930. I. 654) Energie durch Lumineszenz ausstrahlen. 3. Explosionen bei O_2 -Überschuß mit oder ohne Zusatz inerter Gase: Die beobachteten Explosionsdrucke sind höher als die berechneten, da nach WOHL u. MAGAT (vgl. C. 1932. II. 3846) die Schwingungsenergie des O_2 (u. in geringerm Maße N_2) nicht sofort voll angeregt wird („zeitveränderliche spezif. Wärme“). Dagegen zeigt sich dieser Effekt unter vergleichbaren Verhältnissen bei Explosionen von Ozon-Sauerstoffgemischen nicht, da die Übertragung von Schwingungsenergie nach Zerfall des O_3 zwischen gleichen Molekülen ohne Verzögerung statthat. — Die Erscheinung zeitveränderlicher spezif. Wärmen wird benutzt, um die intensiven, hörbaren Schwingungen (der Gasmasse in der Explosionsbombe) zu erklären, die Vff. u. andere Autoren bei der Explosion von H_2 -Gemischen mit Luft u. O_2 innerhalb eines gewissen Konz.-Bereiches beobachteten. Die Möglichkeit einer Beziehung dieses Effektes zur Klopferscheinung in Motoren wird angedeutet. — Explosionsvers. mit H_2 - O_2 -Gemischen bei Zusatz von He, bei denen die beiden oben erwähnten, anomalen Effekte vermieden werden, ergeben für die Dissoziationsenergie der Rk. $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH} + \text{H}_2$ als Mittel von 6 Verss. 126000 ± 2000 cal. Mittels der Dissoziationsenergien von O_2 (117300 cal) u. von H_2 (102800 cal), sowie der Verbrennungswärme von H_2 zu H_2O (57111 cal/Mol) erhält man: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} - (114400 \pm 1000)$ cal u. $\text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{O} - (104160 \pm 1000)$ cal. Die Abspaltung des ersten H vom H_2O erfordert also offenbar mehr Energie als die des zweiten. (J. chem. Physics 3. 63—71. Febr. 1935. Pittsburgh [Pennsylvania], Pittsburgh Experiment Station, U. S. Bureau of Mines.) WÖITINEK.

W. E. Garner und **H. J. Willavoys**, *Die untere Entflammungsgrenze von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen*. Nach einem ähnlichen Verf. wie bei COSSLETT u. GARNER (C. 1931. II. 530) werden die unteren Entflammungsgrenzen von getrockneten H_2 + O_2 -Gemischen mit molaren Mischungsverhältnissen von 3:1, 2:1, 1:1 u. 1:2 in Quarzgefäßen bei Temp. zwischen 350 u. 600°, sowie in einigen Fällen auch die oberen Grenzen gemessen. Die für die untere Grenze gefundenen Werte sind viel niedriger als die Ergebnisse anderer Autoren. Außerdem nehmen die Werte der Vff. mit steigender Temp. merklich ab, im Gegensatz zu den Beobachtungen von HINSHELWOOD u. MOELWYN-HUGHES (C. 1932. I. 1869). Ferner zeigt sich die Gleichung $\log p_1 = k e^{E/RT}$ nicht erfüllt; die Aktivierungsenergie variiert von 7 kcal bei den hohen Temp. bis ca. 15 kcal bei den unteren Temp. In der Nähe des krit. Entflammungsdruckes sind die Werte jener Grenzen stark von dem Zustand der Quarzoberfläche abhängig. Im Einklange mit FROST u. ALYEA (C. 1933. II. 3085) finden die Vff., daß die untere Grenze vom O_2 -Druck stärker als von irgendeinem anderen Faktor abhängt. (Trans. Faraday Soc. 31. 805—11. Mai 1935. Bristol, Univ., Dep. of Phys. Chem.) ZEISE.

A. E. Malinowski und **K. A. Skrynnikow**, *Über die Möglichkeit der Zündung von Knallgas durch Elektronen großer Geschwindigkeit*. Vff. berichten über Verss., ein Knallgasgemisch durch das Elektronenbündel einer LENARD- bzw. COOLIDGE-Röhre zu zünden. Die Messungen werden mit Elektronenstromstärken bis zu $2,24 \cdot 10^{-6}$ A durchgeführt. Die Ergebnisse sind negativ. Sie werden mit den Angaben anderer Autoren über Zündungsverss. an festen explosiven Körpern durch Elektronenbündel verglichen. Vff. erwägen die Möglichkeit, daß zur Entstehung des Zündungsherdcs eine gewisse Grenzkonz. an akt. Zentren erforderlich ist, die bei ihren Verss.

nicht erzielt werden konnte. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 43—48. 1935. Dnepropetrowsk, Phys.-Techn. Inst.) ZEISE.

L. Altmann und M. Nemzow, *Die Untersuchung der Katalysatoren für die destruktive Hydrierung. II. Die Kinetik der Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf MoS_2* . (I. vgl. C. 1935. I. 1854.) Die Hydrierung von Toluol mit MoS_2 als Katalysator unter hohem H_2 -Druck u. bei Temp. der destruktiven Hydrierung ist in bezug auf den Wasserstoff eine Rk. der ersten kinet. Ordnung, u. nahezu der nullten Ordnung in bezug auf Toluol. Im Temp.-Bereich bis 460° u. unter H_2 -Drucken von 50—250 at wird die Temp.-Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit durch die Näherungsgleichung: $\log K = 6,87 + \log p_{\text{H}_2} 273/T - (5058/T)$ bestimmt, wo K die Menge des pro Min. auf 1 kg MoS_2 der Hydrierung unterworfenen Toluols unter dem H_2 -Partialdruck p_{H_2} at in Grammen darstellt u. letzterer bei einer Rk.-Temp. T° K zu ermesen ist. Die Größe der scheinbaren Aktivierungsenergie bleibt im Temp.-Bereich 400—460° konstant gleich 23—100 kcal. Der Vergleich der Hydrierungsgeschwindigkeiten der aromat. KW-stoffe von verschiedener Struktur ergab, daß auf dem Katalysator MoS_2 bei 420° u. bei H_2 -Drucken von etwa 100 at bei 20° die folgende Reihenfolge der Zunahme der Rk.-Geschwindigkeiten gilt: *Bzl.* $< \text{Toluol} < \text{Xylol} < \text{Pseudocumol} < \text{Naphthalin}$. (Acta physicochimica U. R. S. S. I. 429—48. 1934. Leningrad, Staatsinst. f. Hochdruck.) KLEVER.

W. A. Plotnikow und K. N. Iwanow, *Über die Pyrophorität der Kupfermethanolkatalysatoren*. Es wurden die pyrophoren Eig. von zusammengesetzten Cu-Katalysatoren für die Methanolgewinnung untersucht, wobei festgestellt werden konnte, daß ein Zusatz von 2 Mol-% ZnO oder Cr_2O_3 die Beständigkeit des dispersen reduzierten Cu gewährleistet. Die Fähigkeit zur Bldg. von Oxydationszentren bei der Berührung mit der Luft u. zur Ausbreitung des Vorganges steht mit der Ggw. von adsorbiertem H in akt. Form in Zusammenhang. Auch durch CO reduzierte Präparate zeigen die gleichen Eig. wie die durch H_2 reduzierten, so daß es wahrscheinlich ist, daß auch das adsorbierte CO an der Oberfläche des Katalysators aktiviert wird. Bei einem glatten Verlauf der pyrophoren Oxydation geht das Cu hauptsächlich in Cu_2O über. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 1. 127—31. 1934.) KLEVER.

W. A. Plotnikow und D. A. Posspechow, *Die Wasserstoffadsorption am Methanolkatalysator Cu, ZnO, Cr_2O_3* . (Vgl. vorst. Ref.) Der zur Unters. verwandte Cu-ZnO- Cr_2O_3 -Katalysator, der im H_2 -Strom bei 200—300° bei gewöhnlichem Druck reduziert war, enthielt noch gebundenes W. u. zum Teil unreduziertes Cu. Die Red. der zurückgebliebenen Cu-Oxyde erfolgte period. im App. für die Adsorptionsmessungen, die bei konstantem Vol. zwischen 200—300° bei Drucken bis zu 1 at durchgeführt wurden. Die Adsorptionsisothermen weisen einen komplizierten Charakter auf. Die Adsorptionsgröße stieg mit der Temp.-Erhöhung bei gleichzeitiger Evakuierung an, wobei weitere W.-Ausscheidung beobachtet werden konnte. Dabei ändern sich die Katalysatoreig. in der Richtung, daß schon bei niedrigeren Temp. höhere Adsorptionswerte erreicht werden, was auf eine Red. des restlichen Cu-Oxyds, infolge von Zerstörung der sie umgebenden Gele, u. auf eine allgemeine Veränderung des Katalysators (infolge von Entwässerung) zurückgeführt wird. Die Erscheinung der reversiblen Adsorption ist deutlich ausgesprochen bei prakt. vollkommen entwässerten Katalysatoren, was bei einer Evakuierung bei 300° eintritt. Eine vollständige Entwässerung bei der Cu-Oxydred. ergibt einen beständigen Katalysator, der aber eine geringere Adsorptionsfähigkeit besitzt. Der Vergleich der Adsorptionsfähigkeiten in Abhängigkeit von der Zus. zeigte, daß die H_2 -Adsorption um so höher ist, je größer der Geh. an $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ u. je stärker die katalyt. Aktivität ist. Auf Grund der Verss. kann angenommen werden, daß ZnO u. Cr_2O_3 die Rolle von Dispersitätsstabilisatoren spielen, d. h. daß sie bei der Red. u. bei der Synthese die Lokalt. erniedrigen, weil ein Wärmebetrag auf die Entwässerung ihrer Gele verbraucht wird. Das Auftreten einer Ermüdung steht mit der Entwässerung in Zusammenhang, da letztere eine Strukturänderung bewirkt. Die größere Stabilität der Katalysatoren mit erhöhtem Cr_2O_3 -Geh. hängt mit der schwierigen Entwässerung dieses Oxyds zusammen. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 1. 153—70. 1934.) KLEVER.

S. A. Arzybyschew, *Eindringen von Kupfer in Steinsalz mittels Elektrolyse und Diffusion*. (Vgl. C. 1934. II. 727.) Als ein sehr empfindlicher Indicator zum Nachweis von Cu in Steinsalz kann die Farbveränderung von additivverfärbtem Steinsalz dienen. Wird ein Krystall in fl. Na bei 700° getaucht, so verfärbt es sich blaugrau, der Cu-

haltige Teil dagegen schmutzigrot. Bei additiver Verfärbung des Salzes durch elektr. Strom scheidet sich an der Grenze der Cu-haltigen Zone ein rotes stabiles „Käppchen“ aus, wodurch sehr geringe Cu-Beimengungen nachgewiesen werden können. — Wird ein Steinsalzkrystall zwischen zwei Cu-Plättchen eingeklemmt u. mehrere Stdn. einer hohen Temp. ausgesetzt, so läßt sich Cu spekt. im Salz nachweisen. Diese große Diffusionsgeschwindigkeit des Cu läßt sich durch die nahezu gleich großen Ionenradien des Cu u. Na erklären. — Bei Verfärbung durch elektr. Strom tritt das Käppchen in unmittelbarer Nähe der Cu-Anode auf. Läßt man jedoch vor der Verfärbung einen elektr. Strom auf den Krystall einwirken u. verfärbt den Krystall dann, so bildet sich das Käppchen in einem gewissen Abstand von der Anode. Dieser Abstand ist proportional der Zeit der Einw. des Stromes u. der Spannung. — Die Messung der Absorptionskurven der roten Käppchen in den additiv verfärbten Krystallen u. der rot verfärbten Krystalle nach dem Tempern in Messingtiegeln zeigte eine Übereinstimmung mit denjenigen der bei der Elektrolyse u. Diffusion von Cu in Steinsalz sich bildenden Käppchen. Die Berechnung der Kurven weist darauf hin, daß die Käppchen aus kolloidalem Cu bestehen. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 20—26. 1934. Leningrad, Steklow-Inst., Akad. d. Wissenschaften.) KLEVER.

S. N. Shurkow, *Effekt der erhöhten Festigkeit dünner Fäden*. Der Bruch spröder Körper (Glas, Quarz) folgt nach den Unterss. des Vf. den dafür von GRIFFITH (C. 1922. II. 1074) gegebenen Erklärungen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 4. 1640—52. 1934.) JUNGER.

[russ.] **Boriss Filippowitsch Ormont**, *Chemie und Struktur der Materie*. Moskau-Leningrad: Glaw. red. chim. lit-ry 1934. (466 S.) Rbl. 8.50.

A. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

M. Born und **L. Infeld**, *Über die Quantelung der neuen Feldgleichungen*. I. (Vgl. C. 1935. I. 3380.) Die in einer früheren (C. 1934. I. 2710) Arbeit von BORN versuchsweise behandelte Quantelung der neuen Feldgleichungen wird hier nach einer anderen Methode durchgeführt, die einige Berührungspunkte mit der Methode von HEISENBERG u. PAULI besitzt, aber in wesentlichen Punkten von dieser abweicht. Gemeinsam sind beiden die Kommutationsregeln für die Feldstärken. Auf Grund dieser Regeln werden die früheren Gleichungen in eine andere Form gebracht, so daß keine elektrodynam. Potentiale auftreten u. die Schwierigkeiten der von jenen Autoren benutzten dualist. Methode vermieden werden. Die Ergebnisse zeigen, daß die neuen Feldgleichungen es ermöglichen, eine kohärente unitarist. Quantentheorie der Materie u. des Feldes aufzustellen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 147. 522—46. 1/12. 1934.) ZEISE.

J. Frenkel, *Über Borns Theorie des Elektrons*. Vf. gibt eine direkte Ableitung der Ruhmasse u. der Bewegungsgleichungen des Elektrons unter Vermeidung des von BORN u. INFELD (C. 1935. I. 3380) benutzten, ihm nicht legitim erscheinenden Variationsprinzips. In einer kurzen Erwiderung weisen M. BORN u. L. INFELD darauf hin, daß FRENKELS sehr überzeugende u. einfache Ableitung von Ruhmasse u. Bewegungsgleichungen ihrer eigenen Ableitung gleichwertig ist. (Proc. Roy. Soc., London Ser. A. 146. 930—35. 15/10. 1934. Leningrad, Physik. Techn. Inst.) HENNEBERG.

Santiago Antunez de Mayolo, *Das elektromagnetische Feld und die Quanten*. Man kann das elektromagnet. Feld im Vakuum durch Zentralkräfte zwischen zwei miteinander verbundenen freien elektr. Größen ausdrücken, die keinen Korpuskelcharakter haben, gleich u. von entgegengesetztem Zeichen sind u. umeinander mit Lichtgeschwindigkeit rotieren. Bei geeigneter Quantelung erhält man die üblichen Beziehungen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1381—83. 15/4. 1935.) HENNEBERG.

Émile Sevin, *Über das Spiel der Wellen, des Spins und der Zahlen*. (Vgl. C. 1935. II. 798.) Die Grundgleichungen, die Vf. für das H-Atom aufgestellt hat, gestatten eine singuläre Lsg., die dem Neutron zugeschrieben werden kann. Das Neutron erscheint als ein auf die Energie $1/137$ heruntergekommenes H-Atom mit der M. $0,923 m_0 c^2$ (= $1,00706$ für H = $1,00756$). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1744—46. 20/5. 1935.) HENNEBERG.

E. W. Schpolski, *Neue Elementarteilchen*. Zusammenfassender Vortrag über Neutronen, Positronen, künstliche Radioaktivität u. kosm. Strahlen. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 3. 406—32. 1934. Moskau.) KLEVER.

E. C. G. Stueckelberg, *Bemerkung zur Intensität der Streustrahlung bewegter freier Elektronen*. In der Formel für die Streustrahlung bewegter freier Elektronen treten, bei lorentzinvarianter Schreibweise, die Viererpotentiale der primären u. sekundären Lichtwellen als Feldgrößen auf. Die Potentiale sind aber nur bis auf eine Eichtransformation bestimmt. Da die Streuintensität eine eichinvariante Größe ist, so muß sich das Resultat unter Verwendung von eichinvarianten Feldgrößen schreiben lassen. Die folgenden Überlegungen zeigen, daß die vierdimensionalen Lorentzkraft, mit welchen die ursprüngliche u. die gestreute Lichtwellen am bewegten Elektron angriffen, als Feldgrößen in die Streuformel eingehen. (Helv. physica Acta 8. 197—204. 1935. Zürich. Phys. Inst. d. Univ.)

KOLLATH.

Émile Henriot, *Elektronenoptik zentrierter Systeme*. Bericht über die Grundlagen der geometr. Elektronenoptik, insbesondere über die Theorie der elektr. Elektronenlinse. (Rev. Opt. théor. instrument. 14. 146—58. April 1935.)

BRÜCHE.

L. H. Germer, *Eine Elektronenbeugungskammer*. Es wird eine techn. durchgebildete Beugungsapparatur beschrieben, bei der Blende u. beugende Folie durch besondere Vorr. gegenüber dem Strahl verschoben werden können, wie es zur Erzielung optimaler Bedingungen wünschenswert ist. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 6. 138—42. Mai 1935.)

BRÜCHE.

E. C. Westerfield und **W. B. Pietenpol**, *Kernstruktur und das negative Proton*. Die Betrachtungen der Vff. gehen von der Annahme aus, daß die Kerne aus Protonen, negativen Protonen u. einer Mindestanzahl von Neutronen zusammengesetzt sind. Die mögliche Struktur der einfachen Kerne wird diskutiert. So wird z. B. die Stabilität eines α -Teilchens einer Struktur zugeschrieben, die aus einem negativen Proton u. 3 positiven Protonen besteht. Werden die Atomkerne in 4 Klassen eingeteilt, gemäß folgendem Schema: Klasse 1: At.-Gew. (A) u. Kernladungszahl (Z) gerade; Klasse 2: A u. Z ungerade; Klasse 3: A ungerade, Z gerade; Klasse 4: A gerade, Z ungerade, so zeigt sich, daß die Kerne der Klassen 1 u. 2 ganz aus positiven u. negativen Protonen aufgebaut sind, obgleich Neutronenpaare nicht ausgeschlossen sind. Kerne der Klassen 3 u. 4 andererseits sind ganz aus positiven u. negativen Protonen zusammen mit einem einfachen Neutron aufgebaut. Die bekannten Rkk. der künstlichen Umwandlungen u. der induzierten Radioaktivität werden vom Standpunkt dieser Annahmen betrachtet. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 7. 7. Dez. 1934. Univ. of Colorado.)

G. SCHM.

J. R. Dunning, **G. B. Pegram** und **G. A. Fink**, *Das Einfangen, die Stabilität und radioaktive Emission der Neutronen*. (Vgl. C. 1934. II. 3085.) Es wird die Anzahl der Neutronen aus einer RaEm-Be-Quelle gemessen, die in einer Ionisationskammer in 25 cm Entfernung nachgewiesen werden, wenn die Neutronenquelle sich im Mittelpunkt von Kugeln von verschiedenen Durchmessern befand. Der Anteil der Neutronen, die aus Kugeln mit 25,7 cm Durchmesser kamen, war angenähert für H_2O : 0,38; für C: 0,78; für Al: 0,68; für SiO_2 : 0,87; für Cu: 0,55 u. für Pb: 0,75. Schätzungen, die sich auf die mittlere freie Weglänge der Neutronen zwischen Kernzusammenstößen gründen, zeigen an, daß die Wahrscheinlichkeit des Einfangens kaum größer als 25% pro Zusammenstoß sein kann u. in den meisten Fällen weniger als 10% beträgt. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 7. 7. Dez. 1934. Columbia Univ.)

G. SCHMIDT.

J. R. Dunning, **G. B. Pegram**, **G. A. Fink** und **D. P. Mitchell**, *Wechselwirkung von Neutronen geringer Energie mit Atomkernen*. (Vgl. C. 1934. II. 2795.) Bei der Best. des Bremsvermögens für langsame u. schnelle Neutronen einer großen Anzahl von Elementen zeigt sich, daß das Stoßgebiet für den Neutron-Kernzusammenstoß für den H-Kern etwa das 3,5-fache des Stoßgebietes für den Deutokern beträgt, obgleich die beiden Kerne etwa das gleiche Stoßgebiet bei den Messungen mit Neutronen hoher Energie aus RaEm-Be besitzen. Bei den Versa. befand sich die RaEm-Be-Quelle in einer Pt-Kapsel, die im Mittelpunkt einer Paraffinkugel von 6 cm Radius aufgestellt war. Die Strahlenquelle war außerdem mit Pb umgeben, um den Einfluß der γ -Strahlen herabzusetzen. Die langsamen Neutronen wurden durch ionisierende Teilchen nachgewiesen, die die Neutronen aus einer Li-Schicht auslösten. Die Li-Schicht befand sich gegenüber einer Ionisationskammer, die mit einem Verstärkersystem verbunden war. Die Absorption u. Streuung der Neutronen wurde durch Einschalten zylind. Schichten aus verschiedenem Metall in den Weg zwischen Strahlenquelle u. Kammer bestimmt. Durch Einschalten einer 1 mm dicken Cd-Schicht konnten die Effekte langsamer Neutronen von denen schneller Neutronen getrennt werden. Die Ergebnisse zeigen für eine große Reihe von Elementen die Größe des Neutron-Kernstoßgebietes für langsame u. schnelle Neutronen an. Während die Veränderung des Stoßgebietes

der Kerne im allgemeinen mit langsamen Neutronen im Vergleich zu schnellen Neutronen theoret. von Bedeutung ist, besitzen die Stoßgebiete beider Neutronenarten für einige Elemente prakt. den gleichen Wert, bei anderen Elementen ist nur eine geringere bzw. stärkere Zunahme vorhanden. (Physic. Rev. [2] 47. 416—17. 1/3. 1935. Columbia University.)

J. Chadwick und M. Goldhaber, Zertrümmerung durch langsame Neutronen. (Vgl. C. 1935. I. 354.) Langsame Neutronen können Kernumwandlungen mit Emission schwerer Teilchen hervorrufen, wenn Energie bei diesem Prozeß frei wird. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Rk. hängt von der gegenseitigen kinet. Energie u. der Potentialschwelle der neu gebildeten Teilchen ab. Vff. prüfen einige leichte Elemente in bezug auf solche Umwandlungen. Das zu untersuchende Element befand sich in einer Ionisationskammer, die mit einem Verstärker u. Oscillographen verbunden war. Die Strahlenquelle (RaEm + Be) u. die Kammer wurden mit Paraffin umgeben, so daß die Substanzschicht nur der Beschießung langsamer Neutronen ausgesetzt war. Im Falle von Li wurden zwei Arten von Ausschlägen beobachtet, von denen die eine doppelt geladenen Teilchen, die andere einfach geladenen Teilchen zugeschrieben wird. Im Falle von B erscheint die Mehrzahl der Teilchen doppelt geladen u. besitzt Reichweiten von weniger als 5 mm in Luft. Dieser Umwandlung liegt folgende Rk. zugrunde: $B_5^{10} + n_0^1 \rightarrow Hc_2^4 + Hc_2^4 + H_1^3$. Ein geringer Effekt wurde auch bei N beobachtet. (Nature, London 135. 65. 12/1. 1935. Cambridge, Cavendish Laboratory.)

E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti und E. Segrè, Durch Beschießung mit Neutronen erzeugte künstliche Radioaktivität. VII. (VI. vgl. C. 1935. I. 2492.) Es werden folgende neue Aktivitäten festgestellt (in Klammern: Periode): K schwache Aktivität (16 Stdn.); Ga eine weitere Aktivität (1 Tag); Cd in W. lange bestrahlt sehr schwache Aktivität (ca. 2 Tage), daneben Aktivitäten mit verschiedener Periode; In (13 Sek.); Sb neben schwacher kurzer Periode stärker von $2\frac{1}{2}$ Tagen; Pr (5 Min., 1 Tag); Mn (150 Min.); As (26 Stdn.); Rh (44 Sek.). — Die Zunahme der Aktivität bei Bestrahlung in Paraffin gegenüber der Bestrahlung in Luft ergibt einen Sensibilitätskoeff., der bei Na (40 Sek.), Mg (40 Sek.), Al (12 Min.) u. Si ($2\frac{1}{2}$ Min.) gleich 1, bei Al ($2\frac{1}{2}$ Min.) u. Cl (45 Min.) sehr groß ist, bei V (4 Min.) 40, Cu (6 Min.) 15, Rh (44 Sek.) 15, Ag (2 Min.) 15, Ag (20 Sek.) 30, In (13 Sek.) 12, U (10 Sek., 13 Min., 90 Min.) 1,6 beträgt. — Das von SZILARD u. CHALMERS (C. 1934. II. 3223) angewandte Trennungsverf. ist auch bei Cl (45 Min.), ferner statt bei organ. auch bei anorgan. Verb. anwendbar, bei Bestrahlung von Kakodylsäure läßt sich ein großer Teil der Aktivität des As, bei Bestrahlung von $KMnO_4$ 80% der Mn-Aktivität abtrennen. — Die Energie der „langsamen“ Neutronen ist nach Vergleichsverss. bei n. Temp. u. bei 200° größer als die der therm. Bewegung. — Aus der Messung der Absorption langsamer Neutronen ergeben sich folgende Stoßquerschnitte (Einheit 10^{-24} qcm): Cl 130, Co 100, Ag 100, Cd 10 000, In 450, J 40, Pr 100, Au 100, Hg 1000; diese Werte gelten für die Absorption durch die untersuchte Substanz hindurch (im Vergleich mit Paraffin) mit Rh. Nach Verss. mit Cd geht die durchgelassene Aktivität verlangsamer Neutronen mit zunehmender Dicke der absorbierenden Schicht nach einem nichtexponentiellen Gesetz zurück. — Bei Cd, Hg, Cl, Y u. Ir, nicht aber bei B ist mit GEIGER-MÜLLER-Zähler eine Zunahme der Impulse zu bemerken, wahrscheinlich liegt γ -Strahlung vor, die der Bindungsenergie des eingefangenen langsamen Neutrons entspricht. — Die Aktivierung nimmt mit zunehmendem Abstand von der Neutronenquelle ziemlich langsam ab. — Das Verhältnis zwischen Diffusion u. Absorption der langsamen Neutronen wird mit verschiedenen Anordnungen untersucht. — Nicht nur H-haltige Substanzen wie W. u. Paraffin, sondern auch, allerdings in weit geringerem Maße, Pb, Graphit u. Basalt bewirken eine Erhöhung der Aktivität. (Ricerca. Progresso tecn. Econ. naz. 5. II. 467—70. 1934. Rom, Univ., Physik. Inst.) R. K. Mf.

E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti und E. Segrè, Durch Beschießung mit Neutronen erzeugte künstliche Radioaktivität. VIII. (VII. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen die Halbwertszeiten folgender bestrahlter Elemente: Mg neue schwache Aktivität von ca. 10 Min.; Si schwache Aktivität von einigen Stunden (Si^{31} , 145 Min. ?); Ba neue Aktivität von ca. 80 Min.; Gd ca. 8 Stdn.; W ca. 1 Tag. — Genauer bestimmt werden folgende an sich bekannte Aktivitäten: Si 137 Sek.; P 145 Min.; V 225 Sek.; Ga 23 Stdn.; Br 18 Min. u. 255 Min.; Ag 22 Sek. u. 140 Sek.; J 25 Min.; Pr 19 Stdn.; Re 24 Stdn. (neben kürzerer Periode); Ir 19 Stdn.; Au 65 Stdn. — Für einige Elemente (P, Cr, Mn, Fe, Zn, Ba 3 Min., Pr, Th) wird der Sensibilitäts-

koeff. gegenüber H-haltigen Substanzen gleich 1, für Se (35 Min.) u. Ba (80 Min.) sehr groß gefunden. — Die Absorption durch Al-Folien wird tabellar. in Halbwertschichtdicken für 16 bestrahlte Elemente ausgewertet, γ -Strahlung wird beobachtet bei Rh (44 Sek.), Br (18 Min. u. 225 Min.), V (225 Sek.), Mn (150 Min.), Cu (6 Min.), Ga (23 Stdn.), In (54 Min.), Sb ($2\frac{1}{2}$ Tage), J (25 Min.), W (1 Tag). — Durch chem. Trennungsverss. wird für Sb ($2\frac{1}{2}$ Tage), W u. Re die Zugehörigkeit der Aktivität zu Isotopen dieser Elemente nachgewiesen, bzw. wahrscheinlich gemacht. — Verss. mit B führen zu der Annahme, daß folgende Kernrk. stattfindet: $B_8^{10} + n_0^1 = Li_3^7 + He_2^4$. — SiO_2 verstärkt die Aktivierung von Rh, Fe aber nicht wesentlich. — Wird Rh mit Neutronen aus 100 mg in Be eingebettetem Ra beschossen, dann ist keine wesentliche Verminderung der Aktivität durch Umgebung der Neutronenquelle mit 0,5 g Cd/qcm zu beobachten. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. 6. I. 123—25. 31/1. 1935. Rom, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo und E. Segre, *Durch Beschiefung mit Neutronen erzeugte künstliche Radioaktivität*. IX. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Genauer bestimmt werden folgende Aktivitäten: Al 137 Sek. u. 10 Min.; S 14 Tage; Cl 37 Min.; Cu 5 Min.; Zn 10 Stdn.; Ga 20 Min.; Rh 3,9 Min.; Sb $2\frac{1}{2}$ Tage; Th 24 Min. — Die Sensibilitätskoeff. von 11 bestrahlten Elementen gegen H-haltige Substanzen werden bestimmt. — Die Halbwertschichtdicken von Al werden an 5 neuen Aktivitäten gemessen. — Bei P, Cl, Cu, Ga u. Se wird durch chem. Trennung gezeigt, daß die Aktivität Isotopen derselben Elemente zugehört; dagegen ist die bei Zn beobachtete Aktivität mit der Periode 10 Stdn. auf ein Cu-Isotop zurückzuführen. Die Aktivität des Th mit 24 Min. Periode stammt ebenfalls aus einem Th-Isotopen. Im Gegensatz zu Unterss. von v. GROSSE u. AGRUSS (C. 1934. II. 1889) an nicht mit Neutronen beschossenen Präparaten u. in Übereinstimmung mit HAHN u. MEITNER (C. 1935. I. 1498) bestätigen Vff. ihren früheren Befund hinsichtlich der Aktivitäten des U von 13 Min. u. von 100 Min., die nach neuen Abtrennungsverss. mit Sulfiden gefällt werden u. vermutlich Transuranelementen zuzuschreiben sind; die einfachste Erklärung sehen Vff. darin, daß die Aktivitäten von 10 Sek., von 13 Min. u. von 100 Min. in Kettenbeziehung zueinander stehen u. von Elementen von den Ordnungszahlen 92, 93 u. 94 u. dem At.-Gew. 239 herrühren. — Die Absorption durch zwischengeschaltetes Cl wird mit Rh u. V geprüft, wobei in beiden Fällen derselbe Stoßquerschnitt gefunden wird. Die mittlere freie Weglänge langsamer Neutronen in Paraffin wird mit Rh in analoger Kurve wie früher mit Ag gefunden. Als neue γ -strahlende Elemente werden genannt: Co, Cu u. Au. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. 6. I. 435—37. 30/4. 1935. Rom, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

Henry Margenau und Ernest Pollard, *Die Alphateilchenstreuung durch Deutonen und Protonen*. Treffen α -Teilchen auf Materie, so verringert sich zuerst die Zahl der gestreuten Kerne, bis die anomale Streuung eintritt. Aus den Energien, bei welchen die anomale Streuung einsetzt, läßt sich die Entfernung schätzen, bei der das klass. Kraftgesetz zwischen Kern u. α -Teilchen zu gelten aufhört. Die Verss. der Vff. bestimmen die Energie, bei der die anomale Streuung für α -Teilchen-Zusammenstöße mit Deutonen u. Protonen beobachtet wird. Die Entfernungen zwischen den Kernen, bei denen anomale Streuung nachgewiesen wird, sind im Falle von Proton- α -Teilchen = $4,6 \cdot 10^{-13}$ cm, im Falle von Deuton- α -Teilchen = $3,1 \cdot 10^{-13}$ cm. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 1. 13. 5/3. 1935. Yale Univ.) G. SCHMIDT.

Mil. Z. Jovičić, *Umwandlung von Elementen mittels elektrischer Strahlen*. Zusammenfassender Vortrag über die Beobachtungen des Vff. bei der „Elektrosynthese“ im Wechselstromfeld. Die Bedingungen für die Entstehung der „Defizite“, sowie die möglichen Erklärungen dieser Erscheinungen werden erörtert. (Bull. Acad. Roy. Serbe Sci. mat. natur. Ser. A. 1935. Nr. 2. 1—24. [Orig.: dtsh.] Sep.) GURIAN.

Mil. Z. Jovičić, *Kann das elektrosynthetische Defizit noch anders als durch die Transmutation erklärt werden?* (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1934. I. 2880.) Es wird versucht, zur Erklärung des „Defizitproblems“ 1. die Auffindung der Umwandlung des H in ein Isotop mit dem At.-Gew. 2 bei dauernder Einw. elektr. Energie, 2. die Erscheinung der Gasabsorption an Katalysatoren heranzuziehen, ohne daß diese Betrachtungsweise zu befriedigenden Resultaten geführt hätte. (Bull. Acad. Roy. Serbe Sci. mat. natur. Ser. A. 1935. Nr. 2. 31—40. [Orig.: dtsh.] Sep.) GURIAN.

Mil. Z. Jovičić, *Elektrosynthetische Ergebnisse fremder Laboratorien*. (Vgl. vorst. Ref.) Vorläufige Mitteilungen über die Verss. von H. LIEB (Graz), SOLTYS u. SCHADENDORF über die Elektrosynthesen mit C_6H_6 (50 Stdn. 4 Amp. Primärstrom), bei welchen

je nach den Vers.-Bedingungen „Defizite“ bis zu 18% festgestellt wurden. Beschreibung der erhaltenen Kondensationsprodd. u. Diskussion des Defizitproblems. (Bull. Acad. Roy. Serbe Sci. mat. natur. Ser. A. 1935. Nr. 2. 41—59. [Orig.: dtsh.] Sep.) GURIAN.

Ralph D. Bennett, Gordon S. Brown und Henry A. Rahmel, Häufigkeit und Größe der Höhenstrahlenschauer als eine Funktion der Höhe. Vff. messen die Größe u. Häufigkeit der Höhenstrahlenschauer in Höhen von 170, 1620, 3100 u. 4300 m während Meßzeiten von 189—336 Stdn. Es wurde ein neuer Intensitätsmesser benutzt, der nur die Schauer anzeigt, bei denen mehr als 100 Teilchen durch die Ionisationskammer gehen. Die Häufigkeit des Eintreffens von Schauern, bei denen alle Größen über etwa 100 Teilchen in Betracht gezogen werden, wächst etwas schneller mit zunehmender Höhe als der absolute Wert der Höhenstrahlenintensität an. Einige wenige Schauer großer Intensität wurden in jeder Höhenlage beobachtet, ihre Größe nimmt schnell mit der Höhe zu. In 4300 m Höhe wurden 3 Schauer beobachtet, deren größter den Durchgang von nicht weniger als 5000 Teilchen durch die Kammer anzeigt. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 7. 23—24. Dez. 1934. Massachusetts Inst. of Techn.) G. SCHM.

C. G. Montgomery und D. D. Montgomery, Die Veränderung der Erzeugung von Stößen der Höhenstrahlenionisation mit der Höhe. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 184 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 47. 429—34. 15/3. 1935. Bartol Research Foundation of the Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

W. F. G. Swann und G. L. Locher, Messungen der Winkelverteilung der Höhenstrahlenintensitäten in der Stratosphäre mit Geiger-Müller-Zählern. Vff. berichten über die Ergebnisse der Messungen der Höhenstrahlungsintensität in Höhen von etwa 16000 m (PICCARD) u. 13000 m (U. S. A.-Flotte). Die Meßapparate bestanden in jedem Falle aus 16 Dreifach-Koinzidenz-Höhenstrahlen-Teleskopen, die in 0, 30, 60 u. 90° zur Vertikalen angeordnet waren. Die Vertikalintensität in 13000 m Höhe beträgt etwa das 39-fache des Wertes am Meeresspiegel, in 16000 m Höhe etwa das 60-fache. Die Horizontalintensität am Meeresspiegel ist dagegen vernachlässigbar klein im Vergleich zu der Vertikalintensität; sie beträgt etwa 20% der Vertikalintensität in 13000 m Höhe u. etwa 50% in 16000 m Höhe. Die Gesamtintensitätsfunktion, welche die Ionisation pro cem in einer Ionisationskammer bestimmen würde, nimmt mit der Höhe bedeutend langsamer als die gegenwärtig beobachtete Ionisation zu. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 7. 8. Dez. 1934. Bartol Research Foundation of the Franklin Institute.) G. SCHMIDT.

S. S. Lu, Die Streuung von Röntgenstrahlen durch vielatomige Gase. Die Intensität der Gesamtstreuung von Röntgenstrahlen (Mo K α) an den Gasen Cl₂, CO₂, N₂O, H₂S, CCl₄ u. CHCl₃ wird für Streuwinkel zwischen 15 u. 130° nach einer Ionisierungsmethode gemessen. Zur Isolierung der Mo K α -Strahlen werden nach der Methode von ROSS (Physic. Rev. 28 [1926]. 425) ZrO₂- u. SrO-Filter benutzt. Um definierte Streuwinkel zu erhalten, stellt der Vf. SOLLER-Spalte vor die Ionisierungskammer. In jedem Falle werden die Absolutwerte der Streuintensität durch Vergleich mit der Streuung an O₂ auf Grund der Messungen von WOLLAN (C. 1931. I. 410) bestimmt. Ein Vergleich der experimentellen Befunde mit der Theorie von WOO (C. 1932. II. 973) ergibt Übereinstimmung. (Chin. J. Physics 1. 51—73. 1933. Peiping, Nationale Tsing Hua-Univ., Dep. of Physics.) ZEISE.

V. Hugo Sanner, Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet. Ausführliche Mitt. über die C. 1935. I. 1181 referierte Unters. — Die L₁₁₁-Absorptionskante des Al wird zu 170,56 Å angegeben; für Al₂O₃ liegt sie bei 161,96 Å. Für die L₁₁₁-Kante des Mg wird dieselbe Zahl wie in der vorläufigen Mitt. genannt. — Ferner wurde die M_v-Grenze des Se zu 227,76 Å ermittelt. (Z. Physik 94. 523—30. 8/4. 1935. Uppsala, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

T. N. White, Messung des Absorptionskoeffizienten von Xenon für Röntgenstrahlen. Ausführlicher Bericht über die C. 1934. II. 1092 referierte Unters. Die Massenabsorptionskoeff. lassen sich durch folgende Formeln wiedergeben: $\mu/\rho = 655 \lambda^{2.90} + 0,70$ für $0,18 < \lambda < \lambda_k$; $\mu/\rho = 92,8 \lambda^{2.79} + 0,70$ für $\lambda_k < \lambda < 1,5$. Absorptionskante $\lambda_k = 0,358$ Å. (Physic. Rev. [2] 46. 865—67. 15/11. 1934. Boston [Mass.], Harvard Medical School, U. S. Public Health Service.) SKALIKS.

G. P. Brewington, Die Sekundärstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Elementen in gewissen kubischen Kristallen. Ausführliche Mitt. über die C. 1934. II. 2359 referierte Arbeit. (Physic. Rev. [2] 46. 861—64. 15/11. 1934. Univ. of Michigan.) SKAL.

E. Fues und H. Ludloff, Zur Deutung der Schaefer-Bergmannschen Interferenzfiguren an schwingenden Kristallen. Es wurde auf Grund der Schwingungsdifferential-

gleichungen der Elastizitätstheorie deren Mannigfaltigkeiten bestimmt u. daraus mit Hilfe der LAUESCHEN Gleichungen die theoret. Interferenzfiguren schwingender Krystalle abgeleitet. Vergleich dieser komplizierten Kurven 6. Ordnung für das isotrope, reguläre, rhomb. u. trigonale System mit den experimentellen Kurven von *Glas*, *Flußspat*, *Topas*, *Baryt*, *Quarz* u. *Kalkspat* ergeben Übereinstimmung innerhalb $< 1\%$. (Physik. Z. 36. 214. 15/3. 1935. Breslau, Univ., Seminar f. theoret. Physik.) GOTTFRIED.

F. Klauer, *Röntgen-Laue-Diagramme an piezoelektrisch schwingenden Krystallen*. Es wurden Laueaufnahmen an piezoelektr. schwingendem u. nichtschwingendem *Quarz* u. *Turmalin* mit W-Strahlung hergestellt. Die Versuchsplättchen waren senkrecht zur elektr. Achse geschnitten, die Röntgenstrahlen fielen in Richtung der Schwingung ein. Kontrolle, ob der Krystall in einer Eigenschwingung schwingt, geschah mittels Beobachtung der Interferenzen der von Ultraschallwellen durchsetzten Fl. Zu diesem Zwecke taucht der Krystall z. T. in Xylol ein. Bei *Quarz* war schon bei der Grundschwingung von 2800 kHz deutliche Intensitätssteigerung der Reflexe zu beobachten, die sich noch verstärkten bei der 3. u. 5. Oberschwingung. Ist der Sender nicht genau auf die Eigenschwingung abgestimmt, so tritt dieser Effekt nicht auf (so z. B. bei 8300 kHz statt bei 8400 kHz). Der Effekt tritt auch noch auf, wenn Röntgenstrahlen u. elektr. Achse Winkel bis zu 72° miteinander bilden. Bei *Turmalin* tritt dieser Effekt auch auf, jedoch erst bei höheren Anodenspannungen am Sender; er ist also schwächer als bei *Quarz*. Außerdem wurde der Effekt noch beobachtet, wenn ein Krystall (*Aragonit*) auf einen piezoelektr. Krystall aufgeklebt wurde, u. zwar wenn eine Eigenschwingung des Piezokrystalls mit einer solchen der Systems der beiden Krystalle übereinstimmt. (Physik. Z. 36. 208—11. 15/3. 1935. Breslau, Physikal. Inst., Univ.) GOTTFRIED.

*** Alden B. Greninger**, *Die kristallographische Gleichmäßigkeit der Gruppenstruktur in Kupfereinkrystallen*. Die Auswertung der Feinstruktur an verschiedenen Stellen auf unsymmetr. Laue-Rückstrahlungen von Cu-Einkrystallen ergab kristallograph. gleichmäßige Gruppenstruktur [BUERGER'S „lineac structure“]. Die vorherrschende Beziehung zwischen benachbarten Gruppen ist: n. Richtung [1 1 0], Gruppengrenzfläche {1 1 1}. Weniger häufig ist die Beziehung: n. Richtung [1 0 0], Gruppengrenzfläche {1 1 0} oder {1 0 0}. (Metals Technol. 2. Nr. 1. Techn. Publ. 596. 15 Seiten. Jan. 1935. Cambridge, Mass., Harvard Engineering School, Department of Metall.) GOLD.

W. E. Schmid und **Ernst A. W. Müller**, *Röntgenographischer Nachweis von Gitterstörungen in kaltverformtem Nickel*. Es wurde für verschieden stark gerecktes *Nickel* durch Rückstrahlungen mit Cu-K α -Strahlung u. Ausphotometrierung der Diagramme (ausgemessen wurde nur die Interferenz (0 2 4)) die Linienbreite u. die Änderung des Netzebenenabstandes bestimmt. Die mittlere Abweichung des Netzebenenabstandes vom Normalwert ist $\Delta d = [2 \cdot \text{ctg } \varphi \cdot \cos^2 (2 \varphi) / 8 \sin \varphi \cdot F] \cdot \Delta D$; hierin bedeuten λ die Wellenlänge, φ der Glanzwinkel, F Abstand Probe—Film, D Durchmesser des Reflexionskreises. Nach Einsetzung der Werte erhält man $\Delta d = 0,46 \cdot 10^{-10} \cdot \Delta D$. Der linearen Verformung entspricht eine Spannung von $\sigma = 3 \Delta d / d \cdot 1/K$ (K = Kompressibilität). Mit $K = 0,6 \times 10^{-4}$ qmm/kg erhält man $\sigma_i = \pm 29 \cdot \Delta D$ kg/qmm. So findet man, daß bei *Nickel* unter der Voraussetzung eines ebenen Spannungszustandes der Mittelwert für die Summe der beiden Hauptspannungen um $1/3$ größer ist als die Summe bei Annahme einer hydrostat. Beanspruchung. Es wurde experimentell gefunden, daß die Linienbreite in erster Näherung linear ansteigt mit der die Verformung bewirkenden äußeren Spannung. Die aus der Linienbreite errechneten inneren Spannungen stimmen mit den von KERSTEN (C. 1934. I. 1015) aus magnet. Daten ermittelten weder dem Verlauf nach noch zahlenmäßig überein. (Z. techn. Physik 16. 161—64. 1935. Berlin, SIEMENS & HALSKE A.-G., Lab. f. Röntgen-Werkstoffprüfung.) GOTTFRIED.

L. Deverin, *Die Kristallstruktur der Metalle und ihrer Legierungen*. Zusammenfassender, allgemeinverständlicher Vortrag. (Bull. Soc. vaud. Sci. natur. 58. 277—89. 30/4. 1935. Lausanne.) GOTTFRIED.

F. Laves, *Überstrukturerscheinungen an Nickel-Arsenlegierungen*. Eingangs wird kurz der Begriff Mischkrystall, Entmischung, Über- u. Unterstruktur kurz definiert. — Bei einem Drehkrystalldiagramm des Ni_3As_7 (*Maucherit*) um die tetragonale Achse treten außer den scharfen punktförmigen Interferenzen kontinuierlich geschwärmte Kurvenzüge auf; dasselbe Bild bei Aufnahmen um [1 0 0]. Die Interferenzpunkte

*) Kristallstruktur von Mineralien vgl. S. 987.

führen zu den Elementarkörperdimensionen $a = 3,45$, $c = 21,7$ Å, die Kurvenzüge zu $a = 6,9$ Å, also verdoppelter a -Achse. Es handelt sich demnach um eine Überstruktur; aus der Kontinuität der Kurven kann geschlossen werden, daß die Überstruktur nur zweidimensional unendlich ausgebildet ist, daß also kein Überstrukturgitter, sondern nur Überstrukturnetze vorliegen. Nach langem Tempern lösen sich die Kurven in einzelne Punkte auf, deren Lage ebenfalls auf Verdopplung der a -Achse hinweisen. Durch das Tempern wird somit der Endzustand der Überstruktur herbeigeführt. Es wird noch darauf hingewiesen, daß alle untersuchten natürlichen Ni_3As_2 -Kristalle sowie synthet. dargestelltes Ni_3As_2 dieselbe Erscheinung zeigten. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 19. 33—37. 1935. Göttingen.) GOTTFRIED.

H. M. Powell und A. F. Wells, *Die Struktur von Caesiumkobaltchlorid (Cs_3CoCl_6)*. Tiefblaue Kristalle von Cs_3CoCl_6 wurden erhalten durch Ankrystallisieren wss. Lsgg. von $CoCl_2$ u. $CsCl$ im Überschuß. Durch Rekrystallisation aus W. entsteht Cs_2CoCl_4 . Die Kristalle sind tetragonal mit dem Achsenverhältnis $c : a = 1,584$, $D^{20} 3,39$. Opt. einachsig mit schwacher positiver Doppelbrechung; nicht pyroelektr. Eine Reihe von Schwenkaufnahmen um die a - u. c -Achse ergab die Elementarkörperdimensionen $a = 9,18$ Å, $c = 14,47$ Å, $c : a = 1,576$. In dieser Zelle sind vier Moll. enthalten. Raumgruppe ist $D_{4h}^{18} - J 4/mcm$. Folgende Punktlagen wurden gefunden: 4 Cs, in $0 0 0$, $0 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; 8 Cs_{II} in $u, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} - u, u, \frac{1}{4}$; $\bar{u}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} + u, u, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} + u, u, \frac{3}{4}$; $u, \frac{1}{2} - u, \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} - u, \bar{u}, \frac{3}{4}$; $\bar{u}, \frac{1}{2} + u, \frac{3}{4}$ mit $u = 0,167$; 4 Cl, in $\pm [0 0 \frac{1}{4}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}]$; 16 Cl_{II} in $u, \frac{1}{2} + u, v$; $\frac{1}{2} - u, u, v$; $\bar{u}, \frac{1}{2} - u, v$; $\frac{1}{2} + u, \bar{u}, v$; $\frac{1}{2} + u, u, \bar{v}$; $u, \frac{1}{2} - u, \bar{v}$; $\frac{1}{2} - u, \bar{v}$; $\bar{u}, \frac{1}{2} + u, \bar{v}$; $\bar{u}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - v$; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - v$; $\frac{1}{2} - u, u, \frac{1}{2} - v$; $\frac{1}{2} - u, \bar{u}, \frac{1}{2} + v$; $\bar{u}, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + v$; $\frac{1}{2} + u, u, \frac{1}{2} + v$; $u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + v$ mit $u = 0,155$ u. $v = \frac{11}{15}$; 4 Co in $0 \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 0$; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$. In diesem Gitter hat jedes Cs-Atom 10 Cl-Nachbarn, u. zwar 8 Cl_{II} in 3,67 u. 2 Cl_I in 3,62 Å, jedes Cs_{II} dagegen nur acht Cl, u. zwar 2 Cl_I in 3,42 Å, 2 Cl_{II} in 3,39 Å u. 4 Cl_{II} in 3,85 Å. Jedes Cl-Atom ist fast regulär oktaedr. umgeben von sechs Cs-Atomen mit den Abständen 3,42 bzw. 3,67 Å. Vier Cl-Atome umgeben ein Co-Atom fast regulär tetraedr. in einem Abstand von 2,34 Å; das fünfte Chloratom ist sehr weit von dem Co-Atom entfernt. Man kann infolgedessen das Doppelsalz besser schreiben: $Cs_2[CoCl_4]Cl$. Eine Bestätigung findet diese Annahme durch das Verh. des Rb_3CoCl_5 . Es wurde erhalten aus einer heißen gemischten Lsg. der beiden Chloride; es ist sehr instabil u. zers. sich sehr schnell in $RbCl$ u. andere Verbb. Röntgenaufnahmen ergeben Isomorphie mit dem Caesiumsalz u. den Achsenlängen $a = 8,7$, $c = 14,0$ Å. Die Tendenz zur Zers. steigt mit steigender Gitterenergie von MCl ; die Stabilität der Salze nimmt daher mit abnehmender Atomzahl des Alkalimetalls ab. (J. chem. Soc. London 1935. 359—62. März. Oxford, Min. Inst. u. Museum, Univ.) GOTTFRIED.

*) **J. A. Prins und R. Fonteyne**, *Röntgenographischer Nachweis der Ionenanordnung in Thoriumnitratlösungen*. $Th(NO_3)_4$ -Lsgg. verschiedener Konz. wurden spektrograph. mit CuK-Strahlung (gefiltriert durch 10μ Cu u. 10μ Ni) bei einem Einfallswinkel von $2-3^\circ$ untersucht. Es wurde nun für die einzelnen Konz. die Anzahl Th-Ionen pro cem berechnet u. hierauf der theoret. Netzebenenabstand nach $d = 0,814 \times 1,33 \sqrt[3]{M/D}$ ($M =$ Mol.-Gew. von $Th(NO_3)_4 + n H_2O$, wo n die Totalmenge Wassermoll. pro Mol. $Th(NO_3)_4$ ist u. $D =$ spezif. Gewicht ist) u. dieser Netzebenenabstand mit den experimentell gefundenen verglichen. Die obige Gleichung gilt unter der Annahme einer dichtest gepackten Anordnung von Th-Ionen. Die Übereinstimmung ist gut, insbesondere ergibt jede andere Anordnung wesentlich schlechtere Resultate. Die Th-Ionen ziehen demnach die H_2O -Moll. an sich; diese hydratisierten Ionen bilden eine fl. dichtest gepackte Anordnung. Die NO_3 -Ionen sind in den Zwischenräumen verteilt. (Physica 2. 570—72. Juni 1935. Groningen, Naturk. Labor. Reichsuniv.) GOTTFRIED.

Paul Gaubert, *Anisotropie von Flüssigkeiten in der Umgebung von Gasblasen*. Die Fl.-Zone zwischen 2 sich berührenden Luftbläschen in einer Salzlsg. oder reinen Fl. (z. B. Glycerin) zeigt opt. Anisotropie (opt. einachsig u. negativ); die opt. Achse hat die Richtung des Blasenradius. Die Doppelbrechung ist schwach. Beobachtet wird sie in einer dünnen Fl.-Schicht zwischen Objektträger u. Deckglas eines Polarisationsmikroskops. In einer zähen Fl. können die Luftblasen deformiert sein; sie können sich

*) Röntgenograph. Unters. organ. Fl. vgl. S. 989.

dann auf einige Zehntel mm berühren u. infolge der Doppelbrechung das Aussehen einer Faser annehmen. Das opt. Vorzeichen kehrt sich dabei um. Jene Anisotropie hängt wahrscheinlich mit der Tatsache zusammen, daß die Viscosität des W. an der Berührungsfläche mit der Luft größer als im Innern ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 304—06. 21/1. 1935.) ZEISE.

R. E. H. Rasmussen, *Über Molekularstrahlen*. Zusammenfassender Vortrag über die Grundlagen u. neuere Probleme u. Arbeiten. (Fysisk Tidsskr. 32. 158—87. 1935.) R. K. MÜLLER.

M. Nicolet, *Die Sternspektren*. Zusammenfassung. (Rev. gén. Sci. pures appl. 46. 273—83. 15/5. 1935. Brüssel, Inst. d'Astrophysique de l'Univ.) LESZYNSKI.

Karl Wurm, *Über photochemische Prozesse in Kometen*. Zusammenfassende Darstellung der durch die Anwendung photochem. Gedankengänge auf dem Gebiete der Kometenforschung erzielten Erfolge. (Chemiker-Ztg. 59. 345—47. 27/4. 1935. Potsdam, Astrophysikal. Observatorium.) LESZYNSKI.

Arthur Adel und **V. M. Slipher**, *Die Zusammensetzung der Atmosphären der großen Planeten*. (Vgl. C. 1935. I. 1010. 3250.) Auf Grund von Absorptionsmessungen in einem Rohr von 5 cm Durchmesser u. 22,5 m Länge, an dessen Ende die Strahlen durch einen ebenen Spiegel zurückgeworfen werden, finden Vff. bei Drucken bis zu 45 at ca. 20 Rotationsschwingungsbanden von CH₄ zwischen 4500 u. 10 000 Å, die auch in den Gashüllen der Planeten Jupiter, Saturn, Uranus u. Neptun auftreten. Hierbei handelt es sich um die längerwelligen Banden der entsprechenden Gruppen. Daß nicht alle Banden bei den Laboratoriumsverss. beobachtet werden, liegt an den viel größeren absorbierenden Schichtdicken auf den Planeten Uranus u. Neptun. Insgesamt werden ca. 40 Rotationsschwingungsbanden als Absorptionsbanden des CH₄ identifiziert u. durch die Grundschwingungsfrequenzen verknüpft. Es scheint hiernach, daß CH₄ den Hauptbestandteil der Gashüllen jener Planeten bildet, wobei die CH₄-Menge in der absorbierenden Schicht vom Saturn bis zum Neptun stark zunimmt. — Um festzustellen, ob noch andere KW-stoffe in jenen Gashüllen vorhanden sein können, werden die Rotationsschwingungsspektren von C₂H₆ u. C₂H₂, die infolge ihrer niedrigen Kpp. am ehesten in Frage kommen, bei einem Druck von 40 at vom Violett bis zum photograph. UR untersucht. Die beobachteten Banden sind nicht mit denen in den planetar. Spektren ident. (Physic. Rev. [2] 46. 902—06. 15/11. 1934. Lowell-Observ. u. Univ. of Michigan.) ZEISE.

*) **Ny Tsi-Zé** und **Choong Shin-Piaw**, *Über die Ultraviolettabsorption des Ozons*. Mit dem kontinuierlichen Spektrum eines H₂-Entladungsrohres wird die starke Absorptionsbande des O₃ zwischen 2200 u. 3200 Å in feinere Banden aufgelöst. Die Absorptionskurve zeigt zahlreiche neue Besonderheiten. Ferner werden die Absorptionskoeff. zwischen 3525 u. 2135 Å nach der Methode der photograph. Photometrie erneut gemessen. Hierbei wird ein Quarzspektrograph u. ein Mikrophotometer von MOLL verwendet. Ferner werden Absorptionsrohre von 0,83, 1,62, 6,15, 14,5, 55,8, 133 u. 189 cm Länge benutzt. Die Ergebnisse sind graph. u. tabellar. dargestellt; sie stimmen mit denen anderer Autoren teilweise überein. (Chin. J. Physics 1. 38—50. 1933. Peiping, Nationalakademie.) ZEISE.

T. C. Chow, *Über die Spektren von Schwefeldioxyd*. Vorliegende Arbeit stimmt inhaltlich im wesentlichen mit der C. 1934. I. 2090 referierten überein. (Chin. J. Physics 1. 1—37. 1933.) ZEISE.

F. W. Jones und **W. Spooner**, *Die Absorption von Licht durch gasförmiges Chlor im Wellenlängenbereich 5040—5320 Å*. Der Absorptionskoeff. von Cl₂-Gas wird bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck in einem 137 cm langen u. 2,5 cm weiten Glasrohr im angegebenen Spektralbereich für verschiedene Wellenlängen gemessen. Die Absorption ist merklich u. erscheint in der 1. Ordnung eines 10-Fußgitters als kontinuierlich. Jedoch besteht die Möglichkeit, daß bei höherer Auflösg. eng benachbarte Linien zum Vorschein kommen. (Trans. Faraday Soc. 31. 811—13. Mai 1935. Sheffield, Univ., Phys. Dep.) ZEISE.

J. B. Seth, *Eine im zweiten Funkenspektrum von Jod beobachtete Regelmäßigkeit*. Auf Grund von Messungen anderer Autoren bzgl. der Terme von In⁺⁺, Sn⁺⁺ u. Sb⁺⁺ schätzt der Vf. die Wellenzahlen der Linien desjenigen Multipletts ab, das durch den Übergang P₁ → P₂ oder 6 s — 6 p in I⁺⁺ entsteht. Einige Ergebnisse hat Vf. schon früher (C. 1931. I. 2166) mitgeteilt. Jedoch haben weitere Betrachtungen keinen Erfolg

*) Spektrum organ. Verbb. vgl. S. 989.

gebracht. Daher sucht Vf. durch Differenzbildungen weiterzukommen. Tatsächlich ergeben sich so nach ca. 35 000 Subtraktionen 17 Gruppen, von denen jede aus wenigstens 6 Differenzen besteht, die jeweils auf $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmen. Hiervon ausgehend, werden die Wellenzahldifferenzen zwischen entsprechenden Linien jeder Gruppe aufgesucht u. eine regelmäßige Anordnung für 51 Linien gefunden, die Vf. nicht für zufällig hält. Es wird kein Vers. gemacht, aus diesen Linien ein mögliches Multiplett von I^{++} zu konstruieren. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. A. 593—604. März 1935. Lahore, Government College.) ZEISE.

F. H. Crawford und **P. M. Tsai**, *Notiz über neue Banden des ionisierten Stickstoffmoleküls.* (Vgl. C. 1935. I. 2496.) Mit Hilfe einer schlitzförmigen Kathode werden in einer Entladung durch reinen N_2 die ${}^2\Sigma \longrightarrow {}^2\Sigma$ -Banden von N_2^+ mit großer Intensität u. weitgehend frei von den störenden Überlagerungen durch das Spektrum des neutralen Mol. erzeugt. Die Messungen erlauben die Zuordnung von ca. 400 neuen Linien; diese enthalten die Banden (2,2), (3,4), (5,7), (6,8), (0,3), (1,4) u. (2,5). Aus den Frequenzen der ersten R- u. P-Linien werden die Nullstellen der Banden graph. ermittelt. Ferner gelingt es den Vff., die Bande (3,5) bis zur Nullstelle zu verfolgen u. mit Hilfe der Daten für die Bande (3,4) mit ziemlicher Sicherheit festzustellen, daß die Terme $v' = 3$ nur an 2 Punkten gestört sind, nicht an 3, wie COSTER u. BRONS (C. 1932. I. 2546) angenommen haben. (Physic. Rev. [2] 46. 935. 15/11. 1934. Cambridge, Harvard-Univ., Jefferson-Phys. Lab.) ZEISE.

E. T. S. Appleyard, **N. Thompson** und **S. E. Williams**, *Die Lage des Terms $A({}^3\Sigma)$ im Stickstoffmolekül.* Nach der direkten Abschätzung von SPONER (Z. Physik 34 [1925]. 622) mit der Methode der Elektronenstöße soll der Term $A({}^3\Sigma)$ um mehr als 8 V über dem Grundterm von N_2 liegen, während HERZBERG u. SPONER (C. 1934. II. 2166) auf Grund des neuen Bandensystems von KAPLAN (C. 1934. II. 3727) einen Abstand von 6,14 V ermittelt haben. Bei einer sorgfältigen Wiederholung der alten SPONERSchen Best. finden die Vff. $8,34 \pm 0,05$ Volt. Die Vff. halten ihren Wert für weitaus sicherer als jene Ergebnisse u. weisen auf einige Punkte hin, die nach ihrer Meinung zur Rechtfertigung des niedrigeren Wertes von HERZBERG u. SPONER noch zu klären sind. Die Einzelheiten der neuen Best. sollen später mitgeteilt werden. (Nature, London 134. 322—23. 1/9. 1934. Bristol, Univ., Wills Phys. Lab.) ZEISE.

L. Vegard, *Die Lage der Terms $A({}^3\Sigma)$ im Stickstoffmolekül.* Auf Grund neuer Messungen der ϵ -Banden im Bereiche vom Rot bis zum fernen Ultraviolett mit einem 1-m-Gitter (Dispersion 17 Å/mm) hat Vf. folgende genauere Formel für jenes System gefunden: $v = 49\,617,5 + (1444,6 \cdot v_1 - 13,7 \cdot v_1^2) - (2344,2 \cdot v_2 - 14,6 \cdot v_2^2)$. Die obere Schwingungszahl (ω_0') stimmt mit derjenigen des Terms $A({}^3\Sigma)$ (1446,46) u. die untere Schwingungszahl (ω_0'') mit derjenigen des Grundzustandes $X({}^1\Sigma)$ innerhalb der Fehlergrenzen überein. Somit liegt der Elektronenterm $A({}^3\Sigma)$, der den unteren Zustand des ersten positiven Systems bildet, um 6,18 eV über dem Grundzustand des Mol. Dieses Ergebnis stimmt mit denen anderer Autoren befriedigend überein, während APPLEYARD, THOMPSON u. WILLIAMS (vorst. Ref.) den erheblich größeren Wert 8,34 eV gefunden haben, der hiernach bedeuten würde, daß zur Anregung der ersten positiven Gruppe aus irgendeinem Grunde ein höheres Potential als 6,18 eV erforderlich ist. (Nature, London 134. 697. 3/11. 1934. Oslo, Phys. Inst. d. Univ.) ZEISE.

R. Winstanley Lunt und **J. E. Mills**, *Das blaue Leuchten an Oberflächen bei -180° , das NH - oder NH_2 -Molekülen zugeschrieben wird.* Vff. bestätigen den Befund von LAVIN u. BATES (C. 1930. II. 865), daß eine blaue Oberflächenlumineszenz entsteht, wenn die aus einer Entladung durch NH_3 stammenden Gase auf -180° abgekühlt werden. Dies Leuchten kann auch in Gemischen aus N_2 u. H_2 erzeugt werden. Der den Beobachtungen am besten entsprechende Mechanismus besteht darin, daß die Emission durch 2 angeregte NH_2 -Moll. entsteht, die aus der Zers. eines N_2H_4 resultieren; letzteres soll durch die Rk. von 2 metastabilen $NH({}^1A)$ -Moll. mit einem n. $H_2({}^1\Sigma)$ -Mol. gebildet werden. (Trans. Faraday Soc. 31. 786—91. Mai 1935.) ZEISE.

R. Winstanley Lunt, **J. E. Mills** und **E. C. W. Smith**, *Die Schusterbanden von Ammoniak.* Es wird gezeigt, daß die von SCHUSTER (1872) im strömenden feuchten NH_3 durch elektr. Entladungen erstmals erzeugten Banden auf ein Mol. zurückzuführen sind, das nur N u. H enthält. Die Tatsache, daß bei den Verss. der Vff. jene Banden nur zusammen mit den ${}^1I - {}^1A$ -Banden von NH emittiert werden, deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Erzeugung der SCHUSTER-Banden u. der Bldg. von metastabilen NH-Moll. hin. Durch Stöße zwischen den NH-Moll. in den Singulettzuständen u. NH_2 -Moll. soll die Synthese von N_2H_4 in elektr. Entladungen zustande kommen

(vgl. die vorst. ref. Arbeit). Diese Annahme liefert einen möglichen Mechanismus für die Emission der SCHUSTER-Banden u. steht im Einklange mit bekannten chem. u. physikal. Befunden. (Trans. Faraday Soc. 31. 792—97. Mai 1935. London, RAMSAY Lab. of inorgan. & phys. Chem., u. Imper. Chem. Industries, Ltd.) ZEISE.

F. H. Crawford und **T. Jorgensen, jr.**, *Bandenspektren von LiH, LiD und NaD*. Frühere Unterss. an LiH (C. 1935. I. 2317) werden auf LiD u. NaD ausgedehnt. Ca. 500 Linien (darunter die von Li⁷H, Li⁶H, Li⁷D u. Li⁶D) werden identifiziert. Bzgl. der Moll. LiH u. LiD deckt sich die vorliegende kurze Mitteilung wesentlich mit der früheren. Neu ist die Angabe der Vff., auch das entsprechende Spektrum von NaD aufgenommen zu haben, das ähnlich wie jene Spektren aussieht u. aus einer kopflofen Anhäufung von Linien zwischen 3500 u. 4500 Å besteht. (Physic. Rev. [2] 46. 939. 15/11. 1934. Harvard-Univ.) ZEISE.

Karl Korth, *Über die Reststrahlbanden von LiF und MgO*. Die Reflexions- u. Absorptionsspektren von LiF- u. MgO-Schichten verschiedener Dicke u. Beschaffenheit werden zwecks Beantwortung der folgenden beiden Fragen untersucht: 1. Wie hängen die von verschiedenen Autoren beobachteten Reflexionsmaxima α u. β von LiF mit den Durchlässigkeitsminima γ u. δ zusammen? 2. Welche Schlüsse kann man aus der Gestalt der Spektren auf die Schwingungsfrequenzen der Ionen im LiF-Gitter ziehen. — Bei den Verss. wird die langwellige Strahlung mit einem Prismenspektrometer u. Hilfsspiegel nach WADSWORTH zerlegt. Die Prismen sind aus KJ-Einkristallen angefertigt. Die Brechungsindices des KJ zwischen 29 u. 33 μ werden durch Extrapolation ermittelt. Zur Beseitigung der kurzwelligen Streustrahlung wird ein LiF-Hohlspiegel u. für $\lambda > 22 \mu$ außerdem noch ein Hohlspiegel aus CaF₂ in den Strahlengang gestellt. — Ergebnisse: Die Messungen im Reststrahlgebiete von LiF u. MgO deuten auf einen Unterschied der Eigenfrequenzen der Ionen im Innern u. an der Oberfläche des Kristallgitters hin; das Reflexionsmaximum β u. das Durchlässigkeitsminimum δ kann man den Moll. im Innern zuschreiben, während der Reflexionsmaximum α u. das Durchlässigkeitsminimum γ den Moll. an der Kristalloberfläche anzugehören scheinen. Das Durchlässigkeitsminimum γ' der Oberflächenmoll. übertreift im feinen Kristallpulver das entsprechende Minimum δ der Innenmoll. erheblich. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. II [N. F.] 1. 187—94. 1935. Göttingen, I. Phys. Inst. d. Univ.) ZEISE.

Allan E. Parker, *Bandensysteme von MgCl, CaCl und SrCl*. Die Schwingungsanalyse für die MgCl-Banden ergab 2 Systeme mit $\nu_F = 26441,6$; $\omega' = 474,8$; $\omega'' = 447,4$ u. $\nu_E = 25887,2$; $\omega' = 466,9$; $\omega'' = 447,4$. CaCl hat 3 Systeme: $\nu_E = 16093,5$; $\omega' = 367,1$; $\omega'' = 364,5$; $\nu_F = 16850,6$; $\omega' = 361,0$; $\omega'' = 364,0$ u. $\nu_E = 26489,9$; $\omega' = 336,0$; $\omega'' = 368,3$. Von SrCl wurden zwei Systeme beobachtet: $\nu_E = 15716,9$; $\omega' = 306,3$; $\omega'' = 301,6$ u. $\nu_E = 25401,7$; $\omega' = 279,3$; $\omega'' = 298,9$. Alle Werte sind in cm^{-1} ausgedrückt. Der Isotopeneffekt von Cl³⁵ u. Cl³⁷ wurde in allen Übergängen beobachtet. Die Rotationsstruktur wurde für die meisten Systeme teilweise gedeutet. Für die ultravioletten CaCl-Banden ergab sich für B' schätzungsweise 0,24 u. für B'' 0,26. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 1. 15. 5/2. 1935. Columbia Univ., U. S. A.) WINKLER.

Anna Ciccone, *Ultraviolette Banden des Berylliumoxyds*. (Vgl. C. 1932. I. 3034.) Vf. hat an einem zwischen Be-Elektroden in O₂-Atmosphäre bei 5 mm Hg mit 320 V u. ca. 5 Amp. übergelassenen Bogen die (in H₂-Atmosphäre unter gleichen Bedingungen nicht auftretenden) Banden des BeO untersucht. Die Zuordnung der Linien ist noch nicht abgeschlossen. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. 6. I. 123. 31/1. 1935. Pisa, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

Harry C. Lipson und **Allan C. G. Mitchell**, *Die Auslöschung der Cadmiumresonanzfluoreszenz (3261) durch Wasserstoff*. Ein Cd-haltiges H₂-Entladungsrohr bestrahlte 2 Quarzresonanzrohre, von denen das eine nur Cd-Dampf, das andere außer Cd noch wechselnde Mengen H₂ enthält. Der Cd-Dampfdruck im Resonanzrohr betrug ca. $5,6 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Die Schwärzung, die zwei Bilder der beiden Resonanzrohre auf einer photograph. Platte hervorriefen, wurden mit Hilfe aufkopierter Intensitätsmarken verglichen. Unter der Annahme $\tau = 2,5 \cdot 10^{-6}$ sec wurde der effektive Stoßquerschnitt zu $1,12 \cdot 10^{-16}$ qcm gefunden. (Bull. Amer. physic. Soc. 10. Nr. 1. 11. 5/2. 1935. New-York, U. S. A., Univ.) WINKLER.

W. L. Lewschin und **W. W. Antonow-Romanowsky**, *Untersuchungen über die Phosphoreszenz. I. Über das hyperbolische Abklingungsgesetz von Phosphoren*. Ausführliche Darst. der C. 1935. I. 859 referierten Arbeit. (Physik. Z. Sowjetunion 5. 796 bis 810. 1934. Moskau, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

W. L. Lewschin, W. W. Antonow-Romanowsky und L. A. Tumerman, *Untersuchungen über die Phosphoreszenz. II. Beobachtungen der Auslöschung der Phosphoreszenz durch ultrarote Strahlen und ihre Anwendung zum Photographieren im ultraroten Teil des Spektrums.* (I. vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Darst. der C. 1935. I. 1811 referierten Arbeit. (Physik. Z. Sowjetunion 5. 811—37. 1934.) KLEVER.

S. M. Mitra, *Untersuchungen über die Fluoreszenzpolarisation. II. Farbstoffe in Lösung.* (I. vgl. C. 1934. II. 2183; vgl. auch C. 1935. I. 2499.) Um festzustellen, ob die früher gefundene Änderung der Fluoreszenzpolarisation u. insbesondere das negative Vorzeichen des Minimums auf der Natur des verwendeten Lösungsm. beruht, wird der Einfluß der anregenden Wellenlängen auf die Fluoreszenzpolarisation verschiedener Farbstoffe (Fluorescein, Eosin, Äsculin, Rhodamin u. Magdalarot) in folgenden Lösungsmitteln untersucht: Zuckersg., Öl, Glycerin, Wassergemische u. Gelatine. Das experimentelle Verf. ist das gleiche wie früher. Das Fluoreszenzlicht wird durch die planpolarisierte monochromat. Strahlung einer Hg-Quarzlampe angeregt (5461, 4358, 3650, 3131 u. 2537 Å). Zur Herst. der monochromat. Strahlung werden teils ein Quarzmonochromator, teils Farbfilter verwendet. Die teilweise Polarisation der seitlichen Fluoreszenzstrahlung wird nach der Methode von CORNU bzw. mit einer SAVART-Platte u. einem Analysator gemessen. Ergebnis: Im Einklange mit dem früheren Befunde ist die %ig. Polarisation bei der Anregung mit der Linie 3131 Å negativ, in den anderen Fällen aber positiv. — Ferner wird die Fluoreszenzpolarisation derselben Farbstoffe im festen Zustande (in dünnen Gelatineschichten auf Glas, die in alkoh. Lsgg. der Farbstoffe getaucht u. dann getrocknet werden) gemessen, wobei die Gelatineschicht senkrecht zur einfallenden Strahlung steht, um Störungen durch die Reflexionspolarisation zu vermeiden. Das Ergebnis ist das gleiche wie in den fl. Lsgg. Jedoch sind die Absolutwerte kleiner. Von der Temp. wird die Polarisation der Farbstoffe in der Gelatine nicht merklich beeinflußt (20—50°). Diese Befunde werden mit der größeren Lebensdauer der Anregungszustände in der festen Lsg. in Zusammenhang gebracht. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 8. 445—50. 1934. Dacca, Indien, Univ., Phys. Lab.) ZEISE.

A. W. Banow, *Über die Auslöschung der Fluoreszenz der Farbstofflösungen durch Elektrolyte. II.* (I. vgl. C. 1930. II. 2234, vgl. auch C. 1933. I. 3683.) Die Unters. der Wrkg. von Elektrolyten (KJ , KNO_3 , KCl , KBr , K_2SO_4 , $NaCl$, NH_4Cl , $LiCl$, $NaBr$ u. $MgCl_2$) auf die Fluoreszenzauslöschung von Farbstofflsgg. (*Eosin G*, *Eosin 3 G*, *Fluorescein*, *Erythrosin B*, *Rhodamin B* u. *Rhodamin 6 G*) zeigte, daß ein Parallelismus zwischen der Wrkg.-Größe der einzelnen Ionen auf die Fluoreszenzintensität u. der Aussalzwrgg. der Ionen besteht. Die Auslöschwrgg. der Anionen ergibt nachstehende Reihe: $Br^- > Cl^- > NO_3^-$, die der Kationen $Na^+ > K^+ > Li^+ > NH_4^+$ für die bas. Farbstoffe u. die Reihe $NH_4^+ > Na^+ > K^+$ für die sauren Farbstoffe. Es besteht somit die Möglichkeit der Anwendung der Methode der Fluoreszenzauslöschung durch Elektrolyte zur Best. der Hydratationsgröße der Ionen bzw. des Wrkg.-Grades der Ionen auf die Farbstoffaktivität. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 46—51. 1934. Iwanowo, Textilinst., Physikal. Lab.) KLEVER.

R. Fleischer und P. Görlich, *Über den Einfluß des äußeren Feldes auf den lichtelektrischen Effekt an Caesiumoxydkathoden.* Vff. geben eine Zusammenstellung der an Photokathoden beobachteten Effekte, die auf Anlegen eines äußeren Feldes direkt oder indirekt zurückzuführen sind. Es lassen sich solche Wrkgg. des Feldes feststellen, wo das langwellige Maximum sowohl wie die spektrale Verteilung nach längeren Wellen verschoben werden, wo also das Feld die Austrittsarbeit verkleinert, u. andere, wo die Raumladung über der Kathode verändert wird, wo also keine Verschiebung des Maximums stattfindet. In den ersten Effekten spielt der Gradient der Feldstärke an der Oberfläche, der durch die Unebenheiten stark beeinflußt wird, die entscheidende Rolle. Auf Grund der verschiedenen Schichtzus. lassen sich die ersten Effekte ihrer Ursache nach trennen. Vff. finden an den von ihnen angegebenen hochempfindlichen Kathoden, in denen die Oxydschicht mit freien Caesium- u. Fremdmetailatomen durchsetzt ist, eine Verschiebung des langwelligen Maximums u. der spektralen Verteilung mit zunehmender Feldstärke, die sie dahin deuten, daß solche Elektronen, die durch einen inneren Photoeffekt gelockert sind, zum Austritt gelangen können. Sie nehmen an, daß es möglich ist, durch das Studium der Wrkg. des äußeren Feldes u. der Trennung der verschiedenen Effekte die Zus. der Schichten zu ermitteln. (Z. Physik 94. 597—606. 16/4. 1935. Dresden, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch. u. Lab. Zeiss-Ikon A.-G.) BRAUER.

A. Boutaric, *Die photoelektrischen Zellen und ihre Anwendungen.* (Rev. sci. 73. 289—99. 11/5. 1935. Faculté des Sciences de Dijon.) BRAUER.

M. Gurewitsch und E. Putzeiko, *Messung der Spektralempfindlichkeit von Photozellen.* Eine Reihe von gasgefüllten Alkaliphotoelementen (K, Rb u. Cs) wurden auf ihre spektrale Empfindlichkeit hin geprüft u. miteinander verglichen. Innerhalb der einzelnen Gruppen schwankt die spektrale Empfindlichkeit um 3—5%. Bei der Unters. der Gleichmäßigkeit der Empfindlichkeit der Oberfläche des Photoelementes zeigten sich Differenzen von 20—30%, wobei die größten Abweichungen an den Rändern der Elemente beobachtet wurden. — Die Se-Photoelemente weisen eine größere Stabilität in bezug auf die Dauerhaftigkeit als die Alkaliemente auf, außerdem ist auch die Empfindlichkeit der Oberfläche gleichmäßiger. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 4. 748—67. 1934. Leningrad, Opt. Inst.) KLEVER.

P. W. Schmakow, *Empfindlichkeit der Photozelle und naturgetreue Farbwiedergabe im Fernsehen.* Es werden Formeln zur Umrechnung der Eichwerte der Photozellenempfindlichkeit für techn. Lichtquellen u. für die beim Fernsehen vorliegenden Verhältnisse gegeben. Für Fernsehzwecke wird eine neue Definition der Photozellenempfindlichkeit vorgeschlagen: das ist — die Stromstärke, welche die Photozelle pro Watt der auf sie fallenden Leistung abgibt. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 4. 768—76. 1934. Moskau.) KLEVER.

Pierre Fleury, *Eine Additionsmethode zum genauen Studium der Änderung des von einer Photozelle gelefertenen Stromes in Abhängigkeit vom einfallenden Lichtstrom.* Die Methode beruht darauf, daß ein von einer Lichtquelle ausgeblendetes Strahlenbündel durch halbspiegelnde Glasscheiben in zwei Teilbündel aufgespalten wird, welche sich durch Blenden beliebig regeln lassen, u. durch einen zweiten Halbspiegel wieder in ein Strahlenbündel vereinigt werden. Auf diese Weise wird vor allem der gleiche Einfallswinkel der einfallenden Teillichtströme gewährleistet. — Anordnung u. Meßmethodik werden durch Gleichungen charakterisiert. Die Methode wird zur Prüfung von 10 verschiedenen Vakuumphotozellenarten auf Proportionalität angewandt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 195—97. 1934.) ETZRODT.

Gisela Isser und Alfred Lustig, *Untersuchungen über Elektrophoretose an Antimon.* Die elektrophoret. Geschwindigkeit der Sb-Teilchen wächst ähnlich wie bei Te (vgl. SELNER, C. 1932. I. 3155) mit steigender elektr. Feldstärke u. strebt einer Sättigung zu. Eine Unters. der Sättigung bis zu Feldstärken von 85 absol. elast. Einheiten ergab völlige Konstanz der elektrophoret. Geschwindigkeit im Sättigungsgebiet. Bei Änderung der Lichtintensität tritt keine merkliche Unstetigkeit in Erscheinung. Bei Bestrahlung mit ultrarotem Licht zeigt sich der Effekt ebenfalls in starkem Maße. Die Ergebnisse der Unters. bei verschiedenen Gasdrucken entsprechen den bei Te gefundenen (vgl. WILFLINGER, C. 1932. I. 3155). Aus der Konstanz der Elektrophoretose bei höheren Feldstärken, aus der stetigen Abhängigkeit von der Lichtintensität, sowie aus dem Auftreten des Effektes auch im Ultrarot muß geschlossen werden, daß eine Ausdeutung der Erscheinung durch eine den Probekörper umgebende Ionenwolke (vgl. SITTE, C. 1933. II. 831) mit den experimentellen Ergebnissen in Widerspruch steht. (Z. Physik 94. 760—69. Mai 1935. Wien, III. Physik. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

[russ.] **Jakow Ijitsch Frenkel**, *Die Wellenmechanik.* Teil 2. Leningrad-Moskau: Goss. techn.-teoretisch. isd. 1934 (1935). (716 S.) 11 Rbl.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

G. Dupouy und R. Jonaust, *Über die absolute Messung magnetischer Felder und die Bestimmung des Ampere in absolutem Maße.* Ausführlicherer Wiedergabe der C. 1935. I. 3889 referierten Arbeit. (J. Physique Radium [7] 6. 123—34. März 1935.) ETZRODT.

*) **Frank R. Goss**, *Die Dipolmomente assoziierter Flüssigkeiten.* Vf. entwickelt aus seiner früheren Formel (C. 1933. II. 3814) für die Molekularpolarisation, die die molekulare Anisotropie berücksichtigt u. die Polarisation der einfachsten nicht assoziierten Moleküle (z. B. CH₂Cl) gut wieder gibt, eine neue Formel, die auch die Assoziation des Lösungsm. u. des gel. Stoffes berücksichtigt. Die dadurch hervorgerufenen zusätzlichen Polarisationen seien K_1 bzw. K_2 , dann ist: $P_2 = PE+A+O + Pa - pAE+O + K_2 - K_1 \cdot c_1/c_2$. $PE+A+O$ ist die Molekularpolarisation des gel. Stoffes im Gas-

*) Elektr. Moment organ. Verbb. vgl. S. 987.

zustand, P_a ein temperaturunabhängiges Glied, $p = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$, $AE + O$ ist der molekulare Anisotropiefaktor. Diese Formel wird auf die von mehreren Autoren in verschiedenen Lösungsm. erhaltenen Werte für P_2 von Nitrobenzol angewandt. Lsgg. in Hexan, Decan u. CCl_4 gehorchen der Formel: $P_2 = PE + A + O - pAE + O + \frac{1}{2}(p + p^2)AE + O$ u. solche in Bzl., p-Xylol, CS_2 u. Chlf. der Formel $P_2 = PE + A + O - pAE + O + \frac{1}{2}(p + p^2)AE + O - K_1 \cdot c_1/c_2$. Für Nitrobenzol ist demnach $K_2 = \frac{1}{2}(p + p^2)AE + O$, P_a entweder Null oder sehr klein. Mit Hilfe der ersten Gleichung erhält man für Nitrobenzol ein Dipolmoment von $4,28 \times 10^{-18}$ e. s. E., in Übereinstimmung mit dem Wert von GROVES u. SUGDEN (C. 1935. I. 360) für den Gaszustand. Aus diesem Beispiel geht hervor, daß für die Best. des Dipolmoments in Lsg. am besten CCl_4 oder Paraffin-KW-stoffe als Lösungsm. verwendet werden, da für sie K_1 gleich Null ist. Die P_2 -Kurven des *n*-Butylalkohols sind komplexer als die des Nitrobenzols, wahrscheinlich ist hier K_2 eine kompliziertere Funktion von p . (J. chem. Soc. London 1935. 502—06. April 1935. Leeds, Univ.) THEILACKER.

Ralph McNabney, Wells Moulton und W. L. Beuschlein, Die Dielektrizitätskonstante von Luft und Wasserstoff bei hohen Drucken. Vff. messen mit einer Apparatur, die nach dem Heterodynprinzip konstruiert u. im Original ausführlich beschrieben ist, die DE. von Luft u. Wasserstoff bei 20° u. Drucken von 71,8—334,7 at, die Frequenz betrug 2,5 Mill. Schwingungen/sec. Die auf diese Weise gemessenen DEE. weichen bei ungefähr 80 at von den Literaturwerten ab. Für jeden Druck wurde die CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Funktion $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)d$ berechnet, die Abhängigkeit vom Druck ist bei Luft klein u. unregelmäßig (Mittelwert 1,43), bei Wasserstoff nimmt der Wert gleichmäßig von 1,16 bei 71,8 auf 0,99 bei 334,7 at ab. (Physic. Rev. [2] 47. 695—98. 1/5. 1935. Washington, Univ., Dep. of chemical Eng.) THEILACKER.

San-ichiro Mizushima, Katsuji Suenaga und Kunio Kozima, Dipolmoment des Chlorwasserstoffes und Lösungsmittel. Vff. messen das Dipolmoment des Chlorwasserstoffes in verschiedenen Lösungsm. (Meßmethode vgl. MIZUSHIMA, MORINO u. HIGASI, C. 1935. I. 2155), für die Summe aus Elektronen- u. Atompolarisation werden jeweils 7,1 cm in Rechnung gesetzt. Folgende Werte wurden erhalten (Meßtemp. in Klammern): In Hexan 1,04 (20°), Bzl. 1,20 (10°), 1,22 (20°), 1,21 (25°), Toluol 1,24 (20°), Chlf. 1,03 (30°), Ä. $2,22 \times 10^{-18}$ e. s. E. (20°). Das Moment des HCl in Hexan ist mit dem im Gaszustand (1,03) ident., in Bzl. u. Toluol wird ein höheres Moment gefunden (vgl. FAIRBROTHER, C. 1932. I. 1879; 1933. I. 1614), was Vff. der Wrkg. des Benzolrings zuschreiben. Den gleichen Wert wie Hexan gibt Chlf., während das Moment in Ä. fast gleich der Summe der Momente von Ä. u. HCl ist. Aus vorläufigen Messungen des Ramaneffekts konz. Lsgg. von HCl in Ä. schließen Vff. auf eine Änderung der Bindungsart von HCl in diesem Lösungsm. (Bull. chem. Soc. Japan 10. 167—68. April 1935. Tokio, Univ., Chem. Inst. [Orig.: dtseh.]) THEILACKER.

Fred Fairbrother, Die Dipolmomente der Halogenwasserstoffe in Lösung. (Vgl. C. 1935. I. 2319.) Vff. mißt die Momente von HCl, HBr u. HJ in Bzl.- u. CCl_4 -Lsg. mit einer Apparatur, die ausführlich im Original beschrieben ist. Wie eine krit. Betrachtung zeigt, kann das Ultrarotglied in allen 3 Fällen vernachlässigt werden. Es werden folgende Werte ($\mu \times 10^{18}$ e. s. E.) erhalten, in Bzl.: HCl 1,26, HBr 1,01, HJ 0,58; in CCl_4 : HBr 0,96, HJ 0,50. Die entsprechenden Werte im Gaszustand (ZAHN, C. 1925. I. 465) sind 1,03, 0,79 u. 0,38. Die in Lsg. gemessenen Dipolmomente sind in allen Fällen höher als die im Gaszustand gemessenen. Vff. deutet diese Zunahme des Moments durch einen Übergang der Moleküle aus einem im wesentlichen kovalenten Zustand in einen im wesentlichen ionoiden Zustand unter dem polarisierenden Einfluß der in den Lösungsm.-Molekülen durch das Feld der gel. Dipole induzierten Momente. (Trans. Faraday Soc. 30. 862—70. Sept. 1934. Manchester, Univ.) THEILACKER.

F. Koppelman, Der elektrische Durchschlag in isolierenden Flüssigkeiten. Vortrag. 1. Überblick über die experimentellen Ergebnisse: Beschaffenheit der Fl. — Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche — Geometr. Elektrodenanordnung — Der äußere Druck — Die Temp. — Spannungsart u. Beanspruchungsdauer — Der Vorstrom. 2. Der Durchschlag in komprimierten Gasen: Unebenheiten der Elektrodenoberfläche — Staub u. Fasern — Erwärmung durch den dunklen Vorstrom — Kalte Elektronenemission — Bewegliche Fremdschichten auf den Elektroden. 3. Theorie des Durchschlags in Fl.: Der elektr. Durchschlag — Der Wärmedurchschlag — Der mechan. Durchschlag — Photograph. Aufnahmen des Durchschlagsvorganges. (Z. techn. Physik 16. 125—41. 1935. Berlin-Siemensstadt.) KOLLATH.

A. Worobjew, *Über die elektrische Durchschlagsfestigkeit des röntgenisierten Steinsalzes*. Kurze Mitt. über die C. 1935. I. 2501 referierte Arbeit. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 424—25. 21/8. 1934. Tomsk, Physikal.-techn. Inst.) KLEVER.

A. Wikstrom, *Einige elektrische Eigenschaften von Bienenwachs*. Vff. untersucht die elektr. Eigg. von handelsüblichem, für Isolierzwecke im Laboratorium gebrauchtem Bienenwachs. Das Material wird in einem Vers.-Kondensator spezieller Konstruktion einem konstanten elektr. Felde ausgesetzt. Gemessen wurden der Totalstrom, der Entladungsstrom u. die Polarisation während der Aufladungszeit P . Die untere Grenze für den spezif. Widerstand von Bienenwachs wurde zu $1,76 \cdot 10^{19}$ Ohm/cm gefunden, wobei die Feldstärke 2000 V/cm betrug. Die Streuung der Zeitfunktion, die in der Gleichung für den Entladungsstrom nach der Theorie von K. W. WAGNER benutzt wurde, war verhältnismäßig groß. Die im Wachs aufgenommene Ladung ist eine Funktion der Zeit. In jedem Zeitpunkt nach dem Anlegen der Spannung ist die Ladung proportional der Spannung E . P/E wurde als Funktion der Zeit gemessen. Der Anstieg ergab sich rascher als bei anderen Autoren. Der Quotient P/E war unabhängig von E . Der Widerstand R nach der RICHARDSONSchen Definition wurde berechnet u. als abhängig von Zeit u. Spannung befunden. (Physics 6. 86—92. März 1935. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.) ETZRODT.

A. M. Cravath und L. B. Loeb, *Der Mechanismus der hohen Ausbreitungsgeschwindigkeit von Blitzentladungen*. Beobachtungen von Blitzen durch SCHONLAND u. COLLENS haben gezeigt, daß die leuchtende Spitze des Blitzes mit der hohen Geschwindigkeit von in manchen Fällen $3 \cdot 10^9$ cm/Sek. vordringt. Vff. zeigen zunächst, daß die Annahme, Elektronengeschwindigkeit = Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Blitzes, zu Folgerungen führt, die sich nur schwer mit der Erfahrung vereinbaren lassen. Die Alternative, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Spitze des Blitzstrahls größer ist als die der Elektronen in dieser Spitze, versuchen Vff. dadurch zu erklären, daß durch den starken Potentialabfall vor der Spitze bereits eine starke Ionisierung durch Elektronenstoß stattfindet, ehe noch die eigentliche Spitze diese Stelle erreicht. (Physics 6. 125—27. April 1935. Univ. of California.) KOLLATH.

F. Lüdi, *Bemerkungen zur Erklärung des Tanbergeffektes (Druck auf die Kathode einer Bogenentladung)*. Es wird gezeigt, daß die Erklärung des TANBERG-Effektes nach TONKS (C. 1934. II. 3232) in den Elektronendruck nicht das Richtige treffen kann. (Helv. physica Acta 8. 272—78. 27/4. 1935. Baden, Schweiz, Phys. Lab. der BROWN BOVERIE & CIE.) KOLLATH.

Oskar Stübing, *Untersuchungen am Helium-Wolframbogen*. Am He-W-Bogen werden im Druckgebiet von 11—500 mm die Beziehungen zwischen Strom, Spannung, Bogenlänge u. Druck untersucht. Mittels Stromspannungskurven an einer W-Sonde (Sondencharakteristiken) wird das Verh. der primär aus der Kathode emittierten Elektronen ausführlich studiert. Die in N_2 unterhalb 29 mm Hg nachgewiesene Elektronengruppe mit einer Voltgeschwindigkeit von der Größenordnung des Kathodenfalles wird auch in He festgestellt. Wegen der großen mittleren freien Weglänge kann die Gruppe im He schon bei 198 mm gefunden werden. Wie theoret. erwartet, fällt analog, wie bei N_2 , die Gesamtzahl aller elast. gestreuten Elektronen exponentiell mit wachsendem Prod. $p \cdot d$ (p = Druck, d = Abstand von der Kathode) ab. Das plötzliche Verschwinden des Anodenfalles bei Verkleinerung der Bogenlänge tritt ebenfalls im He auf, u. zwar bei besonders großer Bogenlänge. Dieser Effekt läßt sich auch bei Druckabnahme u. konstanter Bogenlänge beobachten. (Helv. physica Acta 8. 165—96. 1935. Basel, Phys. Inst. d. Univ.) KOLLATH.

Leonhard Freund, *Die totale Trägerbildung langsamer Kathodenstrahlen in Luft*. Es wird die totale Trägerbildg. langsamer Kathodenstrahlen im Geschwindigkeitsbereich von 300 V abwärts bis zur Trägerbildungsspannung in Luft verschiedenen Druckes gemessen. Hierbei wird die Anzahl u. die Geschwindigkeit der wirksamen Elektronen unter genau den gleichen Versuchsbedingungen bestimmt wie die totale Trägerzahl, wodurch sich der Einfluß des Restgases streng berücksichtigen läßt. Durch ein geeignetes Differenzierungsverf. werden aus der integralen Trägerbildg. die Beiträge verschiedener Geschwindigkeitsgruppen getrennt hergeleitet. Die für die Bildg. eines Trägerpaares durchschnittlich verbrauchte Energie ϵ ist zwischen 300 u. 100 V nahezu konstant gleich etwa 30 V u. steigt mit weiter abnehmender Strahlgeschwindigkeit an. Die Zahl der pro Elektron erzeugten Trägerpaare nimmt zwischen der Trägerbildungs-

spannung u. 300 V annähernd linear mit der Elektronenenergie zu. (Ann. Physik [5] 22. 748—60. Mai 1935. Heidelberg, Physikal.-Radiolog. Inst. d. Univ.) KOLLATH.

S. R. Khastgir und Anil Kumar Das Gupta, *Untersuchungen über die Gleichrichtung von Wechselströmen durch Krystalle*. Vff. unterscheiden zwei Arten der Gleichrichtung: „Punkt“-Gleichrichtung, für die punktförmige Kontakte wesentlich sind, u. Volumengleichrichtung. Letztere findet sich bei Krystallen ohne Symmetriezentrum, wie Carborund, Zinkit u. Silicium, die eine ausgesprochene Unsymmetrie in der elektr. Leitfähigkeit zeigen. Gemessen wurden meist die Strom-Spannungskurven, wobei die Ergebnisse mit Wechselstrom geprüft wurden. Ein Teil der Messungen wurde nur mit nieder- u. hochfrequenten Wechselströmen ausgeführt. Bei Kupferpyrit war, obwohl der Krystall kein Symmetriezentrum besitzt, keine Unsymmetrie der Leitfähigkeit nachzuweisen. Bei „Punkt“-Gleichrichtung ergab sich im allgemeinen Größe u. Richtung der Gleichrichterwrkg. für verschiedene Stellen des gleichen Krystalles verschieden. Nur sehr gut ausgebildete Krystalle zeigten überall das gleiche Vorzeichen. Kontaktgleichrichter, bei denen beide Kontakte aus den gleichen Materialien bestanden, zeigten bei Krystallen mit Symmetriezentrum nur kleine Effekte, wobei die Stromrichtung je nach den Kontaktstellen wechselte. Dagegen war bei den Krystallen ohne Symmetriezentrum der Effekt Krystallfläche/Krystallspitze etwa ebenso groß wie Krystallfläche/Metallspitze. Daraus ergibt sich, daß für diese Krystalle die Punktgleichrichterwrkg. nur von untergeordneter Bedeutung ist. Dieses Resultat ist mit den bestehenden thermoelekt., elektrolyt. u. elektron. Theorien des Gleichrichtereffektes nicht zu vereinbaren. Verss. mit erhitzten Metallkontakten ergaben bei den Krystallen mit Symmetriezentrum gewöhnlich eine Abnahme des Gleichstromes mit steigender Temp. der Metallspitze. Bei den Krystallen ohne Symmetriezentrum ist Erwärmung des Kontaktstiftes prakt. ohne Einfluß auf die Gleichrichterwrkg. Der beim Erhitzen der Metallspitze auftretende Thermostrom fließt stets vom Krystall zum Metallkontakt; der Gleichrichterstrom kann aber auch in entgegengesetzter Richtung fließen. Dieses Ergebnis spricht gegen einen thermoelekt. Ursprung der Gleichrichterwrkg. — Über den Einfluß von Wärme, ultraviolettem Licht u. Röntgenstrahlen auf die Krystallgleichrichtung siehe C. 1935. I. 3891. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 9. 255—76. März 1935. Dacca, Univ., Physics Lab.) BÜCHNER.

Herbert S. Harned und Norris D. Embree, *Die Temperaturänderung der Dissoziationskonstanten schwacher Elektrolyte*. (Vgl. C. 1934. II. 1424.) Vff. geben an, daß die in der früheren Arbeit benutzten Werte für Θ u. K_m für die bas. u. saure Dissoziation des Alanins nicht genau sind. Für K_S wird $\Theta = 43,3$ u. $10 + \log K_m = 7,677$; für K_B wird $\Theta = 89,0$ u. $10 + \log K_m = 6,079$. Bei Anwendung dieser korrigierten Werte gilt die für $\log K$ aufgestellte Gleichung sowohl für $\log K_S$ wie für $\log K_B$. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2797. 21/12. 1934.) GAEDE.

Pierre van Rysselberghe, *Aktivitätskoeffizienten in gemischten Lösungen und die Gleichungen von Gibbs-Duhem und Duhem-Margules*. Vf. zeigt, daß bei gegebener Temp. u. gegebenem Druck die verschiedenen Aktivitätskoeff. einer Lsg., die aus dem Lösungsm. u. $x - 1$ gel. Bestandteilen besteht, x Differentialgleichungen der GIBBS-DUHEMSchen Form u. $x(x - 1)/2$ wechselseitigen Beziehungen der Art $[\partial \log f_i / \partial n_j] = [\partial \log f_j / \partial n_i]$ genügen. Die Kenntnis von $x(x - 1)/2$ nicht-thermodynam. Beziehungen zwischen den verschiedenen $[\partial \log f_i / \partial n_j]$ u. den n_j ist so erforderlich, um die totalen Differentiale aller $\log f_i$ zu erhalten, welche dann unter der Annahme, daß bei unendlicher Verdünnung $f_i = 1$ ist, mittels Integration berechnet werden. Nach Diskussion gewisser Spezialformen der GIBBS-DUHEMSchen Formeln wird die genaue verallgemeinerte Form der DUHEM-MARGULESschen Gleichung erhalten. Die Einführung mittlerer Aktivitätskoeff. von Ionen in die GIBBS-DUHEMSche Gleichung wird diskutiert. (J. phys. Chem. 38. 1161—68. Dez. 1934. Stanford Univ., California, Dep. of Chemistry.) WOITINEK.

Malcolm Dole, *Die Theorie der Glaselektrode*. III. *Statistische Erklärung des Verhaltens der alkalischen Lösung*. (II. vgl. C. 1932. II. 2932.) Vf. führt eine theoret. Behandlung der Glaselektrode durch unter Anwendung der Quantenmechanik u. statist. Theorie der Elektrochemie von GURNEY (vgl. C. 1932. II. 2934). Er erhält eine Gleichung für das Verh. der alkal. Lsg., die mit einer früher gewonnenen ident. ist, deren Konstanten aber eine besser definierte Bedeutung besitzen. Es wird erklärt, aus welchem Grunde die negativen Ionen nicht befähigt sind, das Elektrodenpotential zu beeinflussen. (J. chem. Physics 2. 862—66. Dez. 1934. Northwestern Univ., Dep. of Chem.) GAEDE.

W. A. Pleskow und A. M. Monossohn, *Elektrodenpotentiale in flüssigem Ammoniak*. Ausführliche Darst. der C. 1935. I. 28 referierten Arbeit. (Acta physicochimica U. R. S. S. I. 871—82. 1935. Moskau, Karpow-Inst. für physikal. Chemie.) KLEVER.

I. G. Schtscherbakow und A. A. Schtscherbakow, *Beitrag zur Theorie der Elektrolyse geschmolzener Körper. Über die Energieausbeute bei der Carnallitelektrolyse*. Aus theoret. Überlegungen wird für die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte für die Schmelzflußelektrolyse eine neue Beziehung $\eta_i = 1 - K \sqrt{i^2}$ abgeleitet, die, wie am Beispiel der Elektrolyse von geschmolzenem Carnallit gezeigt wird, mit den experimentellen Ergebnissen besser übereinstimmt. Ausgehend von den theoret. u. experimentellen Daten wurde das mögliche Maximum für die Energieausbeute für das gegebene Elektrodensystem ermittelt, wobei sich ein theoret. Wert von 78,7% gegenüber dem experimentellen von 72,6% ergab: (Kali [russ.: Kalii] 3. Nr. 7. 35—44. 1934.)

KLEVER.

Claude Charmetant, *Über die Elektrolyse von Zinkchlorid in Lösungen der Gemische von Wasser und Äthylalkohol*. Vf. untersucht die Elektrolyse von $ZnCl_2$ in wäss. alkoh. Lsgg. bei verschiedenen A.-Konz. mit 30—40 g $ZnCl_2$ im Liter u. Stromdichten von 1,2 oder 4 Amp./qcm. Bei Lsgg. von 300 g A. im Liter u. Stromdichten von 2 Amp./qcm bildet sich an der Anode unter Rk. mit W. u. A. HCl, wobei A. zum Aldehyd oxydiert wird. Essigsäure entsteht nicht. An der Kathode scheidet sich Zn ab u. im Verlauf der Elektrolyse auch Zinkoxychlorid, das schließlich durch die von der Anode diffundierende HCl wieder gel. wird. Bei 4 Amp./qcm ist die Ausbeute an Zn geringer, aber der Zn-Nd. ist sehr rein u. sehr krystallin, während bei 1 Amp./qcm die Ausbeute sehr gut ist, Zn aber Oxychlorid enthält. Bei geringen A.-Konz. bilden sich einige % Cl_2 . Bei sehr hohen A.-Konz. entsteht nur HCl. In A.-armen Lsgg. bildet Zn gut haftende Ndd. an der Kathode, während sie bei zunehmender A.-Konz. leicht abfallen. Die Zn-Ausbeuten sind von der A.-Konz. wenig abhängig. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 380—81. 28/1. 1935.)

GAEDE.

O. K. Kudra, *Zur Elektrolyse des schwefelsauren Cadmiums*. Die Unters. des Einflusses der Konz., der Temp. u. von verschiedenen Zusätzen (Gelatine, Anilin, H-Säure) auf die Bldg. u. das Wachstum der Dendriten bei der Elektrolyse von $CdSO_4$ -Lsgg. unter Verwendung von zylindr. Kathoden mit abgerundeten Enden (um größere Stromdichten auszuschalten) ergab, daß die besten Ndd. aus angesäuerten Lsgg. erhalten werden, die Zusätze von 0,01% Gelatine u. 0,1% H-Säure enthielten. Es ergab sich die Möglichkeit, auf Aluminiumkathoden dichte glatte Cd-Schichten zu erhalten, die leicht abgeschabt werden können. So wurden Blättchen von Cd-Blech von einer Dicke von 0,3—0,4 mm erhalten. Die Schutzwirkg. der Zusätze wird durch Adsorption derselben an der Kathode erklärt. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 1. 197—207. 1934. Kiew.)

KLEVER.

Colin G. Fink und C. B. F. Young, *Die elektrolytische Abscheidung einer Cadmium-Zinklegierung aus sauren Sulfatlösungen*. Vff. untersuchen, wie weit sich schwefelsäure Bäder für die elektrolyt. Abscheidung einer Cd-Zn-Legierung eignen. Der Einfluß der Temp., der Stromdichte, der H-Ionenkonz., der totalen u. relativen Metallionenkonz., der Zugabe von Salzen u. anderen Agentien, sowie der Rührung wird sorgfältig geprüft. Bewegung des Bades oder Drehung der Kathode u. ebenso Temp.-Erhöhung vergrößern den Cd-Geh. der niedergeschlagenen Legierung. Durch Erhöhung der Stromdichte oder des Säuregeh. wird der Zn-Geh. der Legierung erhöht. Von den untersuchten Zusätzen zeigen Caffein u. $Al_2(SO_4)_3$ die besten Ergebnisse, sie erzeugen einen gut haftenden, glatten Beschlag. Als günstigste Badzus. wird folgende angegeben: 55—75 g/l Zn, 5—30 g/l Cd, pH ungefähr 4; 3—4 mg/l Caffein oder Gelatine; 15 bis 20 g/l $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$; eine Temp. von 25° u. eine Stromdichte von 1—2 Amp./qdm Elektrolyt. niedergeschlagene Legierungen, die 45—55% Zn u. 55—45% Cd enthalten, zeigen die größte Widerstandsfähigkeit gegen NaCl-Lsgg. Es wird ferner festgestellt, daß die Zusätze organ. Stoffe zum Bad eine auswählende Wrkg. ausüben u. den %-Geh. der Legierungsbestandteile beeinflussen können. (Trans. electrochem. Soc. 67. Preprint 13. 26 Seiten. 1935. New York City, Columbia Univ. Sep.)

GAEDE.

W. A. Plotnikow und D. P. Sossimowitsch, *Die Bildung von Legierung in galvanischen Elementen*. Es wurden die Bldg.-Bedingungen von Oberflächenlegierungen beim Ausscheiden von Zn auf Cu untersucht, dazu wurden ein Kupferblech u. ein Zn-Stäbchen in eine Lsg. von $ZnSO_4$ oder in geschmolzenes $ZnCl_2$ eingetaucht u. kurz

geschlossen. Die EK. wurde mit einem Potentiometer bestimmt. Bei 18° bildet sich der Zn-Nd. nur sehr langsam: eine sichtbare Zn-Schicht erscheint erst am 3. Tage. Bei 70—90° bildet sich in ZnSO₄-Lsg. rasch eine silbergraue Zn-Schicht auf dem Cu, wobei sich eine dünne Oberflächenschicht von Messing mit hohem Zn-Geh. bildet. Die Verminderung des Elementpotentials geht sehr rasch vonstatten u. erreicht nach 2—3 Min. 10—13 mV, um im weiteren Verlauf wieder langsamer abzunehmen. Wird der Kurzschluß nach 60—100 Min. unterbrochen, so erhöht sich das Potential in 1—2 Min. bis zur ursprünglichen Größe. Unterbricht man nach 25—30 Tagen, so erhöht sich die EK. bis auf 100—170 mV, was ein Beweis dafür ist, daß das Zn sehr tief in das Cu hineindiffundiert (0,02 mm). — Im Element Zn/geschmolzenes ZnCl₂/Cu erfolgt die Bldg. der Oberflächenlegierung bedeutend rascher. Anfangs bildet sich gelbes α -Messing, bei längerer Einw. silbergraues γ - oder ϵ -Messing. Die Potentialveränderung verläuft mit der Zeit bedeutend langsamer, wobei ein Knick auf der Potentialkurve für die Bldg. von β -Messing spricht. — Weiter wurden Verss. zur Messingbldg. aus Zn- u. Cu-Salzen in galvan. Elementen ausgeführt. Für diese Verss.

wurde das Element Zn/ZnSO₄/CuSO₄/Pt verwendet. Bei Kurzschluß schlägt sich auf der Pt-Elektrode Cu u. Zn nieder. Aus konz. CuSO₄-Lsgg. schlägt sich nur Cu nieder. Aus verd. Lsgg. mit größerem Geh. an Zn als an Cu-Salz setzt sich auf dem Platin Zn u. Cu in der Form eines gelblichen, unregelmäßigen u. der Farbe nach verschiedenen Nd. ab. Um solche Legierungen zu erhalten, sind kleine Stromdichten oder eine geringe CuSO₄-Konz. notwendig, da das Cu sich sehr rasch niederschlägt u. der Bldg.-Vorgang von Messing nur sehr langsam verläuft. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 1. 171—84. 1934.) KLEVER.

*) **Clarence Zener**, *Hallkoeffizienten der Alkalimetalle*. Ausgehend von dem klass. Ausdruck für den HALL-Effekt berechnet Vf. unter Einführung der FERMI-Statistik, indem er die Energie des Leitungselektrons als Funktion seiner Wellenzahlen ausdrückt, den HALL-Koeff. für die Alkalien. Er erhält eine zum Teil recht gute Übereinstimmung mit den empir. Werten von STUDER u. WILLIAMS (C. 1935. I. 2956. II. 487), sowie mit früheren Daten. (Physic. Rev. [2] 47. 636. 15/4. 1935. St. Louis, Missouri, Washington Univ., Wayman Crow Lab. of Physics.) ETZRODT.

L. B. Snoddy, *Bemerkung zum Problem der Wärmeleitung*. Es wird der Ausdruck für die Temp.-Verteilung in einer langen Stange abgeleitet, der am einen Ende Wärme in bestimmter Weise zugeführt wird, unter Vernachlässigung der Abstrahlung. Es werden Kurven gegeben, die die Verteilung in beliebigem Material leicht zu berechnen gestatten. Vf. weist darauf hin, daß das Resultat gleichzeitig auch zur Best. der Spannungsänderung in einem langen, nicht induktiven Kabel dienen kann, wenn die Wärme-konstanten durch die entsprechenden elektr. Parameter ersetzt werden. (Physics 6. 139—40. April 1935. Univ. of Virginia.) KOLLATH.

G. Tammann und **W. Boehme**, *Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf das Wärmeleitvermögen*. (Vgl. C. 1935. I. 300.) Die durch Kaltbearbeitung (Walzen u. Ziehen, Bearbeitungsgrad 98%) hervorgerufene prozentuale Verminderung des therm. u. elektr. Leitvermögens von Drähten aus Ag, Cu, Fe, Ni, Al sowie aus den Legierungen (77 Ag + 23 Zn) u. (72 Cu + 28 Zn) wird mit einer Meßgenauigkeit von 0,5% experimentell bestimmt. Dabei ergibt sich, daß die prozentualen Änderungen des elektr. u. therm. Widerstandes für die Metalle Ag, Cu, Fe u. Ni einander gleich sind u. höchstens 6% erreichen. Der elektr. u. therm. Widerstand des Al wird durch Kaltbearbeitung nicht beeinflußt. Bei den beiden Mischkristalldrähten (77 Ag + 23 Zn) u. (72 Cu + 28 Zn) übt die Kaltbearbeitung einen besonders starken Einfluß auf den elektr. u. therm. Widerstand aus. Für die Änderung des therm. u. elektr. Widerstandes durch Kaltbearbeitung gilt das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz. — Nach 1/2-std. Glühen der Drähte im H-Strom bei verschiedenen Temp., beginnend mit der tiefsten Temp., u. nachfolgendem Abkühlen werden die Erholungskurven des elektr. u. therm. Widerstandes aufgenommen. Die beiden Mischkristalldrähte zeigen 2 Erholungsintervalle. — Durch Walzen wird keine Anisotropie des Wärmeleitvermögens hervorgerufen. (Ann. Physik [5] 22. 500—06. April 1935. Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie.) GLAUNER.

) **J. D. Huffington, *Eine Bemerkung über molekulare latente Wärmen*. Die Phasen-

*) Magnet. Unters. von Gesteinen vgl. S. 987.

**) Thermodynam. Unters. in der organ. Chemie vgl. S. 991.

änderung Fl./Dampf wird vom Standpunkte der allgemeinen kinet. Theorie der Gase u. Fl. von R. D. KLEEMAN betrachtet. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 836—40. April 1935.)
WOITINEK.

[russ.] Iwan Alexejewitsch Kablukow, Thermochemie. 2. verb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (348 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] Adam Wladislawowitsch Rakowski, Chemische Thermodynamik. Teil II. Moskau: Wnitochimikow 1935. (84 S.)

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

R. C. Murray und G. S. Hartley, *Gleichgewicht zwischen Micellen und einfachen Ionen, mit besonderer Berücksichtigung der Löslichkeit langkettiger Salze*. Die Lsgg. aggregierender Stoffe zeigen innerhalb eines verhältnismäßig engen Konz.-Intervalls sehr starke Änderungen der Schmelzpunkte, spezif. Partialvoll., Löslichkeit, Leitfähigkeit, Oberflächenspannung etc., was sich ohne weiteres mit Hilfe des Massenwirkungsgesetz deuten läßt. Die Änderungen werden, wie Vff. zeigen, um so abrupter sein, je größer die entstehende Micelle ist. — Vff. behandeln die Löslichkeit der Cetylsulfonate, bei denen die Hydrolyse die Erscheinungen nicht kompliziert, theoret. mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes u. finden, daß diese sich sehr gut deuten lassen, wenn man die Löslichkeit in nichtassoziierter Form zugrunde legt u. die Aggregation mit dem Massenwirkungsgesetz berücksichtigt; es ist nicht erforderlich, anzunehmen, daß in den Salz- u. Säurelsgg. irgendwelche besonderen Rkk. oder Umwandlungen (z. B. am KRAFFT-Punkt) auftreten. Der Vergleich der aus der nichtmicellaren Löslichkeit u. der Aggregation errechneten Kurven mit den experimentell erhaltenen u. die Tatsache, daß die Änderung der Leitfähigkeit noch abrupter erfolgt, führt Vff. dazu, die Verhältnisse unter Berücksichtigung der Ionisation durchzurechnen, u. sie gelangen zu dem Schluß, daß die Aggregation zu Ionenmicellen führt. (Trans. Faraday Soc. 31. 183—89. Jan. 1935. London, Sir WILLIAM RAMSAY Laborat. of Inorg. and Phys. Chem. Univ. College.)
LECKE.

J. W. Mc Bain, H. I. Bull und L. S. Staddon, *Die Hydratation der kristallinen Fibern in Seifenkernfasern*. Der W.-Geh. der kristallinen Kernfasern von Seife, wie sie in festen Seifen vorliegen u. aus konz. Lsgg. mit NaCl gefällt werden können, ist bisher nur sehr unsicher bekannt. Vff. messen bei 20° die W.-Dampfspannung über Na-Palmitat mit verschiedenen W.-Geh. durch Best. des Taupunktes (Genauigkeit 0,03° C); die Gleichgewichtseinstellung erfordert mehrere Stunden. Die Entwässerung der Seife wurde nicht im Taupunktsapp. selbst, sondern im Vakuumexsiccator vorgenommen. Aus der W.-Geh./Taupunktserniedrigungskurve schließen Vff., daß sich bei Ggw. von Na-Oxalat aus 0,5-n. Na-Palmitatlg. ein Hydrat mit 2,6 H₂O abscheidet; es ist möglich, daß es sich um das n. Dihydrat mit Sorptionswasser handelt. Aus salzfreier 0,5-n. Lsg. abgeschiedenes Na-Palmitat soll nach den Vff. ein Octohydrat enthalten, vielleicht auch ein Hydrat mit 30 W.; das 2,6-Hydrat scheint auch auftreten zu können; wie weit Sorptionswasser eine Rolle spielt, ist unentschieden. — Aus 1,0-n. Lsg., die nicht mehr isotrop ist, erhält man Kernfasern, die ein 4,4—4,9-Hydrat darstellen, also nur die Hälfte W. enthalten, wie die aus verd. Lsgg. entstandenen. (J. physic. Chem. 38. 1075—83. Nov. 1934. Stanford Univ., Californien, Dep. of Chem.)
LECKE.

H. G. Bungenberg de Jong und P. H. Teunissen, *Die mikroskopische Messung der Elektrophoresengeschwindigkeit und die Bestimmung der Umladungskonzentration an hydrophilen Kolloidsystemen*. Es werden zwei Küvetten beschrieben zur mikroskop. Messung der elektrophoret. Geschwindigkeit suspendierter Partikel, Flöckchen, Koazervattdröpfchen bzw. ultramikroskop. Teilchen in Elektrolytllsgg.; der eine App. ist für kleine Konz. bis zu etwa 0,05-n., der andere für höhere Konz. bestimmt (Abbildungen). Hilfselektroden ermöglichen Umrechnung auf absolute Geschwindigkeiten. Es werden Ratschläge u. Beispiele der Messungen gegeben, besonders auch für die Best. der Umladungskonz. Einzelheiten im Original. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16. 460—70. 15/5. 1935.)
WESTPHAL.

W. Philippoff, *Zur Theorie der Strukturviscosität*. I. Die zahlreichen in der Literatur vorliegenden Unterss. über die Zähigkeitsanomalien von Kolloiden haben bisher zu keiner allgemein gültigen Formulierung geführt, denn die von den einzelnen Autoren erzielten Ergebnisse weichen voneinander ab u. lassen keinen Zusammenhang erkennen. Vf. versucht eine neue Formulierung, welche die wichtigsten der bis-

her erzielten Ergebnisse als Sonderfälle einschließt. Vf. stellt ein Reibungsgesetz für laminare stationäre Strömung auf: Geschwindigkeitsgefälle als Funktion der Schubspannung P . Diese Funktion soll sowohl für kleine als auch für große Spannungen in den NEWTONSchen Reibungsansatz übergehen. Für das Übergangsgebiet wählt Vf. einen Ansatz, der durch die Theorie des MAXWELLSchen elast. u. relaxierenden Körpers nahegelegt wird u. (außer den Reibungskoeff. bei kleiner u. bei großer Spannung η_0 u. η_∞) nur eine Konstante von der Dimension einer Spannung („Elastizitätsmodul“ γ) enthält. Der Quotient aus Spannung u. Deformationsgeschwindigkeit η' hat im Ansatz des Vf. die Form: $\eta' = \eta_\infty + [(\eta_0 - \eta_\infty)/(1 + P^2/\gamma^2)]$. Der Reibungsansatz des Vf. stimmt in bestimmten Spannungsbereichen annähernd mit Reibungsgesetzen überein, welche von früheren Autoren aufgestellt wurden; (Potenzgesetz von OSTWALD-DE WAELE, Fließfestigkeitsansatz von BINGHAM — BUCKINGHAM — REINER, Ansatz von RABINOWITSCH); der Ansatz erfaßt insbesondere das OSTWALDSche „Strukturgebiet“ u. „Laminargebiet“. — Vf. vergleicht seine Formel mit zahlreichen Literaturangaben u. mit eigenen Verss. Er findet Übereinstimmung bei den folgenden kolloiden Systemen: Cholesterylbutyrat, Schwefelschmelze, Hexanmethanol im Entmischungsgebiet, 45% Gummi arabicum bei 30°, Emulsion von Paraffinöl u. Bromoform in Natriumoleat, Vanadinpentoxydsol, Suspension von Stärkekörnern in Paraffinöl u. Tetrachlorkohlenstoff, Baumwollgelböl, fraktioniertem Cellit, Ramie in Kupferoxydammoniak, Polystyrol, techn. Cellit. Dagegen besteht keine Übereinstimmung bei Stärkepasten, Kautschuklsgg., Nitroramie in Amylacetat. Vf. erwartet, daß auch diese Systeme durch ein Reibungsgesetz erfaßt werden können, welches bei großen u. kleinen Spannungen in den NEWTONSchen Ansatz übergeht u. in welchem gleichfalls nur 3 Materialkonstanten auftreten. (Kolloid-Z. 71. 1—16. April 1935. Berlin, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie. Abt. HESS.) EISENSCHITZ.

W. Schugajew, *Experimentelle Daten und Interpolationsformel für die Viscosität des Wassers*. Vf. beschreibt ein neues Viscosimeter u. teilt die damit erhaltenen Daten über die Viscosität von W. mit. Es werden folgende Interpolationsformeln gegeben: $\eta = 2,51 \cdot 10^{-2} / (t^{0,61507} - 8,1)$ Dyn·Sek./qcm bzw. $2,56 \cdot 10^{-4} / (t^{0,61507} - 8,1)$ kg·Sek./qm; diese Formeln sind rein empir. Natur u. gelten für den Temp.-Bereich 100—220°. (Ber. allruss. wärmetechn. Inst. [russ.: Iswestija wssesojusnogo teplotchnitscheskogo Instituta] 1934. Nr. 7. 47—49. Sept.) R. K. MÜLLER.

M. W. Tschapek und **N. E. Ssakun**, *Zur physikalisch-chemischen Erscheinung des Benetzungswiderstandes von Torf gegen Wasser*. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Tser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 197—204. 1934. Moskau. — C. 1934. I. 2374.) KLEVER.

[russ.] **Wladimir Adolfovitsch Naumow**, *Ausgewählte Kapitel aus der Kolloidchemie. Teil 1*. Moskau: WNITO-chimikow 1935. (XIX, 104 S.)

[russ.] **Jaroslav Stepanowitsch Prsheborowski**, *Kurze Einführung in die physikal. und Kolloidchemie*. Moskau-Leningrad: Biomedgis 1935. (147 S.) Rbl. 3.50.

B. Anorganische Chemie.

Max Möller, *Untersuchungen über die Raschigsche Hydrazinsynthese*. Die Unters. führt Vf. zu den folgenden Befunden: Bei Anwendung besonders reiner Reagenzien kann nach der Synthese auch bei Abwesenheit von Gelatine eine Hydrazinausbeute von 46% erhalten werden. Kupfersalze verringern die Ausbeute; mit einer an ihnen $1,66 \cdot 10^{-6}$ -molaren Lsg. werden nur Spuren von Hydrazin gefunden, bei Anwesenheit von mehr entsteht Nitrit. Gelatine setzt diese katalyt. Wirksamkeit der Kupfersalze herab u. ihre Rolle bei der Hydrazinsynthese scheint darin zu bestehen, die im W. vorhandenen Kupfersalzspuren komplex zu binden u. dadurch unwirksam zu machen. Hydrazin scheint aus NH_3 u. NaOCl (oder NH_2Cl) in einer schnellen aber unvollständigen Rk. gebildet u. durch die beiden letzten oxydiert zu werden u. Cu-Salze scheinen diese Oxydation stark zu katalysieren. Co-, Mn-, Ni- u. Pb-Salze setzen die Hydrazinausbeute nicht herab, Ferrisalz ist etwas, aber weit weniger wirksam als Kupfersalz. Mit wachsendem NH_3 -Überschuß nimmt die Hydrazinausbeute zu bis zu einem Grenzwert von etwa 55%. Mannit ist ebenfalls ein starker „negativer Katalysator“ u. vermag die Wirksamkeit von großen Mengen von Kupfersalz aufzuheben. Außerdem werden auch andere Substanzen auf ihre Wirksamkeit hin untersucht. Es wird geschlossen, daß bei der Oxydation intermediär Azoimid u. Nirit entsteht. Die sich

bildenden gasförmigen Prodd. sind O_2 u. etwas N_2 . H oder N_2O_3 darf nur weniger als ein Volumenprozent anwesend sein. Daraus wird geschlossen, daß Imid als intermediäres Prod. nicht entsteht. — Vf. untersucht ferner die Möglichkeit, Hydrazin durch Elektrolyse aus einer Lsg. von NaCl, NaOH, NH_3 u. Gelatine darzustellen u. erhält dabei keine befriedigenden Ausbeuten. — Bei der Verwendung von Hypobromit an Stelle von Hypochlorit wird in der Kälte eine Spur Hydrazin gefunden. Angabe einer für das Laboratorium geeigneten Darstellungsmethode für Hydrazin aus Chlorkalk, Soda, NH_3 u. Gelatine u. Diskussion der Eigg. des Monochloramins u. der Rk. von NH_3 mit anderen Hypohalogeniten. (Kong. dansk. Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 12. Nr. 16. 59 Seiten. 1934.) ELSTNER.

C. Candea und I. Kühn, *Die Reduktion von Zinkoxyd mit Naturgas*. Vff. untersuchen die Red. des ZnO mit Naturgas der Grube Sărmăşel, das aus 98,7% Methan besteht, in Abhängigkeit von der Vers.-Dauer, der Vers.-Temp. u. der Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 l/Stde. beginnt die Red. bei 750° u. ist bei 900° vollständig. Die bei 850 u. 900° in Abhängigkeit von der Vers.-Dauer ausgeführten Redd. im zirkulierenden System, d. h. 1 l Naturgas wurde mehrmals über die Red.-Probe geleitet, haben gezeigt, daß die Red. von der Vers.-Dauer abhängt, daß weiter mit Erhöhung der Temp. die Rk.-Konstante wesentlich zunimmt. Es wird ferner die Red.-Geschwindigkeit weitgehend beeinflusst von der Strömungsgeschwindigkeit des darübergeleiteten Gases. Vff. führen hierzu 2 Vers.-Reihen durch: 1. wird im zirkulierenden Gasstrom Naturgas mehrmals über das zu reduzierende ZnO geleitet, 2. wird kontinuierlich Methan über die Probe hinweggeführt. Die bei 900° u. mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,5—28 l/Stde. ausgeführten Verss. zeigten, daß der Red.-Grad in diesem Intervall 2-mal über ein Maximum geht. Vff. nehmen an, daß die erste Stufe der Kurve hauptsächlich dem Vorgang $ZnO + C = Zn + CO$ u. die zweite dem Vorgang $ZnO + CH_4 = Zn + CO + 2 H_2$ entspricht. Es würde demnach bei den kleineren Geschwindigkeiten der durch Zerfall des Methans entstehende KW-stoff reduziert, bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten jedoch wird die Kontaktdauer kleiner, es wird während dieser Zeit ein kleiner %-Satz an Methan therm. dissoziiert u. deshalb wird neben dem erstgenannten Vorgang noch die der 2. Gleichung entsprechende Rk. (die das 2. Maximum bildet) vor sich gehen. Bei weiterer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit wird der therm. Zerfall des Methans ganz zurückgehen, das ZnO wird nur mehr vom Methan reduziert, die reduzierte ZnO-Menge bleibt annähernd konstant. Die Gase enthielten nach der Red. hauptsächlich CO u. H_2 im annähernden Verhältnis 1 : 5. Die Menge der Kohlensäure war minimal. Das Zn wurde bei den Verss. von den Red.-Gasen aus der Rk.-Zone geleitet u. kondensierte sich an den kälteren Stellen des Rk.-Rohres. Die W.-Dampftension ist in allen Fällen niedrig, so daß keine Reoxydation des Zn stattfindet. (Bul. Soc. Chim. Romania 16. 121—30. Juli/Dez. 1934. Timisoara, Techn. Hochsch., Chem. Inst. [Orig.: dtseh.]) E. HOFFMANN.

G. B. Pegram und J. R. Dunning, *Elektrolytische Trennung von Polonium und Ra D*. Durch Verwendung einer Plattenkathode, die sich mit mehreren 1000 Umdrehungen pro Minute bewegt, können Po u. Ra D vollständig aus Lsgg. entfernt werden u. voneinander getrennt werden, sogar wenn die Lsgg. verschiedene Verunreinigungen enthielten. Die Methode der sich schnell drehenden Kathode kann auch auf den Nd. anderer Radioelemente angewandt werden. (Bull. Amer. phys. Soc. 9. Nr. 7. 7. Dez. 1934. Columbia Univ.) G. SCHMIDT.

L. J. Collier, T. H. Harrison und W. G. A. Taylor, *Die Verunreinigung von Platin durch Graphit*. Ein Pt-Stab wird im Vakuum in einem Graphittiegel auf seinen F. erhitzt. Dann zeigt sich innerhalb $1/2$ Stde. eine E.-Erniedrigung um ca. 40°. Danach bleibt der E. konstant gleich $207 \pm 3^\circ$. Eine anschließende Unters. des Stabes ergibt, daß ca. 1,2 Gewichts-% C darin enthalten sind. Der größere Teil dieses C liegt in Form von Graphitkrystallen vor. Ein polierter Abschnitt dieses Stabes hat u. Mk. das Aussehen eines eutekt. Gemisches von Graphit u. Pt. Wahrscheinlich sind außerdem ca. 0,25% C in atomarer Form im Pt-Gitter vorhanden, die eine feste Lsg. von Graphit im Pt erzeugen. Dagegen liegt kein Anzeichen für die Bldg. einer Verb. aus Pt u. C vor. Durch eine Röntgenunters. des Pt-Stabes wird festgestellt, daß die Kante des Elementarwürfels des C-haltigen Pt-Gitters um 0,11% größer als diejenige des reinen Pt ist. Die beobachtete Unschärfe einiger Linien des Röntgendiagramms deutet auf eine gewisse Störung in den Krystallen hin, vermutlich infolge des Eindringens von

C-Atomen. Der E. bei $2007 \pm 3^{\circ}$ würde hiernach zu einem eutekt. Gemisch gehören, das a) aus einer festen Lsg. von Graphit in Pt. u. b) aus reinem Graphit besteht. (Trans. Faraday Soc. 30. 581—87. 1934. National Physics Lab.) ZEISE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

L. H. Borgström, *Betrachtung über die atomistische Struktur der Silicate*. Zusammenfassender Vortrag: Nach den Unterss. von BRAGG u. anderen bilden die O-Atome stets das Gerüst der Silicate, während Si zwischen 4 tetraedr. gelagerte O-Atome eingebettet ist; die Lage der Tetraeder zueinander bestimmt die Struktur der Silicate. (Finska Kemistaamfund. Medd. 42. 69—75. 1933. [Orig.: schwed.] R. K. MÜLLER.

L. de Lenheer, *Über Stainerit*. (Vgl. C. 1935. I. 1851.) Auf derselben Probe, auf der früher untersuchte Mindigit vorkam, befand sich auch ein relativ reiner Stainerit, der beinahe der Formel $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Das primäre Mineral ist ein unreiner Sphärokobaltit, der neben CoCO_3 , Malachit, MgCO_3 u. FeCO_3 auch noch Oxide wie Fe_2O_3 , Co_2O_3 u. Al_2O_3 enthält u. mesothermal-metasomat. Ursprungs zu sein scheint. Der Stainerit ist daraus durch Verwitterung entstanden, aus dem Stainerit durch Auslaugung der Mindigit. Vf. gibt eine eingehende Beschreibung des Stainerits auf Grund chalkograph. u. röntgenograph. Unters. (Natuurwetensch. Tijdschr. 17. 44—48. 28/4. 1935. Gent, Univ., Mineralog. Lab.) R. K. MÜLLER.

E. Tröger, *Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen*. Es wird eine Zusammenstellung gebracht der Gehh. von selteneren Elementen in Mineralien u. Eruptivgesteinen. Aus den Tabellen ist zu erkennen, daß der Verteilung der selteneren Elemente in den Eruptivgesteinen eine deutliche Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt; so, um nur ein Beispiel anzuführen, unterscheiden sich die pazif. u. atlant. Ultrabasite scharf durch ihren Geh. an TiO_2 u. P_2O_5 . Ganz allgemein kann die Kenntnis von dem Geh. an selteneren Elementen zur Charakterisierung von Verwandtschaftsbeziehungen einer Serie u. zum Nachweis der Verwandtschaft zwischen einzelnen Gesteinen von hohem Wert sein. (Chem. d. Erde 9. 286—310. 1935. Dresden.) GOTTFRIED.

Ph. Schmitt, *Zur Petrogenese des fränkischen Wellenkalkes*. Rein geolog. Arbeit über die Petrogenese des fränk. Wellenkalks. Besonders genau wurden die Groß- u. Feintexturen der Wellenkalksteine untersucht. Bei den sogenannten „Wellenfurchen“ handelt es sich um Schrumpfungerscheinungen unter Wasseraustritt. Auf Grund des Habitus u. des Chemismus erfolgt eine Einteilung der Kalkgesteine. (Chem. d. Erde 9. 321—64. 1935. Würzburg.) GOTTFRIED.

Elemér Vadász, *Über das geologische Alter der Bauxit- und Manganerzbildung im Dunántul (Ungarn)*. Geolog. Unters. Bauxite u. Manganerze sind in den unteren Cretaeoepochen gleichzeitig gebildet worden. (Bányászati kohászati Lapok 68. 163—68. 193—96. 6/5. 1935. [Orig.: ung.] SAILER.

G. Jouravsky, P. Charczenko und G. Choubert, *Über den remanenten Magnetismus in Eruptivgesteinen*. Gesteinsunterss. lassen vermuten, daß der remanente Magnetismus der Gesteine durch den Geh. an Magnetit bedingt ist. Aus gemessenen I_{rem} -Werten müßte sich demnach der Magnetitgeh. in den betreffenden Gesteinen feststellen lassen. Vff. messen I_{rem} von Monzonit u. Pyroxenolit an drei Proben einmal an rohem Gestein, dann an zwei pulverförmigen, durch magnet. Trennung gewonnenen Gesteinsproben, von denen die eine den nicht durch gewöhnliche Magnete beeinflussbaren Bestandteil, die andere angereichert Magnetit enthält. Der remanente Magnetismus der zweiten Gesteinsprobe läßt auf einen weit höheren Magnetitgeh. schließen, als durch verschiedene andere Methoden festgestellt wird. Vff. erklären den starken remanenten Magnetismus dieser zweiten Gesteinsprobe durch ein bei mkr. Betrachtung gefundenes, sehr feinkörniges, undurchsichtiges, isotropes Material, das dem Magnetit gleicht. — Die Unterss. ergaben, daß I_{rem} eine additive Funktion der mineral. Bestandteile des Gesteins ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 541—43. 11/2. 1935.) ETZRODT.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

G. M. Bennett, *Die Valenzwinkel von Sauerstoff und Schwefel*. (Vgl. C. 1935. I. 873.) Vf. bestimmt aus dem Dipolmoment des Äthylenoxyds (1,88) u. den Abständen $\text{C}=\text{C} = 1,54 \text{ \AA}$ u. $\text{C}=\text{O} = 1,40 \text{ \AA}$ unter der Annahme, daß die Winkel $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ u.

H—C—O gleich sind u. das Moment der C—H-Bindung 0,2 ist, das Moment der C—O-Bindung zu $1,01 \times 10^{-18}$ e. s. E. Mit diesem Wert ergibt sich aus dem Moment des Dimethyläthers (1,29) ein Valenzwinkel von $115 \pm 7^\circ$, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer physikal. Methoden, wonach der O-Valenzwinkel annähernd gleich dem Tetraederwinkel ist. Es wird gezeigt, daß die Best. des O-Valenzwinkels aus den Dipolmomenten arom. Äther u. ihrer Substitutionsprodd. (BERGMANN, ENGEL u. SÁNDOR, C. 1931. I. 228, HAMPSON u. SUTTON, C. 1934. I. 3443), wobei Werte von 140° u. mehr erhalten wurden, nicht statthaft ist, weil dabei die durch den eintretenden Substituenten induzierten Momente nicht berücksichtigt werden. Vf. berechnet unter Annahme des Tetraederwinkels diese zusätzlichen Momente u. findet, wie zu erwarten war, von der CH₃-Gruppe über Halogen zur Nitrogruppe zunehmende Werte. Das gleiche gilt für die arom. Sulfide, bei denen Werte zwischen 118 u. 146° für den S-Valenzwinkel erhalten wurden. Daß das Thianthren ein Moment (1,5) besitzt, spricht dafür, daß es nicht eben sein kann u. der Valenzwinkel des S deshalb kleiner als 120° sein muß. (Trans. Faraday Soc. 30. 853—58. Sept. 1934. Sheffield, Univ.)

THEILACKER.

Walter Hückel, Karl Kumetat und Wilhelm Preuß, *Zur Konfiguration alicyclischer Alkohole. II. Konfiguration und kryoskopisches Verhalten von Alkoholen.* (Einige Kontrollmessungen hat Severin ausgeführt.) (I. vgl. C. 1935. I. 1213.) Bei *cis-trans*-isomeren Verbb. hat meist die *cis*-Form den höheren Kp., bei *cis-trans*-isomeren Alkoholen jedoch meist umgekehrt infolge Abschirmung der OH-Gruppe bei der *cis*-Form. Es besteht hier ein Zusammenhang zwischen Kp. der Alkohole u. Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester (vgl. C. 1935. I. 2793). Die langsamer reagierenden Alkohole (Dekalole) haben die niedrigeren Kpp. Die Erwartung der Vf., daß bei der Unters. der Assoziation in Lsg. durch die kryoskop. Methode allgemeinere Beziehungen zwischen Rk.-Geschwindigkeit u. Assoziation (nämlich letztere in Abhängigkeit von der räumlichen Stellung des Hydroxyls, aber in nur untergeordneter Abhängigkeit vom räumlichen Bau des Kohlenstoffgerüsts) auftreten, hat sich nicht erfüllt; die Methode ist jedoch zum Vergleich stereomerer Alkohole mit gleichem Kohlenstoffgerüst ein wertvolles Hilfsmittel: Die *cis*-Form (durch katalyt. Hydrierung des Ketons in saurer Lsg. erhalten), deren Ester langsamer verseift wird als der des Isomeren, zeigt ein kleineres Mol.-Gew. u. einen langsameren Anstieg desselben mit der Konz. als die *trans*-Form. Die Unterschiede sind am größten in Cyclohexan, deutlich in Bzl., weniger ausgeprägt in Bromoform u. Äthylenbromid, am wenigsten in Dioxan. Auf diesem Wege wurde durch Mol.-Gew.-Best. die noch unbekannt Konfiguration der *tert.*-9-Dekalole (vgl. W. HÜCKEL u. M. BLOHM, C. 1933. II. 380) festgelegt: 9-Dekalol, F. 54° : *trans* (Hydroxyl durch beide Ringe abgeschirmt); F. 65° : *cis*. Infolge der Abschirmung haben alle α -Dekalole niedrigere Mol.-Gew. als die β -Dekalole. Die Parallelität zwischen Assoziation u. Rk.-Geschwindigkeit besteht auch da, wo am Modell keine Abschirmung zu erkennen ist (*trans*- β -Dekalole 75 u. 53°), u. wo, entgegen der allgemeinen Gesetzmäßigkeit, der durch katalyt. Hydrierung erhaltene Alkohol größere Esterverseifungsgeschwindigkeit zeigt als der isomere (*cis*- α -Dekalole 93 u. 55°). Bei der Unters. des *tert.*-1-Cyclohexylecyclohexanol-1, F. 50° , in Cyclohexan ergibt sich bei der Extrapolation auf die Konz. Null das Mol.-Gew. 220 statt 182, bei *cis*-o-Methylecyclohexanol 170 statt 114, bzw. ergibt sich aus letzterem eine kryoskop. Konstante ca. 13 für Cyclohexan. Ebenso ergibt Methylecyclohexan in Cyclohexan abnorme Mol.-Gew.-Werte, bzw. folgt aus diesen die kryoskop. Konstante ca. 14. — *cis*-Dekalole ergeben höhere Mol.-Gew. als die entsprechenden *trans*-Formen; in derselben Richtung liegen die Unterschiede bei den *cis-trans*-isomeren Dekalinen. — Kryoskop. Messungen: a) in Cyclohexan, F. $5,90^\circ$, kryoskop. Konstante $E = 20,2$ [LANDOLT-BÖRNSTEIN (L.-B.)]: *cis*- β -Dekalol 105° : Konz. in Mol.-%: 0,31, 0,58, 0,797, 0,250, 0,535; gefundene Mol.-Gew. (ber. 154): 180,8, 228,2, 258,8, 173,2, 219,0. *cis*- α -Hydrindanol, flüssig (Phthalat, F. 140°): Konz.: 0,399, 0,619, 0,843 — Mol.-Gew. (ber. 140,1): 190,6, 215,4, 240,5. *cis*- α -Hydrindanol $+18^\circ$ (Phthalat, F. 127°): 0,378, 0,586, 0,809, 1,031 — 173,4, 194,8, 214,1, 235,0. *cis*-4-Oxyhydrindanol (vgl. C. 1935. I. 2973): 0,2597, 0,4632, 0,6959, 0,9713, 1,417, 1,878, 2,178, 2,558, 2,835 — 159,8, 178,3, 203,0, 229,8, 268,1, 295,2, 309,8, 329,1, 349,7. *tert.*-1-Äthylcyclopentanol-1 [dargestellt u. gemessen von B. Schwerin: aus Cyclopentanon u. Äthylmagnesiumbromid, F. -8° ; Kp.₇₆₀ $155-157^\circ$; Kp.₁₇ 61° ; D.₂₀ $0,9158$; n_D²⁰ = $1,4532$; M_D = $33,69$ (ber. $33,85$): Konz.: 0,693, 1,48, 2,01, 2,73 — Mol.-Gew.: 152,0, 180,8, 197,4, 219,0. b) Messungen in Bzl., F. $5,39^\circ$, $E = 5,1$ (L.-B.): *cis*-4-Oxyhydrindanol: 1,162, 1,410, 1,805, 2,195, 2,679, 3,114 — 151,8, 154,5, 158,6, 167,8, 171,1, 180,5.

Messungen in Bromoform, Äthylbromid u. Dioxan siehe Original. (Liebigs Ann. Chem. 517. 229—44. 6/5. 1935. Greifswald, Univ.) GELMROTH.

* **A. Neuhaus**, *Über die optischen Eigenschaften kristallisierter organischer Substanzen und ihre Brauchbarkeit für Konstitutionsfragen*. Es wurde von einer Anzahl kristallisierter organ. Verbb. die Mol.-Refr. bestimmt u. mit der nach der Formel von EISENLOHR-AUWERS errechneten verglichen. Die Ergebnisse zeigten, daß man auch an kristallisierten Körpern opt. mittels der Formel von LORENTZ-LORENZ die Mol.-Refr. bestimmen kann. Nachfolgend die untersuchten Substanzen mit den experimentellen Ergebnissen: 1. α -Follikelhormon, rhomb.-metastabil, D^{24} 1,236, $F. 254^\circ$, $\sqrt[4]{\alpha, \beta, \gamma} = 1,623$, Mol.-Refr. (exp.) 76,3, (theor.) 76,5; 2. α -Follikelhormon, monoklin-metastabil, D^{24} 1,228 \pm 0,004, $F. 256^\circ$, $\sqrt[4]{\alpha, \beta, \gamma} = 1,616$, Mol.-Refr. 76,4 bzw. 76,5; 3. α -Follikelhormon, rhomb.-stabil, D^{24} 1,228, $F. 259^\circ$, Mol.-Refr. 76,8 bzw. 76,5; 4. Luteosteron C, D^{23} 1,166, $F. 127-128^\circ$, $\sqrt[4]{\alpha, \beta, \gamma} = 1,5854$, Mol.-Refr. 90,36 bzw. 89,87; 5. Luteosteron D, D^{23} 1,171, $F. 121-122^\circ$, $\sqrt[4]{\alpha, \beta, \gamma} 1,5928$, Mol.-Refr. 90,90 bzw. 89,87. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 19. 43—45. 1935. Breslau.) GOTTFRIED.

J. A. Prins und **R. Fonteyne**, *Bemerkung über die Röntgenstrahlenbeugung an aliphatischen Flüssigkeiten mit langer Kette*. Es wurden eine Reihe von Alkoholen (C_8 , C_{10} , C_{11} , C_{12}) u. einbas. Säuren (C_7 , C_8) spektrograph. mit Cu-K-Strahlung (Filterung durch Cu- u. Ni-Schirm) bei einem Einfallswinkel von 2—3° untersucht. Außer einem äußeren Ring, der die seitliche Ausdehnung der Moll. mißt, wurde ein gut vermeßbarer innerer Ring gefunden, der die Längserstreckung der Moll. angibt u. dessen Netzebenenabstand mit Längerverden der Kette zunahm. Kontrollaufnahmen an Wasser, Glas u. fl. Paraffin ergeben keinen inneren Ring. Bei n. Oktyl- u. n. Nonylbromid, $C_8H_{17}Br$ bzw. $C_9H_{19}Br$, trat nur ein äußerst schwacher innerer Ring auf. Ebenso ergeben vorläufige Unterss., daß bei n. Estern (C_9-C_{10}) kaum eine Andeutung eines inneren Ringes zu beobachten war. Hieraus folgt, daß man zwischen stark polaren Moll. u. anderen Langkettenmoll. Unterschiede machen muß. (Physica 2. 573—74. Juni 1935. Groningen, Naturk. Labor. Reichsuniv.) GOTTFRIED.

R. Bowling Barnes, **W. S. Benedict** und **C. M. Lewis**, *Die Absorption von Benzol im fernen Ultrarot*. In eine Zelle von 3 cm Länge mit Quarzfenstern von 0,3 mm Dicke wird zuerst Bzl.-Dampf unter dem Sättigungsdruck bei Zimmertemp. eingefüllt, aber zwischen 40 u. 110 μ keine Absorption gefunden. Dann wird die Zelle mit sorgfältig getrocknetem fl. Bzl. von KAHLBAUM gefüllt u. eine prakt. vollständige Absorption in jenem Gebiete festgestellt. Bei einer Verminderung der Schichtdicke auf 3,5 mm ergeben sich gute relative Durchlässigkeiten. Hierbei wird das früher (C. 1934. II. 2254) beschriebene Spektrometer verwendet u. mit einer Spaltbreite von 2 μ gearbeitet; pro Spaltbreite werden 2 Punkte aufgenommen. Aus der gefundenen Absorptionskurve ist ersichtlich, daß die Absorption im ganzen untersuchten Gebiet ziemlich konstant ist, ohne ausgeprägte Struktur, aber mit Maxima bei 87, 117, 140, 168 u. 216 cm^{-1} . Diese Maxima werden als Q-Zweige einzelner Schwingungsübergänge u. die übrige Absorption als Überlappung der P- u. R-Zweige aufgefaßt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen LEBERNIGHT u. SILVERMAN (C. 1934. I. 510 bzw. 1933. I. 3284) im nahen Ultrarot zeigen, daß jene Bandenstruktur für fl. Bzl. zu erwarten war. Im Dampf treten die P- u. R-Zweige deutlicher hervor. Es ist nicht ausgeschlossen, daß außer jenen 5 Banden noch andere schwache Banden vorhanden sind. Erstere werden als Differenzbanden gedeutet. Tatsächlich entsprechen die 4 stärksten Maxima der Differenz zwischen je einer RAMAN- u. UR-Grundschwingung. Diese Ergebnisse stützen die Zuordnung von WILSON (C. 1934. II. 2501), der das ebene symm. hexagonale Modell (Symmetriegruppe D_{6h}) zugrunde liegt. (Physic. Rev. [2] 47. 129—30. 15/1. 1935. Princeton, Univ., Palmer Physical Labor.) ZEISE.

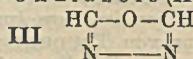
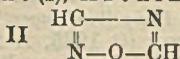
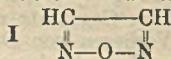
G. B. Bonino, *Bemerkungen zu der Arbeit von R. Truchet und J. Chapron „Raman-spektrum von im Kern konjugierten Doppelbindungen“*. Vf. hat im Gegensatz zu der Annahme von TRUCHET u. CHAPRON (C. 1935. I. 217) das Vorliegen von Doppelbindungen im Bzl.-Kern nicht auf Grund der Ramanlinie 1580 cm^{-1} an sich bezweifelt, sondern trotz der Analogie dieser Linie mit C=C-Bindungen andere Gründe vorgebracht, die das Vorliegen eigentlicher Doppelbindungen zweifelhaft erscheinen lassen. Bei den 5-atomigen Kernen von substituiertem Pyrrol, Thiophen u. Furan können Doppelbindungslinien zwischen 1550 u. 1580 cm^{-1} in tieferer Lage als der „kanon.“ der Doppelbindung auftreten. Gegen die Annahme von TRUCHET u. CHAPRON, daß

die Linie 1460—1490 cm^{-1} im Ramanspektrum des Pyrrols u. Furans einer Äthylen-doppelbindung entspreche, lassen sich verschiedene Gründe anführen; diese Linie erscheint vielmehr charakterist. für die „aromat.“ Form dieser Kerne, neben der nur (bei C-alkyliertem Pyrrol u. Furan) eine olefin. Form möglich ist, die durch die Ggw. der wirklichen Doppelbindungen zuzurechnenden Ramanlinien zwischen 1550 u. 1600 cm^{-1} gekennzeichnet ist. (Gazz. chim. ital. 65. 5—13. Jan. 1935. Bologna, Univ., Lab. f. physik. Chemie.) R. K. MÜLLER.

A. A. M. Witte, *Lumineszenzerscheinungen bei Benzhydraziden und Benzsulfonhydraziden*. Ebenso wie die bereits für diese Eigg. bekannten Organomagnesiumhalogenide zeigen die Hydrazide u. Hydrazinderivv. aromat. Säuren Chemolumineszenz. Außer bei den bereits von HUNTRESS, STANLEY u. PARKER (C. 1934. I. 3165) beschriebenen cycl. Phthalsäurehydraziden verläuft bei 4-Nitro- u. 4-Aminophthalsäurehydrazid, Phthalsäurehydrazid, o-, m- u. p-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid, sowie bei o-, m-, p-Nitrobenzoesäure- u. Benzoesäurehydrazid selbst die Oxydation mittels schwachen Oxydationsmitteln unter Lumineszenzerscheinungen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 471—75. 15/5. 1935. Heerlen, Chem. Lab. d. röm.-kathol. Hochsch.) VOSSEN.

Catherine G. Le Fèvre, Raymond J. W. Le Fèvre und Kathleen W. Robertson, *Die Dipolmomente von p-Cymol, 2- und 3-Halogen-p-cymolen, Carvacrol und Thymol; p-Äthyltoluol; p-tert.-Butyltoluol, 1,3-Dimethyl-5-tert.-butylbenzol, tert.-Butylbenzol und dessen p-Nitroderivat*. Nach der Elektronentheorie organ. Verbb. spielen bei Substitutionsrkk. permanente u. temporäre Polarisierungseffekte in dem Molekül, das Substitution erleidet, eine Rolle. In Abwesenheit äußerer aktivierender Einflüsse wird ein Molekül nur den ersten Effekt zeigen, der deshalb durch eine Best. des Dipolmoments der betreffenden Substanz abgeschätzt werden kann. Vff. untersuchen nun eine Reihe von Substanzen, die sich vom p-Cymol ableiten, da hier die von der Methylgruppe ausgehenden Polarisationswrkkgg. durch die Isopropylgruppe neutralisiert werden, während gleichzeitig die beiden Gruppen sich in ihrer Raumbanspruchung beträchtlich unterscheiden. Das Dipolmoment des p-Cymols wurde in Bzl. bei 25° u. 45° u. in CCl_4 bei 0 u. 20° gemessen, es ist unter der Annahme, daß das Ultrarotglied gleich dem des p-Xylois ist, gleich Null. Das geht auch aus der Temp.-Unabhängigkeit der Polarisierung hervor. Die Dipolmomente folgender Derivv. des p-Cymols wurden in Bzl.-Lsg. bei 25° bestimmt, wobei $P_E + P_A = MR_D$ gesetzt wurde: 2-Chlor- 1,64, 3-Chlor- 1,66, 2-Brom- 1,76, 3-Bromcymol 1,71, Carvacrol 1,54, Thymol $1,54 \times 10^{-18}$ e. s. E. Die Momente der 2- u. 3-Substitutionsprodd. sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich, daraus geht hervor, daß bei der Aktivierung während der Substitution keine der beiden Stellen bevorzugt wird. Bemerkenswert ist, daß die Momente dieser Verbb. von denen der entsprechenden Benzolderivv. verschieden sind, die der Halogenderivv. sind von derselben Größenordnung wie die der p-Tolyhalogenide. Vff. führen dies auf eine Erhöhung der Polarisierbarkeit des p-Cymols gegenüber der des Bzl. zurück. Dies muß zu einer Erleichterung der Substitution mit elektrophilen Reagenzien führen u. dafür spricht die leichte Nitricierung u. Halogenierung des p-Cymols. Das Moment des p-Äthyltoluols ist in Bzl.-Lsg. bei 25° innerhalb der Meßgenauigkeit Null, wenn für das Ultrarotglied wieder der Wert für p-Xylol eingesetzt wird. Zum Vergleich werden dann noch die Momente des tert.-Butylbenzols u. einiger seiner Derivv., sowie des Nitrobenzols u. Toluols bei 25° gemessen, wobei wieder $P_E + P_A = MR_D$ gesetzt wurde: tert.-Butylbenzol 0,53, p-Nitro-tert.-butylbenzol 4,61, Nitrobenzol 3,95, p-tert.-Butyltoluol 0,35, Toluol 0,34 u. 1,3-Dimethyl-5-tert.-butylbenzol $0,25 \times 10^{-18}$ e. s. E. Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, daß bei tert.-Butylbenzolderivv. Induktionseffekte eine erhebliche Rolle spielen. (J. chem. Soc. London 1935. 480—88. April London, Univ. College.) THEILACKER.

Mario Milone, *Über das elektrische Moment einiger Derivate des heterocyclischen Ringes (C₂N₂O)*. Vff. bestimmt die Dipolmomente des heterocycl. Ringsystems (C₂N₂O), das in 3 Formen als Furazane (I), Azo xime (II) u. O x dia zole (III) vor-



kommt. Untersuchungen: Dimethylfuran, Kp_{749} 157°, Kp_{115} 28°. Dimethyloxidiazol, Kp_{745} 179°, Kp_{21} 31°. Methyläthylfuran, Kp_{711} 181°, Kp_{115} 36°. Phenylfuran, Kp_{21} 92°, F. 36°. p-Tolylfuran, Kp_{21} 100°, F. 52°. Methylphenylfuran, Kp_{11} 92°, F. 2°. 3-Phenyl-5-methylazoxim, Kp_{115} 82°, F. 41°. 3-Methyl-5-phenylazoxim, Kp_{115} 86°, F. 57°. Methylphenyloxidiazol, F. 67°. Diphenylfuran, F. 98°.

Diphenylazoxim, F. 108°. *Diphenylloxidiazol*, F. 138°. Die Furazane haben ein elektr. Moment zwischen 4 u. $4,7 \cdot 10^{-18}$, die Oxidiazole zwischen 3,3 u. $3,9 \cdot 10^{-18}$ u. die Azoxime zwischen 1,4 u. $1,65 \cdot 10^{-18}$. Die beobachteten Differenzen der verschiedenen elektrischen Momente der verschiedenen Formen des Ringes (C_2N_2O) schreibt Vf. den verschiedenen Momenten des Ringes u. nicht der Natur u. der Stellung der Substituenten zu. (Gazz. chim. ital. **65**. 152—58. Febr. 1935. Turin, Univ.) FIEDLER.

D. Teodorescu, *Über eine thermodynamische Beziehung*. Unter Verwendung einer von E. LUCATU (Bul. Soc. Chim. Romania **35** [1933]. Nr. 60) gefundenen Regel für das Verhältnis der Dampfdrucke von zwei aufeinanderfolgenden Gliedern gewisser organ. Reihen u. der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung wird eine Beziehung abgeleitet, deren Anwendbarkeit durch die Berechnung der Verdampfungswärme des Heptans bei 80° aus den Dampfdrucken u. spezif. Voll. von Heptan u. Hexan u. der Verdampfungswärme des letzteren geprüft wird. Der berechnete Wert für die Verdampfungswärme ist nur 1% größer als der experimentell gefundene. (Bul. Soc. rom. Fizica **36**. Nr. 62. 19—21. 1934. Lab. d'Optique, Faculté des Sciences Bucarest. [Orig.: franz.] WOITINEK.

E. W. R. Steacie, *Die Oxydation von Athan*. Vf. sucht die Kritik von BONE (C. 1935. I. 2799) zu entkräften. In seiner Antwort hierauf hält Bone die frühere Kritik aufrecht. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**. 62—64. 18/1. 1935. Leipzig, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

J. Sturman, *Die Oxydationsgeschwindigkeiten einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Peressigsäure in essigsaurer Lösung*. Vf. bestimmt die Oxydationsgeschwindigkeiten ungesätt. KW-stoffe durch Behandlung mit einer bestimmten Zeit noch vorhandenen Peressigsäure. Die Rk. verläuft nach der Gleichung einer bimolekularen Umsetzung; Abweichungen hiervon sind auf leichter oder schwerer oxydierbare Verunreinigungen der KW-stoffe zurückzuführen, die jedoch durch Vorbehandlung der KW-stoffe mit wenig Peressigsäure entfernt werden können. Wegen der geringen Löslichkeit in Eg. u. der geringen Oxydationsgeschwindigkeit des Äthylens wurde die Konstante dieses KW-stoffes durch Messung der von einer 20%ig. Peressigsäurelg. in der Zeiteinheit absorbierten Menge gasförmigen Äthylens ermittelt. Die Messungen wurden bei 25,8° ausgeführt; für einige der angewandten KW-stoffe werden die Darst.-Methoden angegeben. Ermittelt wurden folgende $K \cdot 10^3$: für Äthylen 0,190; Propylen 4,2; Penten-(1) 4,3; Buten-(2) 93; Penten-(2) 95; *asymm.* Dimethyläthylen 92; Trimethyläthylen 1240; Styrol 11,2; Allylbenzol 1,9; α -Phenylpropylen 46; Stilben 6,7; Isostilben 11,1; *asymm.* Dimethyläthylen 48; Cyclopenten 195; 1-Methylcyclopenten 2220; Cyclohexen 129; Inden 47; 1,4-Dihydronaphthalin 37; 1,2-Dihydronaphthalin 230. Es ist bemerkenswert, daß in den homologen Reihen Äthylen, Propylen, Buten-(2) bzw. *asymm.* Dimethyläthylen, Trimethyläthylen $\log K$ prakt. um den gleichen Wert erhöht wird, u. das Gleiche wird bei Cyclopenten u. Methylcyclopenten gefunden; Ersatz eines H-Atoms an der Doppelbindung durch die CH_3 -Gruppe bewirkt also die gleiche Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit; dieses ist jedoch nicht der Fall, wenn ein H-Atom durch eine Phenylgruppe substituiert wird. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **38**. 450—52. 1935. Delft.) SCHICKE.

Walter Hüchel, Agnes Kraemer und Friedrich Thiele, *Zur Kenntnis der Wurtzschen Synthese*. Die WURTZsche Synthese hat außer als prakt. synthet. Methode großen didakt. Wert (einfachste Strukturbeweise durch Synthese). Sie wurde im Rahmen von Staatsexamensarbeiten an den einfachsten, noch nicht beschriebenen Schulbeispielen durchgeführt. Verss. (genaue Vers.-Beschreibung im Original) waren nicht immer genau reproduzierbar, jedoch ergaben die Bromide mit Sicherheit bessere Ausbeuten an synthet. KW-stoffen als die Chloride. Außer den synthet. KW-stoffen entstehen, wie schon WURTZ beobachtete, gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe gleicher C-Zahl wie die zur Rk. gebrachten Halogenalkyle, nach SCHORIGIN (Ber. dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 3111. **41** [1908]. 2711. **42** [1909]. 2717) u. SCHLUBACH (Ber. dtsch. chem. Ges. **52** [1919]. 1910. **55** [1922]. 2889) teils durch Disproportionierung von Radikalen, teils durch Zers. intermediär gebildeter Na-Alkyle. Auch das Lösungsm. scheint meist an der Rk. teilzunehmen, da das Verhältnis gesätt. zu ungesätt. KW-stoff $\gg 1$ — Unters.-Ergebnisse einiger Beispiele: (Lösungsm.: Xylol, Umsetzung mit K-Na-Legierung): 1. C_6H_5Br : 14—33,5% der theoret. Ausbeute an Athan (I), 1—23% Äthylen (II), 0—40% Butan (III). 2. C_6H_5Cl : 20,5—32% I, 2—5,5% II, 3,3—16% III. 3. CH_3Cl : keine Rk. 4. CH_3Br : 12,5% I, 5. $CH_3Br + n-C_4H_9Br$: 3% I, 9,4% Propylen (IV), 7,5% III, 44% Hexan (bei 30° Rk.-Temp.). 6. $CH_3Br + i-C_4H_9Br$: 7—16% I, 15 bis

18,5% IV, 34—41% *Isobutan* (20—40° Rk.-Temp.). Zahlreiche weitere Unters.-Ergebnisse, teils auch in anderen Lösungsm., teils auch mit Na statt K-Na-Legierung siehe im Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] 142. 207—17. 9/4. 1935. Greifswald, Univ.) GELMROTH.

D₂. Präparative organische Chemie: Naturstoffe.

E. E. Reid, F. O. Cockerille, J. D. Meyer, W. M. Cox jr. und J. R. Ruhoff, *Oleylalkohol* (9,10-Octadecenol-1). Erhitzen von *Ölsäurebutylester* (aus k. gepreßtem Olivenöl durch 20-std. Kochen mit Butylalkohol u. konz. H₂SO₄ in ca. 70°/0 Ausbeute) mit Na u. wasserfreiem Butylalkohol führt in 82—84% Ausbeute zu *Oleylalkohol*. Das Verf. mittels Butylalkohol ist allgemein zur Red. von *Estern* zu *Alkoholen* in ausgezeichneten Ausbeuten geeignet. (Organ. Syntheses 15. 51—54. 1935.) BEHRLE.

R. W. Bost und M. W. Conn, *n-Propylsulfid*. Kochen einer alkoh. Lsg. von Na₂S mit *n*-Propylbromid liefert in 69—86% Ausbeute (C₃H₇)₂S. Entsprechend können *Di-n-butyl-* u. *-sek.-amylsulfid* dargestellt werden. (Organ. Syntheses 15. 72—73. 1935.) BEHRLE.

C. J. M. Fletcher und C. N. Hinshelwood, *Der Einfluß von Wasserstoff auf die Zersetzung von Acetaldehyd*. Mit dem früher (C. 1933. II. 1297) beschriebenen App. u. derselben Methode wird die Wrkg. von H₂ auf die therm. Zers. von CH₃CHO bei 556° im Druckbereich von 5—100 mm CH₃CHO untersucht. In diesem Bereiche zeigt die Kurve, die die reziproke Halbwertszeit (*t*_{1/2}) in Abhängigkeit von dem Anfangsdruck (*p*₀) des CH₃CHO darstellt, ausgeprägte Richtungsänderungen, die mit dem Wechsel der überwiegenden Aktivierungsart in Zusammenhang gebracht werden. Ein deutlich verschiedener Einfluß des H₂ auf die einzelnen Kurvenabschnitte würde darauf schließen lassen, daß irgendeine Aktivierung bevorzugt ist. Die Messungen ergeben jedoch keine sehr erheblichen Unterschiede, so daß man in erster Annäherung folgern kann, daß bei der Energieübertragung durch die Stöße mit H₂ kein Aktivierungszustand gegenüber einem anderen begünstigt wird. Ferner geht aus dem Kurvenverlauf hervor, daß durch die schrittweise Zugabe von H₂ die Rk.-Geschwindigkeit dauernd erhöht wird, ohne einen Grenzwert zu erreichen. Die Wrkg. von vergleichbaren Wasserdampfzusätzen ist erheblich kleiner als diejenige von H₂. Wie 2 Meßreihen mit bzw. ohne H₂-Zusatz bei *p*₀ = 200 mm (*p*_{H₂} = *p*₀) u. Temp. von 500—564° zeigen, ist der H₂-Zusatz ohne Einfluß auf die Aktivierungsenergie; denn für diese ergibt sich in beiden Fällen aus der ARRHENIUSschen Gleichung der Wert *E* = 49,5 kcal. — Die Ergebnisse dieser Unters. bedingen eine Abänderung der früheren Deutung der Befunde von HINSHELWOOD u. ASKEY (C. 1927. II. 2033) bzgl. der relativen Aktivierungsausbeuten von Stößen zwischen Aldehydmoll. unter sich bzw. mit H₂-Moll. (Trans. Faraday Soc. 30. 614—19. 1934.) ZEISE.

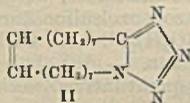
F. Arndt, *Nitrosomethylharnstoff*. CH₃·N(NO)·CO·NH₂ läßt sich darstellen in 84—98% Ausbeute durch Einw. von HNO₂ auf das durch Kochen von CH₃NH₂·HCl mit KCNO in W. erhaltene CH₃·NH·CO·NH₂ oder in 35—38% Ausbeute durch Einw. von HNO₂ auf das Rk.-Prod. aus wss. NH₃, (CH₃)₂SO₄ u. KCNO. (Organ. Syntheses 15. 48—50. 1935.) BEHRLE.

Walter Hückel und Werner Gelmroth, *2-Cyclopentyl-äthanol-1*. 50 g Cyclopentanon gaben mit Bromessigsäuremethylester nach REFORMATZKY ca. 25 g Oxyester; hieraus mit HBr-Eg. u. Zn u. nachfolgender Hydrierung mit Pt-Oxyd 10 g *Cyclopentylessigester*; dieser in absol. A. mit 9 g Na nach BOUVEAULT reduziert zu 4,2 g (2-mal dest.) *Cyclopentyläthanol*, C₇H₁₄O, Kp.₇₇₀ 183—184°; D₄^{22,3} 0,9189; n_D^{22,8} = 1,45423; n_H^{22,8} = 1,45647; n_D^{22,7} = 1,46227; M_x = 33,66 (ber. 33,71); M_H = 33,81 (ber. 33,85); M₃ = 34,17 (ber. 34,21). Derivv.: *Saures Phthalat*, C₁₅H₁₈O₄, F. 73,5° (aus PAe.); *Phenylurethan*, C₁₄H₁₉O₂N, F. 47,5° (aus PAe.); *p-Nitrobenzozat*, C₁₄H₁₇O₄N, F. 27° (aus PAe.). (Vgl. die isomeren *Äthylcyclopentanoole*, HÜCKEL u. GELMROTH, C. 1935. I. 1213). (J. prakt. Chem. [N. F.] 142. 205—06. 9/4. 1935. Greifswald, Univ.) GELMROTH.

L. Ruzicka, M. Hürbin, M. W. Goldberg und M. Furter, *Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen*. 7. Herstellung 7- bis 18-gliedriger gesättigter und ungesättigter cyclischer Imine durch Reduktion von Thioisoximen. (6. vgl. C. 1935. I. 1387.) Die C. 1934. I. 394 referierten Unters. werden in verschiedenen Richtungen weiter ausgedehnt. Die dort wiedergegebene Äußerung, daß die cycl. Imine in der Gegend des 9-Ringes einen Anstieg der D. aufweisen, ist unrichtig. In einer Tabelle sind die spezif. Gewichte bei 20° von vielgliedrigen cycl. Iminen, KW-stoffen u. Ketonen in Vergleich

gesetzt. — Alle bisher hergestellten 16- bis 18-gliedrigen cycl. Imine zeigen einen sehr feinen, aber für prakt. Verwendung zu schwachen Moschusgeruch. Von den durch Varianten des Moschusgeruches ausgezeichneten Verb.-Reihen der höhergliedrigen Ringsysteme weisen den qualitativ besten Geruch die Lactone auf, dann folgen die Ketone u. schließlich die Carbonate von Diglykolen, die Glykolester u. die Imine.

Cyclohexanonthioisoxim, C₆H₁₁NS (I), aus Cyclohexanonisoxim mit P₂S₅ in Xylol (100°; 1 Stde.) u. Behandlung mit verd. NaOH, Krystalle, F. 107—109°. — *Cycloheptanonthioisoxim*, F. 82—83°. — Elektrolyt. Red. von I ergibt *Hexamethylenimin*, Kp.₇₂₀ 130—134°. Hydrochlorid, C₆H₁₄NCl, F. 230—232°. — *Cyclopentanonthioisoxim* wird in besserer Ausbeute als früher aus *Cyclopentanonisoxim* (aus Cyclopentanoneanon; F. 133°) dargestellt. — *Pentadecamethylenimin*, C₁₅H₃₁N, Kp._{0,2} 112—115°, F. 50—51°; D.₄²⁰ 0,8527; n_D²⁰ = 1,4630; n_D²⁵ = 1,4562. — *Hexadecamethylenimin*, D.₄²⁰ 0,8470; n_D²⁰ = 1,4622; n_D²⁵ = 1,4561. — *Cycloheptadecanonisoxim*, aus Cycloheptadecanon mit N₃H, F. 124—125°. — *Cycloheptadecanonthioisoxim*, C₁₇H₃₃NS, F. 110—111°. — *Heptadecamethylenimin*, C₁₇H₃₅N, Kp._{0,5} 142—147°; F. 64—66°; D.₄²⁰ 0,8435; n_D²⁰ = 1,4622; n_D²⁵ = 1,4565. Acetat, C₁₉H₃₉O₂N, F. ca. 68°. — *Cyclodipentadecamethylenimin*, C₂₀H₄₂N₂, D.₄²⁰ 0,8477; n_D²⁰ = 1,4623; n_D²⁵ = 1,4601. — *Isoxim des Cyclohexadecen-(8)-on-(I) (Norzibeton)*, C₁₆H₃₃ON, aus Norzibeton mit N₃H, F. 112—113°. — *Norzibetonthioisoxim*, C₁₆H₂₉NS, F. 93—94°. Daraus 7,8- oder (und?) 8,9-*Dehydrohexadecamethylenimin*, C₁₆H₃₁N, F. 36—37°; D.₄²⁰ 0,8579; n_D²⁰ = 1,4726; n_D²⁵ = 1,4655. Pikrolonat, C₂₈H₃₉O₅N₅, F. 199—200°. — *Zibetonisoxim*, C₁₇H₃₁ON, F. 121—122°. — *Tetrazol aus Zibeton*, C₁₇H₃₀N₄ (II), aus Zibeton mit einem Überschuß von N₃H in Ggw. von HCl, F. 90—91°. — *Zibetonthioisoxim*, C₁₇H₃₁NS, Kp._{0,15} 210—220°; F. 119—120°. — 8,9-*Dehydroheptadecamethylenimin*, C₁₇H₃₃N, Kp._{0,1} ca. 128°; F. 28



bis 29°; D.₄²⁴ 0,8830; n_D²⁴ = 1,4848. Pikrolonat, C₂₇H₄₁O₅N₅, F. 196—197°. Succinat, F. 120°. (Helv. chim. Acta 18. 659—67. 2/5. 1935. Zürich, Techn. Hochsch.) BEHRE.

B. W. Malishev, Die direkte Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Olefinen unter der katalytischen Einwirkung von Phosphorperoxyd. Zur Alkylierung arom. KW-stoffe stellt P₂O₅ einen sehr wirksamen Katalysator dar, doch hängt seine Wrkg., da es in KW-stoffen unl. ist, von der Herst. u. Erhaltung einer großen Kontaktobersfläche ab. Vf. wendet daher zur Erhaltung des P₂O₅ im kolloidalen Zustand Schutzkolloide u. Peptisationsmittel an. Für ersteren Zweck eignete sich am besten Ruß (Lampenschwarz), zur Peptisation der Ruß-P₂O₅-Dispersionen in KW-stoffen war Kresol sehr geeignet. Im allgemeinen beginnt die Alkylierung der KW-stoffe mit Olefinen in Ggw. obigen Katalysators bei etwa 150° u. erreicht ein Optimum bei 200—250° bei Drucken bis zu 40 at. Auf die Autokondensation der niederen Olefine übt P₂O₅ prakt. keinen Einfluß aus, höhere werden, jedoch nur in geringem Grade, zu Naphthalinen polymerisiert. Wie aus der Bldg. von Iyobutylbenzol aus Bzl. u. Diisobutylene hervorgeht, wird letzteres unter diesen Bedingungen depolymerisiert. Vf. haben in Ggw. von P₂O₅-Dispersionen Bzl. u. Äthylen, Bzl. u. Isobutylene, Toluol u. Propylen u. Naphthalin u. Äthylen kondensiert.

Versuche. Benzol-Äthylenkondensation. In ein Gemisch von 708 g Bzl., 50 g P₂O₅, 24 g Ruß u. 10 g Kresol bei 250° unter Rühren mit 27 at Druck Äthylen eingeleitet; durch Fraktionierung: 1,6 (Volumen-%) Bzl., 23,1% Monoäthylbenzol (Kp. 135,5 bis 135,6°), 42,3% isomere Diäthylbenzole, 24,4% isomere Triäthylbenzole u. 8,5% höhere Äthylbenzole (aus dieser Fraktion: Hexäthylbenzol, Nadeln aus A., F. 128 bis 129°). — **Benzol-Isobutylkondensation.** Ausgeführt wie vorige bei 200—240°; durch Fraktionierung: 3,3% unverändertes Butylen, 20,7% unverändertes Bzl., 47,9% Monobutylbenzol (Kp. 165—170°), 17,0% isomere Dibutylbenzole (daraus 1,4-Di-*tert.*-butylbenzol, C₁₄H₂₂, Kp. 234—236°, F. 76°) u. 11,0% höhere Butylbenzole u. Rückstand. — **Toluol-Propylenkondensation.** 1000 cem Toluol, 50 g P₂O₅, 25 g Ruß u. 5 cem Kresol mit Propylen bei 80 at u. gewöhnlicher Temp. behandelt, dann auf 150° erhitzt; nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verf. u. Fraktionierung (1600 cem Destillat): 531 cem einer Fraktion unterhalb des Kp. von p-Cymol, 750 cem p-Cymolfraktion vom Kp. 171,5—193,5° (daraus 600 cem p-Cymol, Kp. 177,3°; d₄²⁰ = 0,8575) u. 310 cem einer höhersd. Fraktion. — **Naphthalin-Äthylenkondensation.** Ausgeführt bei 250° u. 40 at Druck, erhalten eine Fl. vom Kp. 210—322°, die ein Gemisch von Mono- u. Diäthyl-naphthalinen war. (J. Amer. chem. Soc. 57. 883—84. 8/5. 1935. Emeryville, California, Research Laboratories of the Shell Development Company.) SCHICKE.

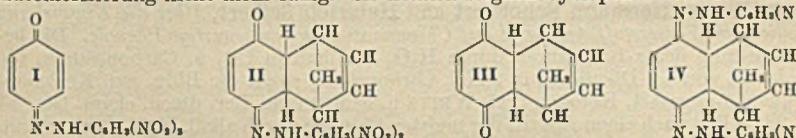
Fr. Hein und Fr. Wagner, Darstellung des 2,4,6-Triaminotoluols und verwandter Amine durch katalytische Hydrierung. (Vgl. C. 1935. II. 506.) Vff. haben gefunden, daß man 2,4,6-Trinitrotoluol katalyt. glatt zum 2,4,6-Triaminotoluol (I) reduzieren kann, u. zwar am besten mit Pd-BaSO₄ als Katalysator. Die Red. verläuft auch in hochprozentigem A., welcher wegen der Löslichkeitsverhältnisse u. besseren Isolierung statt W. gewählt wurde, rasch genug. — Andere aromat. Polynitroverb. werden unter den gleichen Bedingungen nicht immer so glatt u. vollständig reduziert. Besonders die Einführung einer tert.-Butylgruppe in das 2,4,6-Trinitrotoluol wirkt stark hemmend, denn im künstlichen Moschus wird prakt. nur ein NO₂ reduziert, vermutlich das zum tert.-Butyl p-ständige. tert.-Butyl scheint also auf die beiden benachbarten NO₂-Gruppen schützend zu wirken. Im 2,4,6-Trinitro-1,3-xylole sind 2 NO₂-Gruppen reduzierbar; zweifellos ist das 2-ständige NO₂ schwer angreifbar. Zu betonen ist aber, daß es sich hier nicht um absol. Hemmungen, sondern nur um stark verschiedene Hydrierungsgeschwindigkeiten handelt, denn die Rk. geht nach Erreichung jener Stufen, obwohl langsam, weiter. Auch 2-Amino-3-nitrotoluol läßt sich auf diese Weise reduzieren. — Das so erhaltene I war, entgegen den Literaturangaben, nicht anfangs ölig, sondern gleich fest, u. es schm., besser zers. sich ziemlich hoch (118—121°). Zu seiner Charakterisierung haben Vff. sein Verh. bei der Diazotierung u. seine Eignung zur Kupplung untersucht. Die Diazotierung verlief nicht einheitlich u. war von der Konz. abhängig, worauf die Nichterfüllung des BEERSchen Gesetzes seitens der orangenen Lsgg. schließen ließ. Günstiger war das Verh. bei der Kupplung mit Diazobenzolsulfosäure, welche sich auch titrimetr. verfolgen ließ. I reagiert mit 2 Moll. Diazobenzolsulfosäure, offenbar unter Bldg. des Farbstoffs C₆(CH₃)¹(NH₂)₂^{2,4,6}(N₂·C₆H₄·SO₃H)₂^{3,6}. Die Farbstofflsgg. waren intensiv orangen u. erfüllten das BEERSche Gesetz. — Vff. haben noch das *Reineckat des I* dargestellt, welches jedoch zu I. ist, um für quantitative Zwecke in Betracht zu kommen.

Versuche. Die Red. wurde in der üblichen Apparatur vorgenommen; Skizze der Schüttelente im Original. 20 g Trinitrotoluol wurden in 500 cem A. mit 5 g vor-reduziertem 1%ig. Pd-BaSO₄ bei ca. 170 Schwingungen pro Min. reduziert; Dauer 4—5 Stdn., durchschnittlicher Verbrauch von 19 500 cem H. Zur Klärung alkoh. Suspension von 1 g akt. Kohle zugegeben, noch 1/2 Stde. geschüttelt, über Nacht stehen gelassen u., da I in der wss.-alkoh. Lsg. äußerst luftempfindlich ist, im H-Strom filtriert (Skizze des App. im Original). Aus dem hellgelben Filtrat durch Dest. im H-Strom bei 20—30 mm u. 40° A. u. W. entfernt, Rückstand im H₂SO₄-Vakuum getrocknet, aus Chlf. umkrystallisiert, mit A.-A. (1:1), dann A. gewaschen u. im H₂SO₄-Vakuum getrocknet. Das mit ca. 60% Ausbeute rein erhaltene 2,4,6-Triaminotoluol (I), C₇H₁₁N₃, ist schwach gelblich, kristallin, jetzt relativ luftbeständig, F. 121° bei Vorwärmen auf 115°, gut l. in W., CH₃OH, Aceton u. Pyridin, zwl. in A., Chlf., Essigester u. Dioxan, fast unl. in Ä., Isopropyläther, CCl₄ u. Lg. — *Reineckat*, C₇H₁₁N₃, H[Cr(SCN)₄(NH₂)₂]. Mit frisch bereiteter, k. gesätt. wss. Lsg. des REINECKE-Salzes teils aus der salzsauren Lsg. des I-Hydrochlorids unter Zusatz von Na-Acetat, teils aus der Lsg. des freien I oder seines Acetats in Ggw. von NH₄-Acetat; Nd. mit A. u. Ä. gewaschen u. über P₂O₅ getrocknet. Bläht sich in Ä. auf u. läßt sich aus wss.-alkoh. Lsg. mit Ä. nicht fällen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 856—64. 8/5. 1935. Leipzig, Univ.) LINDENBAUM.

F. B. Wells und C. F. H. Allen, 2,4-Dinitroanilin. Erhitzen von techn. 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol mit CH₃CO₂NH₂ auf 170° (6 Stdn.) unter Einleiten von NH₃ ergibt 68—76% Ausbeute an rohem 2,4-Dinitroanilin. (Organ. Syntheses 15. 22—23. 1935.) BEHRLE.

Walter M. Lauer und Sidney E. Miller, Struktur der Oxyazoverbindungen. Über die Frage nach der wahren Struktur der Oxyazoverbb., welche bekanntlich sowohl durch Einw. von Arylhydrazinen auf Chinone als auch durch Kuppeln von Diazoniumsalzen mit Phenolen dargestellt werden können, liegen zahlreiche Unterr. vor. Vff. suchen die Frage mittels der „Diensynthese“ von DIELS u. ALDER zu lösen. Wenn nämlich die Oxyazoverbb. in einer tautomeren chinoiden Form existieren können, so sollten sie zu genannter Synthese befähigt sein. Als Komponente wurde Cyclopentadien gewählt. 2,4-Dinitrobenzolzophenol (I; chinoide Form) gab mit demselben ein Additionsprod. 1:1, welchem Formel II zuzuschreiben wäre. Die Richtigkeit derselben konnte wie folgt bewiesen werden: Das bekannte Cyclopentadien-p-benzoquinon (III) lieferte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Dihydranon IV, u. dieses wurde auch durch Kondensation von II mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhalten. — Ein Methyl- u. ein Bromderiv. des I gaben ebenfalls Additionsprodd. mit Cyclopentadien, während die Rk.

bei einer Anzahl anderer Oxyazoverbb. u. desgleichen beim Methyl-, Acetyl- u. Benzoylderiv. des I versagte. *p*-Chinonazin, $O:C_6H_4:N:N:C_6H_4:O$, welches aus 2 chinoiden Gruppen, jede ident. mit der in I enthaltenen, zusammengesetzt ist, addierte erwartungsgemäß 2 Moll. Cyclopentadien. — In der Erörterung dieser Resultate wird auf die Arbeit von BORSCHÉ u. Mitarbeitern (C. 1929. II. 1657) hingewiesen. Es steht jetzt fest, daß gewisse „Oxyazo“-Verbb. fähig sind, in der chinoiden Form zu reagieren. In Übereinstimmung mit BORSCHÉ wurde gefunden, daß sich nur negativ substituierte „Oxyazo“-Verbb. derartig verhalten können. Möglicherweise wird die chinoid Struktur des I durch innere Salzbdg. zwischen einem NO_2 u. dem NH stabilisiert. In diesem Zusammenhang wird auf eine Arbeit von WILLSTÄTTER u. Mitarbeitern (C. 1930. I. 1135) hingewiesen. — Es wurden noch Verss. mit verschiedener Acidität des Mediums ausgeführt. Die Ausbeuten an II betragen in 1-molarer Lsg. von Na-Acetat in Eg. 20,1%, in Eg. 29,4%, in 1- u. 2-molarer Lsg. von Chloressigsäure in Eg. 37,2 u. 46,3%; sie nehmen also mit steigender Acidität des Mediums zu. Man darf danach annehmen, daß sich Salze vom Typus $[O:C_6H_4:N:NH_2 \cdot Ar]^+X^-$ bilden. — Die durch Alkylierung u. Acylierung der „Oxyazo“-Verbb. gebildeten Verbb. sind O-Derivv. u. demnach zur Tautomerisierung nicht mehr fähig. Sie können folglich Cyclopentadien nicht addieren.



Versuche. Darst. des I: 1. Aus Chinon u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin. 2. 7,6 g $NaNO_2$ in 40 cem eisgekühlte konz. H_2SO_4 eingerührt, bis zur Lsg. auf höchstens 65° erwärmt, nach Erkalten 18,3 g 2,4-Dinitroanilin eingerührt, 4 Stdn. bei 10–15° stehen gelassen, in Eis-W. gegossen, Filtrat in Lsg. von 9,4 g Phenol u. 150 g Na-Acetat in 300 cem Eg. eingerührt, erst bei 10–15°, dann bei 5°, Nd. mit W. gewaschen. Aus CH_3OH , F. 185–186°. Mit Acetanhydrid in Pyridin das Acetylderiv., aus Eg., F. 135 bis 136°. Benzoylderiv., F. 163,5–164,5°. Mit $(CH_3)_2SO_4$ in 2-n. NaOH der Methyläther, aus Essigester, F. 176–177°. — 2',4'-Dinitro-4-oxy-3-methylazobenzol, $C_{13}H_{11}O_5N_4$. Analog mit Toluchinon bzw. o-Kresol. Aus Bzl. rote Nadeln, F. 172,5–173,5°, aus verd. A. oder Eg. orangegelb, F. 158–160°. Benzoylderiv., F. 182–183°. — 2',4'-Dinitro-4-oxy-3-bromazobenzol, $C_{12}H_7O_5N_4Br$. Aus Bromchinon u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin in A. + wenig konz. HCl; später mit W. bis zur Trübung verd. u. gekühlt. Aus CH_3OH oder Bzl. rotbraune Nadeln, F. 186–187°. — 2',4'-Dinitro-4-oxy-3,5-dibromazobenzol. Analog aus 2,6-Dibromchinon oder durch Bromieren von I. F. 211–212°. Benzoylderiv., $C_{17}H_{10}O_6N_4Br_2$, F. 198–199°. — 2',6'-Dibrom-4'-nitro-4-oxyazobenzol, $C_{12}H_7O_5N_3Br_2$. Aus diazotiertem 2,6-Dibrom-4-nitroanilin u. Phenol wie oben. Aus wss. CH_3OH , dann Chlf. rotbraune Nadeln, F. 153–153,5°. — 2'-Nitro-4-oxyazobenzol-4'-carbonsäure. Aus diazotierter 3-Nitro-4-aminobenzoessäure u. Phenol. Aus wss. CH_3OH , F. 252–254°. Acetylderiv., $C_{16}H_{11}O_6N_3$, F. 214–216°. — Verb. $C_{17}H_{14}O_5N_4$ (II). 2,5 g I u. 5 cem Cyclopentadien in 25 cem Eg. 5 Stdn. auf Dampfbad erhitzt, verschlossen 10 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Darst. gelang auch in Bzl. Aus Eg., Essigester, Pyridin oder Acetanhydrid dunkelrote, im reflektierten Licht grüne Krystalle, F. 167–168°, unl. in wss. Lauge. — Cyclopentadien-*p*-benzochinondi-[2,4-dinitrophenylhydrazon] (IV), $C_{23}H_{18}O_8N_8$. 1. Aus II, 2,4-Dinitrophenylhydrazin u. etwas konz. HCl in sd. absol. A. (2–3 Stdn.). 2. Lsg. von III, 2,4-Dinitrophenylhydrazin u. etwas konz. HCl im Eisschrank über Nacht stehen gelassen. Aus Nitrobenzol + A. dunkelrote, im reflektierten Licht bläuliche Krystalle, F. 258–260° (Zers.). — Verb. $C_{18}H_{16}O_5N_4$. Aus 2',4'-Dinitro-4-oxy-3-methylazobenzol u. Cyclopentadien wie oben. Aus Bzl.- CH_3OH rote Krystalle, F. 162–163°, unl. in k. wss. Laugen, l. in CH_3ONa -Lsg. (tief blauviolett). — Cyclopentadienoluchinondi-[2,4-dinitrophenylhydrazon], $C_{24}H_{20}O_8N_8$. Aus vorigem (in A.) bzw. aus Cyclopentadienoluchinon (in sd. CH_3OH , dann Eisschrank) analog IV. Bläulichschwarz, krystallin, aus Nitrobenzol oder Pyridin, F. 252–253° (Zers.). — Verb. $C_{17}H_{13}O_5N_4Br$. Aus 2',4'-Dinitro-4-oxy-3-bromazobenzol u. Cyclopentadien. Blauschwarz, krystallin, aus Eg., F. 176–177°. — Verb. $C_{22}H_{20}O_3N_2$. *p*-Chinonazin in Bzl. gel., unter Eiskühlung Cyclopentadien zugesetzt, nach 2 Tagen filtriert u. im Vakuum verdampft. Aus Essigester + PAc., dann Essigester gelb, krystallin, F. 149–150°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 520–25. März 1935. Minneapolis [Minnesota], Univ.)

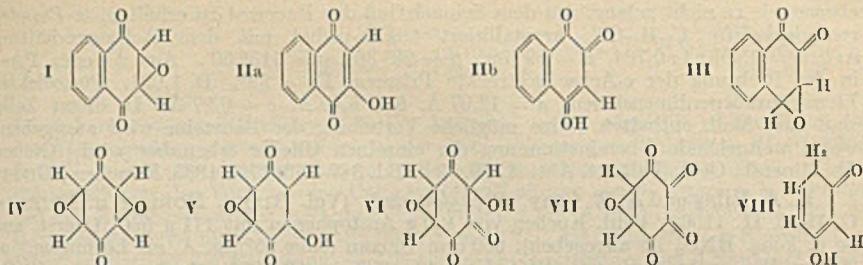
LINDENBAUM.

E. Wertheim, *Orthanilsäure* (*Anilin-o-sulfonsäure, o-Aminobenzolsulfonsäure*). Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Bis-[o-nitrophenyl]-disulfid, konz. HCl u. konz. HNO₃ bei 70° ergibt in 84% Ausbeute *o-Nitrobenzolsulfonylchlorid*, das bei Hydrolyse mit sd. wss. Na₂CO₃ u. darauffolgender Red. mit Eisenfeilspänen u. Essigsäure in 57% Ausbeute *o-NH₂·C₆H₄·SO₃H* liefert. (*Organ. Synthesen* 15. 55—58. 1935.) BEHRLE.

Daniel Gardner, Michel Procofief, Georges Jusov und Maria-Luciana Caselli, *Synthese des Carvacrols*. Vff. haben zuerst p-Cymol (aus Terpentinol) über Nitrocymol, Cymidin, dessen Hydrochlorid, Diazocymol in *Carvacrol* umgewandelt. Dieses ist ein schwach rosafarbenes Öl, Kp. 236°, F. 0,5°, D.¹⁶ 0,981, n_D = 1,5254, wl. in W. (elektr. Leitfähigkeit sehr schwach), sl. in A., Ä., Aceton. Ist ein vorzügliches Lösungsm. für Harze, Wachse u. Fette. — Sodann haben Vff. das *Carvacrol* rein synthet. dargestellt, u. zwar durch Kondensation von o-Kresol mit Isopropylalkohol in Ggw. von P₂O₅. Dieses Prod. besaß, abgesehen von einem ganz geringen Unterschied in der Färbung, dieselben Eigg. wie das obige. — *Carvacrol* ist eine amphotere Verb. Es kann zahlreiche Substitutionsderiv. liefern. Hervorzuheben ist, daß man die *Carvacrol-carbonsäure*, im Gegensatz zur *Salicylsäure*, ohne jeden Druck darstellen kann. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1114—15. 25/3. 1935.) LINDENBAUM.

Ernst Weitz, Hermann Schobbert und Heinrich Seibert, *Über die Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf Chinone und auf mehrwertige Phenole*. Die bekannte Spaltung der α -Ketosauren durch H₂O₂ + Alkali in CO₂ u. Carbonsäuren, die Autoxydation von 1,2-Diketonen in 2 Mol. Carbonsäure, sowie die Bldg. sog. Ketoxido-verb. aus α,β -ungesätt. Ketonen (vgl. WEITZ u. SCHEFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 54 [1921]. 2327) ließ auch einen Angriff der meisten Chinone durch alkal. H₂O₂ voraussehen. Aus α -Naphthochinon entstand unter diesen Bedingungen die *Oxidoverb. I*, das sog. *Diketotetrahydronaphthylenoxyd*, das bereits ZINCKE (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 25 [1892]. 3599) aus α -Naphthochinon mit Chlorkalk erhalten hatte. Nach TEICHER u. WEIL (Ber. dtsch. chem. Ges. 38 [1905]. 3376) entsteht aus β -Naphthochinon das *Oxy-naphthochinon* (*Naphthalinsäure*) IIa bzw. IIb, das auch aus dem Oxyd des α -Naphthochinons mit stärkerem Alkali gebildet wird (vgl. ZINCKE, l. c.); von den gegen alkal. H₂O₂ reaktionsfähigen Gruppen C:C:O u. CO·CO reagiert also erstere leichter, die zunächst entstehende *Oxidoverb. (III)* wird offenbar durch das Alkali sofort umgelagert. Aus dem Umsetzungsprod. des p-Benzochinons mit alkal. H₂O₂ (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 54 [1921]. 2328) konnte die erwartete Mono- oder Dioxido-verb. bislang nicht isoliert werden. Wendet man jedoch einen großen Überschuß von H₂O₂ an, so erhält man nach Fällung mit BaCl₂ ein *Ba-Salz* der Zus. C₁₀H₆O₃·Ba, das mit H₂SO₄ in salpetersaurer Lsg. *Traubensäure*, in salzsaurer Lsg. die „*Chloräpfelsäure II'*“ von KUHN u. EBEL (vgl. C. 1925. II. 183) liefert. Die als Ba-Salz abgetrennte Säure muß eine Äthylendioxydicarbonsäure sein, u. Zers. des Salzes in äth. Lsg. führte tatsächlich zur *cis-Äthylendioxydicarbonsäure* (vgl. KUHN u. EBEL, l. c.); zu ihrer Darst. kann man statt vom fertigen Chinon auch vom Hydrochinon ausgehen. Die Rk. stellt eine bequeme Methode zur Darst. dieser Säure u. der aus ihr leicht zu erhaltenden Traubensäure dar; die in geringem Maße schon in der Oxydationsfl. vorliegende Traubensäure kann vor Abscheidung des Ba-Salzes der Oxidodicarbonsäure als Ca-Salz ausgefällt werden, außerdem entsteht noch Ameisensäure u. viel CO₂, Oxalsäure wurde nur gelegentlich gefaßt. Im Verlauf der Rk. dürfte aus dem Chinon zunächst die Dioxido-verb. IV entstehen, die über V u. VI in ein Tetraketon VII übergeht, das schließlich rein oxydativ abgebaut, oder zunächst durch das Alkali aufgespalten wird. Die *cis*-Stellung der beiden Carboxylgruppen ist durch die ringförmige Struktur der Verb. IV—VII verständlich. Wie Benzochinon wird auch *Toluchinon* schnell oxydiert, die Rk.-Prodd. sind jedoch noch nicht aufgeklärt. *Chloranil* wird durch alkal. H₂O₂ nicht oxydiert bzw. aufgespalten, sondern unter Hydrolyse zweier Cl-Atome in Chloranilsäure verwandelt. *Brenzcatechin* verhält sich ähnlich wie das p-Hydrochinon; als Rk.-Prodd. wurden Traubensäure u. in geringer Menge *cis-Äthylendioxydicarbonsäure* isoliert, außerdem entsteht bei der Rk. noch eine zuckerähnliche Substanz. Die Oxydation des *Resorcins* dürfte über die Enolforn VIII verlaufen. In ähnlicher Weise reagiert auch *Pyrogallol*, doch sind bei den beiden letzteren Verb., bei denen der Abbau zu CO₂ stark in den Vordergrund tritt, die Rk.-Prodd. noch nicht aufgeklärt. *Phenol* scheint mit H₂O₂ + Alkali nicht zu reagieren, *Phenanthrenchinon* wird glatt zur Diphensäure aufgespalten u. *Anthrachinon* wird überhaupt nicht angegriffen.

Versuche. *Oxidoverb. des α -Naphthochinons* (α -Naphthochinonoxyd), C₁₀H₆O₃, aus α -Naphthochinon (3,2 g) mit 30%/ig. H₂O₂ (15 ccm) u. 2-n. NaOH (20 ccm) unter



Kühlung, Nadeln aus Eg. oder A., F. 136°. — *Einwirkung von H₂O₂ + Alkali auf Benzochinon oder Hydrochinon.* 1. $\frac{1}{10}$ Mol. Hydrochinon mit $\frac{9}{10}$ Mol. 30%ig. H₂O₂ u. sodann mit 150 cem 2-n. NaOH versetzt; nach Beendigung der Gasentw. mit Eg. schwach angesäuert u. mit BaCl₂ versetzt: *Ba-Salz der cis-Äthylenoxydicarbonsäure*, C₄H₂O₅Ba, stark lichtbrechende Krystalle. 2. 11 g Hydrochinon mit 90 cem 30%ig. H₂O₂ auf 70–80° erwärmt u. ca. 150 cem 2-n. NaOH zutropfen lassen, Ba-Salz wie oben gefällt. Gewinnung der bei der Oxydation entstandenen *Traubensäure* durch Fällung mit CaCl₂ vor Zugabe des BaCl₂. *Freie cis-Äthylenoxydicarbonsäure*, aus dem Ba-Salz nach KUHN u. EBEL (l. c.), F. 149°. Zur Umwandlung in die *Traubensäure* ist Isolierung der freien Oxidssäure nicht nötig; sie ist aus dem Ba-Salz durch Lösen in h. verd. HNO₃ mit der berechneten Menge H₂SO₄ darstellbar. Identifizierung durch Farbrkk. u. *Dimethylester*. — „*Chloräpfelsäure II'*“, C₄H₂O₅Cl, aus dem Ba-Salz, gel. in h. 20%ig. HCl, mit der berechneten Menge H₂SO₄ aus Ä.-Pac. F. 152–153°; *saures Pyridinsalz*, C₄H₅O₅Cl, C₅H₅N, aus den Komponenten in Methanol, aus Methanol F. 146°. — *Traubensäure aus dem traubensauren Calcium*, in äth. Suspension mit der berechneten Menge H₂SO₄ u. Ausziehen des CaSO₄ (die Säure ist in Ä. weniglöslich) mit Methanol, F. 204°. — *Einwirkung von H₂O₂ + Alkali auf Brenzcatechin*, am besten wie beim Hydrochinon unter 1. lieferte nach Zusatz von CaCl₂ das *Ca-Salz der Traubensäure* u. nach Versetzen des Filtrats mit BaCl₂ das *Ba-Salz der cis-Äthylenoxydicarbonsäure*. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1163–68. 12/6. 1935. Gießen, Univ.) SCHTCKE.

B. Gößner und H. Neff, Zur Frage kristallographischer Beziehungen bei Isomeren (Ephedrin und Pseudoephedrin) und zwischen d,l-Verbindungen und ihren Komponenten. (Vgl. C. 1935. I. 1535.) *α-Pseudoephedrin*, C₁₀H₁₅ON, krystallisiert rhomb.-disphenoid. mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 2,205 : 1 : 1,188$. Aus wss.-alkoh. Lsg. nach (1 0 0) tafelige Krystalle, verlängert nach der *b*- oder *c*-Achse. D. 1,066. Ebene der opt. Achsen ist (0 0 1), erste Mittellinie die *a*-Achse; $2E \sim 105^\circ$, negativ. Elementarkörperdimensionen: $a = 16,22 \text{ \AA}$, $b = 7,36 \text{ \AA}$, $c = 8,70 \text{ \AA}$. In der Basiszelle sind 4 Moll. enthalten. Raumgruppe $V^4 - P 2_1 2_1 2_1$. — *d,l-Pseudoephedrin* ist monoklin-prismat. mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,613 : 1 : 0,313$, $\beta = 95^\circ 14'$. Aus alkoh. Lsg. feine Nadeln oder langgestreckte Prismen. D. 1,118. Ebene der opt. Achsen senkrecht zu (0 1 0), die 1. Mittellinie wenig geneigt gegen die Normale zu (1 0 0). $2E$ sehr groß. Gitterkonstanten: $a = 16,9 \text{ \AA}$, $b = 27,55 \text{ \AA}$, $c = 8,62 \text{ \AA}$. In der Elementarzelle sind 16 Moll. enthalten. Raumgruppe ist $C_{2h}^5 - P 2_1/a$. — *l-Ephedrin*, C₁₀H₁₅ON $\cdot \frac{1}{2}$ H₂O ist rhomb.-disphenoid. mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,4636 : 1 : 0,3040$. Aus Ä. Krystalle mit vorherrschend (0 1 0), D. 1,124. Elementarkörperdimensionen: $a = 11,35 \text{ \AA}$, $b = 24,47 \text{ \AA}$, $c = 7,38 \text{ \AA}$. In der Basiszelle sind vier Moll. der Zus. (C₁₀H₁₅ON)₂O enthalten. Raumgruppe ist $V^6 - C 2 2 2_1$. — *d,l-Ephedrin (Ephetonin)* ist rhomb.-dipyramidal mit $a : b : c = 0,689 : 1 : 0,382$. Aus A. verfilzte Nadeln, seltener nach der *c*-Achse verlängerte Prismen. D. 1,122. Ebene der opt. Achsen ist (0 1 0). Gitterkonstanten: $a = 16,92 \text{ \AA}$, $b = 24,61 \text{ \AA}$, $c = 9,42 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält 16 Moll. der Zus. C₁₀H₁₅ON. Raumgruppe V_h^{14} oder V_h^{15} , wahrscheinlich V_h^{15} . *l-Methylephedrin* mit F. 87° ist rhomb.-disphenoid. mit $a : b : c = 0,551 : 1 : 0,606$. Aus wss.-alkoh. Lsg. schöne Krystalle, nach der *c*-Achse verlängert. D. 1,111. Ebene der opt. Achsen ist (0 0 1), erste Mittellinie die *a*-Achse; negativ. Stark piezoelektr. Gitterdimensionen: $a = 8,15 \text{ \AA}$, $b = 14,76 \text{ \AA}$, $c = 9,01 \text{ \AA}$. Vier Moll. in der Elementarzelle. Raumgruppe ist wahrscheinlich $V^4 - P 2_1 2_1 2_1$. *Inakt. d,l-Methylephedringemenge* mit F. 64°. Es handelt sich hier nicht um ein echtes Racemat, sondern um ein inakt. Gemenge der beiden Antipoden. Aus Ä. schöne Krystalle mit den opt. Figg. u. Gitterkonstanten des *l*-Methylephedrins. Auch aus W. entsteht nicht das echte Racemat,

ebenso wie es nicht gelang, aus dem Schmelzfluß das Racemat zu erhalten. α -Pseudo-methylephedrin, $C_{11}H_{17}ON$, krystallisiert triklin-pedial mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 1,455:1:0,704$, $\alpha = 89^\circ 59'$, $\beta = 96^\circ 30'$, $\gamma = 113^\circ 50'$. Aus Ä. oder PAe. in der Richtung der c -Achse gestreckte Prismen, $F. \sim 290^\circ$. D. 1,091. Piezoclektr. Elementarkörperdimensionen: $a = 12,07 \text{ \AA}$, $b = 8,40 \text{ \AA}$, $c = 6,07 \text{ \AA}$. In dieser Zelle sind zwei Moll. enthalten. Eine mögliche Verteilung der Bausteine wird angegeben, wobei weitgehende Übereinstimmung der einzelnen Glieder erkennbar wird. (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 69. Beil.-Bd. 347—63. 17/5. 1935. München.) GOTT.

H. A. Riley und **A. R. Gray**, *Phenylglyoxal*. (Vgl. RILEY, MORLEY u. FRIEND, C. 1932. II. 1156.) 4-std. Kochen von 120 g Acetophenon mit 111 g SeO_2 (Darst. aus Se u. konz. HNO_3 ist angegeben), 600 ccm Dioxan (oder 95%_{ig}. A. als Lösungsm.) u. 20 ccm W. ergibt $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$, Kp.₂₅ 95—97°, in 69—72%_{ig} Ausbeute. An Stelle von Acetophenon kann auch Phenylacetaldehyd als Ausgangsmaterial dienen. (Organ. Syntheses 15. 67—69. 1935.) BEHRLE.

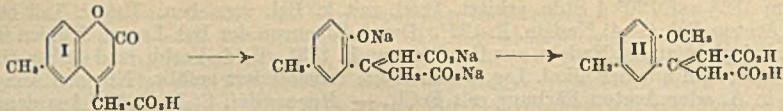
K. C. Gulati, **S. R. Seth** und **K. Venkataraman**, *Phloracetophenon* (2,4,6-Tri-*oxyacetophenon*). Einleiten von trockenem HCl in ein Gemisch von gut getrocknetem Phloroglucin, Acetonitril, Ä. u. geschm. $ZnCl_2$ unter Kühlung u. 2-std. Kochen des entstandenen Ketimins, $(HO)_2C_6H_2 \cdot C(CH_3):NH \cdot HCl$ mit W. führt in 74—87%_{ig} Ausbeute zu *Phloracetophenon*. (Organ. Syntheses 15. 70—71. 1935.) BEHRLE.

Aurora M. Samson und **Alfredo C. Santos**, *Die Mercurierung des Nipasols, des Propylesters der p-Oxybenzoesäure*. Zur Darst. eines Prod., das sowohl die antisept. Eigg. der Ester der p-Oxybenzoesäure, als auch die antisypthilt. Eigg. des Hg vereinigt, untersuchten Vff. die Einw. von Hg-Acetat auf Nipasol, die zur Bldg. eines Gemisches des 3,5-Bis-[acetoxymercuri]-4-oxybenzoesäurepropylesters mit 3-Acetoxymercuri-4-oxybenzoesäurepropylester führte. Trennung des Gemisches in seine Komponenten gelang nicht. Mit J_2 entstand ein Jodderiv., das nach Hydrolyse 3-Jod- u. 3,5-Dijod-p-oxybenzoesäure lieferte; in gleicher Weise wurden 3-Brom- u. 3,5-Dibrom-p-oxybenzoesäure aus dem aus mercuriertem Nipasol u. Br_2 dargestellten Bromderiv. erhalten.

Versuch e. *Mercurierung des Nipasols*, durch Kochen in verd. A. (+ wenig Eg.) mit Hg-Acetat, Zers. des erhaltenen Gemisches (s. oben) ca. 250°; l. in verd. Alkali, wird durch Säuren wieder gefällt, mit H_2S bzw. $(NH_4)_2S$ keine Fällung. — *Jodderiv. aus mercuriertem Nipasol*, durch Umsetzung vorigen Gemisches mit KJ in W., Krystalle von uneinheitlichem F. aus Methanol. — 3,5-Dijod-p-oxybenzoesäure, $C_7H_4O_3J_2$, durch Hydrolyse des vorigen mit alkoh. KOH u. fraktionierte Krystallisation aus Methanol, F. 236—237°; *Methylester*, Nadeln aus Ä., F. 166—167°; *Äthylester*, Nadeln aus Methanol, F. 123—124°. — 3-Jod-p-oxybenzoesäuremethylester, durch Methylierung der neben vorigem erhaltenen Fraktion vom F. 190—200°, Krystalle aus Methanol, F. 156 bis 157°. — *Bromderiv. aus mercuriertem Nipasol*, wie obiges Jodderiv. mit wss. Br_2 -Lsg., Krystalle von undefiniertem F. aus A. — Hydrolyse wie oben u. fraktionierte Krystallisation lieferte: 3,5-Dibrom-p-oxybenzoesäure, $C_7H_4O_3Br_2$, F. 266—267° (*Methylester*, F. 125—126°), u. (nach Methylierung) 3-Brom-p-oxybenzoesäuremethylester, F. 106 bis 107°. (Univ. Philippines nat. appl. Sci. Bull. 4. 149—54. 1934. School of Pharmacy, Univ. of the Philippines. Sep.) SCHICKE.

S. C. Overbaugh, **C. F. H. Allen**, **E. L. Martin** und **L. F. Fieser**, γ -Phenylbutter-säure. Mehrstd. Kochen von β -Benzoylpropionsäure mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl liefert in 72—78%_{ig} Ausbeute $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, die zur Reinigung in Ä. gel. war, wobei von geringen Mengen einer unl. festen Verb. vom F. 254°, der nach unveröffentlichten Verss. von L. F. FIESER als Ergebnis einer Pinakonred. die Formel I zukommt, abfiltriert wurde. (Organ. Syntheses 15. 64—66. 1935.) BEHRLE.

G. R. Gogte, *Chemie der β -Arylglytaconsäuren*. I. Ein neues synthetisches Verfahren. Durch Öffnung des Cumarinrings in den Cumaryl-(4)-essigsäuren wären β -[o-Oxyphenyl]-glutaconsäuren zu erwarten. Nach bisher bekannten Unterss. öffnen Alkalien jenen Ring zwar, aber durch Ansäuern der alkal. Lsgg. werden infolge Ringschlusses die Ausgangssäuren zurückerhalten. Es ist Vf. gelungen, diesen Ringschluß dadurch zu verhindern, daß er die stark alkal. Lsg. mit $(CH_3)_2SO_4$ behandelte u. dadurch das phenol. OH methylierte. So lieferte z. B. die bekannte 6-Methylcumaryl-(4)-essigsäure (I) aus Acetondicarbonsäure u. p-Kresol (vgl. DEY, J. chem. Soc. London 1915. 1606) die erwartete β -[2-Methoxy-5-methylphenyl]-glutaconsäure (II):



Diese konnte durch Überführung in ihr Anhydrid („Oxyanhydrid“ = Enolform) von der Ausgangssäure getrennt werden u. war ident. mit der von LIMAYE u. Vf. (C. 1935. I. 2981) aus Acetondicarbonsäure u. p-Kresolmethyläther erhaltenen Säure. Ebenso erfolgreich war das Verf. bei den Cumaryl-(4)-essigsäuren aus m-Kresol u. α -Naphthol. Bei der Kondensation des α -Naphtholmethyläthers mit Acetondicarbonsäure tritt der Rest der letzteren nicht in die o-Stellung zum OCH_3 , wie beim m- u. p-Kresolmethyläther, sondern in die p-Stellung. — Die Cumaryl-(4)-essigsäure aus β -Naphthol lieferte 2 Säuren von FF. 186 u. 162°. Diese sind stereoisomer, denn sie geben, mit Anilin erhitzt, dasselbe Anil („Oxyanil“) u., über ihren F. erhitzt, dasselbe Anhydrid; neben letzterem bildet sich noch eine anscheinend tautomere Verb. Die beiden Säuren verhalten sich aber insofern verschieden, als nur die Säure 162° durch sd. Acetanhydrid in obiges Anhydrid übergeführt wird, die Säure 186° jedoch unverändert bleibt. Ferner wird durch Erwärmen des Anhydrids mit 0,5-n. NaOH nur die Säure 162° zurückgebildet. Diese ist folglich das cis-Isomere u. die Säure 186° das trans-Isomere. Bei der Schmelztemp. wird letzteres offenbar erst in das cis-Isomere umgewandelt. — Für die Cumaryl-(4)-essigsäure aus β -Naphthol u. die entsprechenden Glutaconsäuren

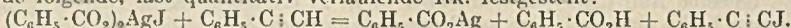
nimmt Vf. aus gewissen Gründen (spätere Mitt.) die Formeln III u. IV an. β -Naphtholmethyläther u. Acetondicarbonsäure konnten auf keine Weise kondensiert werden.

V o r s u c h e. β -[2-Methoxy-5-methylphenyl]-glutaconsäureanhydrid, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. I in 20%_{ig} wss. NaOH 1 Stde. gekocht, Filtrat mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ auf 80–90° erwärmt (spontanes Kochen), mit mehr Lauge gekocht, Filtrat vorsichtig angesäuert, orstarretes u. getrocknetes Prod. mit Acetanhydrid bis zur Lsg. gekocht, auf W.-Bad, dann über KOH verdampft, mit sd. Bzl. extrahiert, Lsg. verdampft. Aus PAe.-Bzl. Nadeln, F. 117°. — Freie Säure (II), $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Aus vorigem mit verd. Lauge oder W. Aus verd. Eg. Prismen, F. 169° (Zers.). — β -[2-Methoxy-4-methylphenyl]-glutaconsäureanhydrid, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Aus 7-Methylcumaryl-(4)-essigsäure wie oben mit 30%_{ig} KOH. Aus A. oder Bzl. Nadeln, F. 147°. — Freie Säure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$, aus W. Prismen, F. 174° (Zers.). — β -[1-Methoxynaphthyl-(2)]-glutaconsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Aus α -Naphthocumaryl-(4)-essigsäure mit 30%_{ig} NaOH usw.; nicht mit Acetanhydrid behandelt, sondern mit A. verrieben, Filtrat eingengt, unter Eiskühlung mit Eiswasser gefällt. Aus 30%_{ig} CH_3OH oder 5%_{ig} Essigsäure (Kohle) Platten, F. 161° (Zers.). — Anhydrid, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid. Aus Bzl. oder Eg. gelbliche Nadeln, F. 158°, ll. in verd. NaOH, mit starker Lauge Nd. des Na-Salzes (Enolform). In A. mit FeCl_3 Färbung. — Monoanilid, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Durch kurzes Kochen des vorigen in Bzl. mit Anilin. Aus verd. A. Nadeln, F. 180° (Zers.). — Anil, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Säure mit etwas über 1 Mol. Anilin auf 150–160° schließlich kurz 180° erhitzt, mit verd. HCl, dann A. verrieben. Aus Eg. Nadeln, F. 199–200°, l. in verd. Laugen. — β -[4-Methoxynaphthyl-(1)]-glutaconsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$. 25 g Citronensäure u. 40 cem konz. H_2SO_4 15 Min. auf 70° erwärmt, im Kältegemisch 13 g α -Naphtholmethyläther eingetragen, 2½ Stdn. auf nicht über 5° gehalten, in Eiswasser gegossen, nach Stehen über Nacht Nd. gewaschen, in 10%_{ig} Sodalg. gel., mit Ä. gewaschen, mit Säure gefällt. Aus A. Platten, Zers. 199°. Gibt unl. Ba-Salz. — Anhydrid, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus Bzl., dann Eg. Nadeln, F. 156°, sehr beständig gegen Alkalien. Aus h. verd. NaOH oder Soda das Na-Salz, Platten. In A. mit FeCl_3 Färbung. — Monoanilid, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$, aus A. Nadeln, F. 176–177° (Zers.). — Anil, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Wie oben oder durch Erhitzen des vorigen auf den F. Aus Eg. Nadeln, F. 223–224°. — 4-Methoxy-1-naphthoesäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Durch Oxydation obiger Säure in verd. Sodalg. im Kältegemisch unter Einleiten von CO_2 bis zur bleibenden Färbung. Aus A. Nadeln, F. 232–234°. — β -[3-Methoxynaphthyl-(2)]-glutaconsäuren (IV), $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Aus β -Naphthocumaryl-(4)-essigsäure (III) wie oben; halbfestes Rohprod. mit wenig W. verrieben, jetzt körniges Prod. mit 5%_{ig} Essigsäure gekocht, von ungel. III filtriert, Krystallgemisch aus 20%_{ig} CH_3OH fraktioniert kristallisiert. Schwerer l. Teil bildete Platten, F. 186° (Zers.), leichter l. Teil Prismen, F. 162° (Zers.). — Anhydrid, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$, u. Isomeres. Säure 162° auf 170°

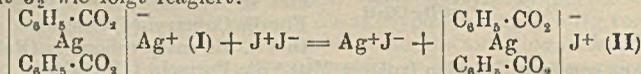
Säure 186° auf 190° 1 Stde. erhitzt, Prod. mit k. Bzl. verrieben. Ungel. Teil bildete aus Aceton-Bzl. (1:4) Nadeln, F. 172°. Durch Einengen der Bzl.-Lsg. u. Kühlen in Eis das *Anhydrid*, aus A. Nadeln, aus Bzl. Platten, F. 153°. Beide Verbb. sind einbas. titrierbar u. werden aus der alkal. Lsg. durch Säure unverändert gefällt. Nur das Anhydrid gibt in A. oder Aceton Färbung mit FeCl₃. — *Monoanilid*, C₂₂H₁₉O₄N. Aus dem Anhydrid wie oben. Aus A. Nadeln, F. 172°. — *Anil*, C₂₂H₁₇O₃N. 1. Aus vorigem bei 170°; 2. aus Säure 162° u. Anilin bei 155—160°, aus Säure 186° ebenso bei 170—180° (1/2 Stde.); mit verd. HCl, dann A. verrieben. Aus A. Platten, F. 196—197°, l. in verd. Laugen. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. A. 48—59. 1934. Bangalore, Indian Inst. of Science.)

LINDENBAUM.

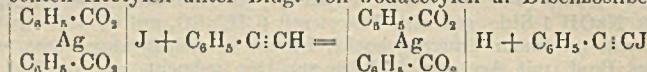
Charles Prévost, *Der Jodsilberbenzoatkomplex als Jodierungsagens; wahrscheinliche Struktur des Komplexes*. (Vgl. C. 1935. I. 2809 u. früher.) Die echten Acetylene reagieren mit dem *Jodsilberbenzoatkomplex* ganz anders als die Äthylenverbb. Mit *Phenylacetylen* wurde folgende, fast quantitativ verlaufende Rk. festgestellt:



Das *Jodphenylacetylen* wurde durch seine Konstanten u. den F. seines Dijodids, C₆H₅·CJ·CJ₂, identifiziert. Während jedoch das C₆H₅·C·CJ sofort nach Zusatz des C₆H₅·C·CH erscheint, bilden sich C₆H₅·CO₂Ag u. C₆H₅·CO₂H nur langsam. Es sieht so aus, als ob intermediär ein Komplex (C₆H₅·CO₂)₂AgH entsteht, welcher sich spontan dissoziiert. — Vf. erklärt die Bldg. des Komplexes u. obige neue Rk. wie folgt: Das Ag-Benzoat existiert in der dimolekularen, komplexen Form eines Silberdibenzosilberats (I), welches mit J₂ wie folgt reagiert:

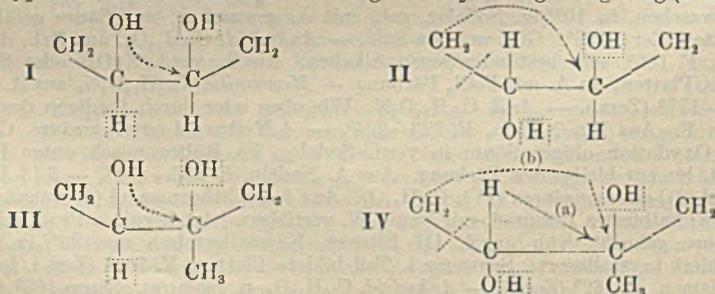


Der Jodsilberbenzoatkomplex wäre also ein *Joddibenzosilberat* (II); dieses reagiert mit einem echten Acetylen unter Bldg. von *Jodacetylen* u. *Dibenzosilbersäure*:



Diese Säure spaltet sich dann langsam. — *Acetylen* selbst reagiert analog, indem sich erst *Jodacetylen*, dann *Dijodacetylen* bildet. Letzteres wurde durch seinen F. u. durch Überführung in C₂J₂ charakterisiert. — Die *Jodacetylene* bilden mit überschüssigem Komplex verschiedene Vinyljodbenzoate, welchen anscheinend kein synthet. Interesse zukommt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 942—44. 11/3. 1935.) Lf.

M. Tiffeneau und **B. Tchoubar**, *Vinyl- und Hydrobenzoindehydratisierung der cyclanischen α-Glykole. Erweiterung der Hydrobenzoinumlagerung auf die Cyclanreihe*. Im Anschluß an eine frühere Unters. (C. 1934. II. 3754) haben Vf. geprüft, ob bei der Dehydratisierung der den Chlorhydrinen (l. c.) entsprechenden cis- u. trans-Glykole ebensolche Unterschiede zu beobachten sind wie die l. c. beschriebenen. Die katalyt. Dehydratisierung wurde in allen Fällen so ausgeführt, daß man die durch Erhitzen unter 20 mm im N-Strom erhaltenen Dämpfe des Glykols über Al₂O₃ bei 250—300° leitete. — 1. *Cyclohexandiole*-(1,2) (Darst. nach ROTHSTEIN, C. 1931. I. 2047). 1. *cis-Isomeres*. Fast ausschließliche Bldg. von *Cyclohexanon*, daneben Spuren von Cyclopentylformaldehyd. Die Dehydratisierung erfolgt wahrscheinlich nach dem Vinyltypus (Schema I). — 2. *trans-Isomeres*. Ausschließliche Bldg. von *Cyclopentylformaldehyd* (Semicarbazon, F. 123—124°). Die Dehydratisierung erfolgt nach dem Hydrobenzointypus mit ausschließlicher Wanderung des CH₂ u. Ringverengung (Schema II).

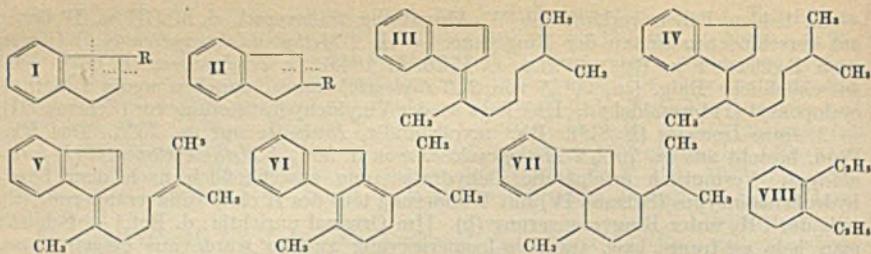


— In beiden Fällen verläuft die W.-Abspaltung transversal, d. h. OH u. H liegen auf verschiedenen Seiten der Ringebene. — II. *1-Methylcyclohexandiole*-(1,2) (Darst. nach BARTLETT u. ROSENWALD, C. 1935. I. 1048). 1. *cis-Isomeres* (F. 68°). Fast ausschließliche Bldg. (ca. 90%) von *2-Methylcyclohexanon*, daneben wenig *1-Methylcyclopentyl*-(1)-formaldehyd. Hier liegt wieder Vinyldehydratisierung vor (Schema III). — 2. *trans-Isomeres* (F. 81°). Rk. unvollständig, Ausbeute nur ca. 45%. Das Rk.-Prod. besteht aus ca. 70% *2-Methylcyclohexanon* u. 30% *1-Methylcyclopentyl*-(1)-formaldehyd. Vermutlich erfolgt die Dehydratisierung ausschließlich nach dem Semihydrobenzoinotypus (Schema IV) mit Wanderung teils des H ohne Ringveränderung (a), teils des CH₂ unter Ringverengung (b). [Im Original unrichtig; d. Ref.] — Schließt man jede *cis-trans*- bzw. *trans-cis*-Isomerisierung aus, so würde aus obigen Verss. erstens hervorgehen, daß die W.-Abspaltung leichter transversal, als auf ein u. derselben Seite der Ringebene erfolgt. Ferner ergibt sich, daß der Typus der Hydrobenzoin- oder Semihydrobenzoinumlagerung nicht mehr eine ausschließliche Eig. solcher Glykole ist, bei denen sich diejenige Alkoholfunktion, welche den Hydroxyl-H liefert, in Nachbarschaft eines Aryls befindet, entsprechend Ar·CH(O)·CH·Ar oder Ar·CH(O)·CRR', sondern daß er auf die Cyclanreihe zu erweitern ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1624—26. 26/12. 1934.) LINDENBAUM.

Costin D. Nenitzescu und Eugen Solomonica, *Phenylbenzoyldiazomethan* (*Azibenzil*). 10—15 Min. langes Schütteln eines Gemisches von *Benzilhydrazon*, C₆H₅·CO·C(:N·NH₂)C₆H₅ (in 94% Ausbeute dargestellt aus Benzil u. Hydrazin in der Wärme), gelbem HgO, wasserfreiem Na₂SO₄ u. etwas alkoh. KOH, das mit absol. Ä. überschichtet ist, führt in 87—94% Ausbeute zu *Azibenzil*. Entsprechend läßt sich auch *Diazofluoren* darstellen. (Organ. Syntheses 15. 62—63. 1935.) BEHRLE.

L. Ruzicka und E. Peyer, *Zur Kenntnis von Dehydrierungsvorgängen*. II. *Über die Einwirkung von Selen oder Palladiumkohle auf Cyclopentanderivate bei erhöhter Temperatur*. (I. vgl. C. 1928. I. 689.) Veranlaßt durch bei der Dehydrierung der Cholsäure gemachte Beobachtungen (C. 1933. I. 2702. II. 1027. 1934. I. 1821), haben Vff. das Verh. einfacher gebauter Cyclopentanderivv. beim Erhitzen mit Se oder Pd-Kohle auf Temp. zwischen 350 u. 450° untersucht. α - u. β -*Methylhydrinden* (I u. II, R = CH₃) blieben beim Erhitzen mit Se oder Pd-Kohle auf 350—400° unverändert, während bei 450° reichlich *Naphthalin* entstand. Man könnte dessen Bldg. durch Sprengung an den punktierten Linien u. Bldg. des Sechsrings erklären. Danach wären aus dem α -*Äthylhydrinden* (I, R = C₂H₅) α - u. β -Methylnaphthalin, aus dem β -*Äthylhydrinden* (II, R = C₂H₅) nur β -Methylnaphthalin zu erwarten gewesen. Überraschenderweise waren aber die Resultate die gleichen wie bei den Methylhydrinden, indem erst bei 450° deutliche Bldg. von Naphthalin eintrat. Dieselbe Erfahrung haben Vff. bei den komplizierteren Hydrindenderivv. IV u. VII gemacht: mit Se bei 450° glatte Bldg. von Naphthalin. Von Interesse ist ferner, daß beim Erhitzen von *1,2-Diäthylcyclohexen*-(I) (VIII) mit Se auf 410—420° hauptsächlich Naphthalin entstand. — Die Ausbeuten an Naphthalin schwankten zwischen ca. 5—50%. Sie waren am höchsten bei den Methylderivv., am niedrigsten bei den komplizierter gebauten KW-stoffen, ferner mit Se meist doppelt so hoch wie mit Pd-Kohle. — Aus den Verss. folgt, daß man mit der Dehydrierungstemp. nicht über ca. 350° gehen darf, wenn man sekundäre Rkk. vermeiden will. Die Bldg. von arom. Ringen aus Fünfringen oberhalb 400° ist nicht immer ein Vorgang, der sich übersichtlich formulieren lassen muß, da unter diesen Bedingungen schon Abspaltungen von Atomgruppen stattfinden. — Vff. haben auch das Verh. von *Inden*, α - u. β -*Methylinden*, α - u. β -*Äthylinden* beim Erhitzen mit Se oder Pd-Kohle untersucht. Bei ca. 350° wurden recht glatt die entsprechenden *Hydrindene*, bei 450° natürlich, wie bei den Hydrinden, Naphthalin gebildet. Diese Hydrinderrkk. sind sehr bemerkenswert, weil man Se u. ähnliche Stoffe gerade als Hydrindengifte zu bezeichnen pflegt. Es wird an die Bldg. des gesätt. KW-stoffes C₂₀H₂₀ bei der Dehydrierung der Oleanolsäure mit Se bei 350° erinnert (C. 1934. I. 3061). Bei milder Dehydrierung von Cholesterin bildet sich Cholestan (noch nicht publiziert).

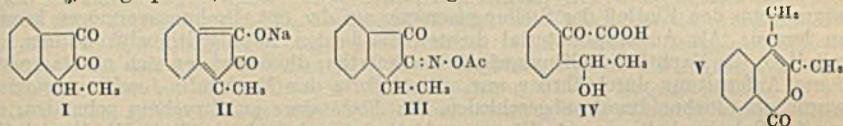
Versuche. Darst. der Alkyindene durch Umsetzung der Indanone mit Alkyl-MgJ zu den tertiären Alkoholen u. Dehydratisierung dieser, am besten durch ca. 15-minütliches Erhitzen mit Naphthalin- β -sulfonsäure auf 140°. Hydrirung der Indene zu den Hydrinden mit Ni in Ä. bei 50° oder mit Pt in Ä. oder Essigester bei Raumtemp. Dehydrierungen durch Erhitzen in geschlossenen Röhren im Bombenofen, Ausziehen mit Ä. u. wiederholte Dest. — α -*Methylinden*, C₁₀H₁₀, Kp.₁₀ 70°, D.₄²⁵ 0,9708,



$n_D^{25} = 1,5595$, $M_D = 43,29$ (ber. 42,25). α -Methylhydrinden, $C_{10}H_{12}$, $Kp_{-10} 60^\circ$, $D_4^{20} 0,9402$, $n_D^{30} = 1,5222$, $M_D = 42,8$ (ber. 42,6). β -Methylhydrinden, $C_{10}H_{10}$, $Kp_{-10} 79^\circ$, $D_4^{19} 0,9734$, $n_D^{19} = 1,5650$, $M_D = 43,54$ (ber. 42,25). β -Methylhydrinden, $C_{10}H_{12}$, $Kp_{-10} 70^\circ$, $D_4^{25} 0,9317$, $n_D^{25} = 1,5189$, $M_D = 43,0$ (ber. 42,6). α -Äthylinden, $C_{11}H_{12}$, $Kp_{-12} 92^\circ$, $D_4^{22} 0,9645$, $n_D^{22} = 1,5543$, $M_D = 47,87$ (ber. 46,73). α -Äthylhydrinden, $C_{11}H_{14}$, $Kp_{-12} 84^\circ$, $D_4^{23} 0,9346$, $n_D^{23} = 1,5202$, $M_D = 47,5$ (ber. 47,2). β -Äthylinden, $C_{11}H_{12}$, $Kp_{-11} 96^\circ$, $D_4^{22} 0,9619$, $n_D^{22} = 1,5525$, $M_D = 47,87$ (ber. 46,73). β -Äthylhydrinden, $C_{11}H_{14}$, $Kp_{-12} 86^\circ$, $D_4^{24} 0,9266$, $n_D^{24} = 1,5160$, $M_D = 47,4$ (ber. 47,2). — Methylisohexylbenzofulven (III), $C_{17}H_{22}$. 30 g Inden u. 40 g Methylisohexylketon mit 3 g KOH u. 7 cem CH_3OH 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, mit W. verd., ausgeäthert u. dest. $Kp_{-0,2}$ ca. 120° , orangen, $D_4^{23} 0,9666$, $n_D^{23} = 1,5733$, $M_D = 77,13$ (ber. 73,97). — α -Isocetylhydrinden (IV), $C_{17}H_{26}$. 1. Durch Hydrierung des III in CH_3OH mit PtO_2 . $Kp_{-0,2}$ 100 bis 102° , $D_4^{19} 0,9083$, $n_D^{19} = 1,5065$, $M_D = 75,3$ (ber. 74,90). 2. Durch gleiche Hydrierung von V. Kp_{-12} 153° , $D_4^{24} 0,9042$, $n_D^{24} = 1,5014$, $M_D = 75,05$. — Methylisohexylbenzofulven (V), $C_{17}H_{20}$. Aus Inden u. Methylheptenon wie oben. $Kp_{-0,2}$ ca. 130° , orangen, $D_4^{24} 0,9680$, $n_D^{24} = 1,5942$, $M_D = 78,43$ (ber. 73,50). — KW-stoff $C_{17}H_{20}$ (VI?). V mit 3 Voll. 100% ig. $H \cdot CO_2H$ 12 Stdn. auf 140° erhitzt, mit W. verd., ausgeäthert usw. $Kp_{-0,2}$ 105° , fast farblos, $D_4^{25} 0,9995$, $n_D^{25} = 1,5663$, $M_D = 74,49$ (ber. 71,76). — 4-Methyl-1-isopropylhexahydrofluoren (VII), $C_{17}H_{24}$. Durch Hydrierung des VI in CH_3OH mit PtO_2 . $Kp_{-0,6}$ 105° , Kp_{-10} ca. 150° , $D_4^{21} 0,9843$, $n_D^{21} = 1,5397$, $M_D = 72,72$ (ber. 72,71). — 1,2-Diäthylcyclohexen-(1) (VIII), $C_{10}H_{18}$. Cyclohexanon-(2)-carbonsäureester-(1) in Bzl. mit Na-Pulver umgesetzt, 2 Tage mit C_2H_5J gekocht, dann mit sd. 20% ig. HCl versetzt zum 1-Äthylcyclohexanon-(2) (Kp_{-10} $60-61^\circ$), dieses in Ä. mit C_2H_5MgJ kondensiert, Rk.-Prod. durch Dest. über $KHSO_4$ dehydratisiert. Kp_{-10} $54-55^\circ$. (Helv. chim. Acta 18. 676—84. 2/5. 1935. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Gustav Heller, Zur Kenntnis des 3-Methylindandions-(1,2) und seines Oxims; Isocumarinsynthese. Vf. vermutet, daß die dem Isatin ähnlich gebauten Pyrrolinderiv. von RUHEMANN (J. chem. Soc. London 95 [1909]. 986), sowie MUMM u. MÜNCHMEYER (Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 3345) analog dem Isatin (vgl. HELLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 1294. 49 [1916]. 2757) bei der Salzbdg. ebenfalls N-Salze geben, u. untersucht die Verhältnisse bei dem von v. BRAUN u. KIRSCHBAUM (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 3042. 3250) dargestellten 3-Methylindandion-(1,2) (I). Dieses bildet ein rotes Öl u. gibt ein blauviolettcs Salz, dem Formel II zuerteilt wurde. Nacharbeitung unter den von v. BRAUN u. KIRSCHBAUM angegebenen Bedingungen lieferte auch nur amorphe Substanz, dagegen konnte beim Arbeiten in Ä. eine kristalline Verb. isoliert werden, die sich als Additionsprod. von 1 Mol. CH_2O an 2 Mol. 3-Methylindandion-(1,2) erwies; der Aldehyd ist an C 1 oder 2 gebunden. Mit Alkali zeigt die Verb. eine blaue Farbrk., die aber selbst in Ä. nicht momentan eintritt; da sich das einfachste Indandion analog verhält, scheint daraus hervorzugehen, daß die Blaufärbung erst nach vorher eingetretener Umformung erfolgt. Aus der bis zum Farbumschlag in braun stehengelassenen blauen alkal. Lsg. ihres Methylindandions erhielten v. BRAUN u. KIRSCHBAUM beim Ansäuern eine Verb. vom F. 143° , der sie als wahrscheinlichste Konst. Formel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$ zuerteilten. Aus acetyliertem oder benzyliertem Methylindandionoxim (III) erhielt Vf. nun mit Alkali eine kristallisierte Säure — ident. mit obiger Verb. vom F. 143° —, die sich vom Methylindandion durch Aufnahme eines Mols H_2O u. eines O-Atoms ableitet; damit dürfte die Blaufärbung wohl nicht auf einer der Isatinsalzbldg. analogen Umsetzung beruhen, sondern durch die Aufnahme von O_2 u. Umformung bedingt sein. Anscheinend erfolgt bei der Einw. des Alkali eine Disproportionierung, doch konnte das zweite Umsetzungsprod. nur in amorpher Form erhalten werden. Die Rk. scheint so zu ver-

laufen, daß Methylindandionoxim zunächst die Disproportionierung erleidet, wobei das Oxydationsprod. entoximiert u. zur Säure aufgespalten wird, während das amorphe Red.-Prod. unverändert bleibt; denn als Nebenprod. wurde in geringer Menge ein Oxymethylindandionoxim erhalten, welches durch Umlagerung, wie sich aus der Alkaliunlöslichkeit ergibt, der Aufspaltung entgangen ist. Die Verb. vom F. 144° ist als [(α -Oxyäthyl)-2-phenyl]-glyoxylsäure (IV) aufzufassen, denn mit Essigsäureanhydrid geht sie in 3,4-Dimethylisocumarin-(2,1) (V) über. Analog dem 3-Methylisocumarin wird dieses mit Alkali zur 1-Methyl-1-phenylaceton-o-carbonsäure, HO₂C·C₆H₅·CH(CH₃)·CO·CH₃, aufgespalten, die wieder leicht Ringschluß erleidet.



Versuche (mit Richard Ebeling). Formaldehydis-[3-methylindandion-(1,2)], C₂₁H₁₈O₅, aus 3-Methylindandion-(1,2)-oxim mit 40%_{ig}. CH₂O in Eg. (+ konz. HCl), Prismen aus Eg.-W., F. gegen 167° (unter schwacher Bräunung; gegen 160° Sintern); Indophenirnk. tritt nur allmählich ein, ebenso erfolgt mit Alkali erst nach einiger Zeit Blaufärbung. — 3-Methylindandiondioxim-(1,2), C₁₀H₁₀O₂N₂, aus 3-Methylindandionoxim mit essigsäurem Hydroxylamin, verwachsene, quadrat. Blättchen aus Essigester oder Methanol. — Acetyl-[3-methylindandionoxim-(2)], C₁₂H₁₁O₃N, aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid, aus A., F. 134—135° (unter Dunkelfärbung); F. der entsprechenden Benzoylverb. 131—132°. — [(α -Oxyäthyl)-2-phenyl]-glyoxylsäure, C₁₀H₁₀O₄, aus voriger Acetyl- (oder Benzoyl)-Verb. mit der 10-fachen Menge 10%_{ig}. NaOH, aus Bzl., F. 144°; als Nebenprod. wurden eine gelbe, alkaliunl. Verb. C₁₀H₉O₃N u. eine neutrale Substanz in der für eine Disproportionierung ungefähr erwarteten Menge isoliert. — 3,4-Dimethylisocumarin-(2,1), C₁₁H₁₀O₂, aus vorigem mit Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat), gelbliche Nadeln aus A. oder Ligroin, F. 129°. — 1-Methyl-1-phenylaceton-o-carbonsäure, C₁₁H₁₂O₃, aus vorigem mit Alkali, Nadeln aus Chlf.-Ligroin, F. 119°; beim Stehen im Exsiccator bildet sich langsam voriges zurück. — Methylindandionoximäthyläther, C₁₂H₁₃O₂N, aus dem Oxim mit C₂H₅J (+ Na-Äthylat), Prismen aus Eg.-PAc., F. 94°. — Methylindandionoximäthyläther, C₁₁H₁₁O₂N, entstand nicht analog vorigem oder mit Dimethylsulfat, aber mit CH₂N₂, färbt sich mit Alkali schon bei gewöhnlicher Temp. blau, dann rötlich, F. 138°. — Reduktion des Methylindandionoxims. Mit Zn-Staub in Eg. ein dunkelcarminrotes, metallglänzendes Zn-Salz, das sich aber nicht umkrystallisieren ließ u. ebensowenig war Isolierung der freien Verb. in kristalliner Form möglich. Red. mit Na-Hydrosulfid in alkal. Lsg. u. nachfolgende Acetylierung des öligen Red.-Prod. lieferte 1-Oxy-2-ketacetamino-3-methyldihydroindens, C₁₂H₁₃O₂N, Krystallkörner aus Bzl. u. Ligroin, F. 127—128° (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1085—90. 12/6. 1935. Leipzig, Univ.) SCHICKE.

Charles Dufraisse und Maurice Loury, Untersuchungen über die dissoziierbaren organischen Oxyde. 1,1'-Diphenylruben, C₃₀H₂₀; thermische Zersetzung seines Photooxyds, C₃₀H₂₀O₂. (Vgl. BADOCHER, C. 1935. I. 3928, u. früher. Vff. haben den früher (C. 1935. I. 896) beschriebenen 1,1'-Diphenylruben-3,3'-dicarbonsäureäthylester versift; die gebildete Säure spaltet gleich CO₂ ab u. geht in den KW-stoff über; Ausbeute nur 50%, da noch ein weißes Nebenprod. entsteht. Die Endausbeute des ganzen Verf. ist daher äußerst gering; aus 1 kg Oxalsäureäthylester, 534 g Bzl. u. 698 g Phenylacetylen wurden schließlich nur 9 g = 0,7% KW-stoff erhalten. — 1,1'-Diphenylruben, C₃₀H₂₀, F. (bloc) 301 bis 302°, weist die allgemeinen Merkmale der Rubene auf. Es ist im kristallisierten Zustand lebhaft gelb u. gibt gelbe, besonders intensiv grünlich fluoreszierende Lsgg. Sein Absorptionsspektrum hat das bekannte Aussehen u. ist, verglichen mit den Spektren des Tri- u. Tetraphenylrubens, nur wenig nach Violett verschoben. Außerdem ist zu erkennen, daß die Intervalle zwischen den Banden um so tiefer ausgeprägt sind, je weniger Phenyle im Mol. vorhanden sind. — Der gel. KW-stoff liefert durch Photooxydation in der gewöhnlichen Weise ein Oxy-1,1'-diphenylruben, C₃₀H₂₀O₂, farblose Krystalle ohne Lösungsm., F. (bloc) 234—235°. Wird dieses erhitzt, so zers. es sich schnell gegen 170° unter Bldg. eines roten Harzes, jedoch ohne merkliche Gasentw. Die Wärme bewirkt hier also nur eine innere Umformung ohne O-Abspaltung, wie bei einem gewöhnlichen Peroxyd. Diphenylruben ist das erste der bisher bekannten Rubene, dessen Photooxyd nicht die anormale Eig. der therm. O-Abspaltung auf-

weist. Die Ggw. von 2 H-Atomen an den C-Atomen 1,3,1',3' genügt, um diese Eig. aufzuheben. Bei der therm. Zers. werden übrigens geringe Mengen (ca. 4%) des Rubens zurückgebildet (nach spektr. Bestst.). Ein organ. Oxyd kann aber nur dann als dissozierbar bezeichnet werden, wenn außer der Rückbildg. des O-Trägers auch der O frei entbunden wird. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1673—75. 13/5. 1935.) Lb.

Franciszek Gajowczyk und Jerzy Suszko, *Über optisch-aktive Naphthalinsulfinyllessigsäuren*. (Vgl. C. 1935. I. 3660.) Nach den Unters. von PIECHULEK u. SUZKO (vgl. C. 1934. I. 2584) über die opt. Spaltung der Phenylsulfinyllessigsäure bzw. -dimethyllessigsäure übertragen Vff. diese Verss. auf die Naphthalinsulfinyllessigsäuren, um den Einfluß der Stellungsisomerie auf das opt. Drehungsvermögen kennen zu lernen. Als Ausgangsmaterial dienten die beiden Naphthylthioglykolsäuren, die mit H₂O₂ die Naphthalinsulfinyllessigsäuren lieferten; diese erwiesen sich als Racemate, deren Aufspaltung durchführbar war. Die *l*-Form der Naphthalin-1-sulfinyllessigsäure wurde als Cinchonidinsalz abgeschieden, die *Rechtssäure* an Strychnin gebunden; die aus den Salzen erhaltenen *akt. Säuren* verhielten sich als n. Antipoden. Die Naphthalin-2-sulfinyllessigsäure wurde durch Cinchonin gespalten, die Salze der beiden antiligen Säuren zeigen beträchtliche Löslichkeitsunterschiede; die aus ihnen erhaltenen *akt. Säuren* drehen schwächer als die α -Isomeren. Die Verb. stellen recht beständige, gegen Alkali unempfindliche, ster. Systeme dar, die nicht leicht racemisiert werden; wahrscheinlich sind die Racemate eher als gewöhnliche Gemische aufzufassen. Vergleich des Drehungsvermögens der Isomeren, die 1-Isomeren drehen etwa 3-mal so stark wie die 2-Isomeren, mit ähnlichen, opt.-akt. Naphthalinderivv. zeigt, daß bei S-freien Verb. die Drehwerte durchwegs umgekehrt liegen: die β -drehen stärker als die α -Derivv. Da sich die Naphthalinsulfonsäure-*l*-menthylster in bezug auf die Drehung den Naphthalinsulfinyllessigsäuren auffallend analog verhalten, liegt der Gedanke nahe, daß das S-Atom die Ursache des abweichenden Verh. bedingt.

Versuche. Naphthyl-1-thioglykolsäureamid, aus Naphthyl-1-thioglykolsäure (aus α -Thionaphthol u. Monochloressigsäure nach D. R. P. 414 853, F. 111°) mit PCl₅ u. Eingießen der Schmelze in konz. NH₃-Lsg., Stäbchen aus A., F. 147°. — *rac. Naphthalin-1-sulfinyllessigsäure*, C₁₂H₁₀O₃S, durch Oxydation von α -Naphthylthioglykolsäure mit 30%ig. H₂O₂, Rosetten aus verd. A., F. 151° (Zers.). — *l*-Naphthalin-1-sulfinyllessigsäures Cinchonidin, C₃₁H₃₂O₅N₂S, aus vorigem mit Cinchonidin in Aceton, aus Aceton-W., F. 190—191°, [α]_D²⁰ = -296,7° (in Chlf., *c* = 1,621). — *l*-Naphthalin-1-sulfinyllessigsäure, aus dem vorigen mit NaOH, Tafelchen aus verd. A., F. 151° (Zers.), [α]_D²⁰ = -459° (in A., *c* = 2,041); Racemisierung mit 5%ig. NaOH gelang nicht. — *d*-Naphthalin-1-sulfinyllessigsäures Strychnin, C₃₃H₃₂O₆N₂S, aus den Mutterlaugen des vorvorigen nach Überführung in die freie Säure (wie oben) mit Strychnin in A., aus A., F. 148—150° (Zers.), [α]_D²⁰ = +174° (in Chlf., *c* = 1,16). — *d*-Naphthalin-1-sulfinyllessigsäure, aus vorigem mit NaOH, aus A., F. 150—151° (Zers.), [α]_D²⁰ = +456° (in A., *c* = 1,132). — Naphthyl-2-thioglykolsäureamid, C₁₂H₁₁ONS, aus Naphthalin-2-thioglykolsäure wie oben, glänzende Nadeln aus A., F. 134°. — *rac. Naphthalin-2-sulfinyllessigsäure*, aus β -Naphthylthioglykolsäure u. H₂O₂ wie oben. Krystallaggregat aus verd. Eg., F. 144° (Zers.). — *l*-Naphthalin-2-sulfinyllessigsäures Cinchonin, aus dem vorigen mit Cinchonin in Bzl., Nadeln aus Bzl., glänzende Blättchen aus A.-A., F. 141° (Zers.), [α]_D²⁰ = +43° (in A., *c* = 1,301). — *l*-Naphthalin-2-sulfinyllessigsäure, aus vorigem mit NaOH, irreguläre Schuppen aus verd. A., F. 144—146° (Zers.), [α]_D²⁰ = -171° (in A., *c* = 1,32). — *d*-Naphthalin-2-sulfinyllessigsäure, aus dem aus den Mutterlaugen des vorvorigen erhaltenen *d*-Cinchoninsalz [F. 156—158° (Zers.), [α]_D²⁰ = +175° (in A., *c* = 1,021)] wie oben, F. 143—145° (Zers.), [α]_D²⁰ = +163° (in A., *c* = 1,327). (Ber. dtseh. chem. Ges. 68. 1005—11. 8/5. 1935. Posen, Univ.) SCHICKE.

E. L. Martin und L. F. Fieser, α -Tetralon (α -Ketotetrahydronaphthalin). In 74 bis 91% Ausbeute wird α -Tetralon erhalten aus γ -Phenyl-n-buttersäure durch deren Überführung in das Chlorid mittels SOCl₂, u. Behandeln des Chlorids mit AlCl₃ in CS₂. (Organ. Syntheses 15. 77—79. 1935.) BEHRLE.

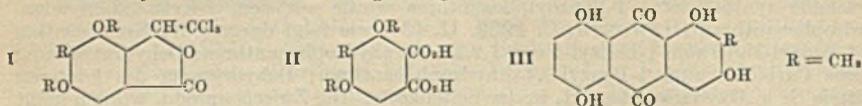
W. E. Bachmann, *Synthese von Phenanthrenderivaten*. II. Benzoylphenanthrene und Derivate. (I. vgl. C. 1934. II. 2079.) Wie in der I. Mitt. berichtet, ist das echte 9-Benzoylphenanthren mit der von WILLGERODT u. ALBERT unter diesem Namen beschriebenen Verb. (F. 127°) nicht ident. Um die Natur der letzteren zu bestimmen, hat Vf. die Rk. zwischen Phenanthren u. C₆H₅·COCl untersucht. Nach der Vorschrift obiger Autoren, d. h. in CS₂-Lsg. in Ggw. von AlCl₃, wurde eine Verb. von F. 149,5 bis 149,5° erhalten u. als 1-Benzoylphenanthren erkannt. Dieses konnte leicht isoliert

werden, als die Rk. in der Modifikation von PERRIER ausgeführt wurde. In Nitrobenzollsg. lieferte die Rk. 1-, 2- u. 3-Benzoylphenanthren zugleich. Die Verb. obiger Autoren wurde dagegen nicht gefunden. — Die Konst. der 3 neuen Benzoylphenanthrene wurde durch Synthese bewiesen. 2- u. 3-Benzoylphenanthren wurden durch Kondensation von 2- u. 3-Cyanphenanthren mit C_6H_5MgBr u. Hydrolyse der gebildeten Ketimide synthetisiert. 1-Benzoylphenanthren wurde aus dem 1-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (HAWORTH, C. 1932. II. 536) wie folgt dargestellt: Kondensation mit Benzyl-MgCl zum 1-Benzyl-1-oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren; Dehydratisierung dieses Carbinols zum 1-Benzyl-3,4-dihydrophenanthren; Dehydrierung des letzteren mittels Se u. Oxydation des CH_2 in der Seitenkette. Die Zwischenprod. wurden nicht rein isoliert. Bei Ausführung obiger Dehydrierung mit S wurde 1-Benzylphenanthren isoliert; dieses war ident. mit dem Red.-Prod. des Ketons aus der FRIEDEL-CRAFTS-Synthese. Weiterer Konst.-Beweis durch Spaltung dieses Ketons mittels KOH, wodurch eine geringe Menge von Phenanthren-1-carbonsäure erhalten wurde; diese wurde über ihr Chlorid, Amid u. Nitril in 1-Benzoylphenanthren zurückverwandelt. — 2-, 3- u. 9-Benzoylphenanthren treten in je 2 Formen auf, deren Krystallausschen u. FF. verschieden sind. Ein Gemisch der beiden Formen schm. meist nahe dem F. der höheren Form, die erstarrte Schmelze scharf bei diesem. — Durch Red. der 3 neuen Benzoylphenanthrene mit Na-Amalgam u. A. nach dem Verf. des Vf. (C. 1933. I. 2402) wurden die Phenanthrylphenylcarbinole erhalten. Die 2- u. 3-Verb. wurden auch durch Kondensation von Phenanthren-2- u. -3-aldehyd mit C_6H_5MgBr synthetisiert. Die Carbinole geben mit konz. H_2SO_4 intensive Färbungen. — Durch Red. der Carbinole mit HJ u. P in sd. Eg. entstanden die Benzylphenanthrene. Keines derselben entspricht dem „9-Benzylphenanthren“ (F. 91—92°) von WILLGERODT u. ALBERT (vgl. I. Mitt.). — Durch Oxydation der Benzoylphenanthrene mit CrO_3 in sd. Eg. wurden die Benzoylphenanthrenchinone erhalten. — Durch Umsetzen von 2- u. 3-Benzoylphenanthren mit C_6H_5MgBr wurden 2- u. 3-Phenanthryldiphenylcarbinol dargestellt. Diese geben intensive Färbungen mit konz. H_2SO_4 u. werden durch Acetyl-bromid in h. Bzl. in die entsprechenden Bromide übergeführt. Durch Schütteln letzterer in benzol. Lsg. mit molekularem Ag entstanden kirsch- bzw. dunkelrote Lsgg. der freien Radikale, 2- u. 3-Phenanthryldiphenylmethyl. An der Luft verschwanden die Färbungen allmählich, u. es fielen farblose Krystalle der entsprechenden Peroxyde aus.

Versuche. Die prakt. Ausführung der Synthesen wird genau beschrieben; es muß auf das Original verwiesen werden. — Benzoylphenanthrene, $C_{21}H_{14}O$. 1-Verb., aus Aceton Prismen, aus Bzl.-A. Platten, F. 148,5—149,5°; H_2SO_4 -Lsg. rotorangen. 2-Verb., aus Aceton Nadeln, F. 117—118°, aus A. Platten, F. 108—109°; H_2SO_4 -Lsg. rotorangen. 3-Verb., aus Aceton Prismen, F. 111—112°, aus A. Nadeln, F. 107—108°; H_2SO_4 -Lsg. orangen. 9-Verb., aus Bzl.-Lg. Nadeln, F. 89,5—90°, aus Aceton-A. Platten, F. 80—81°. — Phenanthrylphenylcarbinole, $C_{21}H_{16}O$. 1-Verb., aus A. Nadeln, F. 125—126°; H_2SO_4 -Lsg. blau. 2-Verb., aus Aceton-A. Nadeln, F. 110—111°; H_2SO_4 -Lsg. violettrot. 3-Verb., aus Aceton-A. Nadeln, F. 128—129°; H_2SO_4 -Lsg. blau. — Benzylphenanthrene, $C_{21}H_{16}$. 1-Verb., aus Eg. Nadeln, F. 105—106°. 2-Verb., aus Eg. Platten, F. 107—108°, aus Aceton-A. Platten, F. 95—96°. 3-Verb., aus Eg. Nadeln, F. 79—80°. — Benzoylphenanthrenchinone, $C_{21}H_{12}O_2$. 1-Verb., aus Chlorbenzol goldgelbe rhomb. Platten, F. 268—269°. 2-Verb., aus Chlorbenzol goldgelbe Nadeln, F. 218 bis 218,5°. 3-Verb., aus Chlorbenzol goldgelbe Platten, F. 209—210°; vgl. FIESER (C. 1930. I. 378). H_2SO_4 -Lsgg. braun. — Phenanthryldiphenylcarbinole, $C_{27}H_{20}O$. 2-Verb., aus Bzl.- CH_3OH Nadeln, F. 175—175,5°; H_2SO_4 -Lsg. rot. 3-Verb., aus Bzl.- CH_3OH Nadeln, F. 143,5—144,5°; H_2SO_4 -Lsg. blau. — Phenanthryldiphenylbrommethane, $C_{27}H_{18}Br$. 2- u. 3-Verb., aus Bzl.-Lg. Prismen, F. 148—149° u. 155—156°. — Phenanthryldiphenylmethylperoxyde, $C_{25}H_{18}O_2$. 2- u. 3-Verb., aus Toluol rhomb. Platten, F. 190—191° u. 195—196°. — Phenanthren-2-carbonsäureanilid, $C_{21}H_{15}ON$. Lsg. des Säurechlorids in Aceton mit Anilin versetzt, nach 1 Stde. W. u. konz. HCl zugegeben. Aus Chlorbenzol Nadeln, F. 217—218°. — Phenanthren-3-carbonsäureanilid, $C_{21}H_{15}ON$. Analog. Aus Aceton Nadeln, F. 216—217°. — Umwandlung dieser Anilide in Phenanthren-2- u. -3-aldehyd (diese vgl. MOSETTIG u. VAN DE KAMP, C. 1933. II. 2128) nach dem von SHOPPEE (C. 1933. I. 2248) für den 9-Aldehyd beschriebenen Verf. (J. Amer. chem. Soc. 57. 555—59. März 1935. Ann Arbor [Mich.], Univ.) LINDENBAUM.

E. H. Charlesworth und Robert Robinson, 1,3,5,8-Tetraoxy-2-methylanthrachinon. Zum Vergleich mit aus dem Mycel verschiedener Spezies von Helminthosporium isolierter Pigmente synthetisieren Vf. das 1,3,5,8-Tetraoxy-2-methylanthrachinon.

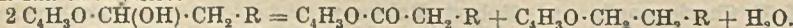
3,5-Dioxy-p-toluylsäure wurde methyliert u. mit Chloral zum 3,5-Dimethoxy-4-methyl- α -trichlormethylphthalid (I) kondensiert. Dieses wurde verseift u. decarboxyliert u. das erhaltene 3,5-Dimethoxy-4-methylphthalid zur 3,5-Dimethoxy-4-methylphthal-säure (II) oxydiert. Das Anhydrid von II lieferte bei der Kondensation mit Hydrochinondimethyläther nach Verseifung das gewünschte Anthrachinonderiv. III.



Versuche. 4-Carboxyltoluol-3-sulfonsäurechlorid, $C_8H_7O_4ClS$, aus p-Toluyl-säurechlorid u. Chlorsulfonsäure bei 150° (3 Stdn.), kleine Platten aus Chlf., F. 110°. — 3,5-Dioxy-p-toluylsäure, $C_8H_6O_4 \cdot 0,5 H_2O$, nach ASAHINA u. ASANO (vgl. C. 1933. II. 68) durch Sulfurieren von p-Toluylsäure u. Alkalischemelze der Disulfonsäure, F. 260° (vorher Sintern u. Dunkelfärbung). Nach MITTER u. GUPTA (C. 1928. I. 2398) wurde keine Verb. vom F. 176°, sondern m-Oxybenzoesäure (F. 201°) erhalten. — 3,5-Dimethoxy-p-toluylsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, durch Methylierung der vorigen mit $(CH_3)_2SO_4$, Nadelbüschel aus 50%/ig. Eg., F. 125°. — 3,5-Dimethoxy-4-methyl- α -trichlormethylphthalid, $C_{12}H_{11}O_4Cl_3$, durch Kondensation des vorigen mit Chloralhydrat (+ H_2SO_4), Platten aus A., F. 133—134°. — 3,5-Dimethoxy-4-methylphthalid- α -carbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, durch Verseifung des vorigen mit wss. NaOH, Nadeln aus W., F. 173—174°. — 3,5-Dimethoxy-4-methylphthalid, $C_{11}H_{12}O_4$, durch Decarboxylierung des vorigen mit Cu-Chromit u. Chinolin bei 150—160°, Nadeln aus A., F. 158°. Der Vers., diese Verb. direkt aus 3,5-Dimethoxy-p-toluylsäure u. CH_2O (+ HCl) nach PERKIN, EDWARDS u. STOYLE (C. 1925. I. 1600) darzustellen, ergab ein Cl-haltiges Prod., aus A. Nadeln, F. 131°. — 3,5-Dimethoxy-4-methylphthal-säure, $C_{11}H_{12}O_6$, durch alkal. Oxydation des vorigen mit $KMnO_4$, aus W. Prismen, F. 195—196° (Zers.). Durch Erhitzen der Säure auf ihren F. das Anhydrid, $C_{11}H_{10}O_5$, Nadeln aus Bzl., F. 166°. — 1,3,5,8-Tetraoxy-2-methylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_8$, aus dem Anhydrid mit Hydrochinondimethyläther (+ $AlCl_3$) in CS_2 u. Verseifen mit konz. H_2SO_4 , durch Sublimation im Hochvakuum, dann aus 50%/ig. Eg. gelbrote Platten, F. 276—277°. Die Verb. ist nicht mit dem isomer. Catenarin (F. 246°) (RAISTRICK, ROBINSON u. TODD, C. 1935. II. 542) ident. Folgende Unterschiede in den Farbrrk.: Farbe in H_2SO_4 blauer als die des Catenarins, alkal. Lsg. des letzteren wird an der Luft schneller oxydiert, Fluorescenz der alkoh. Lsg. beim Catenarin viel ausgeprägter. Tetraacetylderiv., $C_{23}H_{18}O_{10}$, citronengelbe Platten aus Eg., F. 223°. (J. chem. Soc. London 1934. 1531—33. Okt. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Lab.)

SCHICKE.

Raymond Paul, Oxydations-Reduktionserscheinungen, beobachtet bei der katalytischen Dehydratisierung der Furylalkylcarbinole. Man sollte annehmen, daß die Dehydratisierung der α -Furylalkylcarbinole, $C_4H_7O \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot R$, einfach zu den α -Furyl-äthylenen, $C_4H_7O \cdot CH : CH \cdot R$, führen würde. Wegen der Empfindlichkeit des Furan-kerns gegen saure Agentien hat Vf. die Verss. mit käuflicher Tonerde (vorher auf 450° erhitzt) bei ca. 390° ausgeführt, u. zwar im N-Strom. Da die Rk. viel komplexer verläuft, als erwartet, wurde sie auch mit dem Furfurylalkohol, $C_4H_7O \cdot CH_2 \cdot OH$, vorgenommen. Dieser lieferte: 1. α -Furylmethan (Silvan), $C_4H_7O \cdot CH_2$, Kp. 64°, D.¹⁵ 0,915, $n_D^{13} = 1,43387$; [Chlormercuri]-deriv., F. 134° (vgl. GILMAN u. WRIGHT, C. 1933. II. 3850). 2. Furfurol, $C_4H_5O \cdot CHO$; Semicarbazon, Nadeln, F. 214—215°. — Aus 1- α -Furyl-äthanol-(I), $C_4H_7O \cdot CH(OH) \cdot CH_2$: 1. α -Furyl-äthan, $C_4H_7O \cdot CH_2 \cdot CH_2$, Kp.₇₆₀ 91—93°, D.¹⁵ 0,912, $n_D^{13} = 1,44662$. 2. α -Furyl-äthylen, $C_4H_5O \cdot CH : CH_2$, nicht ganz frei vom vorigen erhalten; Konstanten annähernd gleich den von MOUREU u. Mitarbeitern (C. 1927. I. 3191) angegebenen. 3. Aus den Endfraktionen der Dest. wurde mit NH_2OH ein wenig Oxim des α -Furylmethylketons, $C_4H_5O \cdot CO \cdot CH_2$, F. 91°, isoliert. — Aus 1- α -Furylbutanol-(I), $C_4H_7O \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2$: 1. 1- α -Furylbutan, $C_4H_7O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, Kp.₂₄ 48—49°. 2. 1- α -Furylbuten-(I), $C_4H_5O \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$, Kp.₂₄ 59—60°, D.¹⁴ 0,932, $n_D^{14} = 1,5028$. 3. α -Furylpropylketon, $C_4H_5O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$, Kp.₁₈ 92—94°; Semicarbazon, $C_5H_{12}O_2N_2$, F. 182°. — Aus den Verss. geht hervor, daß Tonerde außer der n. Dehydratisierung folgende Oxydations-Red.-Rk. katalysiert:

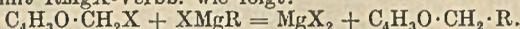


Da das gebildete Keton (Aldehyd) nur mäßig beständig ist, kann man keine großen Mengen desselben isolieren; daher rührt auch der Nd. von C, welcher den Katalysator

bald beschmutzt. Rkk. dieser Art sind bisher sehr wenig bekannt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1118—20. 25/3. 1935.)

LINDENBAUM.

Raymond Paul, *Verfahren zur Darstellung der α -Alkylfuran*. Für die Darst. dieser bisher schwer zugänglichen Verb. hat Vf. 2 gute Verf. ausgearbeitet. — 1. Verf. Die α -Furfurylhalogenide, $C_4H_3O \cdot CH_2X$, deren Halogenatome äußerst beweglich ist, reagieren energ. mit $RMgX$ -Verb. wie folgt:



Nun ist allerdings das bisher einzig isolierte α -Furfurylchlorid ziemlich schwer darstellbar. Vf. benutzt daher die nach ZANETTI (C. 1927. I. 3075) sehr leicht erhältlichen äth. Lsgg. des rohen α -Furfurylbromids; wenn man dieselben mit einem starken $RMgX$ -Überschuß umsetzt, so wird das Bromid völlig ausgenutzt. So wurden dargestellt: *2-Butylfuran*, $C_4H_3O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$, Kp_{763} 61°, D_{15}^{18} 0,889, $n_D^{18} = 1,44642$. *2-Benzylfuran*, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Kp_{723} 114—116°, D_{15}^{19} 1,050, $n_D^{19} = 1,5451$. — 2. Verf. Wie im vorst. Ref. gezeigt, erhält man bei der katalyt. Dehydratisierung der α -Furylalkylcarbinole ein Gemisch von $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot R$ u. $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot R$. Wenn man dieses mittels eines wenig akt. Pt-Schwarzes hydriert, so wird nur die Doppelbindung der Seitenkette abgesättigt, dagegen der Furanring nicht angegriffen. Ausgehend vom 1- α -Furyläthanol-(1) u. 1- α -Furylbutanol-(1), wurden so dargestellt: *2-Äthylfuran*, $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Kp_{763} 92—93°, D_{15}^{13} 0,912, $n_D^{13} = 1,44662$; vgl. vorst. Ref. *2-Butylfuran*, ident. mit dem obigen. — Durch Einw. einer Lsg. von $HgCl_2$ u. überschüssigem Na-Acetat auf diese Verb. erhält man [Chlormercuri]-deriv. (vgl. GILMAN u. WRIGHT, C. 1933. II. 3850). *5-[Chlormercuri]-2-äthylfuran*, C_6H_5OCHHg , F. 109°. *5-[Chlormercuri]-2-butylfuran*, $C_8H_{11}OCHHg$, F. 80—81°. *5-[Chlormercuri]-2-benzylfuran*, $C_{11}H_9OCHHg$, F. 121°. Diese Deriv. kristallisieren sehr gut u. eignen sich vorzüglich für die Identifizierung der α -Alkylfuran. Sie können in Essigester mit J leicht titriert werden: $R \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O \cdot HgCl + 2 J = R \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O \cdot J + HgCl_2$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1481—83. 24/4. 1935.)

LINDENBAUM.

Hans Fischer, *2,4-Dimethylpyrrol*. Durch Erhitzen von 2,4-Dimethylpyrrolldicarbonsäure-3,5-diäthylester mit KOH u. wenig W. werden 57—63% Ausbeute an 2,4-Dimethylpyrrol gewonnen. (Organ. Syntheses 15. 20—21. 1935.)

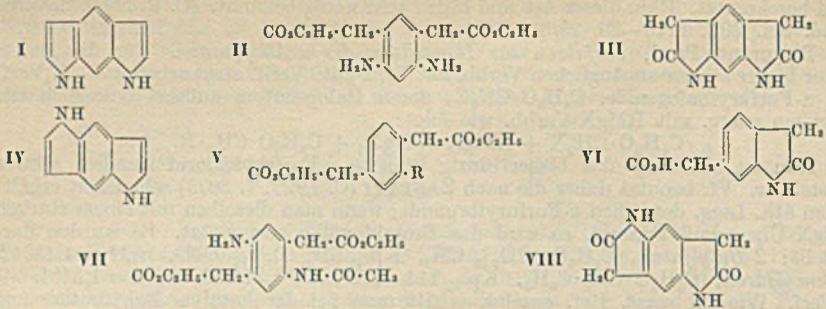
BEHRLE.

Hans Fischer, *2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxyrpyrrol*. Einw. von $NaNO_2$ auf Acetessigester in Eg. u. Erhitzen des Rk.-Prod. mit Zinkstaub liefert 57—64% Ausbeute an rohem 2,4-Dimethylpyrrolldicarbonsäure-3,5-diäthylester. (Organ. Syntheses 15. 17—19. 1935.)

BEHRLE.

Paul Ruggli, B. B. Bussemaker und Wilhelm Müller, *Benzodipyrrrole. II. Über zwei Oxindole der Benzodipyrrrolereihe*. 17. Mitt. über Indole und Isotogene. (I. vgl. C. 1933. I. 2251; 16. vgl. C. 1935. II. 219.) Die noch unbekanntene Grundsubstanz I wird jetzt *lin. m-Benzodipyrrrol* genannt; DAVIES u. HICKOX (C. 1923. I. 593) haben sie als *m- α -Benzbispyrrol* bezeichnet. Vff. haben jetzt auf rein chem. Wege, d. h. ohne Belichtungsrrkk., ein Deriv. des I, nämlich III, synthetisiert. Sie haben, ausgehend vom ω, ω' -Dibrom-*m*-xylyl, über bereits bekannte Zwischenstufen den von BORSCHKE u. BAHR (Liebigs Ann. Chem. 402 [1914]. 101), sowie von DAVIES u. HICKOX (l. c.) auf einem anderen Wege erhaltenen 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigester dargestellt u. zur Diaminoverb. (II) katalyt. reduziert. II läßt sich nun sehr leicht u. glatt, schon durch Erwärmen mit verd. HCl, unter Verlust von 2 Moll. N. u. beiderseitigem Ringschluß in das „*m*-Doppelpoxindol“ III überführen, welches auch beiderseitig als Enol formuliert werden kann. III ist mit der bereits von DAVIES u. HICKOX (l. c.) beschriebenen Verb. ident. — Vff. haben auf analogem Wege auch das entsprechende Deriv. des *lin. p-Benzodipyrrrols* (IV) synthetisiert. Hier mußte aber etwas anders vorgegangen werden, denn der *p-Phenylendiessigester* lieferte bei der Nitrierung nur das *Mononitroderiv.* V ($R = NO_2$). Dieses wurde zu V ($R = NH_2$) reduziert u. letzteres mittels HCl zu VI cyclisiert. Von V ($R = NH_2$) gelangte man durch Acetylierung, Nitrierung u. Red. zur Verb. VII, u. diese oder auch ihr Acetylderiv. konnte wieder mittels HCl zu dem „*p*-Doppelpoxindol“ VIII cyclisiert werden, welches in seinen Eigg. dem III sehr ähnlich ist.

Versuche. Darst. von ω, ω' -Dibrom-*m*-xylyl, *m*-Phenylendiacetnitril u. *m*-Phenylendiessigsäurediäthylester nach bekannten Verf. (vgl. TITLEY, C. 1926. I. 3147. 1929. I. 66). — 4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäurediäthylester, $C_{14}H_{14}O_8N_2$. 25 g *m*-Phenylendiessigester in 100 ccm konz. H_2SO_4 von 0° gel., in Kältemischung Gemisch von je 57 ccm HNO_3 (D. 1,52) u. konz. H_2SO_4 eingetropf., über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen, in 3 l Eiswasser gegossen. Aus CH_3OH + wenig W.,



dann A. Krystalle, F. 82°. — 4,6-Diaminophenyl-1,3-diessigsäureäthylester (II), $C_{11}H_{20}O_4N_2$. 20 g des vorigen in 350 cem A. gel., 15 cem W. u. 40 g Ni-Katalysator zugesetzt, mit H bis zur vollen H-Aufnahme geschüttelt, Filtrat im Vakuum fast ganz abdest. Aus wenig Chlf. + PAe. weiße Krystalle, F. 63°. Pikrat, gelbe Krystalle, F. 135°. Mit Acetanhydrid unter Selbsterwärmung das Diacetylderiv., $C_{18}H_{24}O_6N_2$, aus Eg., dann A. Krystalle, F. 187°. — 2,6-Dioxotetrahydro-lin. m-benzodipyrrol (III), $C_{10}H_8O_2N_2$. 5 g II mit 20 cem 10⁰/ig. HCl 5 Min. im sd. W.-Bad erhitzt, nach Erkalten Krystallbrei abgesaugt u. mit W. gewaschen. Aus 50⁰/ig. Essigsäure, ab 255⁰ dunkel, bei 300⁰ völlig verkohlt, meist swl., l. in verd. NaOH. Mit sd. Acetanhydrid (6 Stdn.) wenig glatt das Diacetylderiv., $C_{11}H_{12}O_4N_2$, aus Eg., viel Chlf. + PAe., 50⁰/ig. Essigsäure, F. ca. 295⁰ im auf 290⁰ vorgeheizten BERL.-Block. — Darst. von ω,ω' -Dibrom-p-xylol u. p-Phenyldiacetonitril vgl. TITLEY (l. c.). Darst. von p-Phenyldiessigsäureäthylester nach SABETAY (C. 1931. II. 427); Nadeln, F. 57°. — 2-Nitrophenyl-1,4-diessigsäureäthylester (V, R = NO₂), $C_{11}H_{17}O_6N$. 10 g des vorigen in 20 g auf -10⁰ gekühlter konz. H₂SO₄ gel., Gemisch von je 22,5 g HNO₃ (D. 1,52) u. konz. H₂SO₄ eingetropfelt, nach 10 Min. auf 1 kg Eis gegossen, Prod. mit etwas Sodaslg. verrieben, in Ä. gel. usw. Aus A. farblose Nadeln, F. 49,5°. — 2-Aminophenyl-1,4-diessigsäureäthylester (V, R = NH₂), $C_{11}H_{19}O_4N$. 40 g des vorigen in 75 cem Essigester, 150 cem A. u. 20 cem W. mit 40 g Ni-Katalysator unter geringem Überdruck hydriert, Filtrat abdest. Aus CH₃OH Nadeln, F. 46,5°. Mit Acetanhydrid unter Selbsterwärmung das Acetylderiv., $C_{16}H_{21}O_5N$, aus CH₃OH Blättchen, F. 96,5°. — Oxindolyl-(6)-essigsäure (VI), $C_{10}H_8O_3N$. 1. 5 g des vorigen mit 10 cem 10⁰/ig. HCl 2 Min. gekocht, 15 Min. auf W.-Bad erhitzt. 2. 5 g des vorigen Acetylderiv. mit 20 cem konz. HCl 1¹/₂ Stde. auf W.-Bad erhitzt, mit W. verd. Aus A. fast farblose Nadelchen, F. 250⁰, l. in verd. Alkalien, aus NH₄OH durch Essigsäure in schönen Krystallen fällbar, l. in w. konz. HCl, durch W. fällbar. — 5-Nitro-2-acetaminophenyl-1,4-diessigsäureäthylester, $C_{16}H_{20}O_7N_2$. 8 g des obigen Acetylderiv. in 25 cem auf -5⁰ gekühlte konz. HNO₃ eingetragen, 15 Min. ohne Kühlung stehen gelassen, in Eiswasser gegossen. Aus A. fast farblose Nadeln, F. 118°. — 5-Amino-2-acetaminophenyl-1,4-diessigsäureäthylester (VII), $C_{16}H_{22}O_5N_2$. Durch Red. des vorigen analog V (R = NH₂). Aus CH₃OH warzenförmige Krystallaggregate, F. 142°. — 2,5-Diacetaminophenyl-1,4-diessigsäureäthylester, $C_{18}H_{24}O_6N_2$. Durch schwaches Erwärmen des VII mit Acetanhydrid. Aus A. Nadeln, F. 234°. — 2,6-Dioxotetrahydro-lin. p-benzodipyrrol (VIII), $C_{10}H_8O_2N_2$. VII oder voriges mit konz. HCl 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, Krystalle mit W. gewaschen. Hellgraue Nadeln, Zers. 285–290⁰, meist swl., aber aus 50⁰/ig. Essigsäure umkrystallisierbar, l. in 50⁰/ig. NaOH (orangerot, nach einiger Zeit Nd.), NH₄OH (beim Kochen tiefer rot), w. konz. HCl, daraus durch W. gefällt. (Helv. chim. Acta 18. 613–23. 2/5. 1935. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

F. D. Chattaway, D. R. Ashworth und M. Grimwade, Die 3-Carbäthoxy-4-oxo-1-nitrotolylpyrazole. In Analogie zu den Ausführungen in C. 1933. II. 865 reagiert Br mit Nitrotolylazoacetessigestern unter Bldg. von Nitrotolylhydrazonen des α -Bromglyoxylsäureäthylesters (Lösungsm.: Na-Acetathaltige Essigsäure) bzw. von Nitrotolylazo- γ -brom- oder γ,γ -dibromacetessigestern (Lösungsm.: kochende Essigsäure oder Chlf.). Nur beim 6-Nitro-o-tolylazoacetessigester in ersterem Lösungsm. tritt bei Br-Überschuß auch noch (p)-Kernhalogenierung ein, es entsteht α -Bromglyoxylsäureäthylester-4-brom-6-nitro-o-tolylhydrazon. Die Rk.-Fähigkeit der Br-Atome, die in der Acetessigesterhälfte entweder durch Substitution oder Verdrängung der CH₃-CO-Gruppe be-

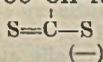
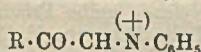
wirkten, äußert sich wieder (vgl. C. 1935. II. 360 u. früher) in dem Vermögen dieser Verb., mit alkoh. NH_3 , NH_2 -Verb. bzw. durch Kondensation mittels alkoh. K-Acetat Pyrazole bilden zu können. Über die Rk. von Cl mit den in der Überschrift genannten Pyrazolen vgl. C. 1934. I. 699.

Versuche. 2-Nitro-p-tolylazoacetessigester, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$. Darst. analog C. 1933. II. 865. Aus A. gelbe Prismen, F. 142°. — Ebenso wurden die folgenden Derivv. dargestellt (Krystalle aus A.): 3-Nitro-p-tolylazo-, gelbe Nadeln, F. 104°. — 5-Nitro-o-tolylazo-, schwach gelbe Prismen, F. 128°. — 4-Nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 131°. — 6-Brom-2-nitro-p-tolylazo-, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$, gelbe Prismen, F. 92°. — 6-Nitro-o-tolylazo-, gelbe rhomb. Platten, F. 81°. — 6-Brom-3-nitro-p-tolylazo-, gelbliche Prismen, F. 126°. — 4-Brom-5-nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 182°. — 4-Brom-6-nitro-o-tolylazo-, gelbe rhomb. Platten, F. 84°. — 6-Brom-4-nitro-o-tolylazo-, gelbe schlanke Prismen, F. 131°. — 2,6-Dibrom-3-nitro-p-tolylazo-, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_2$, gelbliche rhomb. Platten, F. 102°. — 4,6-Dibrom-5-nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 146°. — 2-Nitro-p-tolylhydrazon des α -Bromglyoxylsäureäthylesters, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}$, aus A. gelbe Prismen, F. 160°. — In der gleichen Weise wurden die folgenden Hydrazone erhalten (Krystalle aus A.): 3-Nitro-p-tolyl-, gelbliche Nadeln, F. 142°. — 5-Nitro-o-tolyl-, gelbliche Prismen, F. 150°. — 6-Nitro-o-tolyl-, orangegelbe Prismen, F. 132°. — 6-Brom-2-nitro-p-tolyl-, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}_2$, orangegelbe abgeflachte Prismen, F. 99°. — 6-Brom-3-nitro-p-tolyl-, gelbliche Prismen, F. 153°. — 4-Brom-5-nitro-o-tolyl-, gelbe Prismen, F. 164°. — 4-Brom-6-nitro-o-tolyl- (durch Einw. von 1 Mol Br auf 4-Brom-6-nitro-o-tolylazoacetessigester in k. Essigsäure bzw. von überschüssigem Br auf 6-Nitro-o-tolylazoacetessigester in h. Essigsäure), orange Prismen, F. 127°. — 2,6-Dibrom-3-nitro-p-tolyl-, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3\text{Br}_3$, schwach gelbliche, rechteckige Platten, F. 99°. — 4,6-Dibrom-5-nitro-o-tolyl-, gelbliche Prismen, F. 116°. — 5-Nitro-o-tolylhydrazon des α -Aminoglyoxylsäureäthylesters, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, aus A. orange Prismen, F. 152°. Analog dargestellt wurden: das 4-Brom-5-nitro-o-tolylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}$, aus A. rote Prismen, F. 174°, u. das 4,6-Dibrom-5-nitro-o-tolylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$, aus A. gelbe Prismen, F. 160°. — 2-Nitro-p-tolylazo- γ -bromacetessigester, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$, aus A. gelbe Nadelchen, F. 139°. Die folgenden Derivv. wurden ebenso erhalten (Krystalle aus A.): 3-Nitro-p-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 113°. — 5-Nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 136°. — 6-Nitro-o-tolylazo- (Chlf. als Lösungsm.), gelbe rhomb. Platten, F. 117°. — 4-Nitro-o-tolylazo-, lange gelbe, haarähnliche Prismen, die sich allmählich wieder auflösen (labile Form) u. gelbe rechteckige Platten (stabile Form), F. 145°. — 6-Brom-2-nitro-p-tolylazo-, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_2$, gelbe Prismen, F. 121°. — 6-Brom-3-nitro-p-tolylazo-, kleine gelbe Prismen, F. 137°. — 4-Brom-5-nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 144°. — 4-Brom-6-nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 122°. — 6-Brom-4-nitro-o-tolylazo-, schlanke gelbe Prismen, F. 157°. — 2,6-Dibrom-3-nitro-p-tolylazo-, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_3$, gelbliche rhomb. Platten, F. 133°. — 4,6-Dibrom-5-nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 139°. — 2-Nitro-p-tolylazo- γ , γ -dibromacetessigester, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_2$, aus A. gelbe, schlanke Prismen, F. 141°. Darst. folgender Derivv. (Krystalle aus A.): 3-Nitro-p-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 143°. — 5-Nitro-o-tolylazo-, gelbliche Prismen, F. 170°. — 6-Nitro-o-tolylazo- (Chlf. als Lösungsm.), gelbe rhomb. Platten, F. 88°. — 6-Brom-2-nitro-p-tolylazo-, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_2$, gelbe Prismen, F. 156°. — 6-Brom-3-nitro-p-tolylazo-, gelbe schlanke Prismen, F. 157°. — 4-Brom-5-nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 161°. — 4-Brom-6-nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 104°. — 2,6-Dibrom-3-nitro-p-tolylazo-, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_3$, gelbliche Prismen, F. 130°. — 4,6-Dibrom-5-nitro-o-tolylazo-, gelbe Prismen, F. 163°. — 3-Carbäthoxy-4-oxy-1-(2'-nitro-p-tolyl)-pyrazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$, aus A. gelbe schlanke Prismen, F. 119°. Von diesem wurden die folgenden Derivv. in der gleichen Weise hergestellt (Krystalle aus A.): 3'-Nitro-p-tolyl-, kurze, abgeflachte Prismen, F. 182°. — 5'-Nitro-o-tolyl-, gelbliche Prismen, F. 114°. — 6'-Nitro-o-tolyl-, gelbliche, abgeflachte Prismen, F. 99°. — 4'-Nitro-o-tolyl-, haarähnliche Nadeln, F. 177°. — 4'-Brom-6'-nitro-o-tolyl-, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$, rhomb. Platten, F. 162°. — 6'-Brom-4'-nitro-o-tolyl-, kurze, abgeflachte Prismen, F. 183°. — 6'-Brom-2'-nitro-p-tolyl-, schwach gelbe rhomb. Platten, F. 165°. — 2',6'-Dibrom-3'-nitro-p-tolyl-, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_2$, kurze abgeflachte Prismen, F. 184°. — 4',6'-Dibrom-5'-nitro-o-tolyl-, schlanke Prismen, F. 219°. Das Acetylderiv. der letztgenannten Verb., $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}_2$, krystallisierte aus A. in schlanken Prismen, F. 196°. — 5-Brom-3-carbäthoxy-4-oxy-1-(5'-nitro-o-tolyl)-pyrazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$, aus A. Prismen, F. 133°. Folgende Derivv. wurden dargestellt: 3'-Nitro-p-tolyl-, aus A. schlanke Prismen, F. 143°. — 6'-Nitro-o-tolyl-, aus A. kurze abgeflachte Prismen, F. 146°. — 5,5-Dichlor-3-carbäthoxy-1-(4'-nitro-o-tolyl)-4-pyrazolon, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}_2$. Darst. durch Einleiten von Cl

in eine Lsg. von 3-Carbäthoxy-4-oxy-1-(4'-nitro-o-tolyl)-pyrazol (vgl. oben) in Chlf.; aus Chlf. gelbe schlanke Prismen, F. 124°. Die entsprechenden 2'-Nitro-p-tolyl-, 5'-Nitro-o-tolyl-, 6'-Nitro-o-tolyl- u. 3'-Nitro-p-tolyl-Analoga wurden ebenso dargestellt, waren aber viscose Öle, die sich nicht zur Krystallisation bringen ließen, wohl aber krystallisierte Deriv. ergaben. — 5-Chlor-3-carbäthoxy-4-oxy-1-(4'-nitro-o-tolyl)-pyrazol, C₁₃H₁₂O₅N₃Cl, Darst. aus obigem Dichlorpyrazolon; aus A. Büschel von schlanken Prismen, F. 181°. Auf analogen Wege wurden die folgenden Deriv. erhalten: 5'-Nitro-o-tolyl-, Prismenbüschel, F. 101°. — 6'-Nitro-o-tolyl-, gelbliche abgeflachte, rechteckige Prismen, F. 135°. — 3'-Nitro-p-tolyl-, unregelmäßige Platten, F. 128°. — Diketobersteinsäure-1-äthyl-2-methylester-1-(4'-nitro-o-tolyl)-hydrazon, C₁₄H₁₅O₅N₃. Darst. durch kurzzzeitiges Erhitzen von 5,5-Dichlor-3-carbäthoxy-1-(4'-nitro-o-tolyl)-4-pyrazolon mit CH₃OH. Aus A. gelbe schlanke Prismen, F. 145°. Mittels der entsprechenden Alkohole wurden die folgenden Analoga erhalten: 5'-Nitro-o-tolyl-, gelbe haarähnliche Nadeln aus CH₃OH, F. 139°. — 2'-Nitro-p-tolyl-, aus A. gelbe schlanke Prismen, F. 132°. — Diketobersteinsäurediäthylester-2-nitro-p-tolylydrazon, C₁₅H₁₇O₆N₃, aus A. lange schlanke Nadeln, F. 97°. — 5-Chlor-3-carbäthoxy-4-oxy-1-(6'-brom-2'-nitro-p-tolyl)-pyrazol, C₁₃H₁₁O₅N₃ClBr. Darst. aus dem entsprechenden Cl-freien Pyrazol, in Chlf. gel., durch Einleiten von Cl. Aus A. unregelmäßige abgeflachte Prismen, F. 168°. Die folgenden Deriv. wurden dargestellt (Krystalle aus A.): 6'-Brom-4'-nitro-o-tolyl-, Prismen, F. 202°. — 4'-Brom-6'-nitro-o-tolyl-, gelbe kurze Prismen, F. 164°. — 2',6'-Dibrom-3'-nitro-p-tolyl-, C₁₃H₁₀O₅N₃ClBr₂, rechteckige Prismen, F. 169°. — 4',6'-Dibrom-5'-nitro-o-tolyl-, abgeflachte, rechteckige Prismen, F. 165°. (J. chem. Soc. London 1935. 117—20. Febr. Oxford, Queen's College Lab.)

PANGRITZ.

F. Krollpfeiffer und **A. Müller**, *Über Phenacylpyridiniumverbindungen*. (Vgl. C. 1933. I. 3938.) Bei der Spaltung von Phenacylpyridiniumsalzen mit Alkali treten orangefarbene, sehr reaktionsfähige Anhydrobasen als Zwischenprodd. auf. Die Anhydrobase aus [2-Äthylmercapto-5-methylphenacyl]-pyridiniumbromid (I) gibt beim Einleiten von CO₂ farbloses Carbonat, daraus Pikrat, F. 184—185°. Bei der Bldg. der Anhydrobasen findet wahrscheinlich keine Sprengung des Pyridinringes statt. An Hand von Beispielen werden Möglichkeiten, die für oder wider die Ringsprengung sprechen, diskutiert (vgl. Original). — Von den α-halogenierten cycl. Ketonen reagierte bis jetzt nur 1-Keto-2-bromtetrahydronaphthalin zum Pyridiniumsalz. α-Bromcyclohexanon gab nur Pyridin-HBr. Auch 3-Brom-6-methylchromanon bzw. das Thioderiv. bilden Chromon bzw. Thiochromon. — In dem bichromatfarbenen Alkali-Prod. aus [1-Keto-2-tetrahydronaphthyl]-pyridiniumbromid liegt der Analyse nach keine Anhydrobase vor. Mit Säuren Rückbldg. des Pyridiniumsalzes, mehr Alkali spaltet zu 2-[n-Propyl-ω-pyridiniumchlorid]-benzoesäure, die durch Dest. im Vakuum in das Lacton der 2-[ω-Oxy-n-propyl]-benzoesäure übergeht. Die Säure ließ sich durch Oxydation in Hydrozimt-o-carbonsäure überführen, die andererseits auch aus dem obigen Alkali-Prod. mit H₂O₂ entsteht. — β,β-Dibrom-α-tetralon gab mit kochendem Pyridin 2-Brom-1-naphthol, mit Dimethylanilin entstand α-Naphthol. — Näher untersucht wurde die CS₂-Verb. der Anhydrobase aus I. Sie unterscheidet sich von anderen (vgl. W. SCHNEIDER u. Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 [1924]. 522) durch ihren sauren Charakter. Die Reaktionsfähigkeit mit CS₂ ist nicht sicher auf die akt. H-Atome



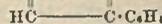
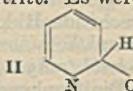
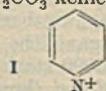
der Methylengruppe zurückzuführen. Nebenstehende Konst.-Formel bzw. die tautomere Form, ist ebenfalls unsicher. Die Spaltvers. der CS₂-Verb. der Anhydrobase aus I verließen ganz undurchsichtig. Mit Eg. wird Pyridiniumsalz zurückgebildet. Konz. HCl u. H₂SO₄ geben leicht hydrolysierbare Salze einer gelben Base, der sogenannten „Verb. B“, die auch durch Kochen der CS₂-Verb. mit Alkali entsteht. Ferner wurde sie bei der Alkalisaltung der CS₂-Verb. aus [2-Methoxy-5-methylphenacyl]-pyridiniumbromid u. [2-Äthoxy-5-methylphenacyl]-pyridiniumbromid erhalten. Ihre Konst. ist nicht aufgeklärt.

Versuche. [p-Methoxy-(ω,ω-dimethylphenacyl)]-pyridiniumbromid, aus [α-Bromisopropyl]-p-anisylketon (F. 43—44°) durch 7-std. Kochen mit Pyridin. Mit A. fiel gelbliches Harz, daraus das [p-Methoxy-(ω,ω-dimethylphenacyl)]-pyridiniumpikrat, C₂₂H₂₀O₉N₄, gelbbraune Krystalle, F. 171—172°. Aus dem Ä. wurden p-Anisylsäure u. ein halogenfreies, ungesätt., neutrales Öl isoliert, das zu 86% aus p-Anisylisopropenylketon u. dem durch Red. gebildeten gesätt. Keton bestand. Spaltung der wss. Lsg. des Harzes mit NaOH gab gelbes, unbeständiges Öl, daraus mit Säuren p-Anisylsäure. Das gebildete N-Isopropylpyridiniumsalz wurde als Pikrat, C₁₄H₁₄O₇N₄,

identifiziert, gelbe Nadeln, F. 193—194°. — [1-Keto-2-tetrahydronaphthyl]-pyridiniumbromid, $C_{15}H_{14}ONBr$, F. 216—218°, aus β -Brom- α -tetralon + Pyridin. *Pikrat*, F. 187 bis 188°. *Alkaliprod.*, $C_{15}H_{13}ON$ (Anhydrobase) bzw. $C_{15}H_{16}O_2N$, rote Blättchen aus absol. Ä., F. 75—80° (Zers.). An der Luft unbeständig, unter Ausschluss von O haltbar., Rk. alkal. Beim Stehen über P_2O_5 im Vakuum ging die Farbe in braun über (Verlust 17%). Aus Zers.-Prod. mit Eg. rote Blättchen, F. 255°, Konst. ungeklärt. — Mit Perhydrozol entsteht aus der roten Lsg. des Alkaliprod. Hydrozimt-o-carbonsäure. — CS_2 -Verb., braunes, amorphes Prod., spaltet beim Stehen Pyridin ab. Spaltung mit verd. NaOH gibt 2-[*n*-Propyl- ω -pyridiniumchlorid]-benzoesäure, $C_{15}H_{16}O_2NCl$, F. 53 bis 59°. Sie entsteht auch aus dem Alkaliprod. mit 2-n. NaOH u. Neutralisieren mit HCl. *Pikrat*, $C_{21}H_{18}O_6N_4$, gelbe Nadeln aus A. oder Aceton, F. 138—140°. Die Dest. des Chlorids führte zum Lacton, $C_{10}H_{10}O_2$, Blättchen aus PAe., F. 54—56°. Mit NaOH daraus 2-[ω -Oxy-*n*-propyl]-benzoesäure, $C_{10}H_{12}O_3$, Nadeln aus Bzl., F. 70—71°. Oxydation mit $KMnO_4$ in H_2SO_4 gab Hydrozimt-o-carbonsäure. — β, β -Dibrom- α -tetralon, $C_{10}H_8OBr_2$, Krystalle aus Methanol, F. 59—60°, mit Dimethylanilin 1 Stde. zum Sieden erhitzt, gab α -Naphthol, mit Pyridin 2-Brom-1-naphthol, F. 43—46°. Weiterbromierung gab 2,4-Dibrom-1-naphthol, F. 107—108°. — CS_2 -Verb. u. deren Spaltungen n. CS_2 -Verb. der Anhydrobase aus I, $C_{16}H_{17}ONS$; CS_2 , rote Krystalle, prakt. unl. in allen gebräuchlichen Lösungsm. In verd. NaOH rote Lsg., mit Säuren gelbbrauner Nd., F. 118—119° nach Sintern. Sd. Eg. regeneriert CS_2 u. Pyridiniumsalz. Mit konz. H_2SO_4 entweicht H_2S + SO_2 , auf Zusatz von Eis orangefarbenes Sulfat der Verb. B, ebenso mit konz. HCl. Verb. B, $C_{15}H_{11}ONS_2$, hellgelbe, verfilzte Nadeln aus Methanol, zers. bei 285°. Mol.-Gewichtsbest. in Pyridin: 276 u. 273; ber.: 285. Spaltung durch Alkali führte zur gleichen Verb. B. — CS_2 -Verb. des Alkaliprod. aus Phenacylpyridiniumbromid, wenig charakterist., spaltet an der Luft Pyridin ab, Alkalisplaltung gibt Benzoesäure u. H_2S , keine Verb. B. Letztere entstand bei Spaltung der CS_2 -Verbb. der Alkaliprod. aus [2-Methoxy-5-methylphenacyl]-pyridiniumbromid u. [2-Äthoxy-5-methylphenacyl]-pyridiniumbromid. — Pyridiniumsalz, $C_{15}H_{16}O_2NBr$, aus o-[ω -Brom-aceto]-*p*-kresolmethyläther u. Pyridin, verfilzte Nadeln aus CH_3OH -Ä., F. 198—199°. Spaltung mit Alkali gab 2-Methoxy-5-methylbenzoesäure, F. 69°. CS_2 -Verb. des Alkaliprod., $C_{15}H_{15}O_2N$, CS_2 , rote Krystalle, F. 117—119°. Nach $\frac{1}{2}$ -std. Sieden in alkal. Lsg. Abscheidung der Verb. B, F. 285°; neben obiger Säure, F. 69°. — o-[ω -Brom-aceto]-*p*-kresoläthyläther, Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 107—108°. Mit Pyridin 2-[Äthoxy-5-methylphenacyl]-pyridiniumbromid, $C_{16}H_{18}O_2NBr$, Nadeln aus A.-Ä., F. 201—203° nach Sintern. *Alkaliprod.*, $C_{10}H_{12}O_3$, leicht zersetzliches braunes Öl. Spaltung mit Alkali gab 2-Äthoxy-5-methylbenzoesäure, F. 45—46°. Spaltung der entsprechenden CS_2 -Verb. gab Verb. B u. die genannte Säure. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1169—77. 12/6. 1935. Gießen, Univ.)

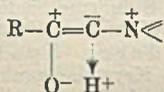
BEYER.

Fritz Kröhnke, *Über Enolbetaine*. I. Mitt. Die neuen Enolbetaine treten in einem Molekül dann auf, wenn gleichzeitig eine enolisierbare Gruppe u. quartäre Stickstoff vorhanden sind. So z. B. bei Einw. von ω -halogenierten Acetonen, Acetophenonen oder ähnlichen Verbb. auf tertiäre Basen, wie z. B. Pyridin, Picolin, Chinolin u. Isochinolin. Die Einw. alkal. Mittel auf solche Salze führt zu folgender sogenannter „Säurespaltung“: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot (C_5H_5)Br + H_2O = R \cdot COOH + H_3C \cdot N(C_5H_5) \cdot Br$. Langsamer als mit Lauge verläuft die Spaltung mit Alkalicarbonat bei Zimmertemp.; hierbei lassen sich gut kristallisierte farbige, bas. Verbb. als Zwischenprodd. fassen. Ihre Reaktionsfähigkeit äußert sich in der Unbeständigkeit gegen Luft u. in der Tendenz, Molekülverb. zu bilden. Mit Säuren bilden sich z. B. die farblosen Phenacylpyridiniumsalze zurück, d. h. der Phenacylrest sitzt noch am N. Sie sind auch keine Carbinolbasen im Sinne H. DECKER, da sie 1 Mol. H_2O weniger enthalten. Entscheidend für die Bldg. dieser neuen Stoffe ist das Vorhandensein der enolisierbaren Phenacylgruppe, da bei oximierter Ketogruppe mit K_2CO_3 keine farbige Base auftritt. Es werden folgende 3 Formeln diskutiert:



Die ersten beiden sind von F. KROLLPFEIFFER u. A. MÜLLER (C. 1933. I. 3938) bei der entsprechenden „Anhydrobase“ aus 2-Äthylmercapto-5-methylphenacylpyridiniumbromid erworben worden. Formel II kann die intensive Farbe nicht erklären, auch die Formulierung III als Nitrene ist wenig wahrscheinlich. Demnach sind die farbigen

Basen nach I als *Enolbetaine* aufzufassen. Durch Vergleich mit ähnlich gebauten Körpern wird wahrscheinlich gemacht, daß das *Auftreten der Farbe* weder durch die konjugierten Doppelbindungen noch durch die Enolbetainnatur allein zu erklären ist (vgl. E. BERNARY, Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 2400), sondern durch die *koordinative Ungesättigtheit* im Zusammenhang mit der *polarisierten Doppelbindung* verursacht wird (vgl. R. WINZINGER, Organ. Farbstoffe 1933. 46) (Farbe der verschiedenen Enolbetaine siehe Original). Die Äthylendoppelbindung wurde durch das Auffinden zweier isomerer [2-Nitro-3,4-dichlorphenacyl]-pyridiniumenolbetaine bewiesen. Es sind wahrscheinlich *cis-trans-Isomere*. Beide sind farbig, die labile Form stärker. — Die Enolbetaine gaben mit Benzoesäureanhydrid in CHCl_3 überraschenderweise das *C-Benzoylderiv.*, das aus Dibenzoylbrommethan u. überschüssigem Pyridin synthetisiert wurde, was für die Konst. der Enolbetaine beweisend war. Danach ist das in Formel I mit einem * bezeichnete H-Atom an ein Carbonyl des Säureanhydrids abgegeben worden unter Bldg. von Benzoesäure. Im allgemeinen sind H-Atome an $\text{C}=\text{C}$ reaktionsträge,



hier läßt sich diese Ausnahme durch nebenstehende starke Polarisierung der $=\text{C}-\text{H}$ -Bindung erklären. Außerdem wäre noch die Annahme der Anlagerung des Säureanhydrids an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung u. anschließende Abspaltung von Benzoesäure möglich. — Aus *Phenacyl- α -picolinium-* u. *isochinoliniumenolbetain* entstehen ebenfalls Benzoylenolbetaine. Die „*Säurespaltung*“ geht hier schon in saurer Lsg. Sind beide Benzoylreste verschieden, so wird der schwerere Rest abgespalten. Gegen K_2CO_3 ist dagegen die Beständigkeit der [Dibenzoylmethyl]-pyridiniumsalze so groß, daß sie sich in der Wärme damit in die Benzoylenolbetaine bzw. deren Dihydrate zurückverwandeln lassen. — Eine weitere auffallende Eig. der Enolbetaine ist die *Bldg. von Molekülverb.*, die z. T. schon bei der Bldg. der Enolbetaine selbst auftreten. Hervorzuheben sind die *Farbrkk. mit Chinonen*, besonders die *Chloranilrk.* Eine zweite Klasse von Reagentien, die stark farbig Molekülverb. liefern, sind die *aromat. Polynitroverb.*, wie z. B. *Pikrylchlorid*. Andere Farbrkk. gebende Stoffe siehe im Versuchsteil. Das Auftreten der Farbe beruht meistens auf Bldg. von Molekülverb., u. zwar ist dafür das *H in Formel I notwendig. Daher zeigen die benzoilierten Enolbetaine keine Farbrk., ebenso nicht das *Methylchinophthalon*, das zweifellos auch als Enolbetain vorliegt (vgl. R. KUHN, C. 1932. II. 2971). Auch saure Substitution im Pyridinkern erschwert die Bldg. farbiger Molekülverb. — Bei der Zugabe von Alkali zu dem homologen *Propiophenonylpyridiniumchlorid* trat folgender momentaner Zerfall ein: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CH}_2 + \text{HCl} + \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (vgl. SCHÄFER u. TOLLENS, Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 2187; MANNICH u. ABDULLAH, C. 1935. I. 1868). Weiterhin wurde das 2-*Phenacylpyridinjodmethylat* mit wss. K_2CO_3 in eine gelbe „*Anhydrobase*“ verwandelt, die aber wahrscheinlich kein Enolbetain ist, sondern durch H_2O -Abspaltung entstanden ist (vgl. 2-Benzylpyridinjodmethylat: H. DECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 2497). — Da obige Farbrkk. auch von N-Alkylcyclammoniumsalzen, die im Kern alkyliert sind, gegeben werden, dürfen die Schlüsse aus diesen in bezug auf die Gruppierung nicht zu hoch bewertet werden. Stark reagiert z. B. *Chinaldin-Jodäthylat* mit Pikrylchlorid unter Blaufärbung.

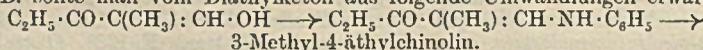
Versuche. Phenacylpyridiniumbromid u. K_2CO_3 . 3 g Bromid in 5 ccm $\text{H}_2\text{O} + 0^\circ \text{ k}$. Lsg. von 10 g K_2CO_3 in 30 ccm H_2O , erst orangegelbes Öl, das bald kristallisiert. Ausbeute 1,65 g. 3 Mol *Phenacylpyridiniumenolbetain* + 1 Mol *Phenacylpyridiniumbromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, 6-seitige orangefote Blättchen, F. 74° (Zers.). Entsprechende Molekülverb. mit dem Chlorid. — Die Farbrkk., besonders mit *Chloranil* u. *Pikrylchlorid*, wurden besser als mit den Enolbetainen selbst mit wss. Lsgg. der Phenacylsalze ausgeführt, indem mit 0,1 Vol.-% Chloranil oder 1% ig. Pikrylchloridlsg. in CHCl_3 unterschichtet wurde, dann 2—3 Tropfen 10% ig. K_2CO_3 u. durchgeschüttelt. Die farbige Molekülverb. geht in CHCl_3 . Phenacylpyridiniumbromid (1:200000) sicher nachweisbar. Entsprechende Rkk. (Grenze der Nachweisbarkeit u. Farbe) mit *p-Chinon*, *Toluchinon*, *α -Naphthochinon* (1:100000 vergängliche Grünfärbung), *Bromamil*, *$\alpha, \alpha, \gamma, \delta$ -Tetrachlor- β -ketotetrahydronaphthalin* (1:10000 stark grün), *1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol*, tiefrot, *2,4-Dinitrophenol* (rot), *Phthalaldehyd* (braunrot), *Tetranitromethan* (rot). *Pikrinsäure* gibt keine Farbrk. — [*Dibenzoylmethyl*]-pyridiniumenolbetain, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, aus Enolbetain des Phenacylpyridiniumbromids in CHCl_3 u. Benzoesäureanhydrid, dann mit Ä. versetzt; gelbe Blättchen u. 6-seitige Prismen, F. $220-222^\circ$. Rk. neutral. Aus W. rechtwinklige Blättchen des Dihydrats, getrocknet gelb. [*Dibenzoylmethyl*]-pyridiniumperchlorat, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NCl}$, Prismen, F. $149-150^\circ$,

sintert 148°, wl. in k., zl. in h. W. Rk. sauer, ll. in k. Aceton, zl. in h. Chlf. — Ein w. von Dibenzoylbrommethan auf Pyridin gibt [Dibenzoylmethyl]-pyridiniumenolbetain, Misch.-F. 218—220° (vgl. oben), desgleichen die Perchlorate. — *Oxim des Phenacylpyridiniumperchlorats*, C₁₃H₁₃O₅N₂Cl, schiefe Blättchen, aus W., F. 158—159°. Farbkr. mit Chloranil jetzt negativ, mit Pikrylchlorid rötliche Färbung. — [p-Phenylphenacyl]-pyridiniumbromid u. K₂CO₃: 3 Mol *Enolbetain* + 1 Mol *Bromid*, C₇₆H₆₁O₄N₄Br, gelbrote Blättchen, F. 166° (Zers.), an der Luft zersetzlich. — *Acetonylpyridiniumbromid*, C₉H₁₀ONBr, Nadeln aus A., F. 185°. Farbkrk. schwächer als bei Phenacylverb. — [p-Bromphenacyl]-pyridiniumbromid, Nadeln aus W., F. 235° (Zers.); *Perchlorat*, Nadeln u. 6—8-seitige Tafeln, F. 241—242°. — *Enolbetain*, C₁₃H₁₀ONBr, gelbe Nadeln aus W., getrocknet orangert. Der Farbschlag auch durch Stehen an der Luft u. Fällen aus Chlf. mit Ä. erreichbar, F. 135 bis 136° (Zers.) (getrocknet). Mit 2^o/₁₀g. K₂CO₃ tritt bei 48-std. Stehen „Säurespaltung“ ein. — [p-Bromphenacyl]-pyridiniumperchlorat, C₂₀H₁₆O₅NBr, Blättchen, Rk. schwach alkal., F. 95—96° (Zers.) nach Trocknen unscharf 80—82°, in A. mit tiefgelber Farbe l. Farbkrk. bereits ohne K₂CO₃ positiv. — [Benzoyl-p-brombenzoylmethyl]-pyridiniumenolbetain (Druckfehler im Original. D. Ref.), C₂₀H₁₄O₂NBr, citronengelbe Nadeln aus A., F. 219—220°, Chloranilrk. negativ. Aus h. W. *Dihydrat*, Prismen. *Spaltung mit n. HBr* in [p-Bromphenacyl]-pyridiniumbromid (F. u. Misch.-F.), das in Ä. ungel. bleibt, u. p-Brombenzoesäure (75^o/₁₀) neben Benzoesäure. *Phenacylpyridiniumnitrat*, 6-seitige Tafeln u. Polyeder, F. 134° (Zers.), nach Sintern bei 126°. — [m-Nitrophenacyl]-pyridiniumperchlorat, C₁₃H₁₁O₇N₂Cl, aus h. W. Nadeln, wl. in h. A., F. 170—175°. Chloranilrk. grün, Pikrylchloridrk. tiefrot (statt violett). *Säurespaltung* in saurer Lsg. liefert m-Nitrobenzoesäure (F.). — *Enolbetain*, C₁₃H₁₀O₃N₂, aus *Perchlorat* u. Na₂CO₃, gelbrote Nadeln, F. 145—147° (Zers.). Chloranilrk. tiefgrün, dann violett, Pikrylchloridrk. violett. — ω-Brom-2-nitro-3,4-dichloracetophenon, C₈H₆O₂NCl₂Br, Nadeln aus A., F. 139,5—140°. — [2-Nitro-3,4-dichlorphenacyl]-pyridiniumbromid, C₁₃H₉O₂N₂Cl₂Br, Prismen, F. 223° (Zers.). *Isomere Enolbetaine* daraus, C₁₃H₉O₃N₂Cl₂, mit 0,1-n. K₂CO₃ bei 0° orangefarbene Blättchen, F. 160° (wohl unter Umlagerung); mit stärkerer K₂CO₃-Lsg. u. höherer Temp. gelbe Nadeln, auch durch Impfen der orangefarbenen Form. Schwerer l. in W., F. 160° (Zers.). — ω-Acethionylpyridiniumbromid, C₁₁H₁₀ONBrS, 6-seitige Prismen aus A., F. 196—197°. Farbkrk. wie gewöhnlich. *Säurespaltung*: Thiophen-α-carbonsäure (F. 124 statt 126°). — *Phenacyl-[3-nitropyridinium]-bromid*, C₁₃H₁₁O₃N₂Br, 6-seitige Blättchen, F. 210—220°. *Perchlorat*, rhomb. Blättchen, F. 198—199°. Beide Verbb. geben keine Farbkr. mit Chloranil usw. — *Enolbetain*, C₁₃H₁₀O₃N₂, ockergelber Nd. aus W., F. 147° (getrocknet). — *Phenacyl-β-picoliniumbromid*, C₁₄H₁₄ONBr, Nadeln aus A., F. 225—230°. Das *Enolbetain* ist gelb, ll. in W. — *Phenacyl-α-picoliniumbromid*, 6-seitige Tafeln aus A., ll. in H₂O, F. 214°. *Enolbetain* gelb, ll. in W. — [Dibenzoylmethyl]-α-picoliniumenolbetain, C₂₁H₁₇O₂N, große Blätter, F. 132° (Tetrahydrat), nach Trocknen F. 190,5°. — [p-Bromphenacyl]-α-picoliniumbromid, C₁₄H₁₃ONBr₂, 6-seitige Prismen, F. (getrocknet) 178°. Chloranilrk. grün. *Enolbetain*, C₁₄H₁₂ONBr, gelbe Nadeln, wl. in W., ll. in A., F. (getrocknet) unscharf bei 135° (Zers.). Getrocknet: orange. — [p-Bromphenacyl]-β-picoliniumbromid, C₁₄H₁₃ONBr₂, Blättchen aus W., auch Nadeln, F. (getrocknet) 244—245° (Zers.). *Perchlorat*, Nadeln, sl. in W., F. 223 bis 227°, ll. in Aceton. *Enolbetain*, C₁₄H₁₂ONBr, gelbe Nadeln, ll. in Aceton u. A., F. (getrocknet) 130°, schwarz ab 80°, unbeständig an der Luft. — *Acetonylchinoliniumbromid*, C₁₂H₁₂ONBr, aus A. u. Ä. kristallisiert, F. 211°. Mit NH₃ orangebraunes *Enolbetain*, F. 110°. *Acetonylisochinoliniumbromid*, C₁₂H₁₂ONBr, quadrat. hygroskop. Tafeln, F. 145°. *Enolbetain*, C₁₂H₁₁ON, amorph, bräunlich-gelb, F. 100—103° (rot). *Perchlorat*, C₁₂H₁₂O₅NCl, große Blätter u. rechtwinklige Tafeln, F. 149—150°. — *Phenacylchinoliniumbromid*, F. 212°. Chloranilrk. blau (1:10000). Pikrylchloridrk. (1:500000) empfindlicher. *Enolbetain*, C₁₇H₁₃ON, roter Nd. getrocknet violettstichig-braun, F. 137—139°. — [p-Bromphenacyl]-chinoliniumbromid gibt *Enolbetain*, C₇H₁₂ONBr, eosinrote Nadeln, F. 125°, getrocknet dunkelviolett. — [p-Phenylphenacyl]-chinoliniumbromid, C₂₃H₁₈ONBr, Nadeln, l. in k. Chlf., F. 228—229° (Zers.). *Enolbetain*, C₂₃H₁₇ON, violettstichig-rot, bei 60° braun. F. dann 155° (Zers.). — *Phenacylisochinoliniumbromid*, C₁₇H₁₄ONBr, Prismen u. Nadeln, F. 204—206°. *Perchlorat*, rhomb., F. 194—195°. Empfindlichste Farbkr. mit Pikrylchlorid (1:500000), 2,4-Dichlor-α-naphthochinon färbt grün (1:100000). *Enolbetain*, C₁₇H₁₃ON, orangegelbe Nadeln aus Chlf. u. Ä., F. 192—193°, sl. in h. A. — [Dibenzoylmethyl]-isochinoliniumenolbetain, C₂₄H₁₇O₂N, dunkelgelbe Nadeln, wl. in h. W., zl. in k. Chlf., F. 251—252°.

Keine Farbrkk. — [*p*-*Bromphenacyl*]-*isochinoliniumbromid*, C₁₇H₁₃ONBr₂, Polyeder aus W., F. 249°. *Enolbetain*, C₁₇H₁₃ONBr, orangefarbene Nadeln, F. 180°. — [*p*-*Phenylphenacyl*]-*isochinoliniumbromid*, C₂₃H₁₉ONBr, derbe Krystalle aus verd. A., zl. in k. Chlf., F. 236°. *Enolbetain*, C₂₃H₁₇ON, orangefarbene Nadeln, F. 203° (Zers.). — *Desylpyridiniumbromid*, C₁₅H₁₀ONBr, 8-seitige Blättchen aus Bzl., F. (100° getrocknet) 157° (Zers.). Farbrkk. negativ. *Enolbetain*, C₁₅H₁₁ON, dunkelrote Nadeln, wl. in k. W., F. (getrocknet) 138°, zersetzlich. — *Desylchinoliniumbromid*, C₂₃H₁₈ONBr, Blättchen, l. in h. Chlf., F. 188° nach Sintern bei 183°. Die wss. Lsg. wird mit K₂CO₃-Lsg. rotviolett, violette Nadeln, in Chlf. blau, zersetzlich unter Braunfärbung. In A. violettrot. — *Desylisochinoliniumbromid*, C₂₃H₁₈ONBr, Prismen, ll. in Chlf., F. 224—225°. *Enolbetain-Hydrat*, C₂₃H₁₉O₂N, blauviolette Nadelchen. In Chlf. tiefviolett gel., in A. u. Aceton blutrot, aber bald verblaßt. — [*Benzoylbenzylmethyl*]-*pyridiniumbromid*, C₂₀H₁₈ONBr, 6-seitige Blättchen aus A., F. 192—193°. K₂CO₃-Lsg. fällt orangefarbenes Harz, das nicht kristallisiert. Keine Farbrkk. *Säurespaltung* gibt neben Phenyläthylpyridiniumsalz 60% Benzoesäure. — 2-*Phenacylpyridin-Hydrobromid*, C₁₃H₁₂ONBr, aus A. u. Ä. rhomb. Blättchen. Rk. sauer, F. 156—157°. *Hydroperchlorat*, C₁₃H₁₂O₂NCl, aus W. Tafeln, Rk. sauer, F. 207°. Farbrk. mit Chloranil grünbraun, dann blau, violett u. schließlich rot. 2-*Phenacylpyridin-Jodmethylat*, C₁₁H₁₄ONJ, 6-seitige rhomb. Tafeln aus W. oder A., F. 190—191°. Chloranilrk. gelbgrün → smaragdgrün - tiefschwarzgrüne Krystalle, F. 205°. Dasselbe bei Pikrylchlorid, hier Farbvertiefung zu blaurot. *Anhydrobase* (*Enolbetain*?). C₁₁H₁₃ON, gelbe Blättchen. Rk. schwach bas., F. 122—123°. *Säurespaltung* durch Alkali gibt 55% Benzoesäure. — *Triphenylphenacylphosphoniumbromid*, C₂₆H₂₂OBrP, aus Triphenylphosphin in Chlf. u. Phenacylbromid. Aus A. oder W. feine Nadeln, brennender Geschmack, Rk. sauer, F. 271—272°. Chloranilrk. allmählich blau, Farbe vertieft sich beim Stehen. Pikrylchlorid gibt Rotfärbung. Keine Säurespaltung. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1177—95. 12/6. 1935. Berlin, Univ.)

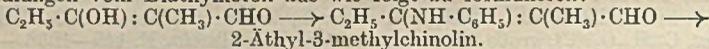
BEYER.

Marcel Romet, Synthese der Chinolinbasen, ausgehend von den Oxymethylen-derivaten der Ketone. Nach CLAISEN u. FISCHER (1887) werden die Anilide der Oxymethylenketone (Enolform der β -Ketonaldehyde) durch H₂SO₄ nicht verändert, was Vf. bestätigt hat. Erhitzt man sie aber mit ZnCl₂ entweder auf 129° in Isoamylalkohol oder auf 180° ohne Lösungsm., so cyclisieren sie sich zu Chinolinen. Nach den Unterr. von v. AUWERS u. JACOBSEN (C. 1922. I. 635) existieren die Oxymethylenketone in der Kälte ausschließlich in der Enolform. Da nun ihre Anilide durch Umsetzung ihrer Na-Salze mit den Aminhydrochloriden in der Kälte dargestellt werden, sollte man annehmen, daß die Konst. dieser Anilide u. der aus ihnen erhaltenen Chinoline festgelegt sei. Z. B. sollte man vom Diäthylketon aus folgende Umwandlungen erwarten:



3-Methyl-4-äthylchinolin.

Die Cyclisierung des *Oxymethylenäthylketonanilids* ergab jedoch nach Reinigung mit Acetanhydrid als Hauptprod. 2-*Äthyl-3-methylchinolin*, Kp.₁₃ 138—142°, Krystalle, F. 56°; *Pikrat*, F. 187°; *Chloroplatinat*, Zers. 250°. Daneben entstand in geringer Menge eine fl. Base, welche das erwartete 3-Methyl-4-äthylchinolin sein könnte. — Das *p*-*Toluidid* lieferte analog 2-*Äthyl-3,6-dimethylchinolin*, Kp.₁₃ 152—155°, Krystalle, F. 54°; *Pikrat*, F. 177°. — Aus *Oxymethylenacetonanilid*: *Chinaldin*. Aus dem *p*-*Toluidid*: 2,6-*Dimethylchinolin*, Krystalle, F. 55°; *Pikrat*, F. 186—187°. — Vergleichspräparate wurden nach DÖBNER-MILLER synthetisiert. — Auf Grund dieser Resultate sind die Umwandlungen vom Diäthylketon aus wie folgt zu formulieren:



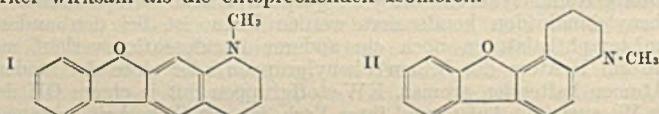
2-Äthyl-3-methylchinolin.

Für die asymm. Ketone kompliziert sich die Frage dadurch, daß dieselben 2 isomere Oxymethylen-der. bilden können. Vf. hat aus dem Na-Salz des *Oxymethylenmethyläthylketons*, CH₃·CH₂·CO·CH : CH·OH oder CH₃·CO·C(CH₃) : CH·OH, 2 verschiedene Anilide erhalten, das eine F. 129—130°, wl. in A., ident. mit der von DIELS u. ILBERG (Ber. dtsh. chem. Ges. 49 [1916]. 158) beschriebenen Verb., das andere F. 96°, ll. in A. Daraus mit ZnCl₂ 2 Chinoline, deren Konst. noch zu bestimmen ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1676—78. 13/5. 1935.)

LINDENBAUM.

Erich Mosettig und Richard A. Robinson, Benzofurochinoline. Wie die Unterr. einer Reihe von Morphinderiv., die den ätherartigen Ring-O nicht mehr enthalten, zeigte, ist diese ätherartige Bindung für die physiol. Wrkg. des Morphins von beträchtlichem Einfluß, u. es wäre wünschenswert, 4,5-Phenanthrylenoxyd u. seine Deriv.

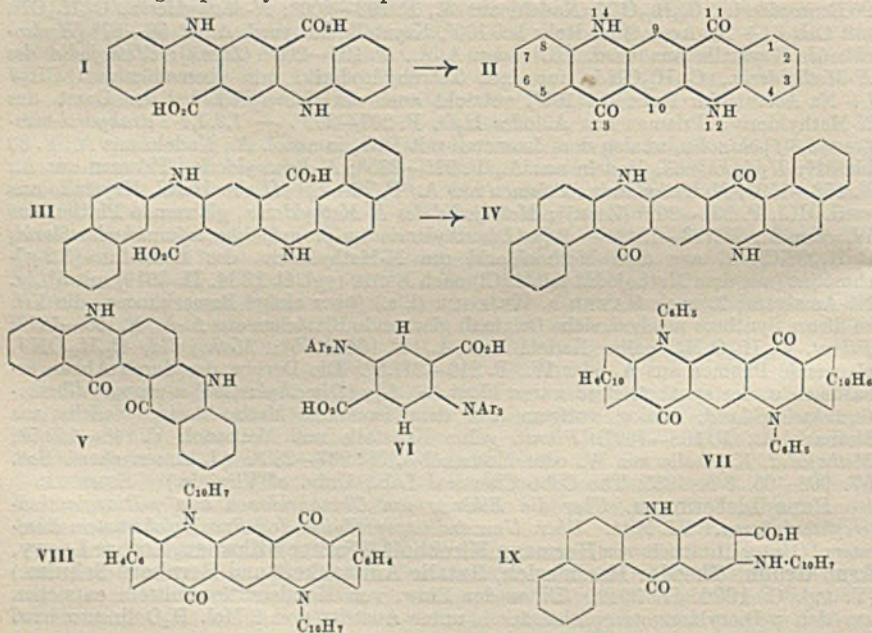
einer systemat. chem. u. pharmakolog. Prüfung zu unterziehen. Da eine Synthese dieser Verb. bislang nicht möglich war, untersuchten Vff. das Dibenzofuran, von dem zwei Reihen von *N*-Deriv. erhalten wurden, die sich durch die Stellung des *N*-Atoms unterscheiden. Anwendung der SKRAUPschen Rk. auf 3-Aminodibenzofuran lieferte 2 isomere „Chinoline“ vom F. 168—169 bzw. 106—107°, die bei katalyt. Red. unter Druck die entsprechenden *Py*-Tetrahydroderiv. ergaben, die in üblicher Weise in die *N*-Methylderiv. (I u. II) übergeführt wurden. Die Konst. dieser Verb. wurde durch Abbau ihrer *Methochloride* nach EMDE bestätigt. Aus dem „Chinolin 168—169°“ wurde 2-[γ -(Dimethylamino)-*n*-propyl]-dibenzofuran (vgl. MAYER u. KRIEGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 55 [1922]. 1659) erhalten, u. ersteres besitzt daher die Konst. eines *Benzofuro*-[3,2-*g*]-*chinolins* (Nomenklatur vgl. PATTERSON, J. Amer. chem. Soc. 50 [1928]. 3074) u. demgemäß ist das „Chinolin 106—107°“ ein *Benzofuro*-[2,3-*f*]-*chinolin*, die aus ihm erhaltene Base 4-[γ -(Dimethylamino)-*n*-propyl]-dibenzofuran. Die physiol. Wirksamkeit der beiden Verb.-Reihen steigt progressiv von den unhydrierten Benzofurochinolinen über die *Py*-Tetrahydroverb., u. erreicht ein Maximum in den *N*-Methyl-*Py*-tetrahydroderiv. Wirksame Dosen wirken bei Tieren nicht tödlich; analget. Wrkg., allgemeine Depression, muskuläre Störungen, Erbrechen u. Temp.-Abfall wurden beobachtet. Die Verb. der Reihe des *Benzofuro*-[2,3-*f*]-*chinolins* sind etwas stärker wirksam als die entsprechenden Isomeren.



Versuche. *Benzofuro*-[2,3-*f*]- u. *Benzofuro*-[3,2-*g*]-*chinolin*, aus 3-Aminodibenzofuran (F. 94°) nach SKRAUP bei 140—150° u. Trennen der Basen durch Krystallisation aus 95%_{ig}. A. oder über die Hydrochloride durch Auswaschen mit h. A. *Benzofuro*-[3,2-*g*]-*chinolin*, C₁₅H₉ON, glänzende Blättchen aus A., F. 168—169° (alle FF. korr.), *Hydrochlorid*, gelbliche Krystalle aus A., F. 216—233°. *Benzofuro*-[2,3-*f*]-*chinolin*, Krystalle aus verd. A., F. 106—107°, *Hydrochlorid*, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 266 bis 285°. — 1,2,3,4-Tetrahydrobenzofuro-[3,2-*g*]-*chinolin*, C₁₅H₁₃ON, durch Hydrierung der Chinolinverb. in Ggw. von Chromitkatalysator in Dekalin oder absol. A. bei 150° unter Druck, Platten aus A., F. 111—112°; *Hydrochlorid*, Nadeln aus A., F. 196—226°; *N*-Benzoylderiv., C₂₂H₁₇O₂N, Nadeln aus A., F. 198—200°; *N*-Methylderiv., C₁₆H₁₅ON, mit CH₃J (+ Na-Acetat) im Rohr bei 100°, Krystalle aus verd. A., F. 56—57° [*Hydrochlorid*, Krystalle aus verd. HCl oder A.-Ä., F. 195—200° (Zers.)]; *Methojodid* des *N*-Methylderiv., C₁₇H₁₉ONJ, aus dem Tetrahydroderiv. mit überschüssigem CH₃J (+ Na-Acetat) im Rohr bei 100°, entsteht auch als Nebenprod. bei der Darst. des *N*-Methylderiv., Prismen aus A. oder H₂O, F. 207—209°. — 1,2,3,4-Tetrahydrobenzofuro-[2,3-*f*]-*chinolin*, analog dem Isomeren mit PtO₂ in absol. A., Nadeln aus A., F. 80 bis 81°; *Hydrochlorid*, Nadeln aus A., F. 225—235°; *N*-Benzoylderiv., Prismen aus A., F. 158—159°; *N*-Methylderiv., Prismen aus A., F. 72—73° [*Hydrochlorid*, Krystalle aus verd. HCl, F. 204—209° (Zers.)]; *Methojodid* des *N*-Methylderiv., glänzende Platten aus W. oder A., F. 193—194°. — 2-[γ -(Dimethylamino)-*n*-propyl]-dibenzofuranhydrochlorid, C₁₇H₂₀ONCl, 1. aus dem Methochlorid des *N*-Methylderiv. des *Benzofuro*-[3,2-*g*]-*chinolins* (aus dem Methojodid mit AgCl) nach EMDE (vgl. C. 1934. II. 3919) mit 5%_{ig}. Na-Amalgam; 2. nach MAYER u. KRIEGER (l. c.) (über einige Bemerkungen, die Vff. zu dieser Synthese machen, siehe Original) glänzende Blättchen aus A.-Ä., F. 195—197°; *Pikrat*, C₂₃H₂₂O₈N₃, gelbe Nadeln aus A., F. 164—165°; *Methojodid*, C₁₈H₂₂ONJ, glänzende Prismen aus A. oder W., F. 210—211,5°. Die Deriv. der durch Abbau erhaltenen u. der synthet. Base waren ident. — 4-[γ -(Dimethylamino)-*n*-propyl]-dibenzofuranhydrochlorid, analog vorigem aus dem isomeren Methochlorid, Nadeln aus Methanol-Ä., F. 168—169°; *Pikrat*, gelbe Krystalle aus Methanol, F. 148—149,5°; *Methojodid*, Krystalle aus W. oder Methanol-Ä., F. 237—238°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 902—05. 8/5. 1935. The Cobb Chemical Lab., Univ. of Virginia.) SCHICKE.

Hans Liebermann, Über die Bildung von Chinakridonen aus *p*-Diarylaminoterephthalsäuren. VI. Mitt. Über Umwandlungsprodukte des Succinylbernsteinsäureesters. (Unter Mitarbeit von Hermann Kirchhoff, Werner Gliksman, Lothar Loewy, Arno Gruhn, Theodor Hammerich, Natalie Anitschkoff und Bernhard Schulze.) (V. vgl. C. 1934. II. 3940.) Unter der Einw. von Kondensationsmitteln entstehen aus den *p*-Diarylaminoterephthalsäuren unter Austritt von 2 Mol. H₂O lineare bzw.

linearanguläre Chinakridone, so liefert die p-Dianilidoterephthalsäure (I) *lin.-Chinakridon* (II), die p-Di- β -naphthylaminoterephthalsäure (III) *lin.-ang.-1,2,5,6-Dibenzochinakridon* (IV). Von den bisher beschriebenen Chinakridonen dürfte der von ULLMANN u. MAAG (Ber. dtsh. chem. Ges. **39** [1906]. 1693) aus Diphenylenanthranilsäure erhaltenen Verb., der mit Vorbehalt Konst. II erteilt wurde, die anguläre Struktur V zukommen; denn bei bestehender Möglichkeit zur Bldg. derartiger Verb. von *lin.* oder *ang.* Konst. wird die letztere bevorzugt. Die Darst. von II aus I erfolgte am besten durch Schmelzen mit Borsäure u. dieses Verf. bewährt sich ebenfalls bei substituierten Derivv. der I, wie den p-Ditoluido- u. p-Dianisidoterephthalsäuren. Die beiden p-Dinaphthylaminoterephthalsäuren werden mit H_2SO_4 in die entsprechenden *lin.-ang.* Dibenzochinakridone verwandelt, wobei III von allen untersuchten p-Diarylaminterephthalsäuren die größte Neigung zur Chinakridonbildung besitzt. Erhitzen des p-Di- β -naphthylaminoterephthalsäureesters mit Dimethylsulfat liefert neben IV etwa in gleicher Menge *N-Dimethyl-1,2,5,6-dibenzochinakridon*. Auch durch Benzoylchlorid entstehen aus den p-Dinaphthylaminoterephthalsäuren Dibenzochinakridone u. besonders gut wirkt dieses Kondensationsmittel bei substituierten p-Diphenylaminoterephthalsäuren, deren Aminwasserstoffe noch durch Arylreste ersetzt sind; die p-Bis-[diarylamino]-terephthalsäuren (VI) wurden aus den p-Diarylaminterephthalsäuren nach ULLMANN-GOLDBERG dargestellt. Während die p-Bis-[diphenylamino]-terephthalsäure nur zum *lin.* N-Diphenylchinakridon kondensiert werden kann, ist bei den anderen p-Bis-[diarylamino]-terephthalsäuren noch ein anderer Kondensationsverlauf möglich, je nachdem, ob ein H-Atom der beiden Phenylgruppen oder eines der beiden anderen an den N-Atomen haftenden aromat. KW-stoffgruppen mit je einem OH der COOH-Gruppen als W. austritt. Auf Grund ihres Verh. ist mit Sicherheit zu sagen, daß die Kondensationsprod. der p-Bis-[phenylnaphthylamino]-terephthalsäuren *N-Diphenyldibenzochinakridone* (VII) u. nicht N-Dinaphthylchinakridone (VIII) sind. II u. die Dimethylchinakridone sind violettrote Substanzen, die $>400^\circ$ verkohlen, die violett-roten Lsgg. in konz. H_2SO_4 zeigen Purpurfluoreszenz; die Dibenzochinakridone sind orange. Nach ECKERT (J. prakt. Chem. **210** [1921]. 361) lieferten einige Chinakridone mit $SbCl_5$ hochchlorierte kristalline Derivv. Die am N methylierten u. phenylierten Chinakridone sind orange bis rot u. im Gegensatz zu vorigen unl. in alkoh. Laugen. Sie schmelzen $>400^\circ$, u. einige N-Diphenylakridone zeigen in konz. H_2SO_4 Dichromatismus. Aus einigen p-Diarylaminterephthalsäuren entstanden mit wasserziehenden

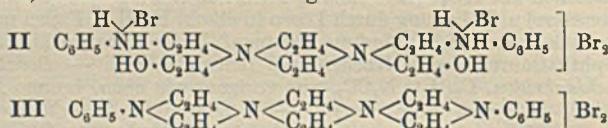


Mitteln durch nur einseitige Kondensation in geringer Menge Säuren, die als 2-Arylaminoakridon-3-carbonsäuren (z. B. IX) aufzufassen sind.

Versuche. *lin.-Chinakridon* (II), $C_{26}H_{12}O_2N_2$, aus p-Dianilidoterephthalsäure (F. 324°; alle FF. koll.) 1. durch Schmelze mit Borsäure bei 320—330°, 2. durch Erhitzen mit P_2O_5 in Cymol zum Sieden, Reinigung durch Lösen in alkoh. Lauge u. Fällen mit W. u. Säure, violettrottes amorphes Pulver, verkohlt > 400°. — *Dekachlorchinakridon*, $C_{20}H_2O_2N_2Cl_{10}$, aus vorigem mit $SbCl_5$ (+ Spuren J_2), braune Spieße oder gelbgrüne Nadeln aus Nitrobenzol bzw. Anisol, F. 402°; Kochen mit 5% ig. alkoh. KOH verändert die Verb. nicht. — *4,8-Dimethylchinakridon*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$, aus p-Di-*o*-toluidoterephthalsäure (F. 347°), wie oben. — *2,6-Dimethylchinakridon*, aus Di-*p*-toluidoterephthalsäure (F. 337°) wie oben. — *4,8-Dimethoxychinakridon*, $C_{22}H_{10}O_4N_2$, aus p-Di-*o*-anisidoterephthalsäure (F. 318°) mit Borsäure bei 340°, aus $C_6H_5NO_2$ violette, aus Anilin kupferfarbene Nadelchen. — *lin.-ang.-1,2,5,6-Dibenzochinakridon* (IV), $C_{28}H_{16}O_2N_2$, aus p-Di- β -naphthylaminoterephthalsäure (F. 330°) mit 73% ig. H_2SO_4 bei 100°; aus alkoh. KOH die mikrokristallin. *K-Verb.* — *2- β -Naphthylamino-7,8-benzochinakridon-3-carbonsäure* (IX), $C_{28}H_{18}O_4N_2$, durch Auskochen des Rohprod. des vorigen mit KOH, grünbraune Flocken; *Ba-Salz*, schwarzgrüner Nd. — *lin.-ang.-3,4,7,8-Dibenzochinakridon*, aus p-Di- α -naphthylaminoterephthalsäure (F. 348°) wie vorvoriges bei 130—135°, Ausziehen mit KOH (Abtrennung der braunen 2- α -Naphthylamino-5,6-benzochinakridon-3-carbonsäure) u. Reinigung durch Lösen in alkoh. KOH u. Fällen mit W.-Säure, beim Stehen aus k. konz. H_2SO_4 braune Prismen. Beide Dibenzochinakridone auch aus den Terephthalsäuren durch Kochen mit Benzoylchlorid. — *Dodekachlordioxy-3,4,7,8-dibenzochinakridon*, $C_{28}H_4O_8N_2Cl_{12}$, aus vorigem wie oben, braune Kryställchen aus Amylalkohol, F. gegen 410° (Zers.). — *N-Dimethyl-1,2,5,6-dibenzochinakridon*, $C_{30}H_{20}O_2N_2$, aus p-Di- β -naphthylaminoterephthalsäurediäthylester mit Dimethylsulfat bei 145—150°, orange Nadeln aus Pyridin, F. > 400° (Zers.); in fast gleicher Menge entstand bei der Rk. IV u. wenig IX, braune Stäbchen aus Eg., mit 73% ig. H_2SO_4 aus IX → IV. — *1,2,5,6-Dibenzochinakridondisulfosäure*, $C_{28}H_{16}O_6N_2S_2$, aus IV mit konz. H_2SO_4 , dunkelbraunes, hygroskop. Pulver. — *p-Bis-[diphenylamino]-terephthalsäure* (VII, Ar = C_6H_5), $C_{32}H_{24}O_4N_2$, aus p-Dianilidoterephthalsäure (+ K_2CO_3 u. Naturkupfer) mit C_6H_5J in Amylalkohol im Rohr bei 195°, aus Aceton-W. (1:1) glänzende braune Tafelchen u. Prismen, F. 292° (Zers.); *Salze.* — *p-Bis-[phenyl-*o*-tolylamino]-terephthalsäure*, $C_{34}H_{28}O_4N_2$, analog vorigem, aus Aceton rote Pyramiden u. Prismen, F. 309°; NH_3 u. *Ag-Salz.* — *p-Bis-[phenyl-*p*-tolylamino]-terephthalsäure*, braune Prismen aus Aceton-W., F. 287° (Zers.). — *p-Bis-[phenyl- β -naphthylamino]-terephthalsäure*, $C_{40}H_{28}O_4N_2$, goldgelbe rhomb. Prismen aus Aceton-W., F. 296° (wird > 120° violettbraun); *Ag* u. *Ba-Salz.* — *p-Bis-[phenyl- α -naphthylamino]-terephthalsäure*, orangebraune Stäbchen aus Aceton-W., F. 320° (Zers.); *Ba-Salz.* — *N-Diphenylchinakridon*, $C_{32}H_{20}O_2N_2$, aus p-Bis-[diphenylamino]-terephthalsäure mit C_6H_5COCl beim Kochen, orangefarbene Prismen aus $C_6H_5NO_2$ oder Anilin, F. > 450° (vorher teilweise Sublimation); durch Erwärmen einer schwefelsauren Lsg. des Ausgangsmaterials auf 80—90° (15 Min.) erfolgte keine Kondensation. — *N-Diphenyl-4,8-dimethylchinakridon*, $C_{34}H_{24}O_2N_2$, aus p-Bis-[phenyl-*o*-tolylamino]-terephthalsäure wie voriges (Kondensation erfolgt auch zum größten Teil in H_2SO_4 -Lsg. bei 90°), rote Nadeln aus $C_6H_5NO_2$, F. 432°. — *N-Diphenyl-2,6-dimethylchinakridon*, analog vorigem aus dem p-Tolylaminoderiv., orangebraune Nadelchen aus Xylol, F. 420°. — *N-Diphenyl-2,6-dichlorchinakridon*, $C_{32}H_{18}O_2N_2Cl_2$, 1. aus dem bei der Phenylierung der p-Di-p-chloranilidoterephthalsäure erhaltenen Gemisch von p-Di-p-chloranilido- u. p-Bis-[phenyl-p-chlorphenylamino]-terephthalsäure mit C_6H_5COCl durch Erwärmen mit Chlf. (das daneben gebildete Benzoylderiv. der p-Di-p-chloranilidoterephthalsäure geht in Lsg.), 2. aus phenylierter p-Di-p-chloranilidoterephthalsäure mit C_6H_5COCl (in nachweisbarer Menge auch in schwefelsaurer Lsg. bei 90°), violettrote Krystalle, die beim Kochen in Amylalkohol, Eg. oder Xylol in eine orange Form umgewandelt werden. — *N-Diphenyl-1,2,5,6-dibenzochinakridon*, $C_{40}H_{24}O_2N_2$, aus p-Di-[phenyl- β -naphthylamino]-terephthalsäure mit C_6H_5COCl oder aus konz. H_2SO_4 -Lsg. bei gewöhnlicher Temp., orangefarbene glänzende Nadelchen aus $C_6H_5NO_2$. — *N-Diphenyl-3,4,7,8-dibenzochinakridon*, analog vorigem aus dem entsprechenden α -Naphthylaminoderiv. (Liebigs Ann. Chem. 518. 245—59. 13/6. 1935. Berlin, Techn. Hochsch.) SCHPICKE.

V. Prelog und Z. Blažek, *Über einige Derivate des N-Phenylpiperazins*. (Vgl. C. 1934. II. 1783 u. früher.) Das l. c. beschriebene *N-Phenylpiperazin* (I) verhält sich wie ein sekundäres aliphat. Amin. So reagiert es sehr leicht mit Äthylenoxyd unter

$R = C_6H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle N -$ Bldg. von $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (R wie nebenst.), dessen OH in gewohnter Weise gegen Br u. dann gegen $NH \cdot C_6H_5$ ausgetauscht werden kann. Mit CH_2O kondensiert sich I zu $R \cdot CH_2 \cdot R$ u. mit $COCl_2$ zu $R \cdot CO \cdot R$. Ferner reagiert I mit Verb., welche ein bewegliches Halogen enthalten, z. B. Bromessigester, Benzylchlorid, 2,4-Dinitrochlorbenzol, indem sich unter Austritt von $HHal$ die beiden Reste verknüpfen. — Im Zusammenhang mit der Darst. des obigen $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ haben sich Vff. nochmals mit der isomeren Verb. $C_{12}H_{20}ON_2Br_2$ beschäftigt, welche sie vor kurzem (C. 1935. I. 3934) aus dem Di- $[\beta$ -bromäthyl]- $[\beta$ -oxyäthyl]-aminhydrobromid u. Anilin erhalten haben. Diese Verb. ist weder mit dem Dihydrobromid des $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ noch mit dem des N - $[\beta$ -Anilinoäthyl]-morpholins (l. c.) ident. Vff. schreiben ihr die doppelte Konst.-Formel II zu, welche mit den Rkk. der Verb. gut übereinstimmt. Konz. Alkalien vermögen die beiden an den quartären N-Atomen haftenden Br-Atome nicht abzuspalten. Durch sd. Acetanhydrid wird die Verb. nicht acetyliert, sondern es entsteht unter Verlust von H_2O u. HBr eine Verb. von der empir. Formel $C_{12}H_{17}N_2Br$, welcher Vff. die Konst. III erteilen. Desgleichen ist die Verb. nach SCHOTTEN-BAUMANN nicht benzoylierbar; vielmehr bildet sich nur das II entsprechende Dibromiddihydrochlorid. Die auffallenden Eigv. von II werden verständlich, wenn man annimmt, daß die freie Drehung des 1,5-Aminoalkohols teilweise gehemmt ist.

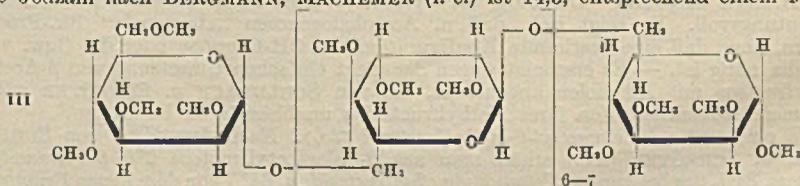


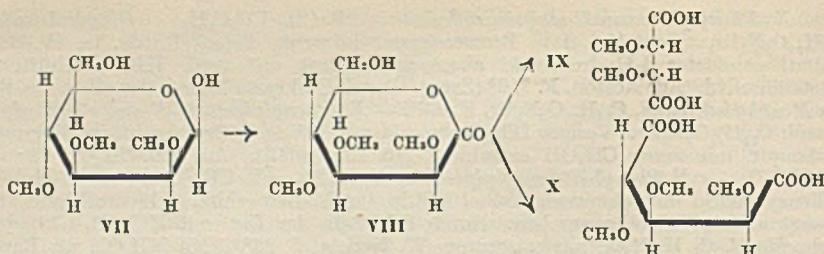
Versuche. Darst. des I: 1. Wie früher, aber Darst. des Di- $[\beta$ -chloräthyl]-aminhydrochlorids nach MANN (C. 1934. II. 41). 2. Nach POLLARD u. MAC DOWELL (C. 1935. I. 1876). — *N*- $[\beta$ -Oxyäthyl]-*N'*-phenylpiperazin, $C_{12}H_{19}ON_2 = R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Gemisch von I u. CH_3OH (1:1) unter Kühlung mit Äthylenoxyd versetzt, nach 24 Stdn. noch 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, CH_3OH im Vakuum entfernt. Aus Bzl. weiße Täfelchen. F. 91°. — *Monohydrobromid*, $C_{12}H_{19}ON_2Br$. In 48 $\frac{0}{100}$ ig. HBr gel., im Vakuum verdampft. Aus CH_3OH Krystalle, F. 162°. — *Dihydrobromid*, $C_{12}H_{20}ON_2Br_2$. Durch Umkrystallisieren der Base oder des vorigen aus 25 $\frac{0}{100}$ ig. methylalkoh. HBr. Täfelchen, F. 226°. — *Dipikrat*, $C_{22}H_{23}O_4N_3$. Darst. in W. Aus CH_3OH gelbe Krystalle, F. 169° (Zers.). — *O*-Acetylderiv. Hydrochlorid, $C_{14}H_{21}O_2N_2Cl$. In Bzl. mit $CH_3 \cdot COCl$; Prod. mit Aceton extrahiert. Aus h. CH_3OH + etwas Aceton Krystalle, F. 206—207°. — *O*-Benzoylderiv., $C_{19}H_{22}O_2N_2$. In Chlf. mit $C_6H_5 \cdot COCl$ das Hydrochlorid, $C_{19}H_{23}O_2N_2Cl$, aus salzsaurem W. Krystalle, F. 214°. Aus der Mutterlauge mit verd. $NaOH$ u. Bzl. die Base, aus Bzl.-Lg. Schuppen, F. 87°. — *O*-*p*-Nitrobenzoylderiv., $C_{19}H_{21}O_4N_3$. In Toluol mit *p*-Nitrobenzoylchlorid 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, gebildetes Hydrochlorid (F. 196—206°) in wss. CH_2OH mit NH_4OH zerlegt. Aus CH_3OH hellorangene Krystalle, F. 105°. — *O*-*p*-Aminobenzoylderiv., $C_{19}H_{23}O_2N_3$. Voriges Hydrochlorid in CH_3OH -W. mit Sn-Schwamm u. konz. HCl auf nicht über 60° erwärmt, mit H_2S entzimmt, mit Kohle entfärbt, mit NH_4OH gefällt. Aus Bzl.-Lg. F. 144,5°. Wirkt nicht anästhesierend. — *N*- $[\beta$ -Bromäthyl]-*N'*-phenylpiperazindihydrobromid, $C_{12}H_{19}N_2Br_3 = R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, 2 HBr. Verb. $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ mit 66,5 $\frac{0}{100}$ ig. HBr im Rohr 6 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 170° erhitzt, mit CH_3OH verd., mit Kohle entfärbt, im Vakuum verdampft, wieder in CH_3OH gel. (Kohle), nach Einengen mit 18 $\frac{0}{100}$ ig. methylalkoh. HBr gefällt. Aus 28 $\frac{0}{100}$ ig. methylalkoh. HBr Krystalle, F. 256°. — *N*- $[\beta$ -Anilinoäthyl]-*N'*-phenylpiperazintrihydrobromid, $C_{18}H_{26}N_3Br_3 = R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, 3 HBr. Voriges u. Anilin in CH_3OH -Butanol (2:1) gel., CH_3OH verdampft. 17 Stdn. gekocht, stark alkalisiert, Butanol u. Anilin mit W.-Dampf entfernt, in Bzl. gel., mit 20 $\frac{0}{100}$ ig. HBr ausgezogen u. eingeengt, Prod. aus wenig W. + 48 $\frac{0}{100}$ ig. HBr umgefällt oder aus 18 $\frac{0}{100}$ ig. methylalkoh. HBr umgel. Weiße Kryställchen, Zers. 228—229°. — Hydrochlorid des *N'*-Benzoylderiv., $C_{25}H_{29}ON_3Cl$. Voriges mit NH_4OH u. Bzl. zerlegt, getrocknete Bzl.-Lsg. mit $C_6H_5 \cdot COCl$ gekocht. Aus CH_3OH + Ä. grau, F. 195°. — *Di*- $[\beta$ -phenylpiperazino]-methan, $C_{21}H_{29}N_4 = R \cdot CH_2 \cdot R$. Aus I mit der berechneten Menge 40 $\frac{0}{100}$ ig. Formalin; starke Erwärmung u. Erstarren. Aus Bzl.-P.Äe. weiße Blättchen, F. 133°. Durch Lösen in 18 $\frac{0}{100}$ ig. HBr das Tetrahydrobromid, aus CH_3OH Krystalle, F. 239—241°. — *N,N*-Carbonyldi- $[\beta$ -phenylpiperazin], $C_{21}H_{29}ON_4 = R \cdot CO \cdot R$. Aus I u. $COCl_2$ in Toluol; nach 12 Stdn. Nd. abgesaugt, mit NH_4OH zerlegt; Rest aus der Toluollsg. mit 20 $\frac{0}{100}$ ig. HCl , dann NH_4OH . Aus CH_3OH Täfelchen, F. 183°.

— *N*-Phenylpiperazin-*N*-essigsäureäthylester, $R \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Dihydrobromid, $C_{11}H_{22}O_2N_2Br_2$. Je 1 Mol. I u. Bromessigester in wenig Toluol 1 Stde. im W.-Bad erhitzt, gebildetes I-Hydrobromid abgesaugt, Filtrat mit verd. HBr geschüttelt; kristalliner Nd. Aus Aceton, F. 210° (Zers.). Durch Umkristallisieren desselben aus W. das Monohydrobromid, $C_{14}H_{21}O_2N_2Br$, F. 166°. — *N*-Phenylpiperazin-*N*-essigsäurehydrobromid, $C_{12}H_{17}O_2N_2Br$. Voriges Dihydrobromid mit 10%_{ig} HBr gekocht, im Vakuum verdampt, mit wenig CH_3OH extrahiert, mit Bzl. gefällt. Aus Bzl.- CH_3OH (1:1), Zers. 257°. — *N*-Phenyl-*N*'-benzylpiperazin, $C_{17}H_{20}N_2 = R \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Je 1 Mol. I u. Benzylchlorid mit sehr wenig Toluol 3 Stdn. im W.-Bad erhitzt, I-Hydrochlorid abgesaugt u. mit Toluol gewaschen. Durch Schütteln der Lsg. mit HCl (D. 1,19) das Hydrochlorid, $C_{17}H_{21}N_2Cl$, aus salzsaurem W. Nadeln, F. 228°. Mit NH_4OH die Base, Stäbchen, F. 59°. — *N*-Phenyl-*N*'-[2,4-dinitrophenyl]-piperazin, $C_{16}H_{16}O_4N_4 = R \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Je 1 Mol. I u. 2,4-Dinitrochlorbenzol in CH_3OH 1 1/2 Stde. erwärmt, Prod. mit alkoh. NH_3 zerlegt. Aus Bzl.- CH_3OH (1:1) orangefarbene Kristalle, F. 156°, welche sich am Licht braun färben. — Dihydrobromid des *N,N'*-Di-[β -anilinoäthyl]-*N,N'*-di-[β -oxyäthyl]-piperazoniumdibromids (II), $C_{24}H_{40}O_2N_4Br_2$. Darst. wie l. c. Titrierung nach MOHR ergab, daß alles Br ionisiert ist. Mit konz. Lauge Br-haltige, aber nicht umkristallisierbare Kristalle, F. 74°, wahrscheinlich das Hydrat des Dibromids, welche ebenfalls das l. c. beschriebene Pikrat liefern. — Dihydrochlorid, $C_{24}H_{40}O_2N_4Cl_2Br_2$. Im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknetes Dibromid in Chlf. mit $C_6H_5 \cdot COCl$ 2 Stdn. gekocht. Aus CH_3OH Tafeln, F. 183°. — *N,N,N''*-Diphenyl-*N,N''*-dispirotripiperazoniumdibromid (III), $C_{24}H_{34}N_4Br_2$. II oder voriges mit Acetanhydrid 1 Stde. gekocht, mit etwas CH_3OH verd., Prod. abgesaugt. Aus W. Blättchen, bei 300° noch unverändert. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 6. 549—60. 1934. Prag, Lab. von G. J. DRÁZA.) LINDENBAUM.

Walter Norman Haworth, Harold Raistrick und Maurice Stacey, Von Mikroorganismen synthetisierte Polysaccharide. I. Die Molekularstruktur der von *Penicillium Charlesii* G. Smith aus Glucose gebildeten Mannocarolose. Vff. untersuchten das nur aus d-Mannoseresten aufgebaute Polysaccharid Mannocarolose (I), welches neben anderen Prodd. von *Penicillium Charlesii* G. Smith gebildet wird, wenn man diesen auf CZAPEK-DOX-Lsg. mit d-Glucose als alleiniger C-Quelle züchtet (CLUTTERBUCK, HAWORTH, RAISTRICK, SMITH, STACEY, C. 1935. II. 541). Drei verschiedene Methoden führten zu übereinstimmenden Werten für das Mol.-Gew. von I. Für das Acetat (II) ergab sich aus der Jodzahl = 8 (nach BERGMANN, MACHEMER, C. 1930. I. 1922) ein Mol.-Gew. von 2500 u. in guter Übereinstimmung hiermit aus Viscositätsmessungen nach STAUDINGER ein Mol.-Gew. von 2584. Ferner wurden aus dem Methyläther (III) 13,4% 2,3,4,6-Tetramethyl-methyl-d-mannosid (IV) erhalten, was ebenfalls für eine Kettenlänge von 8—9 Mannoseeinheiten spricht. Bei Säurehydrolyse von I entsteht ausschließlich d-Mannose (97% als Phenylhydrazon isoliert). Aus den Hydrolysenprodd. von III wurden nach Umwandlung in die entsprechenden Glykoside erhalten: 75% 2,3,4-Trimethyl-methyl-d-mannosid (V), 13,4% IV u. 10% einer hauptsächlich aus 2,3-Dimethyl-methyl-d-mannosid (VI) bestehenden Fraktion. Alle Hydrolysenprodd. ließen sich in 2,3,4,6-Tetramethyl-d-mannopyranose überführen. — I baut sich also aus d-Mannopyranoseeinheiten auf, die in 1- u. 6-Stellung gegenseitig verknüpft sind. Es bestehen noch Unklarheiten bezüglich der Entstehung von VI u. der Tatsache, daß wohl alkal. Hypojoditlsg., nicht aber FEHLINGSche Lsg. reduziert wird. Solange nicht die Homogenität von III sicher bewiesen ist, neigen Vff. zur Ansicht, daß die Entstehung von VI auf unvollständige Methylierung zurückzuführen ist. Sie kommen deshalb zur Strukturformel III, in der wegen der verhältnismäßig hohen Rechtsdrehung von I die Verknüpfung in α -Konfiguration angenommen wird.

Versuche. I, $(C_6H_{10}O_5)_x$, ist ein weißes, amorphes, hygroskop. Pulver mit $[\alpha]_{D^{20}}^{21} = +66^\circ$ (W.; c = 3,3), welches durch Elektrodialyse ganz von Asche befreit werden konnte. Die wss. Lsg. reagiert neutral u. reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. Die Jodzahl nach BERGMANN, MACHEMER (l. c.) ist 14,3, entsprechend einem Mol.-





Gew. von 1400. Von CZAPEK-DOX-Medium wurden gleiche Teile I u. *Galactocarolose*, auf RAULIN-THOM-Medium dagegen 70% von letztgenannter Verb. u. 30% I erhalten. — II, (C₁₂H₁₆O₈)_x, wurde nach CLUTTERBUCK u. Mitarbeitern (l. c.) dargestellt. F. 150 bis 160°. [α]₅₇₈₀²⁰ = +53° (Aceton; c = 1,6), +66° (Chlf.; c = 0,84). Asche 0,07%. — III, (C₉H₁₆O₆)_x, wurde sowohl bei direkter Methylierung von I als auch aus II mit Dimethylsulfat u. NaOH u. Nachmethylierung mit Methyljodid + Ag₂O erhalten. Blaßgelbes Pulver. F. 95–100°. [α]₅₇₈₀¹⁸ = +102° (Chlf.; c = 2). 4,4,2% OCH₃. Ll. in k. W. u. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. mit Ausnahme von Ä.; unl. in h. W. Wird von rauchender HCl bei 15° in 4 Tagen hydrolysiert. — IV, C₁₁H₂₂O₆. [α]₅₇₈₀²⁰ = +71° (Methanol; c = 0,8), +46° (W.; c = 1). — V, C₁₀H₂₀O₆, farbloser, beweglicher Sirup. Kp._{0,08} 130–135°. n_D¹⁷ = 1,4620. [α]₅₇₈₀²⁰ = +58° (W.; c = 1,25). — 2,3,4-Trimethyl-d-mannose, C₉H₁₈O₆ (VII). Aus V durch Hydrolyse mit 2-n. H₂SO₄. Farbloser Sirup, der nach 3 Monaten in Exsiccator krystallisierte. Dreieckige Prismen (aus Ä.-PAc.). F. 94–96° bzw. 102–103° (wenn frisch umkrystallisiert). [α]₅₇₈₀²⁰ = +18,2° → +15,3° (5 Min.) → +9,1° (17 Min.) → +7,0° (Gleichgewichtswert; W.; c = 20). — 2,3,4-Trimethyl-d-mannonsäure- δ -lacton, C₉H₁₆O₆ (VIII), aus VII mit Brom-W. bei 40°. Kp._{0,04} 138–140°. n_D²¹ = 1,4750. Hydrolysenkurve in W. typ. für δ -Lacton. [α]₅₇₈₀ = +158° (0 Stdn.) → +110° (22 Stdn.) → +103° (48 Stdn.; Endwert; W.). Liefert bei Methylierung das schon bekannte 2,3,4,6-Tetramethyl-d-mannonsäurelacton. Oxydation mit HNO₃ (D. 1,42) bei 90° (8 Stdn.) ergibt inakt. Limethoxybernsteinsäure (IX) u. d-Arabortrimethoxyglutarsäure (X), die durch fraktionierte Sublimation ihrer Methylamide getrennt werden können. — 2,3,4-Trimethyl-d-mannonsäure. [α]₅₇₈₀ = +22° (Anfangswert) → +61° (18 Stdn.) → +93° (66 Stdn.) → +98° (80 Stdn.; Endwert; W.). — VI, C₉H₁₈O₆. n_D = 1,4735. [α]₅₇₈₀²¹ = +64° (W.; c = 1,25). — 2,3-Dimethyl-d-mannose, C₈H₁₆O₆, entsteht aus VI mit 2-n. H₂SO₄ bei 100° (3 Stdn.). [α]₅₇₈₀²¹ = +16° (W.; c = 1,2). Liefert bei Oxydation mit Brom hauptsächlich 2,3-Dimethyl-d-mannonsäure- γ -lacton, [α]₅₇₈₀¹⁸ = +106° → +66° (14 Tage). Letzteres ergibt bei Oxydation mit HNO₃ (D. 1,42) nur inakt. Limethoxybernsteinsäure (IX). (Biochemical J. 29. 612–21. März 1935. Birmingham, Univ., u. London, School of Hyg. and Trop. Med.) ELSNER.

David Lewis, Die ultravioletten Absorptionsspektren von α - und β -Phenylglucosid. Die ultravioletten Absorptionsspektren von α - u. β -Phenylglucosid, die bis 2300 Å bestimmt wurden, waren ident. (J. Amer. chem. Soc. 57. 898–99. 8/5. 1935. New York, City-College.) ELSNER.

Eugene Pacsu, Studien in der Kelonzuckerreihe. IV. Darstellung von neuen Methyl- und Äthylfructosidacetaten. (Vgl. C. 1935. II. 697.) Bei der Umsetzung von β -Acetochlorfructose (2,6) mit CH₃OH ist das Tetraacetylmethylfructosid von SCHLUBACH u. SCHRÖTER (C. 1928. II. 540) nur ein Nebenprod., in der Hauptsache wird ein neues Methylfructosid mit Orthoesterstruktur (I) gebildet. I zeigt die typ. Rk. dieser Verb.-Klasse, Resistenz gegen Alkali, große Empfindlichkeit gegen Säurehydrolyse. Schon in h. W. wird Methoxyl abgespalten. Eine analoge Verb. erhielt Vf. unter Verwendung von A. statt CH₃OH. — Die Bldg. der Orthoesterverb. ist in verschiedener Hinsicht bedeutungsvoll. Es zeigt sich, daß n. Acetohalogenosen „abnormale“ Rk.-Prodd. liefern, ohne daß eine bestimmte Konfiguration der OH-Gruppen oder die Ggw. von Pyridin nötig ist. — Es erscheint wegen der nicht einfachen Umsetzung von β -Acetochlorfructose mit Alkoholen angebracht, die von SCHLUBACH u. SCHRÖTER angenommene α -Konfiguration ihres Methylfructosids unabhängig zu bestätigen.

Versuche. Tetraacetyl- β -methylfructosid (2,6). Nach dem Verf. von SCHLUBACH u. SCHRÖTER (l. c.) erhält man aus β -Chloracetylfructose 2% β -Tetraacetylfructose, 34% des bekannten Tetraacetylmethylfructosids u. 64% vom dem neuen Fructosid

mit *Orthoesterstruktur*. Nach der Methode von BRAUNS (C. 1921. I. 73) sind die Ausbeuten 2 bzw. 18 bzw. 80%. Die β -Acetylfructose wird durch Ausschütteln der Bzl.-Lsg. mit W. entfernt, die Fructose durch Krystallisation aus Ä. bei -5 bis 0° getrennt. Farblose, glase M., $[\alpha]_D^{20} = -13,6^\circ$ (Chlf.), ll. in organ. Lösungsmm. außer PAe. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, nur 3 Acetylgruppen werden bei der Best. gefunden. — 3-Monoacetyl- β -methylfructosid mit *Orthoesterstruktur*. Aus dem Vorigen nach ZEMPLÉN. Krystalline M., ll. außer in PAe., $[\alpha]_D^{20} = -12,4^\circ$ (W.). — SCHLUBACHS β -Methyltetraacetylfructosid ist am einfachsten zu isolieren durch Kochen des Rohsirups mit W. (15 Min.). Es krystallisiert dann direkt aus. — *Tetraacetyläthylfructosid*. Analog der Methylverb. mit Ag_2O . Prismat. Nadeln aus W. + A. vom F. $103-104^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +51,6^\circ$ (Chlf.). Ausbeute 7%. Die Hauptmenge (90%) des Rk.-Prod., das sirupös blieb, bestand aus einem *Tetraacetyläthylfructosid*, das die typ. Eigg. eines Glykosids mit *Orthoesterstruktur* besaß. (J. Amer. chem. Soc. 57. 745-47. April 1935. Princeton [N. J.], FRICK Chem. Lab. d. Univ.)

ERLBACH.

C. Charaux und J. Rabaté, *Beitrag zur biochemischen Untersuchung des Pfirsichbaumes Persica vulgaris L. über das Persicosid*. Extraktion von über 5 Jahre alter Rinde von Pfirsichbäumen mit sd. 90%ig. A. lieferte in einer Menge von ca. 0,75 g auf 100 g trockener Rinde durch rasche Umkrystallisation aus sd. W. gereinigtes *Persicosid*, $C_{22}H_{24}O_{11}$, Nadeln mit 1,15% W. von schwer bestimmbarer F., schm. bei 250° auf dem bloc MAQUENNE in ca. 10 Sek., bei $258-260^\circ$ sofort; $[\alpha]_D = -112^\circ 8'$ (85%ig. A.; $p = 0,05$), ll. in A., kaum l. in k. W., l. in 200 Gewichtsteilen sd. W., wird gelb beim Kochen mit W., tieforange l. in NaOH, hellorange in H_2SO_4 . Spaltet sich bei 2-std. Kochen mit 3%ig. H_2SO_4 oder bei Behandlung mit Emulsin in 1 Mol d-Glucose u. 1 Mol *Hesperetol*, $C_{16}H_{14}O_6$, F. 228° , dessen von ASAHINA, SHINODA u. INUBUSE aufgestellte Flavanonformel I bestätigt wird.

(J. Pharmac. Chim. [8] 21 (127). 495-503. 16/5. 1935.)

BEHRLE.

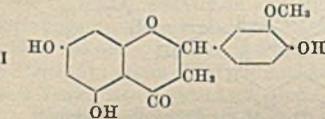
Benno Reichert, *Über die Inhaltsstoffe von Verbena officinalis L.* 1. Mitt. Die Identität des *Verbenalins* mit *Cornin*. Das von BOURDIER (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 246 [1908]. 272) aus *Verbena officinalis L.* dargestellte Glykosid *Verbenalin*, $C_{17}H_{21}O_{10}$, Krystalle (aus Essigester), F. 183° , korrr., erwies sich als ident. mit dem von E. R. MILLER (C. 1930. I. 2744) aus der Wurzelrinde von *Cornus florida L.* dargestellten *Cornin*. Da der Name *Cornin* auf GEIGER (Liebig's Ann. Chem. 14 [1834]. 206) zurückgeht, soll er in Zukunft für das krystallisierte Glykosid aus *Verbena officinalis* gebraucht werden. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273. 357-60. Juni 1935. Berlin, Univ.)

BEHRLE.

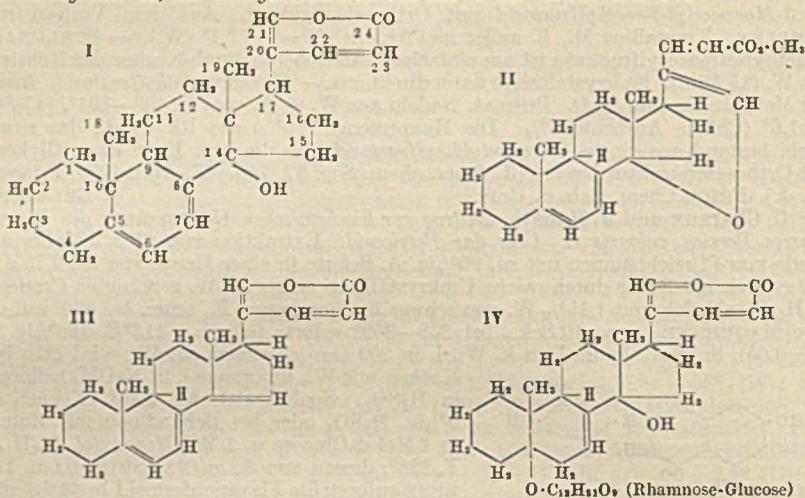
R. Hill, *Ein neues Glykosid aus Krapp*. Vf. hat aus den Wurzeln des wilden Krapps (*Rubia pergrina*) u. des gelben Labkrauts (*Galium verum*) ein bisher unbekanntes Glykosid des *Pseudopurpurins* (Purpurin-3-carbonsäure) isoliert, welches ein 1-Monopentosid des letzteren zu sein scheint. Wurzeln mit sd. W. extrahiert, mit Pb-Acetat gefällt, Nd. mit 1%ig. Essigsäure ausgezogen. Verunreinigungen mit mehr Pb-Acetat entfernt, mit NH_4OH gefällt, Nd. mit 1%ig. H_2SO_4 zers., Glykosid mit Butylalkohol extrahiert, daraus mit wss. $(NH_4)_2CO_3$ entfernt, NH_3 verdampft. Aus W. winzige, hellgelbe Nadeln ohne F., beim Erhitzen zers., sehr leicht hydrolysierbar. Da dieses Glykosid nur in der Klasse *Galium* vorkommt, gibt Vf. ihm den Namen *Galucid*. (Nature, London 1934. 628. 20/10. Cambridge, Univ.)

LINDENBAUM.

A. Stoll, A. Hofmann und A. Helfenstein, *Die Identität der α -Scillansäure mit Allocholansäure*. 11. Mitt. über *Herzglucoside*. (10. vgl. C. 1935. I. 2983.) Der enge Zusammenhang des Scillaaglykons mit den Gallensäuren u. Sterinen konnte dadurch bewiesen werden, daß es gelang, ohne Eingriff in das Kohlenstoffgerüst des Scillaridins bzw. des Anhydroscillaridins durch katalyt. Absättigung mit H, reduktive Aufspaltung des Lactonrings zur nicht einheitlichen *Scillansäure* (C. 1934. II. 3387) u. geeignete Fraktionierung der in ihr enthaltenen stereoisomeren Säuren die α -*Scillansäure* zu isolieren u. ihre Identität mit der *Allocholansäure* nachzuweisen. Ein noch bestehender Unterschied in der Krystallisation von α -*Scillansäure* u. *Allocholansäure* verschwand, als letztere Säure über den Propylester weiter gereinigt u. bei einem F. $172-173^\circ$ mit einem gegenüber den Angaben von WIELAND, DANE u. MARTIUS (C. 1933. I. 2958) um 2° erhöhten F. gewonnen wurde. Bisher wurden die Formeln des Scillaridins u. seiner Deriv. (so auch der Scillansäure $C_{23}H_{41}O_2$) mit 25 C-Atomen geschrieben, während in der Chemie der Gallensäuren sich Bruttoformeln der Grundkörper (wie *Allocholan-*



säure $C_{24}H_{40}O_2$) mit 24 C-Atomen bewährt haben. Zur Unterscheidung der Frage, ob die Formeln mit C_{24} oder mit C_{25} beizubehalten sind, sind eingehende analyt. Unterss., die im Gange sind, abzuwarten. Zunächst werden für folgende Verb. Strukturbilder mit 24 C-Atomen zur Diskussion gestellt: für *Scillaridin A I*, für *Iso Scillaridin (A)-säuremethylester II*, für *Anhydro Scillaridin A III* u. für *Scillaren A IV*.



Anhydro Scillaridin A, Darst. aus *Scillaridin A* durch Hochvakuumsublimation (150—160°; 0,01 mm Hg). Red. mit H_2 (+ PtO_2) in Eg. liefert neben Dekahydroanhydro Scillaridin A (C. 1934. II. 3387) *Scillansäure*, deren Methylester sich beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in mindestens 2 Komponenten, den α - u. β -*Scillansäuremethylester*, spalten ließ, deren Verseifung mit sd. alkoh. NaOH die zugehörigen Säuren ergibt. — α -*Scillansäure* (*Allocholansäure*), $C_{24}H_{40}O_2$ oder $C_{25}H_{42}O_2$, charakterist. Prismen (aus Eg.), F. 172—173°, $[\alpha]_D^{20} = +22,5^{\circ}$ (Dioxan; $c = 1$), sl. in Ä., ll. in h. Eg., mäßig l. in k. Eg. u. A. Methylester, $C_{25}H_{42}O_2$ oder $C_{26}H_{44}O_2$, Prismen, F. 94°. Propylester, $C_{27}H_{46}O_2$ oder $C_{28}H_{48}O_2$, Spieße (aus Propylalkohol). F. 104°. — β -*Scillansäure*, $C_{24}H_{40}O_2$ oder $C_{25}H_{42}O_2$, ist vielleicht noch nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Stereoisomeren, blättrige Krystalle (aus Eg.), F. 143—145°; $[\alpha]_D^{20} = +19,1^{\circ}$ (Dioxan; $c = 2$). Methylester, $C_{25}H_{42}O_2$ oder $C_{26}H_{44}O_2$, Nadelbüschel, F. 72 bis 74°, leichter l. in Methylalkohol als der isomere Ester. — Die zum Vergleich aus Schweinegalle über Hyodesoxycholsäure (3,6-Dioxyallocholansäure) u. *Dehydrohyodesoxycholsäure* (3,6-Diketoallocholansäure), F. 174—176° (WINDAUS u. BOHNE, Liebigs Ann. Chem. 433 [1923]. 281, geben F. 161,5—162° an) dargestellte Allocholansäure konnte durch Reinigung über den Propylester u. Umkrystallisation nur bis zum F. 170—171° gebracht werden, muß also noch minimale Verunreinigungen enthalten, so daß die α -*Scillansäure* erst die ganz reine Allocholansäure darstellt. — Bei der *Cholansäure*, $C_{24}H_{40}O_2$ oder $C_{25}H_{42}O_2$, konnte durch Reinigung über den Methylester, F. 86—87°, der F. von 164° (WIELAND u. BOERSCH, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 106 [1919]. 198) auf 167—168° gesteigert werden. (Helv. chim. Acta 18. 644 bis 659. 2/5. 1935. Basel, Chem. Fabr. vorm. Sandoz.) BEHRLE.

Walter A. Jacobs und Elmer E. Fleck, *Tigogenin*, ein *Digitalissapogenin*. Unter den Oxydationsprodd. eines Digitogenins, das aus rohem Digitonin gewonnen war, fanden WINDAUS u. Mitarbeiter (vgl. Z. physiol. Chem. 150 [1925]. 205) ein Diketon $C_{26}H_{38}O_4$, offenbar ein Oxydationsprod. einer Dioxyverb. der Zus. $C_{26}H_{42}O_4$, u. ein Monoketon auf, das augenscheinlich aus einem weiteren, mit Sarsapogenin isomeren Sapogenin der Formel $C_{26}H_{42}O_3$ entstanden war; die Sapogenine selbst wurden nicht isoliert. Gelegentlich der Darst. von Gitogenin aus dem Saponin fanden Vff., daß das erhaltene Sapogenin einen tieferen F. u. höhere C-Werte als Gitogenin zeigte, u. es gelang, die in ihm enthaltene Verunreinigung abzutrennen. Es wurde ein in PAe. löslicheres Sapogenin der Zus. $C_{26}H_{42}O_3$ erhalten, das Vff. *Tigogenin* nennen. Es enthält eine sekundäre Alkoholgruppe, u. das durch Oxydation entstehende *Tigogenon*, $C_{26}H_{40}O_3$, ist wahr-

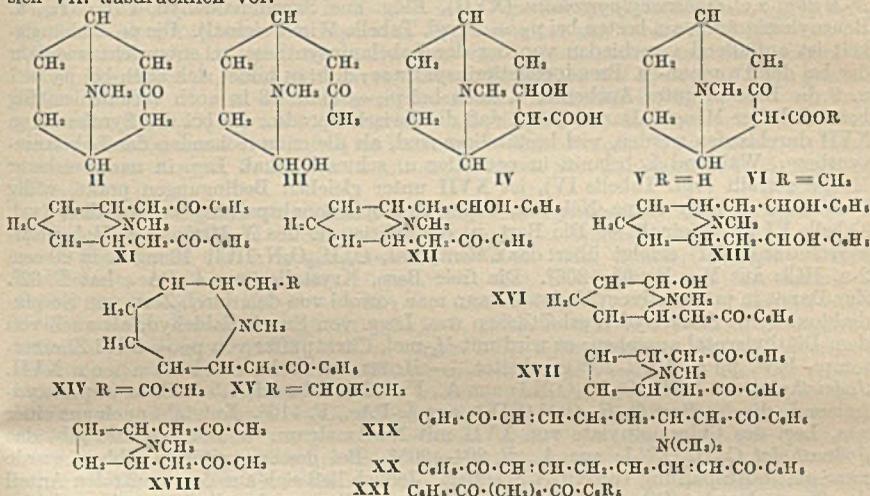
scheinlich ident. mit dem Keton $C_{26}H_{40}O_3$ von WINDAUS u. WILLERDING. Tigogenon lieferte ein Monoxim, Tigogenin ein Monoacetat u. Monobenzoat; die beiden restlichen O-Atome sind direkt nicht charakterisierbar u. liegen wohl in oxyd. Bindung vor. Ein Vergleich des Sapogenins mit Sarsapogenin (aus dem Saponin aus Sarsaparillawurzeln), wie auch der entsprechenden Ketone zeigte, daß die Sapogenine Isomere sind; ebenso waren die aus den Ketonen nach CLEMMENSEN erhaltenen Red.-Prodd. verschieden.

Versuche. *Tigogenin*, $C_{26}H_{42}O_3$, Digitalis purpurea-Blätter zunächst mit W., dann mit 50%ig. A. extrahiert u. alkoh. Extrakt mit bas. Pb-Acetat gefällt. Filtrat mit $(NH_4)_2SO_4$ von überschüssigem Pb befreit u. unter vermindertem Druck eingengt. Ausgefällene glänzende Blättchen durch Kochen mit A.-HCl gespalten u. erhaltene Krystalle (Gemisch von Tigogenin + Gitogenin, F. 240—250°) aus A. krystallisiert. Extraktion des $PbSO_4$ -Nd. mit 50%ig. A. u. gleiche Aufarbeitung liefert eine weitere Menge des Geningemisches. Gemisch in Chlf. gel., mit PAe. (Kp. 40—60°) gefällt u. Mutterlauge nach Abtrennung des Gitogenins (F. 260—262°) eingengt. Nach wiederholter Durchführung dieser Manipulation Tigogenin, Prismen aus Aceton, F. 203—204°, $[\alpha]_D^{25} = -49^\circ$ ($c = 1,023$ in Pyridin). Cholesterinprobe: hellgelb, beim Erwärmen rötlichbraun. *Acetat*, $C_{26}H_{44}O_4$, glänzende Platten aus A., F. 200—202°, $[\alpha]_D^{24} = -57^\circ$ ($c = 1,023$ in Pyridin). *Benzoat*, $C_{33}H_{46}O_4$, Platten aus Aceton, F. 224—225°, $[\alpha]_D^{26} = -37^\circ$ ($c = 1,027$ in Pyridin). — *Tigogenon*, $C_{26}H_{40}O_3$, aus vorigem mit CrO_3 -Eg., Platten aus Aceton, F. 206—207°, $[\alpha]_D^{24} = -35^\circ$ ($c = 1,000$ in Pyridin). *Oxim*, $C_{26}H_{41}O_3N$, Nadeln aus Aceton, F. 256—258° (Zers.). — Durch CLEMMENSEN-Red. des vorigen *Verb.* $C_{26}H_{42}O_2$, Blättchen aus Methanol, F. 265—267°. — *Sarsapogenon*, $C_{26}H_{40}O_3$, aus Sarsapogenin (aus Honduras-Sarsaparillawurzeln nach VAN DER HAAR, vgl. C. 1930. I. 687) wie oben, glänzende Platten aus Aceton, F. 220—222°, $[\alpha]_D^{25} = -46^\circ$ ($c = 1,027$ in Pyridin). *Oxim*, Platten aus Aceton, F. 126—128°. (J. biol. Chemistry 88. 545—50. New York, ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) SCPICKE.

Clemens Schöpf und Gerhard Lehmann, *Die Synthese des Tropinons, Pseudo-pelletierins, Lobelanins und verwandter Alkaloide unter physiologischen Bedingungen*. IV. Mitteilung der Reihe: *Synthesen und Umwandlungen von Naturstoffen unter physiologischen Bedingungen (Modellversuche zur Frage der Biogenese der Naturstoffe)*. (III. Mitt. vgl. C. 1935. I. 76.) Es wird über Verss. berichtet, Alkaloide oder deren direkte Vorstufen, die bei der Biogenese der Alkaloide in der Zelle allem Anschein nach durchlaufen werden, unter streng physiol. Bedingungen darzustellen. — Der den Verss. zugrunde liegende Gedanke wurde zuerst von MANNICH in einem Vortrag (Mitt. d. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 5 [1928]. 93) ausgesprochen. — Die Frage nach der Biogenese dersich vom Tropan ableitenden Alkaloide (*Hyoscyamin, Atropin, Atropamin, Belladonin, Convolvamin, Benzoyltropein, Norhyoscyamin, Tropacocain*) läßt sich im wesentlichen auf die Frage nach der *Biogenese des Tropinons* (II) zurückführen. — Die Synthese von ROBINSON (J. chem. Soc. London 111 [1917]. 876) kann deshalb nicht als einwandfreie Stütze für diese Ansicht gelten, weil sie, wie weitere mit Dialdehyden durchgeführte Synthesen, mit Ausnahme der von MANNICH (vgl. D. R. P. 510 184; C. 1931. I. 1522 etc.) in stark alkal. Lsg., also nicht unter physiol. Bedingungen durchgeführt wird u. zur Tropinondicarbonsäure führt, die erst durch Erhitzen in saurer Lsg. zu II decarboxyliert werden muß. — Nach früheren (C. 1932. II. 3403) Erfahrungen war eine direkte Bldg. von *Tropinon* (II) in guter Ausbeute zu erwarten, wenn man *Succindialdehyd, Methylamin u. Acetondicarbonsäure* im physiol. pH-Bereich aufeinander einwirken lassen würde. — Das wurde durch Verss. (vgl. Tabelle I im Original) bestätigt, nach denen sich im pH-Bereich 3—11 bei 25° in sehr guter Ausbeute *Tropinon* bildet, das als *Pikrat*, F. 220°, fast quantitativ erfaßt wurde; bei pH = 13 wird nur eine sehr geringe Menge *Tropinon* (5% der Theorie) gebildet; dabei dürfte in der Hauptsache *Tropinondicarbonsäure* entstanden sein, die in alkal. Lsg. verhältnismäßig beständig ist. Säuert man den Vers.-Ansatz bei pH = 13 nach 3-tägigem Stehen schwach an, neutralisiert mit $CaCO_3$ u. extrahiert bei 60° mit Chlf., so erhält man weitere 65% der Theorie an *Tropinon*, das sich offenbar aus der zuerst entstandenen Dicarbonsäure gebildet hat. — Mit Aceton statt Acetondicarbonsäure ist *Tropinon* bldg. im physiol. pH-Bereich nur in höchstens minimaler Menge zu erwarten. Mit *Acetessigsäure* setzt sich das Zwischenprod. III so rasch mit einem weiteren Mol. um, daß die intramolekulare Kondensation zu *Tropinon* nicht in Erscheinung tritt u. anscheinend ausschließlich XVIII entsteht. — Danach ist die Kondensation von Succindialdehyd, CH_2NH_2 u. Acetondicarbonsäure sehr wahrscheinlich die Rk., die auch in der Zelle zur Bldg. des Tropinons u. damit der *Alkaloide der Tropangruppe* führt. — Bei der Biogenese der Alkaloide, die sich vom

Ekgonin (IV), dem Red.-Prod. der *Tropinoncarbonsäure* (V) ableiten (*Cocain*, *Cinnamylcocain*, α - u. β -*Truxillin*, *Benzoyl*ekgonin) muß der *Acetondicarbonsäuremonomethylester* das Ausgangsmaterial für die Zelle bilden. — Durch Red. von VI u. Veresterung des dadurch entstehenden OH dürfte dann in der Zelle die Bldg. der erwähnten Alkaloide stattfinden. — Das *Benzoyl*ekgonin dürfte nach dieser Theorie in der Zelle sekundär aus Cocain durch Verseifung der COOCH_3 -Gruppe des Cocains gebildet werden. — Bzgl. der Übertragung der Theorie der Biogenese des Tropinons auf die noch nicht erwähnten Alkaloide der Tropangruppe vgl. das Original. — Die Synthese von *Pseudopelletierin*, dem Ringhomologen des Tropinons aus *Glutarialdehyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, u. *Acetondicarbonsäure* (vgl. MENZIES u. ROBINSON, C. 1925. I. 229) wurde auch im physiol. pH-Bereich mit $\frac{1}{15}$ -mol. Phosphatpuffer bei 25,0° durchgeführt (vgl. Tabelle II im Original); die letzten Resultate wurden bei $\text{pH} = 3-7$ erhalten; Identifizierung erfolgte durch die *Dipiperonylidenverb.* vom F. 227°.— Im Gegensatz zur Tropinonreihe wurde hier bei $\text{pH} = 13$ eine verhältnismäßig große Menge (20 bzw. 53% der Theorie) *Pseudopelletierin* erhalten (besonders rein). Die wohl auch hier sich primär bildende *Dicarbonsäure* zers. sich in der alkal. Lsg. anscheinend rascher unter CO_2 -Abspaltung als die *Tropinondicarbonsäure*. — Aceton kommt als Ausgangsmaterial für die Biogenese des *Pelletierins* anscheinend nicht in Frage, wie Verss. ergaben. Anscheinend bedient sich die Zelle bei seinem Aufbau obiger Rk. — Von den *Lobeliaalkaloiden*: *Lobelanin* (XI), (—) u. rac. *Lobelin* (XII) u. *Lobelanidin* (XIII) dürfte auch das *Diketon* XI als erstes in der Zelle gebildet werden. Die ebenfalls aus *Lobelia inflata* isolierten Basen *nor-Lobelanin* u. *nor-Lobelanidin* unterscheiden sich von ihnen nur durch die Gruppe $> \text{NH}$ statt $> \text{N} \cdot \text{CH}_3$. Ihre Bldg. muß wohl auf Mitwrkg. von NH_3 statt $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ bei der Biogenese zurückgeführt werden. — Möglich ist, daß die *nor-Verb.* die *Primärprod.* der Biogenese darstellen, da die Zelle die Fähigkeit besitzt, am N zu methylieren, während eine Entmethylierung tertiärer Basen zu sekundären unwahrscheinlich ist. Dem *Lobelin* kommt wahrscheinlich Formel XV zu. — Verss. (vgl. Tabelle III im Original) zeigten, daß *Glutarialdehyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, u. *Benzoylessigsäure* mit Citratpuffer vom $\text{pH} = 4$ bei Zimmertemp. unter physiol. Bedingungen zusammentreten; es bildet sich dabei neben einer nicht kristallisierten Base in geringer Menge die mit dem Naturstoff ident. *cis*-Form. Die Kondensation verläuft im stark sauren Gebiet $\text{pH} = 2$ schlecht, was nach noch nicht veröffentlichten Verss. über die pH -Abhängigkeit der *Kondensation von Benzaldehyd mit Acetessigsäure* zu erwarten war; überraschend ist es, daß im pH -Bereich = 7—11 nur wenig *Lobelanin* erhalten wird; die Bldg. erfolgt nur in schwach saurer Lsg. in einem sehr engen pH -Bereich (4 u. 5) mit guter Ausbeute. Im alkal. Gebiet ist nur eine geringe Menge von bas. Rk.-Prod. aufzufinden, als einziges neutrales nur *Acetophenon*. — Verss. zur Prüfung des *Selbsterfalls von Lobelanin* (vgl. Tabelle IV im Original) bei verschiedenem pH , unter Zusatz von $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ u. *Benzoylessigsäure* zeigten, daß es bei $\text{pH} = 3$ prakt. völlig beständig ist, von $\text{pH} = 5$ ab aber eine nachweisbare Zers. erleidet, die um so größer wird, je alkalischer die Lsg. ist. Diese Unterschiede reichen aber nicht aus, um zu erklären, daß bei $\text{pH} = 5$ eine gute, bei $\text{pH} = 9$ aber so gut wie gar keine Ausbeute an *Lobelanin* erhalten wird. — Als Ursache des Ausbleibens der *Lobelanin*bldg. von $\text{pH} = 7$ ab wird ein *Zwischenprod.* XVI angenommen, das bei der Kondensation der 4 Ausgangsmoll. naturgemäß auftreten muß, u. von dem angenommen wird, daß es analog dem *Lobelanin* Neigung zur Abspaltung von *Acetophenon* hat, u. daß sein Zerfall viel stärker pH -abhängig ist, als der des *Lobelanins*. — Bei $\text{pH} = 5$ müßte die Stabilität von XVI so groß sein, daß die Weiterk. von XVI mit einem zweiten Mol. *Benzoylessigsäure* zum verhältnismäßig stabilen *Lobelanin* bei diesem pH dem *Selbsterfall* weitgehend den Rang abläuft, während andererseits bei $\text{pH} = 7$ u. > 7 die *Zerfallsgeschwindigkeit* von XVI so groß sein muß, daß die Weiterk. mit *Benzoylessigsäure* mit dem Zerfall von XVI in *Acetophenon* usw. nicht mehr konkurrieren kann. Das einmal gebildete *Acetophenon* scheidet aus der Rk. aus, da es als *Keton* nicht genügend reaktionsfähig ist. — Wenn die durchgeführte Synthese von *Lobelanin* dieselbe ist, die in der Zelle vor sich geht, was sehr wahrscheinlich ist, dann dürfte die *Lobelanin*bldg. im sauer reagierenden Zellsaft u. nicht in dem alkal. reagierenden Protoplasma stattfinden. — Die Biogenese des *Lobinins* (XV) muß man sich so vorstellen, daß zuerst das *Diketon Lobinon* (XIV) aus *Adipindialdehyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, *Acetessigsäure* u. *Benzoylessigsäure* entsteht, das dann in der Zelle zu *Lobinin* reduziert wird. — Es wurden noch die mit *Lobelanin* u. *Lobinon* konstitutionell verwandten Basen XVII u. XVIII unter physiol. Bedingungen synthet. dargestellt (vgl. Tabelle V u. VII im Original u. den Versuchsteil), die noch nicht in der Natur gefunden, deren Entstehung in einer Pflanze

aber möglich erscheint. — Die früheren Vers. zur Synthese der *Angosturaalkaloide* u. die in vorliegender Arbeit geschilderten besitzen über das biochem. Interesse hinaus auch erhebliches präparatives Interesse, da sie mit Ausnahme der Lobelainsynthese (Bldg. der trans-Verb. ? als Nebenprod.) quantitativ verlaufen. Dabei ist es zweckmäßig, mit konzentrierteren Lsgg. zu arbeiten, einen Überschuß an β -Ketosäure anzuwenden u. bei dem pH zu arbeiten, bei dem die Synthese besonders glatt verläuft (im allgemeinen $pH = 5-7$). — Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien schaden nur dann, wenn sie gleichfalls unter physiol. Bedingungen reagieren. — Wege zur Synthese unter physiol. Bedingungen werden angegeben für *Hygrin*, *Cusckhygrin* u. *Methylisopellelerin*. — Unterss. der Kondensationen, die der *Glutacondialdehyd*, sowie der *o-Aminobutyryl-* u. *-valeraldehyd* unter physiol. Bedingungen eingehen können, behalten sich Vf. ausdrücklich vor.



Versuche. Ausgangsmaterialien u. Versuchsansätze. (Literatur vgl. Original.) Wss. Lsgg. von *Acetessigsäure*, aus frisch dest. Acetessigester durch Verseifung; der bei der Verseifung entstehende A. blieb im Reaktionsgemisch; die Ausbeute bei der Verseifung wurde als quantitativ angenommen. — *Acetondicarbonsäure*, aus Citronensäure, 2-mal aus absol. Ä. umkristallisiert; ihre wss. Lsg. wurde vor Zugabe zu den Versuchsansätzen mit 2 Äquivalent NaOH versetzt. — Di-K-Salz des *Acetondicarbonsäuremonomethylesters*, nach WILLSTÄTTER u. a. (C. 1924. I. 2144). — *Benzoylessigsäure*, aus dem Ester durch Verseifung; ihre wss. Lsg. wird vor Zugabe zum Rk.-Gemisch mit Alkali neutralisiert. — Das verwendete *Methylaminchlorhydrat* wurde 2-mal aus absol. Ä. umkristallisiert. — *Succindialdehyd*; bei der Darst. aus dem Dioxim beim Kochen vor Licht zu schützen; aus W., F. 172°. — Bei dem Vers., das *Dioxim* nach MANNICH u. BUDE (C. 1932. II. 1160) in Dioxan mit Äthylnitrit bei $<15^\circ$ in den *Succindialdehyd* zu verwandeln, entsteht nicht dieser, sondern eine Verb. $C_9H_{10}O_3$ von der Zus. eines *Diäthylacetals des Succindialdehyds*; Kp.₁₂ 65—72°. Für die Verb. stehen die Formeln des halbseitigen Acetals, $OCH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, u. des α, α' -*Diäthoxytetrahydrofurans*, $H_5C_2O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OC_2H_5$, zur Wahl; reagiert in saurer

Lsg. unter Verseifung der Äthoxygruppen wie Succindialdehyd; gibt mit Dimedon in der Hitze die *Dimedonverb. des Succindialdehyds*, die auch aus Succindialdehyd dargestellt wurde, u. bei $pH = 3$ mit CH_3NH_2 u. Benzoylessigsäure in 95% Ausbeute *N-Methyl- α, α' -diphenacylpyrrolidin* (s. u.). — In neutraler u. schwach alkal. Lsg. versagt dagegen die *Tropinonsynthese*. — Auch MANNICH u. BUDE (l. c.) hatten nicht Succindialdehyd, sondern das Diäthylacetal in Händen. — Bei der Zers. des in W. suspendierten *Succindialdoxims* mit N_2O_3 muß man auch nach der Lsg. noch kurze Zeit N_2O_3 einleiten. Die Best. des *Succindialdehyds* erfolgte als *Di-p-nitrophenylhydr-azon*, F. 178°, Rohprod. F. 148—152°; bei der Ausbeuteberechnung wurde das rohe zugrunde gelegt. — *Glutardialdehyd*, aus Cyclopenten in Essigester mit Ozon bei -15°

bis -20° u. Hydrierung mit Pd-Ca-Carbonatkatalysator + H_2 oder unter Bldg. eines reineren Prod. aus *trans-Cyclopentandiol-1,2*, Kp._{0,5} 100—108°, in Dioxan mit Pb-Tetraacetat (95%ig) bei 20—30°, dann 50°; Kp.₁₆ 74—78° (nach Best. als *Di-p-nitrophenylhydrazon*, F. 157—159°, mindestens 98%ig). — Die Pufferung der Ansätze erfolgte bei $p_H = 2-5$ mit Citrat-, bei $p_H = 7-11$ mit Phosphatpuffer; Boratpuffer ist zu vermeiden. — *Tropinon* (II) (vgl. Einleitung). — *Tropinoncarbonsäuremethylester* (VI), Bldg. aus Succindialdehyd + $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$ in wss. Lsg. + Di-K-Salz des Acetondicarbonsäuremonomethylester mit $\frac{1}{5}$ -mol. Citratpuffer vom $p_H = 5$ bei Zimmertemp. — *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{16}O_2 \cdot NCl$; aus $CH_3OH \cdot \dot{A}$, F. 179—180°. — Zur Best. u. Identifizierung des *Lobelanins* wurde es in das *Chlorhydrat* übergeführt; aus $\frac{1}{1000}$ -mol. HCl, F. 197—198°. — *Jodhydrat*, aus A., F. 166—168°. — *Perchlorat*, F. 173—174°. — *N-Methyl- α, α' -diphenacylpyrrolidin* (XVII), Bldg. aus Succindialdehyd, $CH_3 \cdot NH_2$, u. Benzoylessigsäure, am besten bei $p_H = 5$ (vgl. Tabelle V im Original). Die p_H -Abhängigkeit ist auffallend verschieden von der der Lobelaninsynthese, u. entspricht ungefähr der bei der Tropinon- u. Pseudopelletierinsynthese; d. h. es bildet sich auch bei $p_H = 7$ u. 9 die Base in guter Ausbeute, u. auch bei $p_H = 11$ u. 13 in noch verhältnismäßig beträchtlicher Menge. Daraus folgt, daß die Zwischenprodd., die bei der Synthese von XVII durchlaufen werden, viel beständiger sind, als die entsprechenden der Lobelaninsynthese. Während Lobelanin in neutraler u. schwach alkal. Lsg. in nachweisbarer Menge zerfällt (vgl. Tabelle IV), ist XVII unter gleichen Bedingungen prakt. völlig beständig, u. zeigt keine Neigung, unter Acetophenonabspaltung zu zerfallen (vgl. Tabelle VI im Original). — Die Best. u. Identifizierung des *N-Methyl- α, α' -diphenacylpyrrolidins* (XVII) erfolgt über das *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{23}O_2 \cdot N \cdot HCl$; 10 mg l. in 20 ccm 2-n. HCl; aus W., F. 205—206°. Die freie Base, Krystalle, aus \dot{A} -Pac., hat F. 62°. Zur Darst. in präparativem Maßstab kann man sowohl von den durch Zers. von Succindialdoxim mit Stickoxyden erhältlichen wss. Lsgg. von Succindialdehyd, als auch von dem Diäthylacetal ausgehen; es wird mit $\frac{1}{5}$ -mol. Citratpuffer von $p_H = 5$ bei Zimmertemp., bzw. $p_H = 3$ bei 25° gearbeitet. — HOFMANN'SCHER ABBAU VON XVII. *Jodmethylat* von XVII, $C_{22}H_{26}O_2 \cdot NJ$; aus A., F. 186°. Gibt mit 1,5-n. Soda u. peroxyd-freiem \dot{A} . die *des-Base* $C_{20}H_{26}O_2 \cdot N$ (XIX); aus \dot{A} -Pac., F. 110°. Entsteht auch aus einer wss. Lsg. des Chlormethylats von XVII mit Na-Amalgam. — Die *des-Base* gibt das *Jodmethylat* $C_{22}H_{26}O_2 \cdot NJ$; aus A., F. 204—205°. Bei dessen weiterem Abbau wurde zwar glatte Abspaltung von $(CH_3)_3N$ erzielt. Jedoch ließ sich aus dem neutralen Anteil der Zers., der das Diketon XX hätte enthalten sollen, weder direkt, noch nach der Hydrierung etwas Krystallisiertes erhalten. Dagegen wurde aus den Mutterlaugen von XIX, die beim Einengen u. mit sd. A. ein flüchtiges Amin abspalteten, eine neutrale Verb. isoliert, die das *Dibenzoylhexadien*, $C_{20}H_{18}O_2$ (XX), sein dürfte; unl. in Säure; blaßgelbe Nadeln, aus A., F. 192°, sintert von 185° ab. — Der Neutralkörper XX gibt bei der katalyt. Hydrierung in absol. CH_3OH mit Pd-CaCO₃ u. H_2 *1,6-Dibenzoylhexan*, $C_{20}H_{22}O_2$ (XXI); Blättchen, aus A.-W., F. 94°. — *Semicarbazon*, aus A.-W., F. 203—204°. — Verb. XXI entsteht auch aus Suberychlorid u. Bzl. nach ETAIK (Ann. Chim. [7] 9 [1896]. 389), schm. aber im Gegensatz zu dessen Angaben bei 93—94°. — *Oxim*, F. 196 bis 197°. — *Semicarbazon*, aus 50%ig. A., F., wie oben, 203—204°. — Die Isolierung von XX u. die Hydrierung zu XXI wurde von K. TETTWEILER durchgeführt. — Aus der Analogie mit der Lobelaninsynthese ist es wahrscheinlich, daß XVII u. XVIII *cis*-Formen darstellen. — *N-Methyl- α, α' -diacetylpyrrolidin*, $C_{11}H_{19}O_2 \cdot N$ (XVIII), Bldg. aus Succindialdehyd, $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$ u. Acetessigsäure, am besten bei $p_H = 5$ (vgl. Tabelle VII im Original). Die p_H -Abhängigkeit entspricht ungefähr der bei der Synthese des Tropinons (Tabelle I) u. der von XVII (Tabelle V). Die bei $p_H = 13$ durch direktes Ausäthern der alkal. gemachten Vers.-Lsg. erhaltene Menge XVIII (11%) dürfte ebenso wie bei den Verss. der Tabelle I u. V durch den Zerfall primär gebildeter Dicarbonsäure entstanden sein. Die Base schm., aus Pac. (40°) bei 57—58°; dest. bei n. Druck ohne Zers. — *Pikrat*, aus A., F. 176—177° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 518. 1—37. 24/5. 1935. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

BUSCH.

David E. Worrall, *Chlorpropyl-yohimboat und seine Derivate*. Wie Vf. früher (vgl. C. 1933. II. 2989) zeigte, kondensiert sich Yohimboasäure mit Äthylenchlorhydrin unter Bldg. eines halogenierten Esters, der leicht mit sekundären Aminen reagiert. Da die erhaltenen Deriv. in Form ihrer HCl-Salze physiol. akt. waren, synthetisierte Vf. ähnliche Verb., ausgehend vom Trimethylenchlorhydrin, u. ebenfalls wurden der Cetyl- u. Benzylester der Yohimboasäure dargestellt. Cetyl-yohimboat ist der Ester einer hydratisierten Yohimboasäure, welcher das zusätzliche Mol H_2O beim Trocknen

nicht verliert; das salzsaure Salz ist in W. unl. Die Eigg. der neuen Verb. sind denen der früher beschriebenen ähnlich.

Versuche. α -Chlorpropyl-yohimboät, C₂₃H₃₁O₄N₂Cl, aus Yohimboasäure u. Trimethylenchlorhydrin (+ HCl), prismat. Platten aus verd. A., F. 110—111°; reagiert n. mit CH₃J u. mit HCl. — α -Chlorpropyl-yohimboatschwefelsäureester, C₂₃H₃₁O₄N₂SO₄, aus vorigem mit k. konz. H₂SO₄, amorpher Nd., Zers. 283°. — α -Chlorpropylapoyohimboät, C₂₃H₂₉O₃N₂Cl, aus vorigem mit 2%ig. K₂CO₃ bei 70°, glänzende Platten aus verd. A., F. 105—106° (geringe Zers.); Jodmethylat u. Hydrochlorid. — α -Diäthylaminopropyl-yohimboät, C₂₇H₄₁O₄N₃, aus dem Chlorpropylester u. Diäthylamin im Einschlußrohr bei 100°, amorphe M., die bei 75° sintert, ohne scharfen F.; Dihydrochlorid, F. 192 bis 193°; Jodmethylat, F. 195—196°; die Apoform, C₂₇H₃₉O₃N₂, über den H₂SO₄-Ester, irreguläre Platten aus verd. A., F. 95—96°. — α -Piperidinopropyl-yohimboät, C₃₀H₅₅O₄N₂, aus dem Chlorpropylester mit Piperidin, Krystallpulver aus verd. A., F. 107—108°. — Cetyl-yohimboät, C₃₆H₅₃O₄N₂, durch Erhitzen von Yohimboasäure mit Cetylalkohol bis zum F. des Alkohols, dann Sättigen mit HCl u. Erwärmen auf 50—55° (1 Tag), gummiartige M., bei 0° von wachsartiger Konsistenz; Hydrochlorid, F. 238°. — Benzyl-yohimboät, C₂₇H₃₂O₄N₂, analog vorigem, amorphes Pulver, das teilweise bei 77—78° schm.; beim Trocknen über H₂SO₄ im Vakuum die Anhydroform, Hydrochlorid, Krystallpulver aus A.-Aceton, F. 253—254°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 900. 8/5. 1935. Medford, Mass.)

SCHICKE.

Walter A. Jacobs und Lyman C. Craig, Die Hydrolyse von Ergotin und Ergocavin. (Vgl. C. 1935. II. 229.) Bei der Spaltung von Ergotin mit h. HCl resultierte unter Zerstörung des Lyserginsäureteils des Mol. Bldg. dunkler amorpher Prodd. Andererseits wurde *l*-Phenylalanin ($[\alpha]_D^{20} = -28^\circ$, $c = 0,39$ in H₂O) als solches u. Prolin als Methylester ($[\alpha]_D^{25} = +33^\circ$, $c = 0,65$ in CH₃OH) isoliert. — Bei der alkal. Hydrolyse von Ergocavin (vgl. KÜSSNER, C. 1934. I. 9221 u. KÜSSNER u. BARGER, MERCK'S Jahresber. 47 [1933]. 5 u. 7) wurden NH₃, Lyserginsäure u. Isobutylglucosamin säure erhalten; letztere wurde als Phenylhydrazon, F. 148°, isoliert. — Aus der Aminosäurefraktion wurde nur eine Substanz isoliert, anscheinend Leucin. — Bei der HCl-Hydrolyse von Ergocavin wurde wieder der Lyserginsäureteil des Mol. zerstört. Aus der Aminosäurefraktion wurde eine Substanz isoliert mit den Eigg. eines teilweise racemisierten *l*-Leucins. Die Inversion seiner Drehung in wss. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = -6^\circ$ in $[\alpha]_D^{20} = +6^\circ$ in verd. HCl scheint Isoleucin auszuschließen. — Die Mutterlauge enthält noch eine Aminosäure, nach der starken roten Pyrrolk. vielleicht Prolin. — Indessen gibt diese Fraktion entgegen der Erfahrung beim Ergotin nicht Prolin als Methylester. Dies stimmt überein mit der Erfahrung bei dem Vers., aus Ergotamin Prolin zu isolieren; vielleicht kommt Oxyprolin in Frage. — Der Abbau von Lyserginsäure ergab neben anderen Substanzen Indolderiv. (J. Amer. chem. Soc. 57. 960—61. 8/5. 1935. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

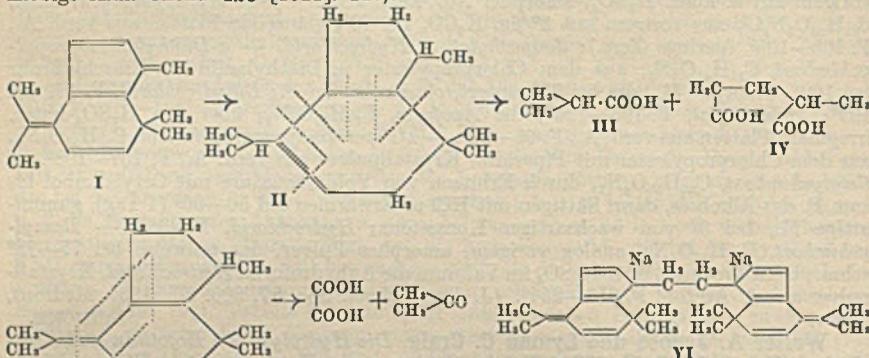
BUSCH.

Jean Tabuteau, Oxydation des Carvomenthens durch Selenigsäureanhydrid. Synthese des Carvotanacetols. (Bull. Inst. Pin [3] 1935. 5. 15/1. — C. 1935. I. 3940.) LB.

Kenneth Stewart Birrell, Studien über die Chemie des Azulens. Da in Hinblick auf das hochkondensierte System konjugierter Doppelbindungen im Azulen (I) — worunter Vf. den durch S-Dehydrierung des Sesquiterpens Guajen erhaltenen KW-stoff der Formel C₁₅H₁₈ (F. 31,5°) versteht — aus den durch Oxydation erhaltenen Bruchstücken keine Rückschlüsse auf die Struktur dieser Verb. gezogen werden können, untersucht Vf. weniger ungesätt. verwandte Verb. MELVILLE (vgl. C. 1933. II. 2262) isolierte nach Ozonolyse des farblosen reduzierten Azulens, welches 2,7 Mol. H₂ aufgenommen hatte, in Form ihrer *p*-Phenylphenacyl-ester Isobuttersäure u. eine Säure der Zus. C₁₄H₂₁COOH. Wiederholung dieses Vers. lieferte neben den beiden Säuren Ameisensäure (in geringer Menge) u. α -Methylglutarsäure; aus dem ätherlöslichen neutralen Anteil der Oxydation wurden mit Carbonylreagenzien keine krystallinen Prodd. isoliert. Diese Vers.-Ergebnisse sind am besten mit der von RUZICKA u. VAN VEEN (vgl. C. 1930. I. 210) aufgestellten Formel I zu erklären, so daß die Ozonolyse nach I—IV verlaufen dürfte. Die Ozonolyse eines reduzierten Azulens (H₂-Aufnahme: 4 Mol) lieferte Ameisensäure u. wahrscheinlich ebenfalls die Säure C₁₄H₂₁COOH, obwohl die Darst. des *p*-Phenylphenacylestern nicht gelang. KMnO₄-Oxydation des Guajens (II) (welches wahrscheinlich ein Gemisch zweier Sesquiterpene ist) lieferte über V Aceton u. Oxalsäure. V stellt wahrscheinlich die Grundsubstanz des Azulens dar. Vf. hat sodann die Alkalideriv. des Azulens untersucht. Dem Na-Deriv. kommt wahrscheinlich Formel (C₁₅H₁₈Na)₂ zu; mit wss. Ä. liefert es eine gelbe krystalline Verb. der Zus. C₃₀H₃₆.

67*

Oxydation des carboxylierten K-Deriv. führte zu Aceton, Eg. u. (wahrscheinlich) Oxalsäure. Vf. erteilt daher dem Na-Deriv. Formel VI u. erklärt die relativ geringe Bldg. von Eg. bei der Oxydation durch Wanderung einer der geminalen Dimethylgruppen vor der oxydativen Spaltung, analog etwa der Bldg. von γ -Cumen (1,2,4-Trimethylbenzol) aus 1,1-Dimethyl-4-methylen- $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadien (vgl. v. AUWERS u. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem. **425** [1921]. 217).

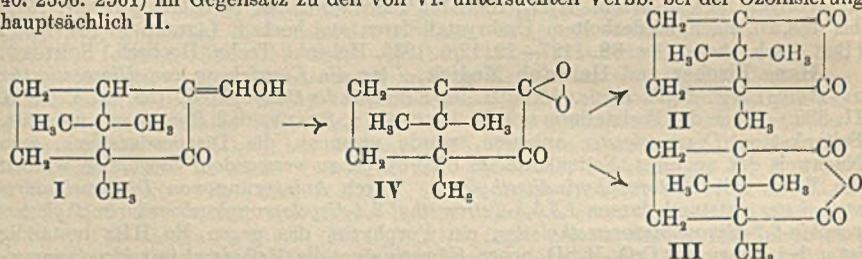


Versuche. Azulen, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, aus käuflichem Guajakholzöl nach MELVILLE (vgl. C. 1933. II. 889), Reinigung nach BIRRELL (vgl. C. 1935. I. 1064), F. 30–31°. — Ozonolyse von partiell hydriertem Azulen, in CCl_4 -Lsg. Isoliert: Ameisensäure (HgCl_2 -Methode), Isobuttersäure (p-Phenylphenacyl-ester, F. 86°) u. α -Methylglutarsäure (p-Phenylphenacyl-ester, F. 132°; Misch-F. mit synthet. Ester keine Depression). — Adipinsäure-p-phenylphenacyl-ester, F. 148°; α, α -Dimethylbernsteinsäure-p-phenylphenacyl-ester, F. 146°. α, α -Dimethylbernsteinsäure u. α -Methylglutarsäure durch Kondensation der entsprechenden Malon- u. Acetessigesterderiv. mit den entsprechenden bromierten Estern. — Oxydation des Guajens (Kp.₂₂ 134–136°) mit 4%₀ig. KMnO_4 : Aceton (Nachweis nach DENIGÈS) u. Oxalsäure (F. 99°, isoliert über das Ag-Salz). — Analyse der Na- u. K-Deriv. Lsg. u. Suspension der Alkalimetallderiv. ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Na}$)₂ u. ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{K}$)₂ von überschüssigem Metall getrennt in Abwesenheit von Luft u. das mit W. in Freiheit gesetzte Alkali bestimmt. — Analyse u. Oxydation der carboxylierten Alkalimetallderiv. In ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{COONa}$)₂ Alkali u. Äquivalentgewicht der entsprechenden Säure bestimmt. Oxydation von ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{COOK}$)₂ mit 4%₀ig. KMnO_4 : Aceton, Eg. (p-Phenylphenacyl-ester, F. 110°) u. Oxalsäure. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 893–95. 8/5. 1935. Dunedin, New Zealand.) SCHICKE.

P. Lipp, Über die Konfiguration von Borneol und Isoborneol; Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Asahina und Ishidate. Die von ASAHINA u. ISHIDATE (C. 1935. I. 3142) vorgetragene Argumente reichen zu einer Entscheidung der Konfigurationsfrage nicht aus. Vf. weist darauf hin, daß die BERTRAM-WALBAUMSche Hydratation des Camphens meistens Bornyl- u. Isobornylester nebeneinander liefert u. daß Aussagen über den Verlauf dieser Rk. bei substituierten Camphenen noch viel unsicherer sind. Ferner liegt kein Grund vor, warum die durch Red. von α -Ketodihydroteresanal-säure entstehende Oxyssäure zum Borneoltyp gehören muß; schon bei der Red. von Campher erhält man Borneol u. Isoborneol nebeneinander; außerdem scheint Borneol erst sekundär durch Umlagerung von Isoborneol zu entstehen, da man in indifferenten Medien überwiegend Isoborneol erhält. Norcampher gibt anscheinend nur Norisoborneol; also besteht auch bei dieser Rk. selbst bei den einfachsten Verb. keine ster. Regelmäßigkeit. Die bei der Addition von Benzoylchlorid u. von SO_2 an Camphen entstehenden Prodd. gehören entsprechend der früheren Auffassung wahrscheinlicher zum exo-Typus (LIPP) als zum endo-Typus (ASAHINA); Vf. betont aber, daß solche Zuordnungen nur wahrscheinlich u. nicht eindeutig bewiesen sind. Es erscheint überhaupt fraglich, ob die Konfiguration von Borneol u. Isoborneol auf rein chem. Wege bewiesen werden kann. (Ber. dtsh. chem. Ges. **68**. 1029–31. 12/6. 1935. Aachen, Techn. Hochsch.) OSTERTAG.

John Palmén, Über die Oxydation von Oxymethylencampher und seinen Äthern mit Ozon. Oxymethylencampher (I) ergibt bei Behandlung mit Ozon Campherchinon (II)

u. *Camphersäureanhydrid* (III) (vgl. C. 1930. I. 2086). Die Rk. ist analog der Spaltung von Campher durch O_3 (HARRIES u. PALMÉN, Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 1432). Vf. untersucht nun die Bldg. von II bzw. III quantitativ bei der Einw. von O_3 auf I, I-methyläther u. I-äthyläther. Im ersten Fall wird III vorwiegend gebildet, in den beiden anderen Fällen ausschließlich. Da II u. III als Umlagerungs- bzw. Spaltungsprod. eines zuerst entstandenen Ozonids IV aufzufassen sind, diskutiert Vf. den Reaktionsverlauf auf Grund der neueren Anschauungen über die Struktur u. die Spaltung der Ozonide (betreffs dieser Ausführungen muß auf das Original verwiesen werden). Solche Verbb. des Methylencamphers, die keine sauerstoffhaltigen Radikale an der Methylengruppe tragen, wie Isobutylmethylencampher usw., geben nach den Unterss. von RUPE u. Mitarbeitern (Ber. dtsh. chem. Ges. 49 [1916]. 36. 40. 2556. 2561) im Gegensatz zu den von Vf. untersuchten Verbb. bei der Ozonisierung hauptsächlich II.

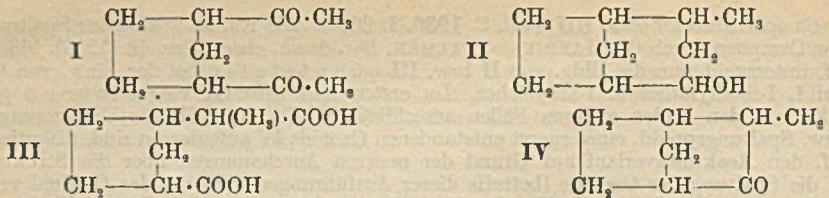


Versuche. (Mit E. Malmberg und S. Gripenberg.) *Darstellung von Oxymethylencampher* (I). Zu einer Suspension von 80 g pulverisiertem NaNH_2 in 250 cem Benzin (Kp. 70—90°, von ungesätt. Verbb. mit H_2SO_4 befreit) gibt man eine Lsg. von 100 g Campher in 250 cem Bzn. Mechn. rühren. Wenn keine Selbsterwärmung mehr erfolgt, am W.-Bad erwärmen (8 Stdn.). Bzn. + Na-Campher von NaNH_2 abdekantieren u. zu der Suspension unter Kühlung u. in kleinen Portionen 110 g Isoamylformiat geben. Nach einiger Zeit 700 cem Eis-W. zugeben. Wss. Schicht durch Ausäthern von Campher u. Amylalkohol befreien, Ä. durch Luft entfernen. I mit verd. HCl fällen u. durch W.-Dampfdest. reinigen. Ausbeute 30 g. Die Äther werden aus I u. den betreffenden Alkoholen durch Kochen mit wenig H_2SO_4 erhalten. *Methyläther*, Kp. 259—261°. *Äthyläther*, Kp. 269—270°. — Die Ozonisierungen wurden jeweils in Eg.-Lsg. durchgeführt. III wurde in Substanz isoliert, II wurde colorimetr. bestimmt. In besonderen Verss. wurde der Nachweis geführt, daß III nicht durch Einw. von O_3 auf II entstehen kann. (Finska Kemistsamfund. Medd. 42. 85—98. 1933.)

WILLSTAEDT.

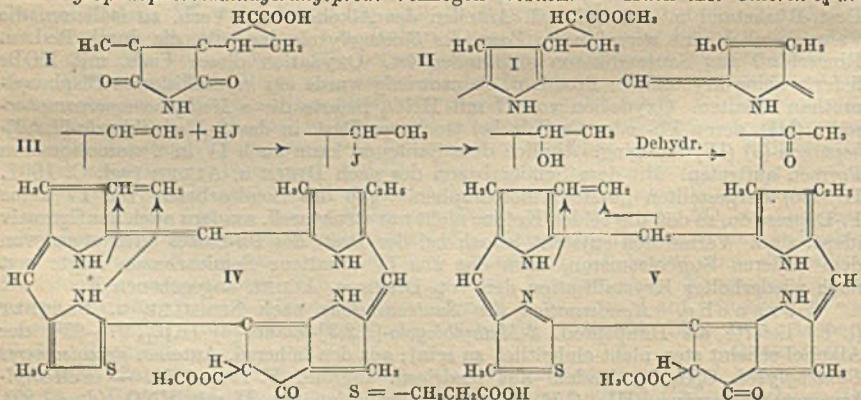
Gustav Komppa, *Über eine Synthese des 2-Methyl-bicyclo-[1,2,2]-heptanon-(3)*. Aus Santendiketon (I) erhielten SEMMLER u. BARTELT (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 4845) mit Na-A. einen bicycl. Alkohol, für den später (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 866) die Konst. eines 2-Methylbicyclo-[1,2,3]-octanol-(4) (II) abgeleitet wurde. Die Kondensation verläuft jedoch nicht einheitlich u. es gelang Vf., aus dem Dest.-Rückstand u. den höhersd. Anteilen des Alkohols eine Verb. zu isolieren, die wahrscheinlich eine stereoisomere Form des Santenglykols darstellt, die durch Red. u. Ringschluß aus Santendiketon entstanden ist. Oxydation dieser Verb. mit HOBr lieferte keine kristallinen Prodd. u. ebensowenig wurde ein kristallisiertes Bisphenylurethan erhalten. Oxydation von II mit HNO_3 lieferte die α -Methylhomonorcamphersäure (III), deren Pb- oder Ca-Salz bei trockener Dest. in das 2-Methylbicyclo-[1,2,2]-heptanon-(3) (IV) übergang. Ähnlich dem Santenon kann auch IV in 2 stereoisomeren Formen auftreten. Mit dem Semicarbazon des nach DIELS u. ALDER (vgl. C. 1931. II. 436) dargestellten „6-Methylnorcamphers“ gab das Semicarbazon von IV keine F.-Depression, so daß die beiden Ketone nicht nur strukturell, sondern auch konfigurat. ident. sind. Vermutlich entsteht jedoch bei der Dest. des Pb-Salzes auch etwas von dem anderen Stereoisomeren, denn das aus IV erhaltene Semicarbazon zeigte erst nach wiederholter Krystallisation den von DIELS u. ALDER angegebenen F.

Versuche. *Kondensation des Santendiketons* nach SEMMLER u. BARTELT (l. c.) lieferte als Hauptprod. 2-Methylbicyclo-[1,2,3]-octanol-(4) (Kp.₁₃ 97—99°; der Alkohol scheint ster. nicht einheitlich zu sein); aus den höhersd. Anteilen stereoisomeres Santenglykol, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, Nadeln aus niedrigsd. Ligroin, F. 194—195°. — α -Methylhomonorcamphersäure (III), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, durch Oxydation von II mit HNO_3 ($d = 1,27$),



F. 130—131° aus verd. Eg.; Ca-, Pb- u. Ag-Salz; Dianilid, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Säurechlorid mit Anilin, Prismen aus verd. A., F. 241,5°. — 2-Methylbicyclo-[1,2,2]-heptanon-(3) (6-Methylnorcampher, (IV), durch trockene Dest. des Pb- oder Ca-Salzes der vorigen im CO_2 -Strom, Kp.₇₆₁ 180—182°; Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (F. roh: 157,5 bis 158,5°), nach wiederholtem Umkrystallisieren aus hochsd. Ligroin, F. 184—185° (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 1127—29. 12/6. 1935. Helsinki, Techn. Hochsch.) SCHICKE.

Hans Fischer und Heinrich Medick, Über die Einwirkung von Diazoessigester auf einige Chlorophyllderivate. 56. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. (55. vgl. C. 1935. II. 380.) Nach der Feststellung von H. FISCHER u. STAFF, daß Pyrrole mit ungesätt. Seitenketten Diazoessigester anlagern, wurde versucht, die Diazoessigesterk. zum Nachweis der ungesätt. Seitenkette im Chlorophyll zu verwenden. Begonnen wurden die Verss. mit Protoporphyrindimethylester. Durch Anlagerung von Diazoessigsäuremethylester entstand daraus 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-dicyclopropylcarbonsäuremethylesterporphin-6,7-dipropionsäuremethylester, ein Porphyrin, das gegen Eg.-HBr beständig ist u. bei Abbau mit $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ neben Hämatinsäure die Methylmaleinimidcyclopropylcarbonsäure (I) gibt. Nunmehr wurde Methylphäophorbid a der Einw. des Diazoessigesters unterworfen. Das Anlagerungsprod., das nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, ergab bei Isomerisation mit HJ-Eg. ein Porphyrin, dessen Analyse für die Konst. (II) für die Pyrrolkerne I u. II. des Porphyrins spricht. Da das neue Porphyrin spektroskop. mit Phäoporphyrin a_3 , das in 2-Stellung einen Äthylrest trägt, nahezu ident. ist u. auch das Protoporphyrin-Anlagerungsprod. gegenüber dem Koproporphyrin nur eine geringe Rotverschiebung zeigt, wäre in Pyrrolkern I ursprünglich eine Vinylgruppe anzunehmen. Durch Einw. von Alkoholat u. nachfolgender Veresterung, wie durch Methanalyse wurde eine Substanz erhalten, die sich mit dem unten angeführten Diazoessigesteranlagerungsprod. des Chlorin e_3 -trimethylesters als ident. erwies. — Nach Decarboxylierung am isocycl. Ring wurde aus dem Diazoessigester-Methylphäophorbid eine mit Diazoessigester-Pyrophäophorbid ident. Verb. erhalten, bei der, wie die Oxim-bldg. zeigt, der isocycl. Ring erhalten ist. Aus diesem Anlagerungsprod. wurde durch katalyt. Red. u. Reoxydation Diazoessigester-Phylloerythrinester erhalten. Da auch hier durch oxydativen Abbau die Methylmaleinimidcyclopropylcarbonsäure erhalten wurde, muß im Phäophorbid dieselbe ungesätt. Seitenkette, also eine Vinylgruppe wie im Protoporphyrin vorliegen. Weitere Verss. mit Chlorophyllderivv. bestätigten dieses Resultat. So lagert nach Abspaltung des N auch Chlorin e -trimethylester den Diazoessigester an; mit Pyridin-Soda kann auch bei dem Anlagerungsprod. der Ringschluß zum Pyrophäophorbidanlagerungsprod. vollzogen werden. — Auch mit Chlorin e_4 -di-



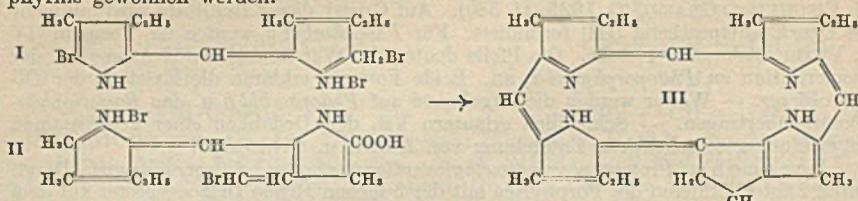
methylester entstand das Anlagerungsprod. *Dihydrophäophorbid*, *Phäoporphyrin a₅*, *Phylloerythrin*, *Oxophylloerythrin* u. *Ozorhodoporphyrin* reagieren nicht mit Diazoessigestern, wohl aber *Rhodin-g-trimethylester* in Bestätigung der Ergebnisse von H. FISCHER u. GRASSL (C. 1935. II. 380). Auf Grund dieser Resultate wird nunmehr die *Oxork.* entsprechend (III) formuliert. Für *Phäophorbid a* werden die Formeln (IV u. V) zur Diskussion gestellt. Die Pfeile deuten die Wanderung der H-Atome bei der Isomerisation zu *Phäoporphyrin-a₅* an. Beide Formeln erklären die Existenz der *Dihydrokörper*. — Weiter werden die Ergebnisse auf *Phäophorbid b* u. das *Bacteriophäophorbid* übertragen. — Schließlich erläutern Vff. den Gedanken einer gemeinsamen entwicklungsgeschichtlichen Entstehung von *Hämin* u. *Chlorophyll*.

Versuche. *Protoporphyrindimethylesterdiazoessigest. Anlagerungsprod.*, Darst. durch 24-std. Erhitzen des Porphyrins mit der 5-fachen Menge Diazoessigestern auf dem sd. W.-Bad; Aufarbeitung mit Ä.-HCl; aus Aceton-CH₃OH lange Nadeln, F. 193—194°, C₂₈H₄₀O₈N₄; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 628,6—624,5; II. 584,9... 573,1—569,7; III. 540,5... 534,9—528,1; IV. 507,4—495,1... 485,5; E.-A. 432,5. R. d. I.: IV, III, I, II. — Zn-Salz, C₄₂H₄₄O₈N₄Zn, aus Eg. hellrote Nadeln; Cu-Salz, C₄₂H₄₄O₈N₄Cu, aus CH₃OH umkrystallisiert. *Methylmaleinimidcyclopropylcarbon säure* (I), C₉H₈O₂N, aus Äg.-Ester plattenförmige Krystalle, F. 205°. — *Methylphäophorbid a-Diazoessigest. Anlagerungsprod.*, C₃₀H₄₂O₇N₄, auf chromatograph. Wege aus Ä.-Acetonlsg. über Talkum-PAc. gereinigt; aus Ä. kurze Nadeln, F. 220° (unscharf); Spektrum in Ä.: I. 672,2 bis 651,2; II. 611,0—598,1; max. 555,4; IV. 535,0—529,3; V. 508,2—492,2; E.-A. 424,0. R. d. I.: I, V, IV, II, III. Aus diesem Anlagerungsprod. entsteht durch Behandlung mit Eg.-HJ bei 65° ein *Porphyrin* (II), C₃₀H₄₀O₇N₄ (nach Veresterung mit Diazomethan), aus Aceton-CH₃OH kleine Stäbchen, F. 242°, Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 639,0—636,0; II. 599,0... 584,2—580,8; III. 566,4—560,3; IV. 526,9—515,9; E.-A. 442,5. R. d. I.: III, II, IV, I. — *Pyrophäophorbid a-Diazoessigest. Anlagerungsprod.*, C₃₃H₄₀O₈N₄, aus Aceton blauglänzende lange Nadeln, F. 242°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 672,8—652,6; II. 612—598; III. max. 554,5; IV. 537,6—530,4; V. 508,8—493,0; E.-A. 427,5. R. d. I.: I, IV, V, II, III. *Oxim*, C₃₇H₄₁O₈N₅, aus Aceton-CH₃OH blauglänzende Nadeln, F. 225°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 676,3—649,4; II. 636,2—631,0; III. 612,0—600,5; IV. 561,0 bis 554,2; V. 533,2—528,0; VI. 510,3—491,8; E.-A. 438,6; R. d. I.: I, VI, III, II, IV, V. — *Diazoessigest. Phylloerythrinester*, C₃₇H₃₈O₈N₅, aus Pyridin-CH₃OH, F. 243°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 640,9—636,3; II. 599,8—581,1; III. 566,2—557,7; IV. 528,0 bis 515,4; E.-A. 440,2. R. d. I.: III, II, IV, I. — *Chlorin e₈-Diazoessigest. Anlagerungsprod.*, C₄₀H₄₆O₈N₄ (nach Veresterung mit Diazomethan), aus CH₃OH mattglänzende Nadeln, F. 187—189°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 672,4—645,2; II. 608,3—596,2; III. max. 554,5; IV. 531,4—523,2; V. 506,5—486,5; E.-A. 424,6. R. d. I.: I, V, II, IV, III. — *Pyrophäophorbid a-Diazoessigest. Anlagerungsprod.* aus dem *Chlorin e₈-Anlagerungsprod.* mit Pyridin-Soda bei 3 1/2-tägigem Erhitzen. — *Porphyrin* aus dem *Chlorin e₈-trimethylesteranlagerungsprod.* durch Behandlung mit Eg.-HJ, nach Veresterung mit Diazomethan, C₃₀H₄₄O₈N₄, aus Chlf.-CH₃OH violett-schimmernde Krystalle, F. 235°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 632,5; II. 591,3—574,7; III. 549,3—539,4; IV. 519,1—503,3; E.-A. 438,2. R. d. I.: IV, III, II, I. — *Chlorin e₄-dimethylester-Diazoessigest. Anlagerungsprod.*, nach Veresterung mit Diazomethan, C₃₈H₄₁O₈N₄, aus Aceton-CH₃OH lange blauglänzende Prismen, F. 184°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 668,0—647,5; II. 606,5—594,5; III. 551,2; IV. 529,1—523,8; V. 506,0—489,1; E.-A. 421,5; R. d. I.: I, V, II, IV, III. — *Rhodin-g-trimethylester-Diazoessigest. Anlagerungsprod.*, C₄₀H₄₁O₉N₄, aus Aceton-CH₃OH, F. 231°, Spektrum in Ä.: I. 656,1—633,0; II. 601,5—585,2; III. 563,5—550,0; IV. 535,8—512,6; E.-A. 449. R. d. I.: I, IV, III, II. *Oxim*, C₄₀H₄₅O₉N₅, aus Aceton-CH₃OH, F. 194—196°; Spektrum in Pyridin-Ä.: I. 668,4—641,0; II. 609,7—592,0; III. 559,7—549,7... 543,5—536,0; IV. 523,7 bis 494,4; E.-A. 441. R. d. I.: I, IV, II, III. — Mit *Protohämin* wurde die *Oxork.* durchgeführt. Sie ergab ein *Porphyrin*, daß die *Oximrk.* zeigte; Spektrum des Porphyrins in Ä.: I. 638,0; II. 590,5—573,6; III. 555,6—539,0; IV. 519,9—500,3...; E.-A. 442,5. R. d. I.: IV, III, II, I. (Liebigs Ann. Chem. 517. 245—73. 6/5. 1935. München, Techn. Hochschule.)

SIEDEL.

Hans Fischer und Hans Joachim Hofmann, *Synthese des Desoxophylloerythroätioporphyryns*. 57. Mitt. *Zur Kenntnis der Chlorophylle*. (56. vgl. vorst. Ref.) Nachdem durch die Unters. von A. TREIBS (C. 1934. II. 412) erwiesen war, daß *Desoxophylloerythroätioporphyryn* (III) in den Erdölen vorkommt, gewannen die Darst. dieses Porphyrins an Interesse. Nach dem Schema (I—III) wurde das *Porphyrin* syntheti-

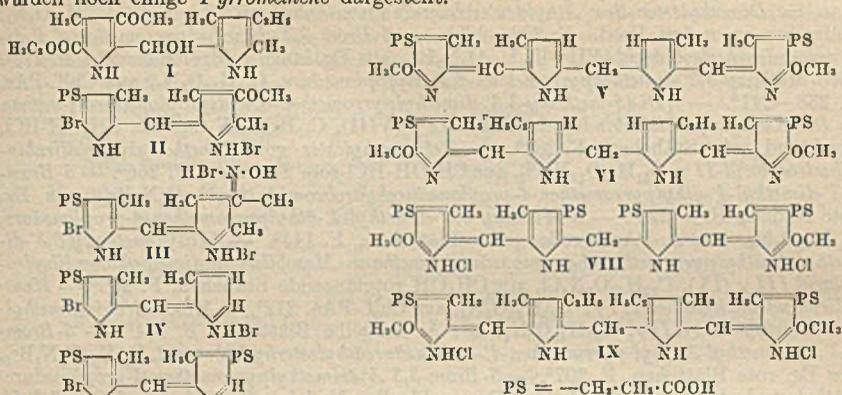
siert. Die Trennung des bei der Schmelze erhaltenen Porphyringemisches geschah mittels der Adsorptionsanalyse nach TSWETT. Es konnten so 12 mg des obigen Porphyrins gewonnen werden.



Versuche. 4,4',5'-Trimethyl-3'-äthyl-3-bromvinyl-5-carboxypyromethenhydrobromid, $C_{17}H_{20}O_2N_2Br_2$, Darst. durch Kondensation von 4-Methyl-3-bromvinyl-2-formylpyrrol-5-carbonsäure mit Hämopyrrol, aus Eg. Prismen mit metall-blauem Oberflächenglanz, F. 285° u. Zers. — Desoxophyllerythroätioporphyrin, $C_{32}H_{36}N_4$, Darst. durch Schmelze des obigen Methens (II) mit Kryptopyrrolmethen I (I) mit Bernsteinensäure; die chromatograph. Analyse wird im 70 cm langen u. 12 cm breiten Glasrohr mit Talkum vorgenommen, u. zwar aus 15 l Ä.-Lsg. von 3 g Porphyringemisch innerhalb mehrerer Tage; entwickelt wird das Chromatogramm mittels Chlf.; im oberen Teil ist das gesuchte Porphyrin enthalten; aus Ä. feine Nadeln, F. 360° (PREGL-Block) (Liebigs Ann. Chem. 517. 274—77. 6/5. 1935. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

Hans Fischer und Georg Fries, *Synthese von Acetylpyromethenen und Bilirubinoiden*. 12. Mitt. über synthetische Versuche über die Konstitution des Gallenfarbstoffes. (11. Mitt. vgl. C. 1935. I. 528.) In Analogie zur Darst. des Hämins (C. 1929. I. 1699) wurde versucht, ein Bilirubinoid mit Vinylgruppen darzustellen, ausgehend von 4-Methyl-2-formyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureäthylester bzw. der freien Carbonsäure dieses Pyrrols. Die freie Carbonsäure war jedoch nicht kondensationsfähig. Dagegen konnte das unversifete Pyrrol mit 2,4-Dimethylpyrrol-3-propionsäure u. 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol zu 4,3',5'-Trimethyl-3-acetylpyromethen-5-carbonsäureäthylester-4'-propionsäurehydrobromid bzw. 4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3-acetylpyromethen-5-carbonsäureäthylesterhydrobromid kondensiert werden. Durch Behandlung mit H_2NOH wurde das letztere Pyromethen zu dem entsprechenden Pyromethan reduziert. Die -3-acetylgruppe wurde dabei oximiert, die HBr wanderte an das N-Atom des Ketoxims. — Weiter wurde das oben genannte Formylpyrrol mit 3-Methylpyrrol-4-propionsäure u. mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol kondensiert. Im letzteren Falle entstand wieder ein Pyromethan. Mit Kryptopyrrol konnte das Formylpyrrol in CH_3OH bei -10° zu dem Carbinol des Pyromethens (I) kondensiert werden. — Nachdem alle Vers., mit dem Formylpyrrol zu den gewünschten Oxy- bzw. Methoxy-pyromethenen zu gelangen, fehlgeschlagen waren, wurde durch Kondensation von 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol mit 5-Brom-3-methyl-2-formylpyrrol-4-propionsäure das Pyromethen (II) hergestellt, dessen Br-Atom mit CH_3COOAg oder CH_3ONa gegen die OH-Gruppe, mit $CH_3OH-KOH$ gegen die $-OCH_3$ -Gruppe ausgetauscht werden konnte. — Ferner wurden dargestellt: 3,3',5'-Trimethyl-4'-(β -methoxyacetyl)-pyromethen-4-propionsäurehydrobromid u. 5-Brom-3,3',5'-trimethyl-4'-(β -methoxyacetyl)-pyromethen-4-propionsäurehydrobromid. Die Kondensation von 5-Brom-3-methyl-2-formylpyrrol-4-propionsäure mit dem Ketoxim des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols führte zu dem Pyromethendihydrobromid (III). Analog der von H. FISCHER u. ADLER (C. 1931. II. 2468) angegebenen Methode, durch Bromieren von oben dargestellten Oxy-pyromethenen zu Bilirubinoiden zu gelangen, war nicht möglich. Da es somit unmöglich schien, ein Bilirubinoid aus Acetylpyrrolen aufzubauen, lag es nahe, wie bei der Häminsynthese in diesem Falle ein Deuterobilirubin darzustellen u. die Acetylgruppe sekundär einzuführen. Zu diesem Zwecke wurde β -Methylpyrrol mit 5-Brom-3-methyl-2-formylpyrrol-4-propionsäure zum Pyromethen (IV) kondensiert, dessen Br-Atom mit $CH_3OH-KOH$ gegen die $-OCH_3$ -Gruppe ausgetauscht werden konnte. Das so erhaltene Methoxy-pyromethen ergab mit Formaldehyd + konz. HCl das Dihydrochlorid des Deuterobilirubindimethyläthers III γ (V), dessen Dimethylester gut kristallisiert. Die GMELINSche Rk. bleibt wie bei allen Bilirubinoid-dithern (C. 1933. I. 2557) auf der Grünstufe stehen. — Die analogen Umsetzungen wurden mit dem β -Äthylpyrrol vorgenommen u. das Bilirubinoid (VI) dargestellt. — Mit dem Pyromethen (VII) wurde die Darst. vom Dihydrochlorid des Koprobilirubindimethyläthers II γ (VIII) durchgeführt. — Weiter wurde ein neues Isomesobilirubin

synthetisiert: *Mesobilirubindimethyläther-III* γ -*dihydrochlorid* (IX). — Schließlich wurden noch einige *Pyromethene* dargestellt.



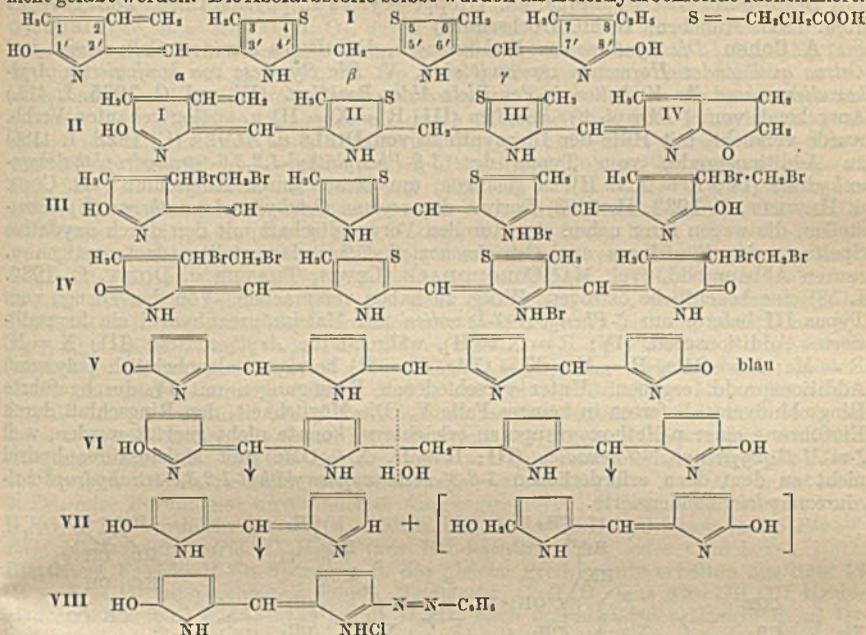
Versuche. 4-Methyl-2-formyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, hellgelbes Pulver, F. $> 360^\circ$; *Monophenylhydraron* derselben, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$, aus A., F. 240° , rote Nadeln; *Diphenylhydraron*, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$, rotbraunes Pulver, F. 220° ; Kondensation des obigen Pyrrols mit *Cyanessigester*: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_3$, hellgelbe Nadeln, F. 127° . — Kondensationsprod. von 4-Methyl-2-formyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureäthylester mit *Malodinitril*; $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$, aus A. dunkelgelbe Nadeln, F. 96° . — 4,3',5'-Trimethyl-3-acetylpyromethen-5-carbonsäureäthylester-4'-propionsäurehydrobromid, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, durch Kondensation von 4-Methyl-2-formyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureäthylester mit 2,4-Dimethylpyrrol-3-propionsäure mittels HBr, aus A. lange Nadeln, F. 220° (unscharf). — 4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3-acetylpyromethen-5-carbonsäureäthylesterhydrobromid, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, aus Eg. gelbgrüne Nadeln, F. 258° ; Pikrat des 4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3-acetylpyromethen-5-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{N}_5$, aus Eg. gelbe wetzsteinförmige Krystalle, F. 200° . — Oxim des 4,3',5'-Trimethyl-4'-äthyl-3-acetylpyromethen-5-carbonsäureäthylesterhydrobromids, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$, aus A. weiße Nadeln, F. 260° . — Verseifung dieses *Ketoxims* führt zu Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$, aus Eg. farblose Nadeln, F. 229° unter Zers. — Kondensationsprod. von 4-Methyl-2-formyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureäthylester mit 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, aus Aceton farblose Stäbchen, F. 229° ; Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$, aus A.-Pae. Nadeln, F. 219° . — Kondensationsprod. von 4-Methyl-2-formyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureäthylester mit 2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrol in A. (I), $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, aus Aceton-Ä. farblose Prismen, F. 145° . — 5-Brom-3,3',5'-trimethyl-4'-acetylpyromethen-4-propionsäurehydrobromid (II), $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$, aus Eg.-HBr goldgelbe Nadeln, F. $> 200^\circ$. — 5-Oxy-3,3',5'-trimethyl-4'-acetylpyromethen-4-propionsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Eg. hellgrüne Nadeln, F. 312° . — 5-Oxy-3,3',5'-trimethyl-4'-acetylpyromethen-4-propionsäuremethylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, aus Chlf.-PAe. hellgelbe Tafeln, F. $252-253^\circ$. 5-Methoxy-3,3',5'-trimethyl-4'-acetylpyromethen-4-propionsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$, aus CH_3OH goldgelbe Nadeln, F. 230° . — 3,3',5'-Trimethyl-4'-(β -methoxyacetyl)-pyromethen-4-propionsäurehydrobromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$, aus CH_3OH lange, gelbe Nadeln, F. 195° . — 5-Brom-3,3',5'-trimethyl-4'-(β -methoxyacetyl)-pyromethen-4-propionsäurehydrobromid, ziegelrote Nadeln, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$. — 5-Oxy-3,3',5'-trimethyl-4'-(β -methoxyacetyl)-pyromethen-4-propionsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$, F. $> 290^\circ$. — *Ketoxim* des 5-Brom-3,3',5'-trimethyl-4'-acetylpyromethen-4-propionsäurehydrobromid (III), $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}_3$, aus Eg. braunschillernde Schmetterlingskrystalle. — *Ketoxim* der 5-Methoxy-3,3',5'-trimethyl-4'-acetylpyromethen-4-propionsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2$, wetzsteinförmige Krystalle, F. 212° . — 5-Brom-3,3'-dimethylpyromethen-4-propionsäurehydrobromid (IV), $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, aus HCOOH umkrystallisiert feine rotgelbe Nadeln, F. $> 290^\circ$. — 5-Methoxy-3,3'-dimethylpyromethen-4-propionsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, aus Ä. hellgelbe Krystalle, F. 161° . — [Di-(5-methoxy-3,3'-dimethylpyromethen-4-propionsäuremethylester)]-methan = Dimethylester des Deuterobilirubindimethyläthers-III γ (V), $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{N}_4$, aus Chlf.- CH_3OH hellgelbe derbe Krystalle, F. 113° , GMEIINSche Rk. positiv (bis zur Grünphase). — 5-Brom-3-methyl-3'-äthylpyromethen-4-propionsäurehydrobromid, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$, aus Eg. lange goldgelbe Nadeln, F. $> 290^\circ$. — 5-Methoxy-

3-methyl-3'-äthylpyromethen-4-propionsäure, $C_{16}H_{20}O_3N_2$, aus Ä. hellgelbe Tafeln, F. 115°. — [Di-(methoxy-3-methyl-3'-äthylpyromethen-4-propionsäuremethylester)]-methan = Dimethylester des Äthyldeuterobilirubindimethyläthers-III γ (VI), $C_{35}H_{44}O_6N_4$, hellgelbes amorphes Prod. F. 282—285°. — 5-Brom-3,3'-dimethylpyromethen-4,4'-dipropionsäurehydrobromid (VII), $C_{17}H_{20}O_4N_2Br_2$, aus Eg. lange goldgelbe Nadeln, F. 212°. — 5-Methoxy-3,3'-dimethylpyromethen-4,4'-dipropionsäure, $C_{18}H_{22}O_5N_2$, aus Chlf.-Pac. F. 238—241°. — [Di-(5-methoxy-3,3'-dimethylpyromethen-4,4'-dipropionsäure)]-methan = Dimethoxykoprobilirubindihydrochlorid-II γ (VIII), $C_{33}H_{46}O_{10}N_4Cl_2$, aus $CH_3OH-HCl$, leuchtend rote Stäbchen, F. 282°. — Tetramethylester von Dimethoxykoprobilirubindihydrochlorid-II γ , $C_{41}H_{54}O_{10}N_4Cl_2$, aus $CH_3OH-HCl$ rote Stäbchen, F. 256°. — 5-Brom-3,3'-dimethyl-4'-äthylpyromethen-4-propionsäurehydrobromid, $C_{16}H_{20}O_2N_2Br_2$, aus Eg. rote Nadeln, F. > 220°. — 5-Methoxy-3,3'-dimethyl-4'-äthylpyromethen-4-propionsäure, $C_{17}H_{23}O_3N_2$, aus Ä.-Pac. große gelbe Blättchen, F. 144°. — [Di-(5-methoxy-3,3'-dimethyl-4'-äthylpyromethen-4-propionsäure)]-methan = Mesobilirubindimethylätherdihydrochlorid III γ (IX), $C_{35}H_{46}O_6N_4Cl_2$, aus CH_3OH rotglänzende Stäbchen, F. 200°. — Mesobilirubindimethyläther-III γ , $C_{35}H_{46}O_6N_4$, aus Chlf.-Pac. 212°. — Mesobilirubindimethyläther-III γ , $C_{37}H_{48}O_6N_4$, aus Ä. hellgelbe Blättchen, F. 164°. — 5-Brom-4,3',5'-trimethyl-3-äthylpyromethen-4'-carbonsäureäthylesterhydrobromid, $C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$, aus Eg. rote Blättchen, F. 207°. — 5-Brom-3,3',5'-trimethylpyromethen-4-propionsäuremethylesterhydrobromid, $C_{16}H_{20}O_2N_2Br_2$, goldgelbe Nadeln, F. 205°. — 5-Oxy-3,3',5'-trimethylpyromethen-4-propionsäure, $C_{15}H_{16}O_3N_2$, aus Pyridin- CH_3OH grüne Stäbchen, F. 275°. — 5-Brom-3,3'-dimethylpyromethen-4'-carbonsäureäthylester-4-propionsäurehydrobromid, $C_{17}H_{20}O_4N_2Br_2$, aus Eg. goldgelbe Stäbchen, F. > 210°. — 3,3'-Dimethylpyromethen-4-carbonsäure-4'-propionsäurehydrobromid, $C_{15}H_{17}O_4N_2Br$, aus $HCOOH$ gelbe Nadeln, F. > 300°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 231. 231—58. 4/3. 1935. München, Techn. Hochschule.)

SIEDEL.

Hans Fischer und Hans Werner Haberland, Über die Konstitution des Bilirubins sowie die seiner Azofarbstoffe und die Gmelinsche Reaktion. 13. Mitt. über synthetische Versuche über die Konstitution des Gallenfarbstoffes. (12. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der Beobachtung, daß die Hydrierung von Bilirubin zu Mesobilirubin mit H_2 u. kolloidalem Pd anfangs nur langsam, später schneller vor sich geht, war anzunehmen, daß sich die beiden „Vinyl“-Gruppen des Bilirubins gegen die Hydrierung verschieden verhalten. Tatsächlich konnte nach Abbrechen der Hydrierung bei Aufnahme von 1 Mol H_2 die Zwischenstufe zwischen Bilirubin u. Mesobilirubin isoliert werden, das „Dihydrobilirubin“ in Form ziegelroter Krystalle. Die Struktur der neuen Verb. entspricht der Formel (I), da durch die Resorcinschmelze nur Isonoxanthobilirubinsäure erhalten wurde. Es liegt also 1',8'-Dioxy-1,3,6,7-tetramethyl-8-äthyl-2-vinylidihydrobilirin-4,5-dipropionsäure vor, wenn man die in Formel I eingezeichnete Bezifferung einführt u. das von Substituenten freie Grundgerüst mit 3—CH-Brücken als Bilin bezeichnet. (Das vollständig hydrierte Grundgerüst soll in Zukunft Hexahydrobilirin = Bilinogen = Bilan genannt werden.) Auf Grund der Befunde formulieren Vff. das Bilirubin entsprechend der Formel (II) mit einem am Pyrrolkern IV angegliederten Dihydrofuranring. Bei der Hydrierung soll sich dann der Dihydrofuranring zuerst öffnen u. erst später die Hydrierung der 2-Vinylgruppe erfolgen. — Weiter wurde das schon früher durch H. FISCHER u. KÜRZINGER gewonnene Brombilirubin in größerem Maßstabe dargestellt. Da der oxydative Abbau desselben nach vorheriger Red. mit HJ-Eg. Methyläthylmaleinimid in guter Ausbeute lieferte u. die Elementaranalyse für ein Tetrabromglaukobilinhydrobromid spricht, muß für das „Brombilirubin“ die Konst. (III) angenommen werden oder der dem Glaukobilin (C. 1933. I. 2556) entsprechende Formeltyp (IV), der zwanglos die Bldg. des Monohydrobromids erklärt. Die Farberscheinungen bei der GMELENSCHEN Rk. des Tetrabromglaukobilins = Dioxo-1,3,6,7-tetramethyl-2,8-dibromäthylbilinhydrobromid-4,5-dipropionsäure führen zu den erweiterten Formulierungen für die GMELENSCHE Rk., wobei im Vergleich zu den früheren Annahmen (C. 1933. I. 2556) noch ein Isomeres der letzten (roten oder violetten) Phase eingeschoben wird (V), das wie Glaukobilin blau ist, aber im Gegensatz zu diesem eine schwache Absorptionsbande bei $490 \mu\mu$ besitzt u. mit Zn-Acetat eine intensive Blaurotfluoreszenz mit mehrbandigem Spektrum gibt. Diese blaue Verb. wird erhalten, wenn man Mesobilirubin 35 Stdn. mit PbO_2 schüttelt. Im Hinblick auf frühere Arbeiten von H. FISCHER u. I. MÜLLER (C. 1924. I. 1674), in denen eine Spaltung von Pyromethen mit Benzoldiazoniumchlorid erreicht wurde, wurde Mesobilirubin der Kupplungs-rk. mit Benzoldiazoniumchlorid unterworfen. Tatsächlich trat auch hierbei Aufspaltung

des Moleküls ein entsprechend der Formulierung (VI—VIII). Bei den symm. *Bilirubinoiden Mesobilirubin-III α* u. *XIII α* traten einheitliche Farbstoffe auf, bei dem unsymm. *Mesobilirubin-IX α* entsteht ein Gemisch. Auch *Koprobilirubintetramethylester* konnte so gespalten werden. Der hierbei entstehende *Pyromethenalkohol* konnte noch nicht gefaßt werden. Die Azofarbstoffe selbst wurden als Esterhydrochloride identifiziert.

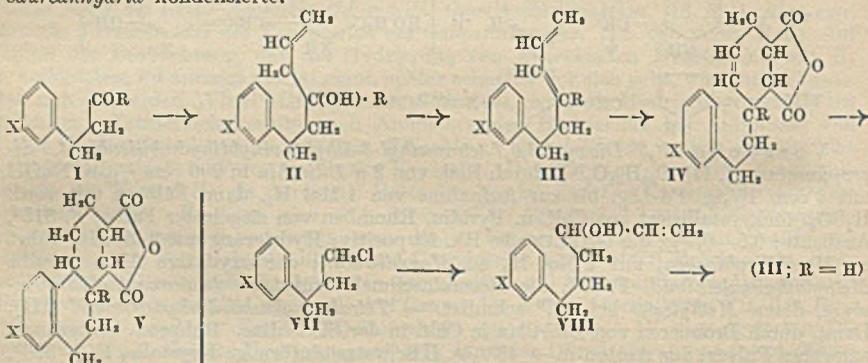


Versuche. *1,8'-Dioxy-1,3,6,7-tetramethyl-8-äthyl-2-vinyl-dihydrobilirubin-4,5-dipropionsäure* (I, II), $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_4$, durch Red. von 2 g *Bilirubin* in 200 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH mit 3 cem 1% ig. Pd-Lsg. bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2 , dann Fällung mit verd. H_2SO_4 , umkristallisiert aus Chlf. u. Pyridin, Rhomben von ziegelroter Farbe, F. 315° , Ausbeute: 0,5—0,7 g; die GMEIINSche Rk. ist positiv; Hydrierung mit 3 Mol H_2 führt zu *Mesobilirubinogen*, mit 1 Mol H_2 zu *Mesobilirubin*; der oxydative Abbau ergibt *Methyläthylmaleinimid*, F. 60° ; die Resorcinschmelze führt zu *Isoeoxanthobilirubinsäure*, deren *Methylester* bei 197° schmilzt. — *Tetrabromglaukobilinhydrobromid* (III), Darst. durch Bromieren von *Bilirubin* in Chlf. in der Siedehitze. Rohprod. blaugrünes, amorphes Pulver; aus Aceton-Ä. + 48% ig. HBr wetzsteinförmige Krystalle, F. $> 300^\circ$, $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}_2$. Nach Veresterung mit CH_3OH -HBr erhält man blaugrüne Prismen, bei 160 — 180° Sinterung; nach Veresterung mit Diazomethan keine Krystallisation, es wird aus Chlf.-PAe. umgefällt, $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$. Bei der katalyt. Hydrierung des Esters entsteht *Glaukobilindimethylester*; es tritt also Entbromung ein. — *Zn-Salz* des *Tetrabromglaukobilinhydrobromids*, die alkoh. Lsg. zeigt grünrote Fluoreszenz mit den Banden: I. 656,8—630,5; II. 522,1—512,2. R. d. I.: I, II. — Darst. von Azofarbstoffen aus bilirubinoiden Verbb.: durch Lösen des Esterhydrochlorids in Chlf. u. Zugabe von A. Dann wird *Benzoldiazoniumchlorid*-Lsg. zugegeben u. 12 Stdn. stehen gelassen. Die mit W. gewaschene Chlf.-Lsg. wird eingedampft u. der Rückstand mit CH_3OH (+ konz. HCl) aufgenommen. Aus *Mesobilirubin IX α* wird das Gemisch von *5-Oxy-4,3'-dimethyl-3-äthylpyromethenhydrochlorid-4'-propionsäuremethylester-5'-azobenzol* u. *5-Oxy-3,3'-dimethyl-4-äthylpyromethenhydrochlorid-4'-propionsäuremethylester-5'-azobenzol* in Form rhombenförmiger Krystalle oder Kämme vom F. 184 — 185° erhalten; Zus. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$; Mol.-Gew. gef. 434,3. — *5-Oxy-4,3'-dimethyl-3-äthylpyromethenhydrochlorid-4'-propionsäuremethylester-5'-azobenzol*, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$, aus CH_3OH -HCl hellgrüne makroskop. Kämme, F. 196 — 197° (aus *Mesobilirubin XIII α*-esterhydrochlorid). — *5-Oxy-3,3'-dimethyl-4-äthylpyromethenhydrochlorid-4'-propionsäuremethylester-5'-azobenzol*, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}$, aus CH_3OH -HCl dunkelgrüne Prismen, F. 213° (aus *Mesobilirubin*-

III α -esterhydrochlorid). — 5-Oxy-4,3'-dimethylpyrromethenhydrochlorid-3,4'-dipropionsäuredimethylester-5'-azobenzol, C₂₂H₂₉O₆N₂Cl, aus CH₃OH·HCl kupferrote quadrat. Platten, F. 176^o (aus Koproblirubin-tetramethylesterdihydrochlorid). Die gleichen Azofarbstoffe wurden auch direkt aus den entsprechenden Oxy-pyrromethenen durch Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid erhalten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 232. 236—58. 10/4. 1935. München, Techn. Hochschule.)

STIEDEL.

A. Cohen, Die Synthese von Verbindungen, die mit den Sterinen, Gallensäuren und Östrus auflösenden Hormonen verwandt sind. V. Die Synthese von konjugierten Arylhexadienen und ihr Verhalten in der Diels-Alder-Reaktion. (IV. vgl. C. 1935. I. 413.) Ausgehend vom ζ -Phenyl- $\Delta^{\alpha\gamma}$ -hexadien (III; R = X = H) u. analog gebauten Verbb. wurde versucht, mit Hilfe der Diensynthese von DIELS u. ALDER (C. 1928. I. 1186) zu Additionsprodd. vom Typus des 3- β -Phenyläthyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrids (IV; R = X = H) zu gelangen, um daraus durch Ringschluß (vgl. COOK u. HEWETT, C. 1933. II. 2403) Derivv. des *asymm.* Octahydrophenanthrens (V) herzustellen, die wegen ihrer nahen strukturellen Verwandtschaft mit den durch oxydative Spaltung des Fünfringes aus Östriolmonomethyläther dargestellten lactonartigen u. sauren Abbauprodd. (vgl. MAC CORQUODALE, LEVIN, THAYER u. DOISY, C. 1934. I. 58) eine beachtliche östrogene Wrkg. zu haben versprochen. Von den Dienen vom Typus III lieferte nur ζ -Phenyl- $\Delta^{\alpha\gamma}$ -hexadien mit Maleinsäureanhydrid ein kristallisiertes Additionsprod. (IV; R = X = H), während die Arylhexadiene (III; X = H, R = Me; X = OMe, R = Me; X = OMe, R = H) harzige (wahrscheinlich polymere) Additionsprodd. ergaben. Unter verschiedenen Bedingungen mit IV durchgeführte Ringschlußverss. lieferten in keinem Falle V. Die Möglichkeit, den Ringschluß durch Einführung einer p-Methoxygruppe zu erleichtern, konnte nicht geprüft werden, weil ζ -m-Methoxyphenyl- $\Delta^{\alpha\gamma}$ -hexadien (III; R = H, X = OMe) mit Maleinsäureanhydrid nicht zu dem dazu erforderlichen 3- β -3'-Methoxyphenyläthyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid kondensierte.



Versuche. β -Phenylpropaldehyd (I; R = X = H), a) durch Kondensation von β -Phenyläthylmagnesiumchlorid mit Orthoameisensäureäthylester nach GRIGNARD u. Hydrolyse des erhaltenen Acetals mit 5-n. HCl, Abtrennung als Bisulfitverb., Blättchen, daraus durch Wasserdampfdest. mit überschüssigem Na₂CO₃ der freie Aldehyd, Kp.₁₃ 98 bis 100^o; b) durch trockene Dest. eines Gemisches von Calcium- β -phenylpropionat u. Calciumformiat. — ζ -Phenyl- Δ^{α} -hexen- δ -ol (II; X = R = H), C₁₂H₁₆O, aus vorigem durch GRIGNARD-Rk. mit Allylmagnesiumbromid, über das 3,5-Dinitrobenzoesäure, C₁₀H₁₈O₆N₂ (aus A. prismat. Nadeln, F. 82—83^o), gereinigt, viscoses Öl, Kp.₁₁ 130^o, liefert beim Erhitzen mit KHSO₄ nur harzige Polymerisationsprodd. — ζ -Phenyl- δ -methyl- Δ^{α} -hexen- δ -ol (II; X = H, R = Me), C₁₃H₁₈O, durch GRIGNARD-Rk. von Allylmagnesiumbromid u. Benzylacetone, über das 3,5-Dinitrobenzoesäure, C₂₀H₂₀O₆N₂ (aus Methanol rhomb. Täfelchen, F. 80—81^o), gereinigt, viscoses Öl, Kp.₁₃ 135^o; daraus durch Erhitzen mit KHSO₄ auf 140—150^o ζ -Phenyl- δ -methyl- $\Delta^{\alpha\gamma}$ -hexadien (III; X = H, R = Me), C₁₃H₁₆, bewegliche Fl., Kp.₁₂ 116^o, n_D^{13,3} = 1,5321, d_{13,3}⁴ = 0,9152, liefert mit Maleinsäureanhydrid kein kristallisiertes Additionsprod. — m-Methoxybenzyl-

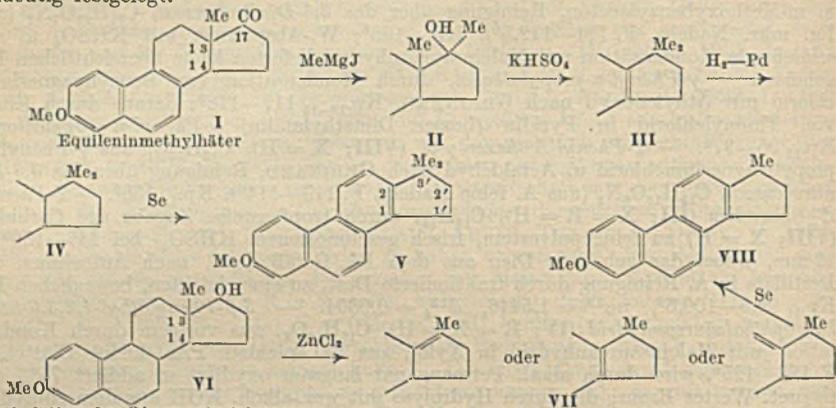
*) Vgl. auch S. 1043, 1047, 1048, 1049ff., 1062.

**) Siehe nur S. 1054ff., 1061.

aceton, C₁₁H₁₄O₂, durch Red. von m-Methoxybenzylidenaceton (BAUER u. VOGEL, J. prakt. Chem. 88 [1913]. 332) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lsg. analog der Darst. von Benzylaceton (HARRIES u. ESCHENBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 29 [1896]. 383), nach Reinigung über die Bisulfitverb., Kp.₁₀ 151—152°, Semicarbazon, C₁₃H₁₇O₂N₃, aus A. Platten, F. 127—128°. — ζ-3-Methoxyphenyl-δ-methyl-Δ^α-hexen-δ-ol (II; X = OMe, R = Me), C₁₄H₂₀O₂, durch GRIGNARD-Rk. von Allylmagnesiumbromid u. m-Methoxybenzylaceton, Reinigung über das 3,5-Dinitrobenzoat, C₂₁H₂₂O₂N₂ (aus Eg. mkr. Nadeln, F. 111—112,5°), Kp.₁₁ 166°; W.-Abspaltung mit KHSO₄ u. anschließende Kondensation mit Maleinsäureanhydrid lieferten keine übersichtlichen Ergebnisse. — γ-Phenyl-n-propylalkohol, durch Kondensation von Benzylmagnesiumchlorid mit Äthylenoxyd nach GRIGNARD, Kp.₁₂₋₁₃ 117—118°; daraus durch Einw. von Thionylchlorid in Pyridin (besser Dimethylanilin) γ-Phenyl-n-propylchlorid, Kp.₁₂ 95—97°. — ζ-Phenyl-Δ^α-hexen-γ-ol (VIII; X = H), C₁₂H₁₆O, aus γ-Phenyl-n-propylmagnesiumchlorid u. Acetaldehyd nach GRIGNARD, Reinigung über das 3,5-Dinitrobenzoat, C₁₉H₁₈O₆N₂ (aus A. feine Nadeln, F. 113—114°), Kp.₁₂ 135°. — ζ-Phenyl-Δ^α-γ-hexadien (III; X = R = H), C₁₂H₁₄, durch tropfenweise Zugabe des Carbinols (VIII; X = H) zu feingepulvertem, frisch geschmolzenem KHSO₄ bei 145—150° u. 12 mm, wobei das gebildete Dien aus dem Rk.-Gefäß dest., nach Aufnehmen des Destillats in Ä. Reinigung durch fraktionierte Dest. zu einer leichten, beweglichen Fl., Kp.₁₁ 99,5—100,5°, n_D¹⁵ = 1,5446, d₄¹⁵ = 0,9304. — 3-β-Phenyläthyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid (IV; R = X = H), C₁₆H₁₈O₃, aus vorigem durch Kondensation mit Maleinsäureanhydrid in Xylol, aus Bzl.-leichts. PAo. kleine Blättchen, F. 123—125°, wird durch alkal. Permanganat langsam oxydiert u. addiert 75% des theoret. Wertes Brom; die durch Hydrolyse mit wss.-alkoh. KOH aus dem Anhydrid erhaltene Säure läßt sich als Dihydrat ihres sauren Kaliumsalzes, C₁₆H₁₇O₄K, 2 H₂O, aus W. feine Nadeln, isolieren. — Cyclisierungsverss. mit IV (R = X = H): 1. Mit AlCl₃ in CS₂ oder Pyridin nur unverändertes Ausgangsmaterial; 2. beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄ in Eg. wurde ein viscoses Öl erhalten, das bei der Se-Dehydrierung in 3-β-Phenyläthylphthalsäureanhydrid, C₁₆H₁₂O₃ (aus Bzl.-leichts. PAe. oder Cyclohexan spitze Blättchen, F. 153—154°), überging; 3. das gleiche Prod. wurde erhalten aus dem IV (R = X = H) entsprechenden sauren Methylester, C₁₇H₂₀O₄ (aus wss. CH₃OH flache, glänzende Nadeln, F. 137—138°), mit H₂SO₄ nach anschließender Hydrolyse u. Dehydrierung; 4. der IV (R = X = H) entsprechende Dimethylester (etwas viscoses Fl., Kp.₀₋₁ 155—160°) blieb auch nach längerer Behandlung mit AlCl₃ in CS₂ unverändert. — Methyl-m-methoxycinnamat, Kp.₁₃ 162°, aus m-Methoxycinnamonsäure [dargestellt durch Kondensation von m-Methoxybenzaldehyd mit Malonsäure nach BRAND u. HORN (C. 1927. II. 68)] mit methylalkoh. HCl; daraus durch Red. mit Na u. A. nach BOUVEAULT γ-m-Methoxyphenyl-n-propylalkohol, C₁₀H₁₄O₂, Kp.₁₅ 155—157°, Reinigung über das 3,5-Dinitrobenzoat, C₁₇H₁₆O₇N₂, aus CH₃OH blaßgelbe Platten, F. 69—70°; der gleiche Alkohol wird durch analoge Red. des entsprechenden gesätt. Methyl-, C₁₁H₁₄O₃ (β-m-Methoxyphenylpropionsäuremethylester), Kp.₁₅ 148°, oder Äthylesters, C₁₂H₁₆O₃ (β-m-Methoxyphenylpropionsäureäthylester), Kp.₁₅ 156—157°, erhalten; Darst. der β-m-Methoxyphenylpropionsäure aus m-Methoxycinnamonsäure durch Red. mit Natriumamalgam in alkal. Lsg. — γ-m-Methoxyphenyl-n-propylchlorid (III; X = OMe), C₁₆H₁₈OCl, aus dem Alkohol mit Thionylchlorid in Dimethylanilinslg. Kp.₁₅ 137°. — ζ-m-Methoxyphenyl-Δ^α-hexen-γ-ol (VIII; X = OMe), C₁₃H₁₈O₂, durch Kondensation der GRIGNARD-Verb. aus vorigem mit Acetaldehyd, über das 3,5-Dinitrobenzoat, C₂₂H₂₀O₂N₂ (aus A. Nadeln, F. 106—107°), gereinigt, viscoses Öl, Kp.₁₄ 177°. — ζ-m-Methoxyphenyl-Δ^α-γ-hexadien (III; X = OMe, R = H), C₁₃H₁₆O, aus vorigem durch W.-Abspaltung mit KHSO₄, nach Behandlung mit Phenylisocyanat (zur Abtrennung von unverändertem Carbinol) u. fraktionierter Dest., Kp.₁₃ 149°, gibt mit Maleinsäureanhydrid oder Acetaldehyd keine DIELS-ALDER-Rk. (J. chem. Soc. London 1935. 429 bis 436. April. London, S. W. 3, Research Inst., The Cancer Hospital [Free.]) HILDEBR.

A. Cohen, J. W. Cook und C. L. Hewett, Die Synthese von Verbindungen, die mit den Sterinen, Gallensäuren und Östrus auslösenden Hormonen verwandt sind. VI. Vollständiger experimenteller Strukturbeleg des Östrins, Equilins und Equilenins. (V. vgl. vorst. Ref.) Aus den Methyläthern des Östrons, Equilins u. Equilenins erhielten Vff. durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit CH₃MgJ, W.-Abspaltung aus den erhaltenen Carbinolen, Hydrierung der dabei entstandenen Doppelbindung u. Se-Dehydrierung (I—V) unter Wanderung der quaternären Methylgruppe 7-Methoxy-3',3'-dimethyl-1,2-cyclopentenophenanthren (V). Entsprechend wurde durch W.-Abspaltung u. Se-Dehydrie-

rung aus dem Methyläther des *Dioxyöstratriens* (VI) ebenfalls unter Wanderung der quaternären Methylgruppe *7-Methoxy-3'-methyl-1,2-cyclopentenophenanthren* (VIII) erhalten (VI—VIII). Durch diese Befunde werden die vollständige strukturelle Übereinstimmung der 3 östrogenen Hormone: *Ostron*, *Equilin* u. *Equilenin*, bewiesen, u. die C-Atome 13 u. 17 (vgl. I) als Haftstellen der quaternären Methyl- bzw. der Ketogruppe eindeutig festgelegt.



Versuche. *Östronmethyläther*, durch Erhitzen des Hormons mit p-Toluolsulfosäuremethylester u. 10%_{ig} wss. KOH, Umkrystallisation aus wss. A., F. 167,5 bis 169° (vgl. BUTENANDT, STÖRMER u. WESTPHAL, C. 1932. II. 727). — *Methylcarbinol aus Östronmethyläther*, aus vorigem durch Umsetzung mit CH_3MgJ nach GRIGNARD, F. des Rohprod. 95—100°; daraus durch W.-Abspaltung mit KHSO_4 bei 160—165° u. anschließende Dest. u. Umkrystallisation aus A. ein *Isomerenmisch vom Typus III*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}$, F. 58—60° (klare Schmelze bei 80°); daraus durch Hydrierung mit Palladiumschwarz in feuchtem Ä. ein nicht krystallisierendes Harz, liefert beim Erhitzen mit Se auf 300—320° *7-Methoxy-3',3'-dimethyl-1,2-cyclopentenophenanthren* (V), $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}$, nach Bzl.-Extraktion, Erhitzen mit Na, Dest. u. Umkrystallisation aus Bzl.-A. u. A. (Platten) oder Bzl. (Nadeln), F. 166—167°, keine merkliche opt. Aktivität, gibt wie 7-Methoxy-1,2-cyclopentenophenanthren (vgl. Teil III C. 1934. II. 1468) u. dessen 3 synthet. Monomethylderiv. (s. unten!) in konz. H_2SO_4 eine flüchtige carminrote Farbe; *symm.-Trinitrobenzolkomplex* von V, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$, aus A. golden-orange Nadeln, F. 174—175°. — *Methyläther des Dioxyöstratriens* (VI), durch Red. von Östron mit Na u. A. u. Methylierung des erhaltenen Dioxyöstratriens mit p-Toluolsulfosäuremethylester u. 10%_{ig} KOH; daraus durch Erhitzen mit wasserfreiem ZnCl_2 auf 170 bis 180° u. anschließende Dest. viscoso Fl., die beim Erhitzen mit Se auf 295—305° in *7-Methoxy-3'-methyl-1,2-cyclopentenophenanthren* (VIII), $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$, übergeht, nach Reinigung durch Bzl.-Extraktion, Erhitzen mit Na, Sublimation u. Umkrystallisieren aus A., F. 146,5—147,5°, über den *symm.-Trinitrobenzolkomplex*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$ [aus A. orange Nadeln, F. 137—138°], gereinigt (Abtrennung des Trinitrobenzols durch Red. mit SnCl_2 in sd. wss. A.), Blättchen, F. 147,5—148,5°. — *Methylcarbinol aus Equileninmethyläther* (I), $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$, durch Umsetzung von Equileninmethyläther mit CH_3MgJ nach GRIGNARD, aus Cyclohexan Büschel seidenartiger Nadeln, F. 133—133,5°; daraus durch Erhitzen mit KHSO_4 auf 160—170° III, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}$, aus A. Blättchen, F. 131 bis 132°, bei deren Hydrierung mit Palladiumschwarz in feuchtem Ä. die *gesätt. Methoxyverb.* IV, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}$, entsteht, aus A. kleine Platten, F. 131—132°; *7-Methoxy-3',3'-dimethyl-1,2-cyclopentenophenanthren* (V), aus vorigem durch Erhitzen mit Se auf 300 bis 310°, nach Sublimation u. Umkrystallisieren aus A., F. 165—165,5°; *symm.-Trinitrobenzolkomplex*, F. 174—175°. — *Equilinmethyläther*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$, durch Methylierung von Equilin mit p-Toluolsulfosäuremethylester u. 10%_{ig} KOH, aus A. Nadeln, F. 160,5 bis 161,5°, liefert bei der Kondensation mit CH_3MgJ nach GRIGNARD das zugehörige *Carbinol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$ [aus Bzl. - niedrigsd. PAc. weiche Nadeln, F. 133—134°], das beim Erhitzen mit KHSO_4 auf 160—170° W. absplattet, *Rk.-Prod.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}$, nach Dest. im Hochvakuum u. Umkrystallisation aus A. Nadeln, F. 112—117°, ist durch Dehydrierungsprod. verunreinigt, liefert bei der Se-Dehydrierung V. — *Synthese von*

1'- u. 2'-Methylderiv. von 7-Methoxy-1,2-cyclopentenophenanthren: Das im Teil III. (l. c.) beschriebene Verf. zur Darst. von β -6-Methoxy-1-naphthyläthylalkohol wurde verbessert durch Verwendung von Aluminiumamalgam u. wss. A. bei der Red. von 1-Nitro-6-methoxynaphthalin sowie durch Zusatz einer molekularen Menge von Äthylbromid bei der Darst. der GRIGNARD-Verb. aus 5-Jodonerolin (vgl. GRIGNARD, C. 1934. II. 2670 u. früher). — β -6-Methoxy-1-naphthyläthylbromid, C₁₃H₁₃OBr, aus vorigem durch Umsetzung mit PBr₃ in CCl₄ bei 60°, nach Dest. (Kp._{0,4} 155°) u. Umkrystallisation aus A., Nadeln, F. 57—58°. — 2-(β -6'-Methoxy-1'-naphthyläthyl)-5-methylcyclopentan-2-carbonsäureäthylester, C₂₂H₂₆O₄, aus vorigem durch Kondensation mit der Kaliumverb. des 5-Methylcyclopentan-2-carbonsäureäthylesters (CORNUBERT u. BORREL, C. 1930. I. 3547), nach fraktionierter Dest. des Rk.-Prod. zähes gelbes Öl, Kp._{0,2} 212°; Semicarbazon, C₂₃H₂₉O₄N₃, aus CH₃OH kleine gelbliche Platten, F. 161—163°. — 7-Methoxy-1'-methyl-1,2-cyclopentenophenanthren, C₁₉H₁₈O, durch Erhitzen des Ketoesters mit H₂SO₄ (gleiche Volumen konz. H₂SO₄ u. W.), nach Vakuumdest. u. Umkrystallisation aus A. + wenig Eg. u. Reinigung über den *symm.*-Trinitrobenzolkomplex, C₁₉H₁₈O, C₆H₃O₆N₃ (aus A. orangegelbe Nadeln, F. 129°) mit anschließender Hochvakuumsublimation Platten (aus Ä.), F. 97,5—98°. — 2-(β -6'-Methoxy-1'-naphthyläthyl)-4-methylcyclopentan-2-carbonsäureäthylester, C₂₂H₂₆O₄, durch Kondensation der Kaliumverb. des 4-Methylcyclopentan-2-carbonsäureäthylesters (DIECKMANN, Liebigs Ann. Chem. 317 [1901]. 78) mit Methoxynaphthyläthylbromid, blaßgelbe, sehr viscose Fl., Kp._{0,05-0,1} ca. 205°. — 7-Methoxy-2'-methyl-1,2-cyclopentenophenanthren, C₁₉H₁₈O, aus vorigem durch 5-std. Kochen mit H₂SO₄, nach Reinigung über den *symm.*-Trinitrobenzolkomplex, C₁₉H₁₈O, C₆H₃O₆N₃ (aus Ä. mkr. golden-orange Nadeln, F. 132 bis 133°) aus A. kleine Nadeln, F. 136,5—137,5°. — 1-(β -6'-Methoxy-1'-naphthyläthyl)-2,5-dimethyl- Δ^1 -cyclopenten, durch Kondensation von 2,5-Dimethylcyclopentanon (CORNUBERT u. BORREL, l. c.) mit β -6-Methoxy-1-naphthyläthylmagnesiumbromid nach GRIGNARD, bei der Dest. des Rk.-Prod. neben unverändertem Keton (Kp.₂₀ 60°, Semicarbazon, F. 189—191°) u. Dimethoxydinaphthylbutan (vgl. Teil III.) ein Carbinol vom Kp._{0,5} 160—200°, daraus durch Erhitzen mit KHSO₄ das Olefin, Kp._{0,4} 164—169°; Pikrat, C₂₀H₂₄O, C₆H₃O₇N₃, orange-gelbes krystallines Pulver, F. 80—82°. — 7-Methoxy-1,3'-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren, aus vorigem durch Ringschluß mit AlCl₃ in CS₂, Kp._{0,2} 175°; Pikrat, C₂₀H₂₄O, C₆H₃O₇N₃, aus CH₃OH orange-rote Nadeln, F. 87—88°, dissoziiert beim Umkrystallisieren; *symm.*-Trinitrobenzolkomplex, C₂₀H₂₄O, C₆H₃O₆N₃, aus A. kleine orange Krystalle, F. 98°. — 7-Methoxy-3'-methyl-1,2-cyclopentenophenanthren (VIII), C₁₉H₁₈O, aus vorigem durch Se-Dehydrierung bei 300—310°, kleine Platten, F. 146,5—148,5°; *symm.*-Trinitrobenzolkomplex, C₁₉H₁₈O, C₆H₃O₆N₃, F. 135,5—136,5°. — 2,2-Dimethylcyclopentanon, durch Methylierung von 2-Methylcyclopentanon (CORNUBERT u. BORREL, l. c.) mit NaNH₂ u. CH₃J (HALLER u. CORNUBERT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158 [1914]. 300), Kp. 143—145°, Semicarbazon, F. 189—191°. — 2,2,5-Trimethylcyclopentanon. Nach der Vorschrift von HALLER u. CORNUBERT (l. c.) zur Methylierung des 2,2-Dimethylcyclopentanons wurde ein uneinheitliches Prod. erhalten, darum Kondensation von 2,2-Dimethylcyclopentanon mit Äthyloxalat in Ggw. von NaOC₂H₅ (vgl. KÖTZ u. MICHELS, Liebigs Ann. Chem. 350 [1906]. 210. 358 [1908]. 198) zu 2,2-Dimethylcyclopentanon-5-glyoxylsäureäthylester, C₁₁H₁₀O₄, Kp.₁₀ 141°, braunrote Farbe mit FeCl₃ [daraus durch Hydrolyse mit wss. alkoh. KOH 2,2-Dimethylcyclopentanon-5-glyoxylsäure, C₉H₁₂O₄, nach Umkrystallisation aus W. u. Ligroin Platten, F. 75—76°, intensive bräunliche Farbe mit FeCl₃], liefert bei der Umsetzung seiner Kaliumverb. mit CH₃J 2,2,5-Trimethylcyclopentanon-5-glyoxylsäureäthylester, C₁₂H₁₀O₄, Kp.₁₀ 135°, der beim Kochen mit konz. HCl in 2,2,5-Trimethylcyclopentanon übergeht, Semicarbazon, F. 149—150°. — 7-Methoxy-3',3'-dimethyl-1,2-cyclopentenophenanthren (V), durch Kondensation von β -6-Methoxy-1-naphthyläthylmagnesiumbromid mit 2,2,5-Trimethylcyclopentanon nach GRIGNARD [Nebenprod. 5-Äthylnerolin, C₁₃H₁₄O, Kp._{0,5} 120—130° resp. Kp.₁₀ 165°, nach Reinigung über das orange Pikrat, C₁₃H₁₄O, C₆H₃O₇N₃, F. 83 bis 84°, prismat. Nadeln, F. 54—55°], Dehydratisierung des erhaltenen rohen Carbinols mit KHSO₄ bei 160°, Behandlung des Rk.-Prod. mit AlCl₃ in CS₂ u. anschließende Se-Dehydrierung bei 300—320°, nach Dest. u. Reinigung über den *symm.*-Trinitrobenzolkomplex (aus A. golden-orange Nadeln, F. 170—171,5°), sowie Umkrystallisation aus CH₃OH Platten, F. 165—165,5°. — Enlmethylierung von 7-Methoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren durch 20-std. Erhitzen mit NaOC₂H₅ auf 190—195°, das Rk.-Prod. 7-Oxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,2-cyclopentenophenanthren,

$C_{18}H_{20}O$, aus niedrig-sd. PAe. nierenförmige Krystalle, F. 131,5—132°, läßt sich aus verd. alkal. Lsg. mit Ä. extrahieren, *Benzoat*, $C_{25}H_{24}O_2$, aus wss. A. kub. Krystalle, F. 141—141,5°. (J. chem. Soc. London 1935. 445—55. April. London, S. W. 3. The Res. Inst. of the Cancer Hospital [Free].) HILDEBRANDT.

Karl Freudenberg und **Theodor Wegmann**, *Der Schwefel des Insulins*. 13. Mitt. über *Insulin*. (12. vgl. C. 1933. I. 1467.) Experimentelle Grundlagen zu einer früheren Mitt. (C. 1935. I. 3437). Nachzutragen ist, daß die Inaktivierung des *Insulins* (I) schon nach Abspaltung von $\frac{1}{8}$ des „sodalabilen“ S ($\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{18}$ des Gesamt-S) als H_2S vollständig ist (SCHÖBERL-Rk.). Die Wirksamkeit von I wird außerdem aufgehoben durch *Thiomilchsäure*, *Leukomethylenblau*, H_2S_4 (rasch), *Licht*, *Keten*. Das bei der Einw. von *Hydrosulfid* aus I entstehende Umwandlungsprod. ist sehr tox. u. erzeugt bei den Vers.-Tieren an der Injektionsstelle Haarausfall u. langwierige Zerstörung der Haut. Das aus *InsS-SR* (akt.) durch Hydrierung mittels H_2S oder Thioglykolsäure abgespaltene Bruchstück HSR scheint, wenn es überhaupt vorhanden ist, nicht mit *Cystein* übereinzustimmen, da bei der Ultrafiltration des Hydrierungsgemisches nur einige % eines S-freien Prod. durch die Membran hindurchgingen. Der Rest HSR ist also einigermaßen hochmolekular oder er bleibt adsorbiert. Das hydrierte I zeigt mit Nitroprussid bzw. Dimethylparaphenylendiamin die Rkk. eines Thiols, ebenso das alkal. Hydrolysat von I (nach Vertreiben des aus der Sulfensäure gebildeten H_2S). Entgegen früheren Deutungen ist die Gelb- bis Braunfärbung mit NESSLER'S Reagens in alkal. Hydrolysaten zum geringsten Teil auf gebildetes NH_3 , hauptsächlich jedoch auf H_2S , das auch durch Methylenblaubldg. nachgewiesen werden kann, zurückzuführen. Da organ. gebundener S mit HNO_2 , N_2 bilden kann, erscheint die Best. des freien NH_2 -Stickstoffs in I nach VAN SLYKE fraglich. JCH_2COOH zerstört I so langsam, daß daraus kaum auf das Vorliegen einer HS-Gruppe in I geschlossen werden kann. Das physiolog. Wrkg.-Äquivalent u. Mol.-Gew. von I — möglicherweise ident. — beträgt 9—18 000. Mit Benzopersäure teilweise oxydativ geschädigtes I läßt sich mittels *Cystein* + H_2O_2 nicht regenerieren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 159—71. Mai 1935. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) BERSIN.

Karl Freudenberg, **Emil Weiss** und **Hans Biller**, *Notiz über Oxytocin*. Das dem *Insulin* chem. nahestehende *Oxytocin* (I) (vgl. C. 1935. I. 3437) lieferte bei der Säurehydrolyse *Tyrosin*, *Cystin* u. in geringen Mengen *Histidin*. Die Zunahme an NH_2 -Stickstoff ist während der Zerstörung durch *Papain* — pH -Optimum 5 — sehr gering (0,5%). Kinasefreies *Trypsin* u. *Tyrosinase* aus Kartoffeln zerstören I ebenfalls. Geh. an Gesamt-N 14%, Amino-N 10%, S 3,2%; 240 Internationale Einheiten, die ohne wesentliche Änderung der Eigg. auf 300 gesteigert werden konnten. Von *Benzoopersäure*, H_2O_2 , *Alkali*, *UV-Licht* wird I, allerdings weniger schnell als *Insulin* geschädigt. *Cystein* greift selbst bei $pH = 8,6$ nur langsam an. *Na-Amalgam* schädigt in Bicarbonatlsg. kaum, obwohl HS-Gruppen auftreten. *Jod* schädigt in alkal. u. neutraler Lsg. rasch, in saurer wenig. Rasche Schädigung durch neutrale oder schwach alkal. *Sulfit*, sowie durch H_2 in Ggw. von *Pd*. Ein derart auf $\frac{1}{200}$ seiner Wirksamkeit geschädigtes I konnte mittels H_2O_2 auf 12% der ursprünglichen Wirksamkeit regeneriert werden. Von *Keten* wird I rascher als *Insulin* geschädigt. Die leichte Dialysierbarkeit von I deutet auf ein niedriges Mol.-Gew. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 172—73. Mai 1935.) BERSIN.

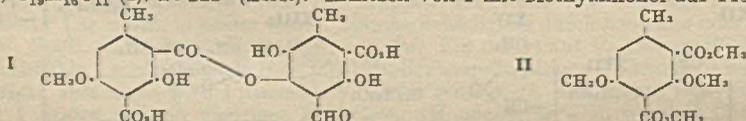
Shunichi Ikawa, *Untersuchung über die Bestandteile des „Senso“*. IV. *Grignard'sche Spaltung des Desacetyltetrahydropseudobufotalinsäuremethylesters*. (III. vgl. C. 1934. I. 3753.) Um die bisherigen Resultate zu kontrollieren u. die Seitenkette des Pseudobufotalins systemat. abzubauen, hat Vf. den *Desacetyltetrahydropseudobufotalinsäuremethylester* (I), $C_{22}H_{32}O_8$, der GRIGNARD'Schen Rk. unterworfen. — I. Durch Einw. von CH_3MgJ auf I u. Erhitzen des nicht isolierten Rk.-Prod. (*Carbinol* II) auf 100—120° wurde ein Dimethylefin, das *Desacetyltetrahydrodimethylpseudobufotalin A* (III), $C_{26}H_{44}O_4$, erhalten, farblose Nadeln, F. 125—126° (Schäumen), ungesätt. gegen Br u. $KMnO_4$. Das dem CO_2H benachbarte C-Atom muß also wenigstens ein H-Atom tragen. III bildet ein *Triacetylderiv.*; das aus der Lactongruppe stammende OH wird demnach auch hier acetyliert. — III wurde nach dem CRIEGEE'Schen Oxydationsverf. in Eg. mit der berechneten Menge Pb-Tetraacetat auf 40—45° erwärmt. Unter Abspaltung von Aceton entstand ein Keton, das *Desacetyltetrahydropseudobufotalin A* (IV), $C_{22}H_{32}O_5$, F. 158—159° (Schäumen); *Oxim*, $C_{23}H_{34}O_5N$, F. 124—125° (Schäumen); *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{23}H_{34}O_5N_2$, blutrote Krystalle, Zers. 169—171°; *Triacetylderiv.* Daraus folgt, daß das dem CO_2H benachbarte C-Atom nur ein H-Atom trägt. — II. Darauf wurde IV

$C_{19}H_{30}O_3$, F. 102—103°. Dieses wurde durch Pb-Tetraacetat nicht mehr oxydativ gespalten, sondern nur zum *Desacetyltetrahydromethylpseudobufotalenoxyd* (XVII), $C_{19}H_{30}O_4$, F. 159—160°, oxydiert, welches weder Br noch $KMnO_4$ entfärbte. Dieser Widerstand des XVI gegen Oxydation läßt vermuten, daß sich die Doppelbindung nicht mehr in der Seitenkette, sondern im Sterinkern befindet. XIIIa wäre dann ein Kernketon. Die Doppelbindung in XVI konnte aber durch Ozonisierung aufgespalten werden; die gebildete Verb. $C_{19}H_{30}O_5$, Nadeln, F. 110—111° (Schäumen), welche deutliche Aldehydeigg. aufwies, wird als *Desacetyltetrahydromethylpseudobufotalonal* (XVIII) formuliert u. gab ein *Diacetylderiv.*, enthält also noch die beiden sekundären Alkoholgruppen. Die Einw. von NH_2OH in alkal. Lsg. auf XVIII führte merkwürdigerweise zu einer Verb. $C_{19}H_{31}O_3N$, welche ein *Monoacetylderiv.* lieferte. — Durch Oxydation des XVIII mit Peressigsäure entstand ein *Desacetyltetrahydromethylpseudobufotalonsäureperoxyd* (XIX), $C_{35}H_{60}O_{14}$, Zers. 193—195°, welches sich mit sd. verd. NaOH leicht in *Desacetyltetrahydromethylpseudobufotalonsäure* (XX), $C_{19}H_{30}O_6$, Krystalle, F. 184—185° (Schäumen), überführen ließ. — Auf Grund dieser Resultate erteilt Vf. der *Desacetyltetrahydropsudobufotalinsäure* die vorläufige Konst.-Formel XXI, wobei er annimmt, daß die Säure der Isobufocholonsäure von WIELAND (C. 1932. I. 2334) analog gebaut ist. (J. pharmac. Soc. Japan 55. 49—56. März 1935. Tokyo, Univ. [Nach dtsch. Ausz. ref.]

LINDENBAUM.

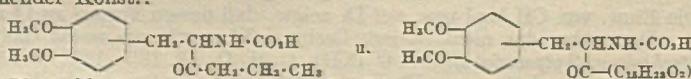
Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa, Untersuchungen über Flechtenstoffe. II. *Über das Vorkommen von Norstictinsäure in Parmelia acetabulum Ach.* (L. vgl. C. 1935. II. 59.) BACHMANN (1887) hat gefunden, daß der Thallus von *Parmelia acetabulum* beim Betupfen mit KOH eine erst gelbe, dann rote Lsg. gibt, aus welcher sich mkr. Nadeln abscheiden. ZOPF u. HESSE haben behauptet, daß die Flechte Salazinsäure enthält. Aber ASAHINA (C. 1935. II. 59) hat gezeigt, daß jene Nadeln nach ihrem Habitus nicht denen aus Salazinsäure, sondern denen aus α -Methyläthersalazinsäure oder Norstictinsäure entsprechen. Vf. haben nun aus obiger Flechte eine Flechtensäure isoliert, welche sich als ident. mit der *Norstictinsäure* erwies (diese vgl. C. 1934. II. 614. 1786). Ferner konnten sie mittels der KOH-Probe zeigen, daß die Flechtensäure in *Stereocaulon salacinum* ebenfalls nicht Salazinsäure, sondern α -Methyläthersalazinsäure oder Norstictinsäure ist. — *Norstictinsäure*, $C_{18}H_{12}O_9$, Flechte mit Ä. extrahiert, Ä.-Rückstand mit Chlf. gewaschen. Aus 80%_{ig} Aceton Nadeln, gegen 260° dunkel, Zers. 235°, bitter schmeckend. In Ä. mit $FeCl_3$ weinrot. Mit K_2CO_3 -haltiger KOH rote, sternförmige Nadeln. Mit Acetanhydrid- H_2SO_4 das *Pentaacetylderiv.*, aus verd. Aceton Prismen, F. 212°. — Krystallphotogramm der K-Salze im Original. (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 946—47. 8/5. 1935. Tokyo, Univ.) LB.

Georg Koller und Hermann Hamburg, Über einen Inhaltsstoff der *Pertusaria dealbata* Ach., Nyl. A.-Extraktion der Flechte *Pertusaria dealbata* ergab *Thamnolensäure*, $C_{19}H_{16}O_{11}$ (I), F. 223° (Zers.). Erhitzen von I mit Methylalkohol auf 140—160°



lieferte Sparassol, Erhitzen mit Ameisensäure Thamnol u. Orcinhalbäther. Kochen von I mit $KHCO_3$ u. Na_2SO_3 führte zu Halbmethylätherorcindicarbonsäure, deren Methylierung II ergab. (Mh. Chem. 65. 375—79. Mai 1935. Wien, Univ.) BEHRLE.

M. M. Tschilikin, Stickstoffhaltige Substanzen in der Baumwolle und im Lein. (Vgl. C. 1930. I. 1401.) Die stickstoffhaltigen Begleitstoffe der pflanzlichen Faser können dieser mit Lauge entzogen werden. Es sind dunkelgefärbte, in W. unl. Stoffe, die zum größten Teil aus di- oder polypeptidartig verbundenen Aminosäuren bestehen. In der Baumwolle fand Vf. Dimethoxyphenyl- α -aminopropionsäure, im Lein 2 Säuren nachstehender Konst.:



Mit Hypochlorit entstanden daraus die Chloramine, wobei in einzelnen Fällen auch Kernchlorierung eintrat. (Wiederaufbau Textilind. [russ.: Sa Rekonstrukziju tekstilnoi Promyschlennosti] 12. Nr. 6. 28—37.) MAURACH.

Teijiro Yazawa, Weiteres über Stickstoffverbindungen im Finwalmskel (Untersuchungen über Cetacea. XLV.) Die in einer früheren Unters. gefundene neue Substanz

in der Lysinfraktion der Extraktivstoffe von Finwalfleisch zeigt folgende Eigg.: wl. in absol. A., Aceton, Chlf. u. Ä., ll. in W. Aus wss. Lsg. mit A. farblose tafelförmige Kristalle $C_{11}H_{20}N_4O_4$ vom F. 261—263°. Positive Ninhydrinrk., negative Biuretreakt. $[\alpha]_D^{20} = +30,15^\circ$; 31,33°. Jo 1 Amino- u. Carboxylgruppe. Salze: $C_{11}H_{19}N_4O_4 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe prismat. Kristalle, l. in h. W.; Zers. bei 230—232°. $C_{11}H_{19}N_4O_4 \cdot Cu(OH)$, blaue fünfseitige Täfelchen, ll. in W., unl. in A. u. Ä.; Zers. bei 202—205°. (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. 3. 15—17. Febr. 1935. Sendai, Med.-chem. Inst. der Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsh.])

LOHMANN.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

M. Heinemann, *Physikalisch-chemischer Test für mitogenetische (Gurwitsch-) Strahlen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 1401 ref. Arbeit. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 5. 15—16. 15/1. 1935. Utrecht, Hyg. Lab.) KREBS.

Hans Pfeiffer, *Versuche über das Fadenziehvermögen isolierter pflanzlicher Protoplasten*. Vf. bespricht einleitend die Erscheinung des Fadenziehvermögens u. weist darauf hin, daß ein möglicher Zusammenhang des Fadenziehvermögens mit dem Viscositätsgrad der Protoplasten einigermaßen kompliziert ist. Das Fadenziehen ist eine Begleiterscheinung sehr vieler Prozesse, wie Plasmolyse u. a. Vf. erklärt weiter die Beschaffung u. Vorbehandlung des Materials u. entwickelt dazu ein mikrooperatives Verf. mechan. Ausziehung der Fäden. Dann werden die Einflüsse verschiedener anorgan. Salze auf die Tröpfchenbildg. u. auf das Nachlassen des Zuges u. die Bedingungen der Fadenlänge verschiedenen Materials beschrieben. Die Fadenlängen verschiedenen Materials nach Behandlung mit einigen Salzen u. Traubenzucker sind angegeben u. der Temperatureinfluß auf die Viscosität wird graph. verglichen. Aus den Salzeinflüssen auf die Fadenlänge werden Hinweise für eine vorläufige Analyse abgeleitet; die Erscheinungen der Entquellung u. Permeabilitätsverminderung der Protoplasmaoberfläche durch Kationen werden aufgezeigt. Die Herleitung der Viscosität aus dem Fadenziehvermögen bedarf der Berücksichtigung verschiedener Faktoren. Zum Schluß werden Beziehungen der Elastizität zum Fadenziehvermögen besprochen. (Kolloid-Z. 70. 26 bis 31. Jan. 1935.)

DÄHLMANN.

* **Z. M. Bacq**, *Die von den Nerven gebildeten chemischen Stoffe*. Übersicht über die Vorgänge, die bei elektr. Reizung der Sympathicusnerven auftreten; Sympathin, Beziehung zum Adrenalin. (Rev. gén. Sci. pures appl. 46. 205—07. 15/4. 1935. Liège, Univ.)

WESTPHAL.

Gerhard Kunze, *Mineralöl als Krebsreizer?* Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Gegenden höchster Krebssterblichkeit innerhalb Deutschlands diejenigen Gegenden sind, wo Erdöl vorkommt. (Chemiker-Ztg. 59. 407—08. 18/5. 1935.) KREBS.

W. Kopaczewski, *Oberflächenspannung krebszeugender Stoffe*. Die meisten krebszeugenden Stoffe sind oberflächenaktiv. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 118. 1142—45. 1935.)

KREBS.

Charlotte Frisch und **R. Willheim**, *Zum Chemismus der Krebsglykolyse*. I. Die Steigerung der Milchsäurebildg. im Muskelextrakt durch Chinon (LIPMANN) wird durch Kochsaft aus Carcinom aufgehoben. (Biochem. Z. 277. 148—51. 30/3. 1935.)

KREBS.

I. P. Wassiljew, *Zur Frage der Wirkung von Farbstoffen auf experimentelle Geschwülste*. Ein Einfluß von Farbstoffen (Carmin, Isaminblau, Trypanblau, Pyrrolblau) nach Injektion bei Ratten u. Mäusen mit experimentellen Sarkomen (nach JENSEN) auf das Wachstum des Sarkoms konnte nicht festgestellt werden. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] 30. 609—12. 1934. Kasan.)

KLEVER.

F. Dickens, *Phenosafranin als Antikatalsator der Pasteurschen Reaktion*. 10^{-4} bis 10^{-5} -molar Phenosafranin hebt die hemmende Wrkg. des Sauerstoffs auf die Milchsäurebildg. im Gehirn u. Tumorgewebe auf. (Nature, London 135. 762—63. 4/5. 1935. Newcastle-on-Tyne, Cancer Res. Lab.)

KREBS.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Alvin L. Moxon und **Kurt W. Franke**, *Einfluß gewisser Salze auf Enzymaktivität*. In Weizen, dessen Protein eine tox. Wrkg. auf die CO_2 -Bldg. bei Hefegärung ausübte (FRANKE u. MOXON, C. 1935. I. 1082) war von ROBINSON (C. 1933. II. 3210) Ggw. von Se u. V nachgewiesen worden. Auch hat BYERS (C. 1934.

II. 1514) in einem Weizen Se u. V, sowie in dem Boden, auf dem dieser Weizen gewachsen war, Ggw. von Se, V, Cr u. As nachgewiesen. Vff. haben daher die Wrkg. von chem. reinen Salzen dieser Elemente auf die Vergärung von Glucose durch Hefe unter Verwendung einer früher (C. 1934. II. 3686) beschriebenen Methode untersucht. Die Giftigkeit der Na-Salze von Se, V, As u. Te nimmt in der genannten Reihenfolge ab. S bewirkt sogar eine geringe Förderung, u. zwar abhängig von der angewendeten Form, wahrscheinlich in direkter Abhängigkeit von der Konz. an H₂S. Die Giftigkeit der Na-Salze von Selenit, Selenid u. Selenat nimmt ebenfalls in der genannten Reihenfolge ab. Na₂S u. in geringerem Maße auch Na₂SO₃ fördern die CO₂-Bldg., Sulfat hemmt etwas. Na₂S wirkt der Giftwrkg. von Se erheblich entgegen. Elementaror S hat — selbst bei einem Mengenverhältnis von 20:1 — nur eine geringfügige Gegenwrkg. gegen die Giftwrkg. von So. Na₂SO₃, (NH₄)₂SO₄, sowie Na₂S₂O₃ vermögen die Giftwrkg. von Se nicht aufzuheben. (Ind. Engng. Chem. 27. 77—81. Jan. 1935. Brookings [South Dakota], South Dakota State College.)

HESSE.

Ernst Maschmann und Erica Helmert, *Über den Einfluß der Salze verschiedener Puffermischungen auf proteolytische und peptolytische Vorgänge*. 12. Mitt. über intracelluläre Proteinasen. (11. vgl. C. 1935. I. 2029.) Im Hinblick auf die Ergebnisse anderer Autoren (WILLSTÄTTER u. GRASZMANN, C. 1924. II. 1802; KREBS, C. 1931. I. 793) wurde der Einfluß von Citrat auf proteolyt. u. peptolyt. Vorgänge, auch in Ggw. von Zusatzstoffen, untersucht. Sieht man den Verlauf der Hydrolyse von Gelatine durch *Papain* im mit Acetat (bzw. Veronalacetat) gepufferten System als den n. an, so übt Citrat einen stark fördernden Einfluß aus, der spezif. ist. Enzympräparat, sowie Beschaffenheit der Gelatine sind hierbei von untergeordneter Bedeutung. Dagegen ist das Alter der Enzymflsg. von Einfluß, insofern als der Geschwindigkeitsunterschied mit gealterten Lsgg. geringer ist als mit frisch bereiteten Enzymflsg. Da der bei Verss. ohne Zusätze zu beobachtende Unterschied in der Spaltungsgeschwindigkeit durch HCN, Cystein oder SH-Glutathion nicht aufgehoben wird, schließen Vff., daß, entgegen der Annahme von KREBS (a. a. O.), der fördernde Einfluß des Citrats nicht auf Beseitigung hemmend wirkender Schwermetalle zurückzuführen ist. — Bei Aktivierung von *Papain* durch HCN wurde erneut (vgl. C. 1935. I. 2995) festgestellt, daß der Aktivierungsvorgang schon kurze Zeit nach Zusammengeben der Komponenten beendet ist, u. daß Vorbehandlung des Enzyms oder des Substrats mit HCN nur noch eine geringe Zunahme der *Papain*wrkg. bedingt. — Außer dem spezif. Einfluß, welchen die Puffersubstanzen haben, wird durch die Salze der Puffer auch die Wirkungsweise von sonstigen Zusatzstoffen auf die Proteolyse beeinflusst. So wird die *Papain*wrkg. in Ggw. von Acetatpuffer durch Ferrocyanalkalium (C. 1935. I. 2029) verhältnismäßig stärker gefördert als im Citratpuffer. — Ferrosalz hemmt die Proteolyse in citratgepuffertem System in Abwesenheit des Enzymbegleitstoffes X (C. 1935. I. 2995), wobei die Hemmung nicht von Ferroion (das in Acetatpuffer viel geringer wirkt) ausgeht, sondern von zweiwertigem an Citratkomplex gebundenem Eisen. Ferricyanalkalium hemmt in Ggw. von Citrat die Gelatinehydrolyse bis zu 20%, wogegen es in Ggw. von Acetat bis zu 50% beschleunigt. Auch diese Beobachtung spricht wieder (vgl. C. 1935. I. 2029) gegen die Vorstellung von BERSIN (C. 1934. I. 2604) über die „Mercaptannatur“ des *Papains*. — Nach den früheren Ergebnissen der Vff. wird ein *Papain*präparat, das genügend Begleitstoff X enthält, durch Behandlung mit Ferrosalz in Ggw. von Citratpuffer hoch akt., während begleitstoffarme oder gereinigte Präparate erst durch Zusatz von mit Ferrosalz vorbehandelter Begleitstofflsg. stark wirksam werden. Neuerdings wurde beobachtet, daß diese im citratgepufferten Vers. regelmäßig verlaufende Aktivierung nicht erfolgt, wenn Citrat durch Acetat oder Veronalacetat ersetzt wird. Im Gegenteil wird dann die Proteolyse stark gehemmt. Setzt man aber Citronensäure zu, so kommt es nach einer gewissen „Inkubationszeit“ zu einer starken Aktivitätserhöhung. Das Citrat muß dabei am Aktivierungsvorgang wesentlich beteiligt sein, wahrscheinlich durch die komplexbildende Eig. der Citronensäure, indem das zweiwertige Eisen erst durch seine komplexe Bindung an Citronensäure befähigt wird, mit dem Begleitstoff X zu reagieren. — Citronensäure kann hierbei nicht durch Glycerin, Mannit, Glucose, Bernsteinsäure, Glykolsäure, Brenztraubensäure oder Chinasäure ersetzt werden, wohl aber durch Weinsäure, Äpfelsäure oder Ascorbinsäure. — Der bei der Proteolyse in Ggw. von Citrat oder Acetat auftretende Unterschied in der Spaltungsgeschwindigkeit ist auch bei der durch HCN, Cystein usw. in Gang gesetzten Peptolyse zu beobachten, jedoch nicht ganz so deutlich wie bei Proteolyse. Während aber bisher unklar war, wie Ascorbinsäure bzw. Ferrosulfat dabei aktivierend wirken, ergibt sich aus neueren

Verss. (Aktivierung durch Ferrosalz in Acetattuffer erst nach Zugabe von Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure), daß nicht das Ferroion selbst das Pepton zur enzymat. Spaltung „herrichtet“, sondern ein ganz bestimmt komplex gebundenes Eisen. — Auf Grund der Erfahrungen der Vff., zu denen erst manche Irrwege geführt haben, werden künftig alle Aktivierungs- u. Hemmungserscheinungen nicht nur an verschiedenen Enzympräparaten nachgeprüft, sondern dabei auch verschiedene Puffer benutzt. (Biochem. Z. 277. 97—121. 30/3. 1935.) HESSE.

Ernst Maschmann, *Der Einfluß verschiedener Arsenverbindungen auf Papain*. 13. Mitt. über intracelluläre Proteinasen. (12. vgl. vorst. Ref.) Vf. konnte die Angaben von BERSIN (C. 1934. I. 2604) über Aktivierung bzw. Hemmung von Papain durch As-Verbb. nicht bestätigen. Vf. untersuchte daher den Einfluß von 8 3-wertigen u. 7 5-wertigen Arsenverbb. (darunter die therapeut. wichtigsten) auf die Hydrolyse im System Papain-Gelatine. Die Enzympräparate u. die verschiedenen Gelatinesorten hatten keinen wesentlichen Einfluß auf das Versuchsergebnis. Dagegen war in einem Falle eine Abhängigkeit von der Puffersubstanz (vgl. 12. Mitt.) festzustellen: *Arsenophenylglycin* wirkt in Ggw. von Citratpuffer hemmend, in Ggw. von Acetattuffer dagegen deutlich aktivierend. — Die untersuchten 5-wertigen Arsenverbb. (darunter Tryparsamid, Spirocid bzw. Stovarsol) übten in Konz. von $\frac{1}{2000}$ -n. bis $\frac{1}{250}$ -n. keinen nennenswerten Einfluß auf die Papainwirkg. aus. Von den 3-wertigen Arsenverbb. sind arsenige Säure, 4-Oxyphenylarsinoxyd, Benzazonnatrium ohne besondere Wrkg. 4-Amino-, sowie 3-Amino-4-oxyphenyl-1-arsinoxyd hemmen geringfügig. *Salvarsan* ist (im Gegensatz zu dem bereits erwähnten Arsenophenylglycin) unabhängig vom Puffer; es bewirkt eine geringe, aber deutliche Steigerung der Papainwirkg. (Biochem. Z. 277. 139—47. 30/3. 1935. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) HESSE.

L. Reichel, *Über das Schardingersche Ferment der Milch*. An Präparaten des Schardingerfermentes, die in wasserlöslicher Trockenform mit Hilfe von Dioxan zusammen mit **K. Kopilowitz** hergestellt wurden, stellte Vf. fest, daß die *Aldehydrase* die Milchaldehyde sowohl aerob wie anaerob nur stimulativ umzuwandeln vermag. Die hiervon abweichenden Ergebnisse von WIELAND, welcher auch Dehydrierung beobachtet hat, wird dadurch erklärt, daß in den Präparaten des Vf. im Gegensatz zu den nach WIELAND hergestellten Präparaten der Zwischenacceptor (C. 1935. I. 421), das Lactoflavin, fehlt. Vf. ist der Ansicht, daß die Annahme von WIELAND über eine unmittelbare Rk. von Donatorwasserstoff mit dem Sauerstoff zugunsten der Vorstellung von Zwischenacceptor aufgegeben werden müsse. Lactoflavin hat sich bei Aldehydrase der Leber als hervorragender Zwischenacceptor erwiesen. (Naturwiss. 23. 260—61. 19/4. 1935. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) HESSE.

S. Edlbacher und **M. Neber**, *Über das Lipasespaltungsvermögen der Säugerorgane im gesunden und tumorkranken Organismus*. Gehirnextrakt spaltet Tributyrin etwa 30 mal langsamer als Leberextrakt. JENSENSche Rattensarkome enthalten etwa ebenso viel Lipase wie Gehirn. In Leber, Gehirn u. Blut tumorkranker Ratten findet sich im Durchschnitt nur etwa $\frac{1}{3}$ der Lipaseaktivität der Gewebe gesunder Ratten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 265—75. 7/6. 1935. Basel, Physiol.-chem. Anstalt.) KREBS.

E. M. Regen und **Walter E. Wilkins**, *Über Phosphatase bei heterotoper Knochenbildung nach Transplantation von Blasenschleimhaut*. Die heterotope Knochenbildg. geht mit starker Zunahme des Phosphatasegeh. des Gewebes einher. (J. Lab. clin. Med. 20. 250—52. 1934. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., Med. School.) H. WOLFF.

E₃. Bakteriologie. Immunologie.

Leonard Hubert Stickland, *Studien über den Stoffwechsel der strikten Anaerobien (genus clostridium)*. I. Die chemische Reaktion, durch die *Cl. Sporogenes* ihre Energie erhält. Gewaschene Suspensionen von *Cl. sporogenes* aktivieren gewisse Aminosäuren (*Alanin, Valin, Leucin*) zu Wasserstoffdonatoren u. andere (*Glycin, Prolin, Oxyprolin*) zu Wasserstoffacceptoren. Die beiden aktivierten Gruppen treten miteinander in direkte Rk. 1 Mol. Alanin reduziert 2 Mol. Kresylblau. Die physiolog. Bedeutung der bisher unbekanntenen Rk. zwischen gewissen Paaren von Aminosäuren (Oxydation u. Reduktion) wird erörtert. (Biochemical J. 28. 1746—59. 1934. Cambridge, Biochem. Lab.) BOMSKOV.

George E. Ward, **Lewis B. Lockwood**, **Orville E. May** und **Horace T. Herrick**, *Erzeugung von Fett aus Glucose durch Schimmel. Kultivierung von Penicillium javanicum*

van Beijma in großem Maßstabe mit Laboratoriumsapparaten. Von 61 Organismen der Gattung *Aspergillus* u. *Penicillium* zeigten 9 *Penicillien* u. 1 *Aspergillus Mycel* mit mehr als 16% Rohfett (16,0—28,5%). Eingehendere Unters. von *P. javanicum* ergab, daß dessen Mycel sogar 41,5% Fett bei geeigneten Kulturbedingungen enthalten kann. In Flaschenkulturen auf 40% Glucose wurde der höchste Fettgeh. erzielt. Ein Schrank zur Unters. von Flachplattengärungen (shallow-pan fermentation) u. Ergebnisse damit werden beschrieben. In solchen Kulturen erhöht eine Zunahme des Glucosegeh. des Mediums anscheinend nicht wie in Flaschenkulturen den Fettgeh. des Mycels von *P. javanicum*. Der Geh. des Fettes an freien Fettsäuren bei Mycel aus 30—40% Glucose enthaltenden Lsgg. war viel höher als von Mycelfett aus 20% ig. Lsgg. (SZ. 50—55,5 gegen 6,4—15,2). Weitere Kennzahlen des Fettes: VZ. 191—193, JZ. (HANUS) 78—88, Unverseifbares 1,13—2,00%. Außer Fett enthält das Mycel ein komplexes Kohlenhydrat u. einen chitinartigen Stoff. (Ind. Engng. Chem. 27. 318—22. März 1935. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) GROSZFELD.

T. Y. Kingma Boltjes, *Untersuchungen über die nitrifizierenden Bakterien*. Literaturangaben u. eigene Erfahrungen bestätigen die Ansicht WINOGRADSKYS, daß das Nitrifikationsvermögen auf die von ihm umschriebene Gruppe von autotrophen Bakterien beschränkt ist. Das von ihm empfohlene Kulturmedium wird aber erst durch Verwendung von rohem Kochsalz statt reinem NaCl sowie von Leitungs- statt dest. W. optimal. Der günstige Faktor dabei ist Ca, wahrscheinlich ergänzt durch kleine Mengen von organ. Stoffen im Leitungswasser. Das Nitrationsvermögen ist auf Vertreter der Gattung *Nitrobacter* beschränkt. Nährstoff HEYDEN beeinflusst die Entw. der nitrifizierenden Bakterien günstig, dennoch ist ihre Lebensweise streng autotroph, insoweit die bekannten anorgan. Atmungssubstrate u. CO₂ unentbehrlich für die Entw. sind. Schädliche Wrkg. von Peptonen auf die Entw. der nitrifizierenden Bakterien wurde auf die Aminosäuren in ersteren zurückgeführt. Im allgemeinen gehen atmungshemmende u. entwicklungshemmende Wrkg. der einzelnen organ. Stoffe parallel. Für Glucose als scheinbare Ausnahme von dieser Regel wurde gezeigt, daß gewisse Maßnahmen eine Entw. der nitrifizierenden Bakterien in Medien mit bis zu 4% Glucose ermöglichen. (Arch. Mikrobiol. 6. 79—138. 18/3. 1935. Delft, Holland, Techn. Hochschule.) GROSZFELD.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Margaret Ruth Butler, *Über den Stickstoff des Polysaccharidkomplexes aus Chondrus crispus*. Der Stickstoffgeh. in dem aus der Alge *Chondrus crispus* isolierten Polysaccharid hängt ab vom Stickstoffgeh. der Pflanze selbst. Er ist nicht als Verunreinigung im Polysaccharid enthalten, da sein Geh. sich auch bei wiederholtem Umfällen nicht ändert. Er beträgt etwa 13% des Gesamtstickstoffs in der Pflanze. Über die Art seiner Bindung im Polysaccharidkomplex läßt sich noch nichts aussagen. (Biochemical J. 29. 1025—27. Mai 1935.) BREDERECK.

Charles E. Sando, R. T. Milner und Mildred S. Sherman, *Farbstoffe der Mendelschen Farbentypen in Mais. Chrysanthemine aus purpurhülsigem Mais*. Nachdem früher aus braunhülsigem Mais Isoquercitrin isoliert worden war (SANDO u. BARTLETT, J. biol. Chemistry 54 [1922]. 629), konnte jetzt aus purpurhülsigem Mais *Chrysantheminchlorid*, C₂₁H₂₁O₁₁Cl · 1½ H₂O, nach Reinigung über das Pikrat erhalten werden, dessen Hydrolysenprodd. Cyanindichlorid, C₁₅H₁₁O₆Cl · 1 H₂O, u. d-Glucose zur Identifizierung dienten. Die beiden Maisarten gehören zu Farbentypen, deren vererbbares Verh. von EMERSON festgestellt wurde. Die obigen Ergebnisse sprechen zugunsten der Möglichkeit von Beziehungen von Flavonolen u. Anthocyanidinen, die auf der Bldg. der einen aus den anderen durch Red. ihrer entsprechenden Glucoside beruhen. (J. biol. Chemistry 109. 203—11. April 1935. Washington, U. S. Dep. of Agric., Bureau of Chem. and Soils.) BEHRLE.

Koji Okano, Tadao Abe und Iwao Ohara, *Über die Isolierung von Apigenin aus mandschurischem Kaoliang (Andropogon sorghum, Brot)*. Die Hülsen genannter Pflanze wurden mit sd. CH₃OH extrahiert, tief purpurrote Lsg. eingengt, in Ä. gegossen, zur Trockne verdampft u. mit Aceton behandelt. Darin unl. Teil (ca. 12% aller Farbstoffe = ca. 1% des Rohmaterials) in Ä. gel., mit Pb-Acetat gefällt, Filtrat nach Fällen mit H₂S eingengt, Kryställchen mit konz. HCl gewaschen u. im Vakuum sublimiert. Die hellgelben Nadeln, F. 347°, waren *Apigenin* (5,7,4'-Trioxyflavon), C₁₅H₁₀O₆; in Ä. mit FeCl₃ purpurschwarz; alkal. Lsgg. gelb. *Triacetylderiv.*, C₂₁H₁₆O₈,

F. 185^o. *Diacetyl*deriv., C₁₉H₁₄O₇, F. 198^o. *Dimethyläther*, C₁₇H₁₄O₅, F. 172^o. *Monomethyläther*, C₁₅H₁₂O₅, F. 168^o. Spaltung mit KOH ergab p-Oxyacetophenon, Phloroglucin, p-Oxybenzoesäure u. CH₃-CO₂H. Charakterist. Absorptionsspektrum. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 10. 109—10. 1934. Lab. of the South Manchuria Railway Co. [Orig.: engl.])

LINDENBAUM.

C. R. Smith, *Vorkommen von Anabasin in Nicotiana glauca R. Grah (Solanaceae)*. Durch Extraktion der ganzen Pflanze *Nicotiana glauca* mit w. 10%ig. HCl wurde als deren Hauptalkaloid *Anabasin*, Kp. 281^o, korr., festgestellt. Die Wurzel enthält ca. 1%, es fand sich auch in den Blättern. In letzteren kann Nicotin höchstens in Spuren vorkommen. (J. Amer. chem. Soc. 57. 959—60. 8/5. 1935. Washington [D. C.], Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)

BEHRLE.

Nellie Wakeman, *Vorläufiger Bericht über die chemische Untersuchung der ganzen Pflanze von Celastrus scandens*. Mit Carl Buhler, Harvey Kimbel, Albert Niebauer, Andrew Ruzek und Vincent Wasz. Es wurden isoliert: aus den Blättern mit Ä.-Pae. viel Chlorophyll u. ein dickes, dunkles Öl mit niedriger VZ. u. Unverseifbarem mit Sterinrk.; mit A. wenig weiße, süßliche, Fehling erst nach Hydrolyse reduzierende, in h. A. u. in W. l. Krystalle; aus der Stammrinde Unverseifbares mit Sterinrk. u. Krystalle mit F. 182^o, ähnlich oder gleich obigen, nach Hydrolyse Fehlingred. u. ein galaktosazonähnlich krystallisierendes Osazon, F. 190—191^o, gebend; aus dem Stammholz eine sterinähnliche u. eine nach Aussehen, Geschmack, Löslichkeit u. F. (186^o) dulcitähnliche Substanz; aus der Wurzelrinde mit Pae. schöne, rubinrote, in Löslichkeit, Gestalt u. F. (192^o) β-carotinähnliche Krystalle u. eine kreßfarbene, pulverige Substanz; aus dem Holzteil der Wurzel sterinähnliche u. krystallin. Substanzen wie aus Blättern u. Stamm; aus den Früchten, besonders dem Arillus, nach Extraktion mit Pae. usw. tiefrote, noch nicht näher untersuchte Nadeln. (J. Amer. pharmac. Ass. 23. 873—74. Sept. 1934. Madison, Wisconsin, Univ.)

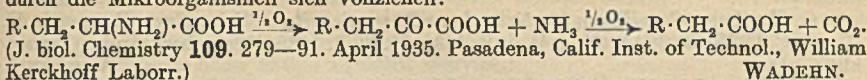
DEGNER.

* J. van Overbeek, *Der Wuchsstoff und die Zwergtype des Maises*. Die untersuchte Zwergform des Maises war „nana“, u. zwar waren die Samen eine Kreuzung zwischen F₁ (na Na) mit nana. Der Unterschied der Wachstumsgeschwindigkeit zwischen der zwergwüchsigen u. der n. Sorte läßt sich bereits nach 5—6-tägigem Keimen feststellen; besonders dann, wenn dieses im Dunkeln stattfindet. Bemerkenswert ist, daß der Unterschied in der Größe beider Formen nur in der verschiedenen Länge des Mesocotyls besteht u. daß die Coleoptilen in beiden Fällen gleich groß sind. — Bei der Prüfung der in den Coleoptilspitzen vorhandenen Auxinmengen am Avenatest nach WENT zeigte sich, daß der Geh. der Zwergform an Auxin nur 10 gegenüber 18 der Normalform beträgt. — Dekapitierte Coleoptilen wurden gespalten u. durch Einlegen in feuchten Sand vom Auxin befreit. Bei der Aufbringung einer bestimmten Menge Auxin auf eines der Spaltstücke war die bei der Zwergform auftretende Krümmung kleiner als bei der Normalform. Das Verhältnis betrug 10:18, war also dasselbe wie bei dem Geh. an Auxin. Diese Übereinstimmung ist keine zufällige, sondern ergibt sich aus der gesteigerten Zerstörung, die Auxin in der Zwergform gegenüber der Norm erfährt. Die erhöhte Zerstörung des Auxins ließ sich sowohl im Mesocotyl als auch in der Coleoptile nachweisen. Das Verhältnis der Zerstörungsgeschwindigkeit in der Zwergform zu der in der Normalform ist 18:10, also das gleiche Zahlenverhältnis wie zuvor. Die geringere Länge des Mesocotyls der Zwergform gegenüber der Normalform beruht darauf, daß in ihm das Auxin im Minimum ist u. daher nach dem Gesetz des Minimums die Wachstumsgröße bedingt. Die gleiche Länge der Coleoptilen beider Formen läßt schließen, daß das Auxin in der Coleoptile nicht im Minimum ist. Die Ursache der erhöhten Zerstörung des Auxins in der Zwergform dürfte auf einer gesteigerten Enzymtätigkeit beruhen. Der Katalasegeh. in der Zwergform beträgt 15—19 gegenüber 10 der Normalform. Auch die Tätigkeit der Peroxydase schien bei der Zwergform gesteigert. — Wurden n. Keimlinge einer Trockenerhitzung auf 45—50^o über 1 Stde. unterworfen, so war in ihnen die Aktivität der Katalase beträchtlich gesteigert, ebenso die Zerstörungsfähigkeit gegenüber Auxin, der Geh. an Auxin selbst aber vermindert. Im Längenwachstum blieben die behandelten Pflänzchen zurück. Es war also künstlich die gleiche Gruppe von Erscheinungen erzeugt worden, wie sie sich natürlicherweise bei der Zwergform findet. Es ist dies ein weiterer Hinweis dafür, daß tatsächlich ein ursächlicher Zusammenhang zwischen den angegebenen Erscheinungen besteht u. daß die Hemmung, die zur Ausbildung der Zwergform des Maises führt, einer erhöhten Zerstörung des Auxins zuzuschreiben ist. (Proc. Nat. Acad.

Sci., U. S. A. 21. 292—99. Mai 1935. California Inst. of Technol., WILLIAM G. KERCKHOFF Labor. of Biol. Sciences.) WADEHN.

* **Kenneth V. Thimann**, *Über das von Rhizopus suinus gebildete pflanzliche Wuchshormon.* (Vgl. C. 1933. II. 1699.) KÖGL, ERXLEBEN u. HAAGEN-SMITH (vgl. C. 1935. I. 87) hatten im Urin als zweites wuchsförderndes Hormon die β -Indolessigsäure nachweisen können u. KÖGL u. KOSTERMANN (vgl. C. 1935. I. 721) fanden, daß die aus *Aspergillus* u. *Rhizopus* zu gewinnenden Wuchsstoffe wahrscheinlich ebenfalls der β -Indolessigsäure naheständen. — Aus großen Ansätzen von *Rhizopus*kulturen, die nach der Vorschrift von THIMANN u. DOLK (vgl. C. 1933. I. 3730) gezüchtet wurden (also Wittepepton enthielten), gelang es in neuer Arbeitsweise ein Endprod. zu erhalten, das in wichtigen Eigg. mit β -Indolessigsäure ident. war. — 140 l *Rhizopus*kultur wurden in mehreren Ansätzen aufgearbeitet. Vom Mycel abfiltrieren, unter vermindertem Druck auf $\frac{1}{60}$ — $\frac{1}{100}$ einengen, Nd. entfernen, auf $pH = 3$ ansäuern u. Lsg. siebenmal mit je dem halben Vol. peroxydfreiem Ä. ausziehen. Ä. verdunsten u. Rückstand in h. W. aufnehmen. Beim Abkühlen fällt ein wachsartiger Stoff, dieser wird in warmem $CHCl_3$ gel. Rückstand vom $CHCl_3$ in h. W. lösen u. Lsg. zur Hauptmenge geben. Diese enthielt 21,9 Millionen Einheiten, sie wird eingengt, von einem inakt. Nd. befreit u. elektrometr. auf $pH = 4,8$ eingestellt. Ein jetzt ausfallender Nd. enthält viel Wuchsstoff; der Nd. wird daher in vorher beschriebener Weise mit $CHCl_3$ behandelt. Die vereinten wss. Lsgg. enthalten jetzt 15,97 Millionen Einheiten. Lsg. 5-mal mit gleicher Menge $CHCl_3$ ausziehen. In den $CHCl_3$ -Extrakt gehen 12,58 Millionen Einheiten. Chloroformextrakt 5-mal mit seinem halben Vol. 0,5-mol. $NaHCO_3$ -Lsg. ausschütteln. Es gehen 98% der Aktivität in die Bicarbonatlsg. Die Bicarbonatlsg. ansäuern u. mit $CHCl_3$ erschöpfen. $CHCl_3$ -Auszüge zur Trockne bringen (4,2 g Rückstand). Rückstand mehrfach mit sd. PAe. (Kp. 40—60°) u. dann mit warmem Ligroin ausziehen. Diese Behandlung entfernt etwa 0,56 g Ballaststoffe. — Reinigungsverss. durch Fällung mit bas. Bleiacetat in alkoh. Lsg. führten nicht zum Ziel. Es fiel nur ein kleiner Teil des Wirkstoffes aus. Gegen Behandlung mit verd. Schwefelsäure u. Salzsäure erwies er sich als sehr empfindlich. Im Gegensatz zur Auxentriolsäure ließ sich die akt. Substanz als freie Säure fast verlustlos im hohen Vakuum destillieren. Verwandt wurde eine Destillationsvorr. nach HICKMANN, in der die akt. Substanz in Anteilen von 300 mg bei 3×10^{-4} bis 1×10^{-4} mm Hg fraktioniert wurde. Die Hauptmenge der akt. Substanz ging bei einer Badtemp. von 95—105° über. Der Reinheitsgrad stieg dabei um das Drei- bis Vierfache. Die vereinten akt. Destillate mit 5 Millionen Einheiten einmal mit CCl_4 abdampfen zur restlosen Entfernung des $CHCl_3$, Rückstand bei 0° vorsichtig mit CCl_4 ausziehen. Nach mehreren Tagen fällt aus der bei 0° gehaltenen Lsg. ein gelbliches Öl, das mit dem übrigen Unlöslichen vereint wird. Das Ungelöste enthielt 2,5 Millionen Einheiten in 135 mg. In Methanol lösen, Nichtgelöstes entfernen u. 186 mg Brucin in Methanollsg. hinzugeben, auf —30° kühlen, Nd. abfiltrieren u. mit gekühltem Methanol waschen. Nd. in W. lösen, auf $pH = 10$ bringen u. solange mit CCl_4 ausziehen, als der Extrakt noch den HNO_3 -Test auf Brucin gibt. Lsg. auf $pH = 3$ bringen u. mit $CHCl_3$ ausziehen. Rückstand vom $CHCl_3$ enthält 1,5 Millionen Einheiten (117000 Einheiten in mg). Synthet. β -Indolessigsäure hatte 310000 Einheiten im mg. Die erhaltene akt. Substanz zersetzte sich in der $CHCl_3$ -Lsg. im Dunkeln so schnell, daß weitere Unters. nicht möglich war. — Das Brucinfiltrat enthielt 900000 Einheiten in 34,5 mg; es wurde wie angegeben vom Brucin befreit, durch Ausziehen mit PAe. gereinigt u. das Endprod. im Vakuum fraktioniert. Die zwischen 85—95 u. 95—102° übergenden Fraktionen waren halbfest, wogen 3,5 u. 1,2 mg u. hatten beide 130000 Einheiten im mg. Beim Abkühlen Krystallisation in Plättchen, die schlecht von der Mutterlauge zu befreien waren, F. unscharf bei 160°. — Nach den Farbkk. des besten Präparates dürfte dieses mit größter Wahrscheinlichkeit ein Indolderiv. sein. Benutzt wurde die Rk. mit salpetriger Säure, die EHRLICHsche u. die $FeCl_3$ -HCl-Rk. Da Indol, Indolcarbonsäure u. Indolpropionsäure biolog. inakt. sind, muß die Substanz entweder Indolessigsäure oder, was aber unwahrscheinlich ist, eine unbekannte Indolsäure sein. Das Verh. synthet. Indolessigsäure bei der Dest. im hohen Vakuum (Dest. bei Badtemp. von 99—103°), die biolog. Aktivität, die Empfindlichkeit gegenüber der Behandlung mit Säuren, der F. 164,5°, u. die leichte Zersetzlichkeit, stehen in enger Parallele zu den Eigg. des aus *Rhizopus* gewonnenen Wuchsstoffes. — *Rhizopus*kulturen mit Zusatz von Pepton-MERCK enthalten wenig Wuchsstoff, Kulturen unter Zusatz von WITTE-Pepton bilden reichlich Wuchsstoff. Pepton-MERCK enthält wenig, Pepton-WITTE viel Tryptophan.

Die Bldg. des Wuchsstoff ist stark abhängig von der Durchlüftung der Kultur. Es dürfte daher folgende oxydative Desaminierung des Tryptophans zu Indolelessigsäure durch die Mikroorganismen sich vollziehen:



G. Reif und G. Borries, *Versuche über chemische Merkmale von Pilzen*. Prüfung einer Anzahl verschiedener Pilzarten auf das Verh. ihrer wss. Auszüge gegenüber *m*-Nitrobenzaldehyd (I) in schwefelsaurer Lsg. — Bei Vergleichsvers. mit chem. reinen Stoffen zeigte sich, daß die Art u. die Stärke der durch I mit den einzelnen chem. Stoffen hervorgerufenen Färbungen vorwiegend von deren Konst. abhängig waren. Carboxyl- u. Aminogruppen reagierten nicht, verhinderten unter Umständen sogar die Rk. von mit reaktionsfähigen Gruppen versehenen Stoffen. Verb. mit Hydroxyl-, Aldehyd-, oder Ketogruppen reagierten deutlich, solche mit doppelten Bindungen, Phenol u. Polyphenole stark, Indol u. seine Derivv. sowie Chinon am stärksten. Die meisten Stoffe ergaben braune Färbungen, Verb. mit Hydroxyl- oder Ketogruppen neben der braunen gelbe, eine Reihe von Stoffen, besonders solche mit doppelten Bindungen rote, Indolderivv. blaue bis blaugüne Färbungen. — Sämtliche geprüften Pilzarten reagierten mit dem I-Reagens verschiedenartig. Die meisten riefen neben braunen blaugüne bis grüne Färbungen von unterschiedlicher Stärke hervor, die stärkste der gelbliche Knollenblätterschwamm, der eine tief dunkelblaugüne Färbung erzeugte. Die Prüfung des grünen Knollenblätterschwammes ergab einen breiten, die des Fliegenpilzes einen schwachen gelben Ring, die der Russula-Arten braunrote Ringe. — Das I-Reagens wurde sowohl mit konz. H₂SO₄ allein als auch unter Zusatz von Essigsäure zur H₂SO₄ hergestellt. Bei Anwendung letzterer Zus. des Reagens traten besonders deutliche Färberscheinungen auf. (Biochem. Z. 277. 329—36. 8/5. 1935. Reichsgesundheitsamt, Chem. Lab.) KOBEL.

E₅. Tierchemie und -physiologie.

H. D. Dakin und Randolph West, *Beobachtungen über die chemische Natur einer hämatopoetischen Substanz in der Leber*. Aus Leberextrakten wird mit alkoh. Calciumacetatlg. inakt. Material beseitigt u. danach das akt. mit REINECKE-Säure gefällt. Nach Zerlegung des REINECKEats erfolgt die weitere Reinigung durch Aussalzen mit Ammonsulfat u. später mit Magnesiumsulfat, Kochsalz oder Flaviansäure. Die Ausbeute beträgt ca. 10% des getrockneten Leberextraktes. Durch Behandlung mit 0,5-n. NaOH oder 1-std. Kochen mit 0,5-n. H₂SO₄ oder Schwermetallsalzen wird die klin. Wrkg. aufgehoben. Bei der Hydrolyse akt. Substanz wurden erhalten: 1. Eine dem Glucosamin ähnliche aber nicht ident. Aminohehexose. Mit Phenylhydrazin resultierte Phenylglucosazon, bei Kondensation mit Acetylaceton Pyrroliderivv., mit Alkali Ammoniak. 2. Lysin, Arginin, Glycin, Leucin, Oxyprolin u. Asparaginsäure, in Rohprodd. außerdem Histidin, Glutaminsäure u. Spuren von Phenylalanin. (J. biol. Chemistry 109. 489—522. Mai 1935.) BREDERECK.

Erich Strack, Philipp Würdehoff, Ernst Neubaur und Heinrich Geissendörfer, *Über den Gehalt von Cholin, Acetylcholin und Carnitin im Muskel*. (Vgl. C. 1935. I. 1078.) Im Skelettmuskel vom Rind u. Hund kann chem. weder freies Cholin noch Acetylcholin nachgewiesen werden. Acetylcholin ließ sich auch biolog. (am Kaninchen- u. Mäusedarm u. am Froschrectum) nicht nachweisen. Auch nach Autolyse läßt sich chem. kein Cholin feststellen, ebensowenig in wss. Auszügen nach Hydrolyse. Zugewetztes Cholin wird vom Skelettmuskel nicht zerstört. Es wird vermutet, daß das von anderen Autoren im Skelettmuskel nachgewiesene Cholin u. Acetylcholin durch Carnitin vorgetäuscht wurde, das im Rindermuskel zu 0,02—0,2% vorkommt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 189—203. 7/6. 1935. Leipzig, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Herbert O. Calvery und Richard H. Freyberg, *Einige Analysenergebnisse vom Bence-Jones-Protein*. Vff. bereiteten 2 Proben von BENCE-JONES-Protein aus Urin, der von einem Patienten zu verschiedenen Zeiten gesammelt wird. Die von N, P, S u. Aminosäuren erhaltenen Analysen werden mit denen früherer Arbeiten verglichen. (J. biol. Chemistry 109. 739—43. Mai 1935.) BREDERECK.

* **Wilhelm Milbradt**, *Zur Organ- und Hormontherapie der Dermatosen*. 1. Teil. (Therap. d. Gegenwart 76. 29—32. Jan. 1935. Leipzig, Univ., Hautklinik.) FRANK.

Hans Otto Neumann, *Hormontherapie in der Gynäkologie*. Übersicht u. klin. Bericht. Abbild. (Med. Klinik 31. 569—73. 3/5. 1935. Marburg, Univ., Frauenklinik.) FRANK.

C. Clauberg, *Grundlagen für die moderne Therapie mit weiblichen Sexualhormonen*. II. (I. vgl. C. 1935. II. 389.) (Med. Welt 9. 449—51. 30/3. 1935. Königsberg, Univ., Frauenklinik.) WADEHN.

Hustede, *Die Hormonbehandlung der Nachgeburtshaltung bei der Stute*. Die Behandlung der Nachgeburtshaltung bei der Stute mit Hypophysinpräparaten war durchweg von gutem Erfolg begleitet. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 43. 385—86. 22/6. 1935. Fürstenau, Hannover.) WADEHN.

Hamish Allan und Edward Charles Dodds, *Hormone im Harn nach Entfernung der Ovarien während der Schwangerschaft*. Bei einer schwangeren Frau wurde vor u. nach der Kastration der Hormonspiegel im Harn bestimmt. Die Menge des Vorderlappenhormones änderte sich nicht, der Östrongeh. (Follikelhormon) nahm deutlich ab. (Biochemical J. 29. 285—87. Febr. 1935. London, Middlesex Hosp., Courtauld Inst.) WADEHN.

George F. Cartland, Roland K. Meyer, Lloyd C. Miller und Marshall H. Rutz, *Vergleich der aus Hengstharn, Schwangerenharn und Theelol erhaltenen Theelinpräparate*. *Bemerkung zur colorimetrischen Bestimmung von Theelin und Theelol*. Nach im wesentlichen bereits bekannten Methoden wurde Theelin (Follikelhormon) aus Hengstharn u. Stutenharn u. weiter aus Theelol (Follikelhormonhydrat) durch Dehydratisierung bereitet (BUTENANDT, vgl. C. 1932. II. 726). Die Schmelzpunkte der 3 Präparate (Schwankungsbreite 253—255,5°), die spezif. Drehung ($[\alpha]_{D,441}^{25}$ in A. = +190 bis +191°), der F. der Benzoate u. die biol. Wirksamkeit (1270—1310 Ratteneinheiten pro mg) stimmte so gut überein, daß an einer Identität der drei Krystallisate nicht zu zweifeln ist. — Bei der Aufarbeitung der Extrakte erwies sich die colorimetr. Testmethode nach KOBER in einer besonderen Ausführungsform als besonders wertvoll. Zur Bereitung des Phenolschwefelsäurereagens werden gleiche Gewichtsteile Phenol u. konz. H₂SO₄ 15 Min. auf 110—120° gehalten, abgekühlt u. mit 2 Vol. konz. H₂SO₄ versetzt. In ein spitz ausgezogenes Zentrifugenglas 0,1 ccm einer alkoh. Lsg. bringen, die 0,005 mg Standardtheelin enthält. Im Vakuum A. vorsichtig auf W.-Bad verdunsten. In ähnlicher Weise verschiedene Mengen des zu prüfenden Präparates ansetzen. 0,2 ccm Phenolschwefelsäurereagens in jedes Glas geben, durchmischen. 3 Min. in sd. W. erhitzen, 1—2-mal durchschütteln. Es entwickelt sich bei Anwesenheit von Theelin innerhalb weniger Sekunden eine gelbe Farbe, bei Theelol tritt die Gelbfärbung erst in 2—3 Min. auf. 1 Min. unter der Leitung abkühlen. 0,2 ccm W. zugeben u. 2 Min. im Glycerinbad auf 125° erhitzen. Es tritt jetzt Rotfärbung auf. 1 Min. unter der Leitung abkühlen. 0,6 ccm W. zugeben, mischen u. die Färbungen miteinander vergleichen. — Die Methode ist brauchbar, wenn das Verhältnis von Theelin zu den Verunreinigungen etwa 1:20 ist, manchmal sogar bei einem Verhältnis 1:100. Eine Unterscheidung zwischen Theelin u. Theelol ist auf Grund der verschiedenen Geschwindigkeit des Auftretens der Gelbfärbung beim ersten Erhitzen möglich. (J. biol. Chemistry 109. 213. April 1935. Kalamazoo, Laborr. of the Upjohn Comp.) WADEHN.

Eskil Kylin, *Über die Sekretion der Hypophyse*. Es werden eine Reihe von Beobachtungen angeführt, aus denen hervorgeht, daß Sekrete des Hypophysenvorderlappens durch den Hinterlappen der Hypophyse u. den Recessus infundibuli (Hypophysengang) in den dritten Ventrikel gelangen u. hier ihren Angriffspunkt haben. Im Hypophysengang ließen sich mehrere Vorderlappenhormone (Prolan, das blutzuckersteigernde Hormon von LUCKE u. a.) nachweisen. Wahrscheinlich übt das Prolan seine Wrkg. durch Reizung gewisser vegetativer Zentren am Boden des dritten Ventrikels aus. Sind diese Vorstellungen richtig, so ist es nicht nötig, 14 oder 15 verschiedene Hormone in der Hypophyse anzunehmen. Ein u. dasselbe Hormon kann verschiedene Zellgruppen im Boden des dritten Ventrikels reizen u. so eine Mehrzahl von äußerlich erkennbaren Leistungen hervorbringen. (Acta med. scand. 85. 457—72. 1935. Jönköping, Innere Abt. des Allgem. Krankenh.) WADEHN.

E. Uhlenhuth und S. S. Schwartzbach, *Die Physiologie des Thyreoaktivators bei Amphibien*. I. *Beschleunigung der Metamorphose bei den Larven von Salamandern*. Pulver von Hypophysenvorderlappen von Rindern wurde mit 0,5%_{ig} Essigsäure in RINGER-Lsg. aufgekocht, abfiltriert u. das Filtrat auf pH 6 gebracht. Die intraperitoneale Injektion dieses Auszuges in Larven des Tigersalamanders führte zu vorzeitiger Metamorphose. Diese Erscheinung blieb aus, wenn den Tieren vor der In-

jektionsserie die Schilddrüse entfernt worden war. (Endokrinologie 15. 329—41. Mai 1935. Univ. of Maryland, Med. School.)

WADEHN.

Samuel H. Geist und Frank Spielman, *Der therapeutische Wert von Antuitrin-S bei Menometrorrhagie*. In 14 Fällen von Menometrorrhagie trat nach Behandlung mit Antuitrin-S nur zweimal Besserung auf. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 29. 518—25. April 1935. Mount Sinai Hosp., Gynecol. Service.)

WADEHN.

John Masson Gulland und Sydney Stewart Randall, *Das oxytocische Hormon des Hypophysenhinterlappens*. V. *Erkennung eines Oxydations-Reduktionssystems*. (IV. vgl. C. 1934. II. 461.) Die Einw. von H₂S auf Oxytocin in Lsg. bei p_H = 3,5 führt allmählich zu einer Aktivitätsverminderung des Hormons bis auf 45—50% des Ausgangswertes. Ein ähnlicher Aktivitätsverlust tritt bei katalyt. oder elektrochem. Hydrierung ein. Wird aus der mit H₂S reduzierten Hormonlsg. der H₂S unter anaeroben Bedingungen entfernt, oder wird durch die reduzierte Lsg. Luft geleitet, so steigt die Aktivität des Oxytocins wieder stark an, um später erneut abzusinken. Die Geschwindigkeit des Ablaufes dieser Vorgänge ist sehr abhängig von den im Einzelnen eingehaltenen Bedingungen. Bei der Durchprüfung der oxytoc. Aktivität des Hormons in Ggw. von Indicatoren von bekanntem Oxydations-Reduktionspotential wurde festgestellt, daß das Hormonmolekül ein Redoxsystem mit E₀' + 0,025 v bei p_H = 6 hat. Es sind Anzeichen vorhanden, daß im Molekül noch ein zweites Redoxsystem mit E₀' — 0,190 v bei p_H = 6 vorhanden ist. (Biochemical J. 29. 378—90. Febr. 1935. London, Lister Inst., Biochem. Dep.)

WADEHN.

John Masson Gulland und Sydney Stewart Randall, *Das oxytocische Hormon des Hypophysenhinterlappens*. VI. *Weitere Untersuchungen über die Einwirkung oxydierender und reduzierender Reagenzien*. (Vgl. vorst. Ref.) Na-Sulfit verursacht bei p_H = 8,4 vollständige u. irreversible Inaktivierung des oxytoc. Hormons innerhalb 5 Min. SO₂ inaktiviert bei p_H = 3,5 innerhalb 50 Min. etwa 40% des Hormons, es setzt dann wieder ein Ansteigen der Aktivität innerhalb der nächsten Std. ein. Nach 24 Stdn. ist aber die Aktivität fast vollständig vernichtet. — Behandlung mit KCN inaktiviert langsam, aber vollständig u. irreversibel. HCN bei p_H = 3,5 verursacht anfänglich ein Absinken der Aktivität, es folgt eine Erholung der Aktivität u. dann ein Absinken auf 82%, auf welcher Höhe die Aktivität sich weiterhin erhält. — Einw. von H₂O₂ (p_H = 3,5 u. 8,2) verursacht denselben Verlauf der Aktivitätsschwankungen wie beschrieben, bei p_H = 8,2 ist der Ablauf rascher. — Durch J wird die Aktivität in etwa 20 Min. bei 20° auf etwa 7% des Ausgangswertes reduziert; eine wss. Cl-Lsg. vernichtet die Aktivität bei 0° in 15 Stdn. vollständig. — Semicarbazid hat keine Einw. — Die mitgeteilten Tatsachen stehen zu der Auffassung von dem Vorhandensein einer Disulfidbindung im Molekül nicht im Widerspruch. (Biochemical J. 29. 391—94. Febr. 1935. London, Lister Inst. Biochemic. Dep.)

WADEHN.

George A. Harrop, Louis J. Soffer, William M. Nicholson und Margaret Strauss, *Untersuchungen über die Nebennierenrinde*. IV. *Die Wirkung der Natriumsalze bei der Erhaltung nebennierenloser Hunde*. (Vgl. C. 1933. I. 2126.) Werden nebennierenlosen Hunden solche Dosen NaCl u. NaHCO₃ durch den Mund zugeführt, daß der Na-Spiegel des Blutes n. bleibt, so treten die sonst nach der Entfernung der Nebennieren zu beobachtenden Veränderungen der Blutzus. (Anstieg von Harnstoff u. K, Bluteindickung) nicht auf. Die Tiere bleiben monatelang in guter Verfassung. Die künstliche Zuführung von Na verhindert die sonst einsetzende W-Verarmung der Gewebe. Zuführung von NaHCO₃ oder Na-Lactat allein hält zwar die Blutzus. im Bereich des Normalen, der Magensaft verarmt aber an Salzsäure, so daß es zu völligem Appetitmangel kommt. NaCl-Gaben beseitigen diesen Zustand. (J. exp. Medicine 61. 839—60. 1/6. 1935. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. and Hosp. Chemical Div. of the Med. clin.)

WADEHN.

Arthur Grollman, W. M. Firor und Ellis Grollman, *Untersuchungen über die Nebennieren*. VIII. *Eine einfache Darstellungsmethode des Nebennierenrindenhormons in einer zu oraler Verabfolgung geeigneten Form*. (VII. vgl. C. 1935. I. 740.) Die schnelle Konservierung der Nebenniere nach der Entnahme ist eine wesentliche Vorbedingung zur erfolgreichen Herst. des Nebennierenrindenhormons. Die frischen Nebennieren (vom Schwein) wurden sofort in Trockeneis eingefroren u. kamen zwei Tage später zur Verarbeitung. Ausbeute unter diesen Bedingungen etwa 100 Ratteneinheiten pro kg. Einfaches Einfrieren der Drüsen führt zu erheblichen Verlusten, die Ausbeute betrug in diesem Fall nur 10 Ratteneinheiten/kg. Die Drüsen fein zermahlen u. in die 2,5—3-fache Menge Aceton geben, mehrere Stdn. kräftig schütteln.

Acetonlsg. abgießen u. Drüsenrückstand dreimal mit $\frac{1}{3}$ des Vol. der vorher verwandten Acetonmenge am Rückfluß ausziehen. Die vereinten Acetonlsgg. auf Eis stellen, ausfallende Fette abfiltrieren, Acetonlsg. bei 35—40° unter vermindertem Druck vollständig von Aceton befreien. Die Lsg. auf Eis kühlen, filtrieren u. mit Natronlauge auf $p_{\text{H}} = 7$ einstellen. Es erfolgt nun die Adsorption des Hormons an akt. Tierkohle (Norit) unter allmählicher Zugabe der Kohle u. kräftigem Rühren, es werden dabei insgesamt 1 g Tierkohle auf 200 frische Drüse angewandt. Nach 6 Stdn. Tierkohle, die prakt. das ganze Hormon enthält, absaugen. Die Verabfolgung des so entstandenen Adsorbates ist zwar biol. gut wirksam, löst aber häufig unangenehme Nebenwrkgg. aus, die durch anhaftende Verunreinigungen ausgelöst werden. Zur Entfernung dieser Beistoffe das Tierkohle-Hormon-Adsorbat in der dreifachen Menge 3,3%₀ Salzsäure gründlich durchschütteln, absaugen u. dann mit dem dreifachen Vol. 0,1 n. NaOH ebenso behandeln. Schließlich mit verd. Salzsäure u. W. waschen. — Das Hormonadsorbat erwies sich an epinephrektomierten Ratten u. Hunden voll wirksam, u. zwar war bei Ratten die peroral zu verabfolgende Hormonmenge im Adsorbat nicht größer als bei intraperitonealer Injektion, um die Tiere bei völligem Wohlbefinden zu erhalten. (J. biol. Chemistry **109**. 189—200. April 1935. Baltimore, JOHNS HOPKINS School of Med., Dep. of Pharmacol. and Exp. Therapeut. and the Dep. of Surgery.) WADEHN.

Otto Richter, *Über den Einfluß der endokrinen Drüsensekrete auf die Adrenalinebildung und den Adrenalinegehalt der Nebennieren*. Ratten wurden mit Organpräparaten behandelt. Aus dem histolog. Bilde der Nebenniere ließ sich ein Einblick in ihren Funktionszustand gewinnen. — Nach Schilddrüsenfütterung kommt es zu erhöhter Adrenalinausschüttung u. zu einer Neubldg., die aber bald die Verluste nicht kompensieren kann. Die Marksubstanz erschöpft sich. Thyrektomie verursacht rege Neubldg. ohne Steigerung der Ausschüttung. Zuführung von Insulin bewirkt erhöhte Adrenalinausschüttung mit Mehrbldg. von Adrenalin, dann Erschöpfung. Splanchnikotomie schützt das entnervte Organ vor Ausschüttung. Ähnliche Vorgänge — erhöhte Ausschüttung bei anfänglich verstärkter Neubldg. — wurden auch nach Verführung von Thymus u. nach Injektion von Hinterlappenpräparaten beobachtet. Ovarexstirpation führt zu vermehrter Neubldg. u. mäßig vermehrter Ausschüttung. (Endokrinologie **15**. 305—20. Mai 1935. Chemnitz. Pathol. Hygien. Inst.) WADEHN.

I. L. Chaikoff und **P. S. Larson**, *Die Wirkung des Insulins auf den Purinstoffwechsel des dalmatinischen Küstenhundes*. (Vgl. C. 1935. I. 3437.) Der Purinstoffwechsel des dalmatin. Küstenhundes ist durch die ungewöhnliche Höhe der Harnsäureproduktion u. -ausscheidung gekennzeichnet. Auch die Allantoinausscheidung ist nicht unbeträchtlich. — Nach Insulinzufuhr steigen der Geh. des Blutes an Harnsäure u. die Harnsäureausscheidung an, nicht aber die Allantoinausscheidung wie bei anderen Hunden. Die Steigerung des Harnsäuregeh. des Blutes erfolgt erst nach einer Latenzzeit von etwa 1 Stde., sie erreicht ihr Maximum 3 Stdn. nach der Injektion. Wird neben dem Insulin auch Glucose gegeben, so daß die Hypoglykämie unterdrückt wird, so bleibt auch der Anstieg der Blutharnsäure aus. (J. biol. Chemistry **109**. 85 bis 95. April 1935. Berkeley, Univ. of California Med. School. Div. of Physiol.) WAD.

I. L. Chaikoff, **P. S. Larson** und **L. S. Read**, *Der Einfluß des Adrenalins auf den Purinstoffwechsel des gewöhnlichen und des Dalmatinerhundes*. (Vgl. vorst. Ref.) In früheren Arbeiten war gezeigt worden, daß Injektion von Insulin beim gewöhnlichen Hund zu einer Erhöhung der Allantoinausscheidung im Harn führt u. daß beim Dalmatinerhund nach Insulin die Blutharnsäure ansteigt u. Harnsäure vermehrt im Harn ausgeschieden wird. Injektion von Adrenalin in Dosen, die noch keine Blutdruckerhöhung veranlassen, übt prinzipiell den gleichen Effekt auf beide Hundarten aus. Ein bemerkenswerter Unterschied besteht insofern, als die Erhöhung der Blutharnsäure beim Dalmatiner erheblich schneller, also ohne Latenzzeit erfolgt als nach Insulin. Die Annahme erscheint berechtigt, daß Adrenalin das eigentliche treibende Agens bei den erwähnten Veränderungen im Purinstoffwechsel ist u. daß die nach Insulin ebenfalls einsetzenden Veränderungen eine Folge der auf die Insulinhypoglykämie verstärkenden Adrenalinssekretion sind. Adrenalin bewirkt beim Dalmatiner auch eine Steigerung der Allantoinausscheidung, was nach Insulininjektion allerdings nicht zu beobachten ist. (J. biol. Chemistry **109**. 395—404. April 1935. Berkeley, Univ. of California Med. School. Div. of Physiol.) WADEHN.

Fritz Bischoff und **A. H. Elliot**, *Reinigung des depressorischen Kolloids des Urins (Kallikrein)*. In prinzipiellen Zügen wird eine neue Methode zur Herst. von Kallikrein (KRAUT, vgl. C. 1934. I. 1344) mitgeteilt. 10 l Harn (unter Toluol kon-

serviert) im Vakuum auf 2 l einengen u. diese mit 20 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, in wenig W. gelöst, versetzen. Zugabe von Ammoniak, daß die Lsg. alkal. gegen Bromthymolblau u. sauer gegen Thymolblau ist. Nd. abschleudern, Lsg. 48 Stdn. gegen W. (mit $CHCl_3$ gesätt.) dialysieren. Inhalt der Kolloidumschläuche unter vermindertem Druck unter 45° auf 300 ccm einengen, nochmals dialysieren, einen entstandenen Nd. abschleudern, auf 100 ccm einengen u. durch BERKEFELD-Filter saugen. Die von FREY empfohlene Adsorption des Wirkstoffes an Benzoesäure stellt in Wahrheit eine Säurefällung dar, da bei Einstellung der Lsg. auf $pH = 4,2-4,5$ ein Teil des Wirkstoffes ausfällt. Sehr nützlich erwies sich die Fällung mit A. Die Einstellung auf 50% A. fällt inaktives Material. Zugabe von A. bis zu einer Konz. von 75% an A. u. Zufügung von 0,5–1% NaCl fällt weiter inaktives Material, Sättigung mit NaCl den Wirkstoff selbst. Als eine weitere Reinigungsmaßnahme, die auch vor der A.-Fällung durchgeführt werden kann, wird Adsorption an Zinkhydroxyd u. Elution mit Natriumbicarbonat empfohlen. Am besten wird die Zinkhydroxydadsorption mehrere Male hintereinander vorgenommen. Die reinsten Präparate waren sowohl in wss. Lsg., als auch in Pulverform sehr wenig haltbar. Das reinste, sehr instabile Präparat enthielt 2900 ELLIOT-Einheiten in mg; der N-Geh. betrug 3,4%. (J. biol. Chemistry 109. 419–27. April 1935. Santa Barbara, Cottage Hosp. Chemical Labor.) WADEHN.

I. Schmitt und H. Kirchhof, *Beitrag zur Bromfrage*. Die Unters. von Körperfl. zahlreicher Tiere wurde nach geeigneter Veraschung (Zusatz von NaOH) an einer wss. Lsg. aus der Asche, die dem 3–8-fachen Vol. des Ausgangsmaterials entsprach, nach der Methode von DENIGES (C. 1912. II. 2144) mit geringer Abänderung durchgeführt. Mittelwerte des Geh. des Blutes an Br in $\gamma\%$: Pferd 274, Ziege 336, Schwein 413, Hund 476, Rind 489. Brom ist demnach als regelmäßig vorhandener Bestandteil des Blutes anzusehen. Die Existenz eines bestimmt regulierten Br-Stoffwechsels ist aber bis jetzt fraglich. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 43. 227–30. 13/4. 1935. Hannover, Tierärztl. Hochschule.) SCHWAIBOLD.

Jean Roche und Albert Bendrihem, *Die Vereinigung des Globins mit Hämatinen verschiedener Herkunft*. Es wird gezeigt, daß in drei Fällen Hämatine, die nicht aus dem Blute stammen, d. h. aus Helicorubin (aus der Galle der Schnecke), aus Hefezellen u. aus Cytochrom C extrahierte Hämatine, mit Globin (aus Blut) zu einem Pigment vereinigen ließen, das spektroskop. sich als ident. mit dem Hämoglobin erwies. Die Verb. zeigten auch die bekannten Umwandlungen in die entsprechenden Derivv. (Oxy-, Met-, Fluoromet- u. Carboxyhämoglobin). (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 193. 324–26. 1931.) KLEVER.

Shimpei Kanowoka, *Einfluß des Nicotins auf die Blutgerinnungszeit bei Kaninchen*. Die Beeinflussung der Gerinnungszeit durch Injektion von Nicotin scheint nach den Unters. des Vf. nicht auf dem Wege über die Adrenalin ausschüttung zu erfolgen. (Tohoku J. exp. Med. 24. 307–12. 24/10. 1934. Sendai, Tohoku Imperial Univ., Physiolog. Labor. [Orig.: engl.]) H. WOLFF.

Albert Fischer, *Die Bindung von Heparin an Eiweiß*. Verb. zwischen Heparin u. Eiweiß sind nur in nächster Nähe des isoelekt. Punktes u. zwar auf der sauren Seite beständig. In Blutplasma u. Serum kommt Heparin nur als freies Heparin vor. Gerinnungsfördernde Organextrakte vermögen Heparin zu binden. Ihre Bindungsfähigkeit ist von ihrer Gerinnungsaktivität abhängig, wobei beide im gleichen Sinne zunehmen. Organextrakte verändern sich ununterbrochen „spontan“, wobei molekulare Umlagerungen vor sich gehen. Diese Veränderungen äußern sich zuerst in einer Zunahme ihrer gerinnungsfördernden Wrkg., danach erfolgt eine Abnahme. Ist Heparin anwesend, so verschwindet es parallel mit diesen Veränderungen aus der Lsg. Dieser Vorgang wird als ein Denaturierungsprozeß aufgefaßt. Genuine, homogene Eiweißkörper binden das Heparin nur, wenn sie durch Erhitzen denaturiert werden. Die Bindung von Heparin an hitzedenaturiertes Eiweiß erklärt Vf. durch eine Bindung an freigewordene bas. Eiweißgruppen. Die Bindung von Heparin erfolgt stärker während der Denaturierungsvorgänge als nach ihrem Ablauf. Durch Zusatz von gerinnungsakt. Lipoiden zu Eiweiß erfolgt eine Denaturierung, wodurch vorhandenes Heparin gebunden wird. Die Bindung von Heparin an Eiweiß erfolgt wahrscheinlich mit einer Hauptvalenzbindung. Vf. erörtert auch die Möglichkeit etwaiger Bindungen durch Nebenvalenzen. Die Bindungsverhältnisse des Heparins dienen dazu, einen Einblick in die Denaturierungsvorgänge überhaupt zu erhalten. Die Blutgerinnung behandelt Vf. als Spezialfall der Denaturierung. Die gerinnungshemmende Wrkg. des Heparins beruht auf seiner hohen Affinität zu den bas. Gruppen der gerinnungsauslösenden Organextrakte. Die-

selben Gruppen würden, wenn kein Heparin vorhanden wäre, mit den sauren Gruppen der Plasmaeiweiße reagieren und die ersten Keime für den weiteren Ablauf des Gerinnungsprozesses bilden. Das Heparin verhindert also das Entstehen des spezif. Rk.-Prod. dadurch, daß es sich wegen hoher Affinität mit einer der reagierenden Komponenten verbindet. Die Auslösung des Blutgerinnungsprozesses durch einen Gerinnungstoff wird zum großen Teil durch die heparinbindenden Eigg. des Gerinnungstoffes bewirkt. (Biochem. Z. 278. 133—60. 18/5. 1935.) BREDERECK.

Arthur Sproul McFarlane, *Das Verhalten pathologischer Sera in der Ultrazentrifuge*. Bei 2 Proben von Antidiphtherie-Pferdeserum wurde festgestellt, daß sich das Eiweiß etwa gleichmäßig auf die Albumin- u. Globulinfraktion verteilt. Verdünnung des Serums bewirkt ein Ansteigen der Globulinfraktion. Die Mehrzahl der untersuchten patholog. menschlichen Sera enthält 3 Fraktionen, die z. T. die charakterist. Sedimentationskonstanten der A-, G- u. X-Fraktionen normaler menschlicher Sera haben, z. T. auch andere. In letzteren Fällen haben die Fraktionen abweichende Mol.-Geww., oder aber ein unbekannter Faktor ist in solchem patholog. Serum vorhanden. In der Mehrzahl patholog. Sera ist der Anteil der G-Fraktion größer als im normalen Serum, was für den patholog. Zustand charakterist. zu sein scheint. Die Anteile der X-Fraktionen variieren untereinander u. weichen z. T. vom normalen Serum ab. Einige der untersuchten Sera zeigen beim Verdünnen ein stärkeres Anwachsen des Anteils der G-Fraktion als normale Sera. Bei einigen Sera liegen die Grenzen der A-Fraktion weiter auseinander, was wohl auf Anwesenheit polydisperser Proteinmoleküle ungefähr gleichen Mol.-Gew. wie die Moleküle der A-Fraktion beruht. In mehreren solcher Fälle wurde Eiweiß im Urin gefunden. (Biochemical J. 29. 1175—1201. Mai 1935.) BREDERECK.

Arthur Sproul McFarlane, *Das Verhalten von Urineiweiß in der Ultrazentrifuge*. Vf. untersucht 5 Fälle von Urineiweiß in der Ultrazentrifuge. Davon enthalten 2 eine Albumin- u. Globulin-, 3 nur eine Albuminfraktion. Die Grenzen der Albuminfraktion sind weit auseinandergerückt, daher dürfte das Eiweiß ganz oder teilweise polydispers vorliegen. In allen 5 Fällen zeigen auch die Sera eine polydisperse Albuminfraktion. (Biochemical J. 29. 1202—08. Mai 1935.) BREDERECK.

Arthur Sproul McFarlane, *Die Ultrazentrifuganalyse von normalen und pathologischen Serumfraktionen*. Das Gesamtglobulin aus n. Kuhserum, das aus konz. oder verd. Lsg. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt wurde, enthielt viel Albumin. Das ebenso aus 2 menschlichen Sera gefällte Globulin enthielt ebenfalls Mengen von Albumin. Aus einem menschlichen Serum, das mit Ä. u. A. getrocknet war, wurde eine Albumin- u. Globulinfraktion isoliert. Trotz wiederholter Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthielten diese Fraktionen große Mengen von polydisperser Protein. Hingegen waren durch Kataphorese n. menschlichen Serums erhaltene Albumin- u. Globulinfraktionen genügend homogen. Das Globulin aus Antidiphtherie-Pferdeserum enthielt nach einmaliger Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nur unbedeutende Mengen Albumin. Durch fraktionierte Fällung patholog. menschlicher Sera mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurden homogene Globulinfraktionen erhalten. Zwei patholog. Sera, die frisches Eiweiß enthielten, wurden mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fraktioniert gefällt. Dabei wurde in einem Falle das Eiweiß in der Albuminfraktion, im anderen Fall in der Globulinfraktion gefunden. Aus den Verss. ergibt sich, daß eine einmalige Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zur einwandfreien Fraktionierung von Sera nicht ausreicht. (Biochemical J. 29. 1209—26. Mai 1935.) BREDERECK.

Erich Bauer, *Neue Gesichtspunkte für die Ernährung mit Kohlehydraten*. In Beobachtungen an gesunden Kindern wurde festgestellt, daß der Ausfall einer Zuckerbelastungsprobe nicht nur vom Zeitpunkt, sondern auch von der Menge der vorher aufgenommenen Kohlehydrate abhängt. Die Senkung der Blutzuckerkurve wächst aber nur bis zu einem Grenzwert der Kohlehydratzufuhr; dieser ist individuell verschieden (0,6—1,2 g Glucose pro kg Körpergewicht). Entsprechend einer Verbesserung der Zuckerverwertung durch eine vorangehende Kohlehydratzufuhr muß eine Vermehrung der Insulinsekretion angenommen werden. Es wird ein Geh. von 1,2 g Kohlehydrate pro kg Körpergewicht bei jeder Mahlzeit (Kind) als zweckmäßig angegeben. (Z. Kinderheilkunde 57. 116—23. 1935. Hamburg-Eppendorf, Univ.-Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

* **Winfred W. Braman, Alex Black, O. J. Kahlenberg, Le Roy Voris, R. W. Swift und E. B. Forbes**, *Die Verwendung von energieliefernden Nährstoffen und Protein in weißem und gelbem Mais und in Kostsätzen mit Mangel an den Vitaminen A, D und G*. Nach Verss. an Ratten übertraf die Gelbmaisration die von Weißmais nur im Geschmack

u. in der Körpergewichtszunahme, umgekehrt war die Weißmaisration an Verdaulichkeit der Futterenergie überlegen. Die Volldiät war der Vitamin-A-Mangeldiät nur im Geschmack u. der Zunahme an Lebendgewicht u. N überlegen. Mangel an Vitamin A verminderte auf den Anfangsstufen vorwiegend die Freßlust. Bei gleich calor. Futteraufnahme übertrafen Ratten mit Vitamin-D-Mangeldiät die Kontrolltiere in der Verwertung des Futter-N für die Körpergewichtszunahme, sowie in der Wärmeabgabe, umgekehrt die Ratten mit Volldiät jene in der Freßlust, Fett u. Energiezunahme u. C-Ausscheidung im Urin. Mangel an Vitamin G senkte Freßlust, Wachstum, Protein u. Fettsatz u. Energiespeicherung, nicht merklich Verdaulichkeit u. Energiegeh. der Diät u. hatte keinen bestimmten Einfluß auf die Wärmeabgabe. Die Zunahme des C/N-Verhältnisses im Urin bei Vitamin-G-Mangel deutet auf den Zusammenhang zwischen Oxydationsvorgängen u. diesem Vitamin hin. (J. agric. Res. 50. 1—37. Jan. 1935. Pennsylvania Agricult. Experiment Station.)

GROSZFIELD.

M. F. Gunderson und **C. E. Skinner**, *Die Bildung von Vitaminen durch eine Reinkultur von Chlorococcum in Dunkelheit und synthetischem Medium*. Bei Aufzucht unter Lichtabschluß in synthet. Nährfl. mit Dextrose als einziger Energiequelle wurde von *Chlorococcum* s. p. verhältnismäßig viel Vitamin oder Provitamin A gebildet (Vers. an Ratten), ebenso wurde die Bldg. von B u. G festgestellt. Das Auftreten von Vitamin C (an Meerschweinchen) konnte nicht nachgewiesen werden. (Plant Physiol. 9. 807—15. Okt. 1934. Minneapolis, Univ., Dep. Bact. and Immun.) SCHWAIB.

E. Schneider, *Die gegenwärtige Bedeutung des Vitamins A für die Klinik*. Zusammenfassender Bericht. (Mercks Jber. 48. 34—43. Mai 1935. Freiburg, Univ., Chirurg. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

E. N. Sorin, *Mexikanische Tomaten als antiskorbutische Vitaminträger*. Die untersuchten Tomaten gehören ihrem Vitamin-C-Geh. nach zu den schwachen Vitaminträgern (unter 100 Einheiten pro kg für Meerschweinchen). (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] 3. Nr. 3. 125—29. 1934. Moskau, Central-Inst. für Volksernähr., Vitaminabt.)

KLEVER.

S. N. Matzko, *Der Vitamin-C-Gehalt in getrockneten Zwiebeln*. Die untersuchten Zwiebeln u. Lauch wiesen keinen nennenswerten Vitamin-C-Geh. auf. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] 3. Nr. 3. 122—24. 1934. Moskau, Central-Inst. für Volksernähr., Vitaminabt.)

KLEVER.

Edna Harde und **Annis E. Thomson**, *Das Vitamin C und Alexin*. Vers. mit Diphtherietoxin an Kaninchen mit u. ohne C-Injektion. Obwohl die Vers. keinen Beweis dafür erbracht haben, daß Alexin als ein Komplex aus Ascorbinsäure u. Proteinen bzw. Fetten anzusehen ist, stehen die Resultate doch nicht im Widerspruch damit, so daß die Unters. dahingehend weitergeführt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1425—27. 15/4. 1935.)

SCHWAIBOLD.

W. Stepp, **H. Schroeder** und **E. Altenburger**, *Vitamin C und Blutzucker*. Nach Injektion von Ascorbinsäure (300 mg Cebion) bei Personen mit verschiedenen Krankheiten trat Senkung des Blutzuckers ein (maximal 20—50 mg-% nach 1 Stde.). Insulinwrkg. wurde durch gleichzeitige C-Gabe verstärkt. Diese Wrkg. fehlte aber vielfach, auch bei *Diabetes mellitus*. Möglicherweise liegt in solchen Fällen ein Vitamindefizit vor, so daß die Dosis zunächst anderweitig verbraucht wird. Weitere Vers. am Tier sind im Gange. (Klin. Wschr. 14. 933—34. 29/6. 1935. München, Univ., I. Med. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

G. Török und **L. Neufeld**, *Ascorbinsäure — andere Vitamine und Blutkatalase*. (Vgl. C. 1934. II. 3398.) Bei C-frei oder ganz vitaminfrei ernährten Meerschweinchen ist eine Erhöhung des Blutkatalasegeh. nach C-Injektion feststellbar. Bei vitaminfreier Ernährung u. Zusätzen von Vitamin C neben zwei weiteren Vitaminen (A, B, D) nimmt die katalyt. Wrkg. des Blutes nicht ab bzw. tritt keine Erhöhung derselben ein, wenn das noch fehlende intravenös gegeben wird. Auch durch C-Zufuhr allein wird die Abnahme der katalyt. Wrkg. verhindert. Auch Vitamin A u. B zeigten eine Katalase steigernde Wrkg., Vitamin D jedoch nicht. Zusatz aller dieser verhindert jedoch nicht eine gewisse Abnahme bei C-Mangel. (Klin. Wschr. 14. 919—22. 29/6. 1935. Szeged, Städt. Krankenhaus.)

SCHWAIBOLD.

F. K. Menshikow und **A. A. Artjuschowa**, *Die Magensaftsekretion bei Skorbut*. Die Magensaftsekretion bei Skorbutkranken ist stark vermindert. Diese Verminderung verschwindet nicht gleichzeitig mit den anderen Krankheitssymptomen bei entsprechender Vitamin-C-Ernährung (unvollständige Wrkg. von Vitamin C). Bei Behandlung von Skorbutkranken ist daher auf den Depressionszustand der sekretor.

- Tätigkeit des Magens Rücksicht zu nehmen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] 3. Nr. 3. 66—68. 1934. Nowossibirsk.) KLEVER.
- Aldo Turletti**, *Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnis der Biochemie und Pathologie des Cholesterins*. Zusammenfassung u. krit. Betrachtung hauptsächlich medizin. Arbeiten über das Vork., die Physiologie u. Pathologie des Cholesterins mit umfangreichem Quellennachweis. (Rass. Clin. Terap. Sci. affini 33. 402—19. 1934. Borgonovo Piacentino, Bürgerhospital.) GEHRKE.
- A. Mougeot und Aubertot**, *Werden freie Gase des Thermalwassers durch die Haut während des Bades resorbiert?* Die ausgeatmete Luft einer im Kohlensäurethermalbad liegenden Person wies einen gegenüber der Norm erhöhten Geh. an CO₂ auf. Beim Bad in radioakt. W. ist die Ausatmungsluft mehr oder weniger radioaktiv. Die Aufnahme von verschiedenen Gasen während des Bades durch die Haut ist also mit Sicherheit anzunehmen. (Arch. med. Hydrology 12. 292—93. Okt. 1934.) WADEHN.
- B. Flaschenträger und K. Bernhard**, *Zur Kenntnis des Fettstoffwechsels*. (Vgl. C. 1934. II. 1947.) Nach Verfütterung von 100 g *Caprinsäuremethylester* an Hunde ließen sich aus dem Harn *Sebacin-* u. *Korksäure* isolieren. *Caprinsäuremethylester* verhält sich also im Organismus wie *Tricaprin*. *Laurinsäureäthylester* geht zum kleinen Teil in *Sebacin-* u. *Korksäure* über, jedoch nicht der *Methylester*. Die ω -Oxydation kann auch an einer nicht gebundenen Fettsäure eintreten, was aus der Bldg. von *Sebacinsäure aus caprinsäurem Na* hervorgeht. Auch bei Zugabe von *Kochfett* (*Cocosfett* mit 15% ausgelassener Butter) ließ sich im Harn *Sebacinsäure* nachweisen, wenn auch in geringerer Menge. (Naturwiss. 23. 356. 31/5. 1935. Zürich, Inst. f. physiol. Chem.) GUGGENHEIM.
- C. Artom**, *Die Leberlipide während der Aufnahme von Neutralfett*. (Vgl. C. 1934. I. 2449.) Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 2449 ref. Arbeit. (Arch. ital. Biol. 90 (N. S. 30). 91—99. 1933. Cagliari, Inst. f. Physiol. d. Univ.) VALKO.
- Iwao Matsuo und Katashi Inouye**, *Über die pathologische Physiologie der Leber*. Besprechung bisher veröffentlichter Arbeiten über die patholog. Physiologie der Leber: Mechan. Einflüsse, Einfluß der Röntgenbestrahlung, der photodynam. Wrkg., Einflüsse von Pharmaka, chem. Substanzen, Hepatotoxin, Leberbrei, Fremdeiweiß u. über die Spezifität der ursächlichen Momente. Anhangsweise werden die zur Unters. der Funktion der patholog. Leber dienenden Methoden besprochen. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 17. 197—210. 1934. Kyoto, II. Med. Klin., Kaiserl. Univ. [Orig.: dtseh.]) MAHN.
- Iwao Matsuo und Katashi Inouye**, *Über die pathologische Physiologie der Leber*. Es wurden Unters. über stickstoffhaltige Substanzen in der Leber u. die eiweißfixierende Funktion der Leber angestellt; ferner wird der Einfluß der Leber auf Schwankungen verschiedener Eiweißfraktionen im Blut, auf Harnstoffbldg. u. Desaminierung, sowie auf Aminoacidurie erörtert. Weitere Verss. sind dem Verh. der patholog. Leber zum Guanidinkörper im Blut u. zum Kreatinkörper der Galle gewidmet. Eingehende Besprechung der jeweiligen Literaturangaben sowie Tabellen im Original. Experimentelle Betrachtungen über die Muttersubstanz des Kreatins u. Guanins sind angeschlossen; insbesondere wurden die Mengenverhältnisse des Kreatinkörpers im Blute bei Einführung von d-Arginin in Pfortader oder Ohrvene von Kaninchen mit n. u. geschädigter Leberfunktion untersucht. — Eine andere Reihe von Verss. u. Literaturbetrachtungen beschäftigt sich mit der gestörten Leberfunktion in Hinsicht auf Metabolismus der anorgan. Salze u. des W., sowie des Säure-Basengleichgewichtes. Ferner werden die gestörten Leberfunktionen bezüglich der Entgiftung betrachtet (Bldg. von Immunkörper, Erwerbung der Giftfestigkeit, Bildungsvermögen von Paarlingen, Kupplungsvermögen, u. schließlich Rhodanbldg.). Der größte Teil der Arbeit besteht in ausführlicher Zusammenstellung der entsprechenden neueren Literatur. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 17. 417—32. 1935. Kyoto, II. Med. Klinik d. Univ. [Orig.: dtseh.]) HEYNS.
- Rudolf von Pomóthy**, *Beiträge zur Physiologie überlebender Säugetierherzen*. VIII. Mitt. *Über den Verbrauch verschiedener Zuckerarten bei überlebenden Herzen von pankreasdiabetischen Katzen*. (VII. Mitt. vgl. C. 1933. II. 737.) Das überlebende Herz von Katzen, die etwa 4 Tage zuvor durch Pankreasextirpation diabet. gemacht worden sind, haben nicht nur einen geringeren *Glucose*-Verbrauch, sondern benötigen auch nur die Hälfte der Menge an *Mannose*, *Fructose* u. *Galaktose*, die das Herz eines n. Tieres benötigt. (Biochem. Z. 275. 448—54. 22/1. 1935. Budapest, Univ., physiol.-chem. Inst.) OPPENHEIMER.

E₃. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

F. L. Pyman, *Einige Richtungen chemotherapeutischer Forschung*. Vf. gibt zusammenfassend einen Überblick über die Entw. chemotherapeut. Forschung bei den therapeut. wichtigen As- u. Sb-Verbb., den *Antiseptics* (substituierte Phenole, Har-molderivv.) u. den gegen Malaria wirksamen Präparaten. Therapeut. Indices bzw. antimikrobe Wrkg. der homologen Phenolderivv. sind tabellar. zusammengestellt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 580—85. 21/6. 1935. Nottingham, Research Department Boots Pure Drug Co., Ltd.) SCHICKE.

Gerald Slot, *Die therapeutische Verwendung des Goldes*. Empfehlung einer vorsichtig durchgeführten Goldinjektionsbehandlung (Solganal, Oleo-Sano-crysin, Myochrysin) bei chronischer Arthritis. (Practitioner 134. 788—97. Juni 1935. Richmond, Royal Hospital.) H. WOLFF.

Carroll S. Wright, *Mit Wismut behandeltes Aortenaneurysma*. Krankengeschichte: Ein röntgenolog. sichergestelltes Aortenaneurysma wurde durch wiederholte Injektionsbehandlung mit öllöslichen Wismutverbb. günstig beeinflusst u. ist klin. u. röntgenolog. als geheilt anzusehen. (J. Chemotherap. advanced Therapeutics 12. 177—79. April 1935. Philadelphia, Temple Univ.) SCHNITZER.

Imre Kalapos, *Die Wirkung des Benzols bei der Leukämie*. Bzl. erwies sich in der Behandlung der chron. myeloischen u. lymphat. Leukämie bei entsprechend durchgeführter Kontrolle der Röntgentherapie gleichwertig. Die Zufuhr erfolgt per os oder rectal in Zäpfchenform. Weniger als 4 g täglich sollen möglichst nicht gereicht werden, höhere Dosen sind nicht erforderlich. Gastrointestinale Nebenwrkgg. können vermieden bzw. behoben werden, die oft erwähnten tox. Wrkgg. des Bzl. auf Leber u. Nieren konnte Vf. nicht beobachten. Empfohlen wird die abwechselnde Anwendung von Bzl. u. Röntgen. Kleine Dosen Bzl. können als Reizdosen bei sekundärer Anämie eine schnelle Regeneration zustande bringen. (Klin. Wschr. 14. 864—67. 15/6. 1935. Budapest, Univ., Mediz. Klinik.) FRANK.

Herbert Winter, *Über eine neue Ulkustherapie mit Histidinmonochlorhydrat (Larostidin „Roche“)*. Von Larostidin (Herst. HOFFMANN-LA ROCHE), das aus Histidinmonochlorhydrat besteht, werden täglich 5 cm dem Ulcuskranken intraglutaecal injiziert. Fast ausnahmslos konnte eine schnelle Wrkg. auf die subjektiven Beschwerden der Patienten beobachtet werden, die okkulten Blutungen sistieren gewöhnlich nach Larostidin prompt. (Med. Klinik 31. 686—88. 24/5. 1935. Wien, Kaiser Franz-Joscf-Spital.) FRANK.

G. Joachimoglou und N. Klissiunis, *Vergleichende Untersuchungen über die lokalreizende Wirkung verschiedener Chininpräparate*. Wss., 21% Chininbase enthaltende Lsgg. von 1. Chinin·HCl mit Urethan 2:1, pH 6,6, 2. Chinin·HCl mit Antipyrin 3:2, pH 6,8, 3. Chinin·(HCl)₂, pH 3,5, 4. Quinoforme (Chinin·HCOOH), pH 7,0 u. 5. Formoquinine (Zus. analog 4.), pH 6,8, wurden auf ihre Reizwrkg. bei 0,5 cm tiefer Injektion von 0,3 cm an der Haut von Ferkeln geprüft. Die Reizwrkg. war am geringsten bei 1. 2. bietet 1. gegenüber keinen Vorteil. Stärkste Reizwrkg., bis zur Nekrosebildg., zeigten 3. u. 4. Diese örtliche Reizwrkg. ist nicht zu unterschätzen. Chinin sollte daher nur bei erheblichen Störungen des Magen-Darmkanals injiziert, sonst stets oral gegeben werden. (Praktika 9. 127—30. 1934. [Orig.: dtseh.]) DEGNER.

—, *Die Saponine*. Überblick über die Verwendung der Saponine auf med.-pharma-zeut. Gebiet. (Mercks Jber. 48. 56—62. Mai 1935.) SCHICKE.

Hühnerfeld, *Die Indikationen der Hämatoporphyrinbehandlung*. Hämatoporphyrinbehandlung ist angezeigt bei leichten u. schweren Formen melanchol. u. endogen-depressiver Erkrankungen. Vf. verwendete das Präparat *Photodyn* (Herst. NORDMARKWERKE, Hamburg). (Dtsch. med. Wschr. 61. 949—51. 14/6. 1935. Telgte i. Westf., St. Rochushospital.) FRANK.

Richard Home, *Anwendung von Coramin bei Säuglingsasphyxien*. Bei schweren u. mittelschweren Fällen von Säuglingsasphyxien wurde *Coramin* intramuskulär, vereinzelt auch in die Nabelvene gespritzt. Der Erfolg war ausgezeichnet. (Münch. med. Wschr. 82. 823. 23/5. 1935. Stuttgart, Marienhospital.) FRANK.

F. Scheitz, *Über das neue Herz- und Gefäßmittel „Phylliran“*. Phylliran, ein Theophyllin-Carbaminsäureäthylester, u. *Digiphylliran*, eine Kombination mit Digitalis, beide in Form von Suppositorien im Handel, wurden mit gutem Erfolge als Herz- u. Gefäßheilmittel verwendet. (Wien. med. Wschr. 85. 556. 11/5. 1935. Wien, Spital d. Barmherzigen Brüder.) FRANK.

H. Lücke, *Erfahrungen mit der Lebertransalbe Desitinolan*. Die Lebertransalbe *Desitinolan* (Herst. DESITIN-WERK CARL KLINKE, Hamburg) wird unter Verwendung rohen Dorschlebertrans mit stets gleichbleibendem Vitamingeh. hergestellt. In der Wundbehandlung wurden ausgezeichnete Resultate erzielt. (Dtsch. med. Wschr. 61. 967. 14/6. 1935. Hamburg, Vereinshospital vom Roten Kreuz.) FRANK.

Karl Peine, *Aegrosan in der Frauenheilkunde*. Das Fe-Präparat *Aegrosan* (Herst. JOHANN G. W. OFFERMANN, Köln) enthält als wirksame Bestandteile 0,4% Calc. saccharat. u. 0,8% Ferr. oxydulat. saccharat. Es erfüllt alle an ein gutes Fe-Präparat zu stellenden Anforderungen. (Med. Klinik 31. 754. 7/6. 1935. Oldenburg, Landes-Frauenklinik.) FRANK.

Heinz Heim, *Augenärztliche Erfahrungen mit „Argolaval“*. *Argolaval* ist eine AgNO₃-Urotropinverb., die 2%ig. Lsg. entspricht einer 1%ig. AgNO₃-Lsg. In fl. Form u. als Argolavalsalbe leisteten die Präparate sehr gute Dienste bei den verschiedensten Augenerkrankungen. (Münch. med. Wschr. 82. 821—22. 23/5. 1935. Bukarest.) FRANK.

Karl Recknagel, *Erfahrungen mit Prontosil*. (Vgl. C. 1935. II. 717.) *Prontosil* (früher *Streptozone* genannt) ist das salzsaure Salz des 4-Sulfonamid-2,4-diaminoazobenzol. (Herst. I. G. FARBEN.) An einer großen Zahl klin. Beobachtungen konnte Vf. feststellen, daß Prontosil nicht nur eine elektive Wrkg. auf Streptokokkenkrankheiten besitzt, sondern daß es auch Staphylokokken- u. Pneumokokkeninfektionen günstig zu beeinflussen scheint. (Münch. med. Wschr. 82. 704—06. 2/5. 1935. Dresden, Dr. WEIDNERS Sanatorium a. Königspark.) FRANK.

John R. Blaze und **A. T. W. Simeons**, *Vorläufige Beobachtungen über eine neue lösliche Atebrinverbindung*. Verss. mit *Atebrinmisonat*, das bei Malaria intramuskulär injiziert wurde. Eine einzige Injektion von 0,375 g hatte eine deutliche Wrkg., verhinderte aber nicht Rückfälle. Dagegen genügen 2 Injektionen dieser Dosis, um Fieber u. Parasitenbefund entscheidend zu beeinflussen, selbst wenn es sich um ungewöhnlich schwere Fälle handelt. Gameten müssen durch Kombination mit *Plasmochin* beseitigt werden. (Indian med. Gaz. 70. 185—88. April 1935. Colombo, General Hosp.) SCHNITZER.

A. Kirilow-Drenowsky, *Orientierende therapeutische Versuche mit der 6-Tage-Behandlung mit Atebrin, Atebrin + Plasmochin-simplex, Plasmochin-compositum, Chinoplasmin und Chinin*. In einem stark mit Malaria verseuchten Dorf wurden alle Parasiten-träger 6 Tage lang einer Malariabehandlung unterworfen, wobei die Behandlung mit Chinin bzw. Chinoplasmin u. *Plasmochin comp.* mit derjenigen mit *Atebrin* u. *Atebrin-Plasmochin* verglichen wurde. Bei den ersten 3 Verff. war die Zahl der Rezidive erheblich (25—42%), während bei der Kombination *Atebrin-Plasmochin* nur 3,7% Rezidive auftraten. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hyg., Pathol. Therap. exot. Krankh. 39. 243—52. Juni 1935. Plovdiv, Bulgarien, Malariastation.) SCHNITZER.

C. M. Behrend, *Entwicklung der Betäubungsverfahren und Gebrauch von Weckmitteln*. Vf. bespricht die heute hauptsächlich verwendeten Arten von *Mischnarkosen* u. die Wirksamkeit der Weckmittel *Coramin* u. *Cardiazol*. (Med. Welt 9. 747—48. 25/5. 1935. Berlin, Augusta-Hospital.) FRANK.

Ingeborg Wehner, *Beeinflussen Narkotica die Wirkungen des Heißfiebers?* Unterss. des Vf. ergaben, daß die für das Heißfieber spezif. biol. Rkk. sich durch *Narkotica*, sowohl Opiate wie Schlafmittel, entweder gar nicht verändern oder nur in günstigem Sinne verschieben. (Med. Klinik 31. 482—84. 12/4. 1935. Rostock, Univ., Mediz. Klinik.) FRANK.

K. Jonas, *Erfahrungen mit Rectidon*. Vf. empfiehlt *Rectidon* (Fa. RIEDEL-DE HAËN) als Dämmerschlafmittel während der Geburt. (Münch. med. Wschr. 82. 787—89. 16/5. 1935. Leipzig, Univ. Frauenklinik.) FRANK.

O. L. Weiß, *Über die Unterbrechung des Dämmerschlafes mit Cardiazol*. Bei *Barbitursäurevergiftungen* erwies sich *Cardiazol* jedem anderen Analeptikum überlegen, ebenso prompt u. zuverlässig war seine Wrkg. als Weckmittel bei *Rectidon-überdosierung*. (Münch. med. Wschr. 82. 748—49. 9/5. 1935. Bonn, Kuranstalt St. Paulus.) FRANK.

Richard Hussa, *Pernocton als Schlaf- und Beruhigungsmittel*. Intravenöse Injektionen von *Pernocton* (I. D. RIEDEL-E. DE HAËN, Berlin-Britz) wurden mit gutem Erfolge als Schlaf- u. Beruhigungsmittel bei Häftlingen u. Strafgefangenen angewandt. (Med. Klinik 31. 587—88. 3/5. 1935. Graz.) FRANK.

Völcker, *Erfahrungen mit Eunarcon in der kleinen Gynäkologie*. Vf. verwendete *Eunarcon* (I. D. RIEDEL) intravenös als Rauschnarkotikum bei Eingriffen, für die

sonst Chloräthyl in Frage kam. Das Mittel erwies sich als sehr brauchbar. (Münc. med. Wschr. 82. 659—60. 25/4. 1935. Königsberg.) FRANK.

T. A. Kandou, *Hypnose mit Hilfe von Evipan bei polyklinischen Patienten*. Vf. sieht im Evipan ein Mittel, das alle bisherigen Nachteile der Schlafmittelhypnose aufhebt; es eignet sich vorzüglich für die polyklin. Anwendung. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 79. 2330—35. 18/5. 1935. Leiden, Psychiatr. Klinik d. Univ.) GROSZFIELD.

Wilhelm Kerl, *Über Novarsenbenzolschädigungen*. Klin. Bericht. (Wien. klin. Wschr. 48. 647—49. 18/5. 1935. Wien, Univ. Klinik f. Syphilidologie u. Dermatologie.) FRANK.

Joseph J. Skirball und Francis M. Thurmon, *Augenschädigungen durch Arphenamin*. Bericht über 20 Fälle. Vor einer Salvarsanbehandlung ist eine genaueste ophthalmolog. Unters. erforderlich. Im Verlauf der Behandlung auftretende, auch leichteste Störungen müssen genau beachtet werden. (Amer. J. Syphilis Neurol. 19. 197—209. April 1935. Boston.) H. WOLFF.

Emil T. Hoverson, *Psychosen im Verlauf einer Tryparsamülkur*. (Amer. J. Syphilis Neurol. 19. 217—22. April 1935. Chicago, State Hospital.) H. WOLFF.

Jarold E. Kemp und William C. Menninger, *Fixes Erythrem durch Tryparsamid*. Bericht über einen Fall. (Amer. J. Syphilis Neurol. 19. 195—96. April 1935. Chicago, Public Health Institute.) H. WOLFF.

G. Scherber, *Zur Anwendung des Wismutdiasporals Dr. Klopfer*. (Vorl. Mitt.) In dem Wismutdiasporal (Dr. KLOPFER) (bas. galaktoglucouronsaures Bi in Glucose-lsg.), das intravenös, intramuskulär u. subcutan injiziert werden kann, fand Vf. ein sehr gut wirkendes, die Salvarsanwrkg. erheblich verstärkendes Präparat. (Med. Klinik 31. 556—57. 26/4. 1935. Wien, Rudolfsptal.) FRANK.

C. Levaditi, G. Hornus, A. Vaisman und Y. Manin, *Mechanismus der Schutzwirkung von Wismut bei experimenteller Syphilis*. (Vgl. C. 1935. I. 3568.) Behandelt man Kaninchen intramuskulär oder intratestikulär mit dem unl. Präparat *Trépol* (17 mg Bi pro kg), so erzielt man keinen kompletten Schutz. Nach Entfernung des Bi-Depots treten bei einem Teil der Tiere die Erscheinungen der Syphilis auf. Gleichartige Verss. mit *Bivatol* (ca. 20 mg Bi pro kg), ergaben einen sicheren Schutz auch nach Entfernung des Bi 105 Tage nach der Behandlung. Die Bi-Ausscheidung im Harn dauerte bis zum 101. Tag u. sogar nach der Entfernung des Bi-Depots schieden einzelne Tiere noch Bi aus. (Bull. Acad. Méd. 112 ([3] 98). 306—17. 23/10. 1934. Paris, Inst. A. FOURNIER.) SCHNITZER.

R. Grassberger, *Die chronische Kohlenoxydvergiftung, ein Problem*. (Wien. med. Wschr. 85. 733—38. 761—68. 6/7. 1935.) FRANK.

Hermann Gerbis, *Zur Frage der chronischen Kohlenoxydvergiftung*. Entgegen den Schlußfolgerungen, die SÜPFLE (vgl. C. 1934. II. 2551 u. folgendes Ref.) aus seinen Tierverss. ableitet, bestätigen diese in gewissem Umfange prakt. Erfahrungen an Menschen, die langjähriger CO-Einw. ausgesetzt waren. Tägliche unbemerkte CO-Aufnahmen sind bei gewissen Arbeitern nachgewiesen worden; das CO-Hämoglobin wird durch ausgiebige Durchlüftung nicht restlos dissoziiert. Das Vork. einer chron. CO-Vergiftung kann nicht bezweifelt werden. (Dtsch. med. Wschr. 61. 991—94. Berlin.) FRANK.

K. Süpfle, *Schlußwort zu vorstehender Veröffentlichung von H. Gerbis*. Vf. betrachtet die Lehre von der chron. CO-Vergiftung des Menschen als eine unbewiesene Hypothese, die weder mit den tierexperimentellen Ergebnissen seiner Verss. noch mit den theoret. Grundlagen in Einklang steht. (Dtsch. med. Wschr. 61. 994—95. Dresden.) FRANK.

W. C. Hueper und Caleb Smith, *Tödliche Vergiftung durch Äthylenchlorid*. Der Tod trat 22 Stdn. nach versehentlicher oraler Einnahme von ca. 60 cem Ä t h y l e n c h l o r i d unter den Erscheinungen der Kreislaufschwäche durch Capillarlähmung auf. (Amer. J. med. Sci. 189. 778—84. Juni 1935. Philadelphia, Univers. of Pennsylvania, Hospital and Department of Pathology.) H. WOLFF.

C. Amsler, *Über Gewöhnung an narkotische Gifte und Entwöhnung davon, insbesondere über Morphingewöhnung und -entwöhnung*. Gewöhnung an narkot. Gifte führt zu einer Umstimmung des vegetativen Systems. Die Abstinenzerscheinungen bei Morphinisten stehen mit Veränderungen des Ca-Geh. der Gewebe in Zusammenhang, die Abstinenz ist in 1. Linie eine Art Ca-Hunger, der dauernd durch Entziehung des Morphins, vorübergehend durch Erhöhung der Morphindosen beseitigt werden kann. Für die Auffassung der *Morphinabstinenz* als Ca-Hunger spricht die seit längerer

Zeit mit Erfolg durchgeführte Behandlung mit Alkali, das, dauernd zugeführt, Ca an die Zellen heranbringt. (Wien. klin. Wschr. 48. 815—18. 14/6. 1935. Riga.) FRANK.

K. Huchzermeyer, *Ein Fall von tödlicher Phanodormvergiftung (Selbstmord)*. Bericht über 2 Selbstmordvers. mit *Phanodorm*. Eine 30-jährige Frau überstand nach etwa 24-std. komatösem Schlaf die Giftwrkg. von 40 Tabletten *Phanodorm* zu 0,2 g = 8,0 g, während eine 20-jährige, ziemlich kräftige Frau nach etwa 20 Stdn. starb. Es ist demnach die Menge von 8,0 g *Phanodorm* als die ungefähre letale Dosis anzusehen. (Med. Klinik 31. 551—52. 26/4. 1935. Rathenow, Städt. Krankenh.) FRANK.

Stefan Goldhammer, *Ein Fall von tödlicher Solganalvergiftung*. Klin. Bericht. (Med. Klinik 31. 645—47. 17/5. 1935. Wien, Univ., 1. Mediz. Klinik.) FRANK.

R. Fabre, *Leçons de toxicologie. VI. Poisons organiques divers*. Paris: Hermann et Cie. 1935. (60 S.) Br.: 12 fr.

Pio Marfori, *Trattato di farmacologia e terapia. Farmacognosia, tossicologia, crenologia*. 4^a ed. Napoli: V. Idelson 1935. (XV, 925 S.) 8°. L. 95.

Aristide Ranalletti, *Il saturnismo: Intossicazione da piombo, sue leghe e composti con le conseguenze dirette di tale intossicazione*. Roma: Europa 1935. (69 S.) 8°.

Hans Schlossmann und **Felix Wassermann**, *Grundriß der pathologischen Physiologie, der Pharmakologie und Toxikologie sowie der Arznei-Verordnungslehre*. 8., neu bearb. Aufl. München: Müller & Steinicke 1935. (VIII, 366 S.) 8°. = Tuchsels Repetitions-Kurse. M. 4.—

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ch. Volmer, *Ein estländisches Vorkommen von medizinischem Gips und Kreide*. (Pharmac. 15. 30—31. 19/2. 1935. [Orig.: estn.]) MAURACH.

G. Middleton, *Gummiarten in der Pharmazie*. Übersicht über Herkunft, Eig. u. pharmazent. Verwendung von arab. (*Acacia*-) u. ind. (*Ghatti*-) Gummi, *Traganth*, *Bassoragummi*, *Gummi von Ceratonia Siliqua*, *Karaya*-(*Sterculia*-)gummi, *Stärke*, *Dextrinen*, *Pektin*, *Carrageen*, *Agar-Agar*, *Quitten*-, *Leinsamen*-, *Peyllium*- u. *Ispaghulasamenschleim*. (Pharmaceuticals and Cosmetics 1935. 10—11. 20. 23. April. Beil. zu Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J.) DEGNER.

Al. Ionescu-Matiu und **M. Sandovici**, *Beitrag zur Ermittlung der Veränderung von Arzneimitteln durch pH-Bestimmung*. An zahlreichen arzneilichen Prodd. u. Zubereitungen werden die durch die verschiedensten Faktoren (Zeit, Filtration, Glas, sonstige Beeinflussung physikal., chem. u. biochem. Art) bedingten Veränderungen durch pH-Bestst. festgestellt. (J. Pharm. Chim. [8] 21. (127.) 337—66. 1/4. 1935. Bukarest, pharmaz. Fak. u. Univ.) DEGNER.

A. Pfister, *Über die antheilmithische Wirkung der Kürbissamen*. Alkaloide, Glucose u. Harze wurden in Kürbissamen nicht gefunden. Die stärkste wurmtötende Wrkg. besitzt das W.-Dampfdestillat der entschälten u. gemahlenden Samen. Die Zus. des darin enthaltenen wirksamen Bestandteiles konnte noch nicht ermittelt werden. (Pharmac. Ztg. 80. 394—95. 13/4. 1935. Conception, Chile, Univ.) DEGNER.

Stanko Miholić, *Die neue jugoslawische Pharmakopöe*. Besprechung. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 50. 584—86. 24/4. 1935. Belgrad.) DEGNER.

K. Szählender, *Der Umbelliferengehalt des persischen Ammoniakgummi*. Pers. Ammoniakgummi enthält entgegen den Literaturangaben immer etwas Umbelliferon. Die Fluoreszenzrk. nach D. A.-B. 6 beweist demnach nicht die Ggw. von Asant, Galbanum oder afrikan. Ammoniakgummi. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273. 234—35. April 1935. Berlin, Univ.) DEGNER.

J. N. van't Spijker, *Die Bestimmung von Arsen in Tonicum*. Besser als das Verf. von SCHULEK u. VILLECZ (vgl. VAN GIFFEN, C. 1935. I. 3444) bewährte sich folgendes: 5 cem Tonicum nach VAN GIFFEN (l. c.) zerstören, k. mit 20 cem W., 2 cem 0,1-n. KMnO_4 -Lsg. u. etwas Bimsstein genau 5 Min. gelinde kochen, mit $(\text{COOH})_2$ entfärben, k. 1 cem KJ-Lsg. u. 12 cem 25%ig. HCl zusetzen, nach 5 Min. mit 0,01-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., zuletzt je Min. 1 Tropfen, titrieren (Stärkelsg.). Blindvers. (Pharmac. Weekbl. 72. 295—96. 23/3. 1935. Deventer, N. V. Nourypharma.) DEGNER.

Eugene Maier, *Fortschritte in der Desinfektionsmittelprüfung*. Beschreibung des Phenolkoeff.-Best.-Verf. von RÜHLE u. BREWER. (Pharmac. Ztg. 80. 228—29. 2/3. 1935. Raway, N. J., U. S. A.) DEGNER.

W. A. Ismailski, U. S. S. R., *Darstellung von Wismutpräparaten*. Eine wss. Weinsäurelsg. wird mit einer äquivalenten oder geringeren Menge Wismutnitrat versetzt u.

das ausgeschiedene Salz zwecks hydrolyt. Abspaltung der HNO_3 wiederholt mit W. behandelt, wobei nach der 3., 4. u. 5. Behandlung das W. vom Nd. durch Dekantieren abgetrennt wird. (Russ. PP. 36 410 vom 12/6. 1925, ausg. 31/5. 1934 u. 36 407 [Zus.-Pat.] vom 4/12. 1929, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: **Walter Schoeller**, Berlin-Charlottenburg, und **Erich Borgwardt**, Berlin-Hermsdorf), *Herstellung von primären Phosphaten von Aminosäureestern*, dad. gek., daß man äquimolekulare Mengen von H_3PO_4 u. Aminosäureestern oder ihren Derivv., zweckmäßig bei Ggw. von Lösungsm., aufeinander einwirken läßt. — Z. B. gibt man 1 Teil H_3PO_4 , gel. in A., unter Rühren u. Kühlen zu einer alkoh. Lsg. von 1 Teil *Glykokollester*. Man erhält *Glykokollesterphosphat* vom F. 134—135°, ll. in W. In ähnlicher Weise läßt sich *Sarkosinmethyl-esterphosphat* herstellen. Als Lösungsm. sind auch Ä. u. Methanol geeignet. Die Prodd. werden als Roburantia in der *Therapie* verwendet. (D. R. P. 609 997 Kl. 12 q vom 7/9. 1933, ausg. 5/3. 1935.) NOUVEL.

I. L. Knunjanz und **M. M. Katznelsson**, U. S. S. R., *Darstellung der Dialkylaminoäthylester der Pyridin-3-carbonsäure*. Das Anhydrid oder Chlorid der *Pyridin-3-carbonsäure* wird in Ggw. eines organ. Lösungsm. mit Dialkylaminoäthanol behandelt. Die Ester finden als Therapeutikum Verwendung. Der Diäthylaminoäthylester hat Kp_{10} 155—157°. (Russ. P. 35 836 vom 25/10. 1932, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: **Friedrich Boedecker**, Berlin-Dahlem, und **Heinrich Gruber**, Berlin-Steglitz), *Darstellung von C,C-disubstituierten Abkömmlingen der Barbitursäure*. Weitere Ausbildung des D. R. P. 481 733, dad. gek., daß man 1. dem Rückstand, welchen man beim Abdunsten der Kristallisationslaugen der *C,C-Isopropyl-β-bromallylbarbitursäure* (I) erhält, weitere Mengen der genannten Säure u. außerdem *N-β-Bromallyl-C,C-isopropyl-β-bromallylbarbitursäure* (II) durch Behandlung mit Alkalien oder Alkalicarbonaten unter Beachtung der verschiedenen Acidität der beiden Säuren entzieht, — 2. statt des dort erwähnten Rückstandes selbst den Rückstand dem Verf. unterwirft, welchen man nach Extraktion des erstgenannten mit Hilfe halogenierter KW-stoffe u. Abdest. des Lösungsm. erhält. — Man löst z. B. 150 g des Rückstandes in 300 Bzl., extrahiert mit 15%_{ig}. Sodalsg. u. erhält aus dieser durch Ansäuern die I. Die von den in Soda I. Teilen befreite Benzollsg. wird dann mit 4%_{ig}. NaOH extrahiert u. hieraus mit HCl die II gefällt, F. 121—122°, ll. in A., Aceton, Ä., Bzl., Eg., fast unl. in W. (D. R. P. 610 502 Kl. 12p vom 28/2. 1933, ausg. 12/3. 1935. Zus. zu D.R.P. 481 733; C. 1929. II. 3038.) ALTPETER.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: **Friedrich Boedecker**, Berlin-Dahlem, und **Lebrecht Cassel**, Berlin-Mariendorf), *Herstellung des Hexamethylentetraminbetains* (I), dad. gek., daß man Salze der Anlagerungsverbb. von Halogenessigsäuren an *Hexamethylentetramin* (II) in wss. Lsg. mit solchen Ag-Salzen behandelt, die unter Abscheidung von wl. Halogeniden neben dem Betain solche Salze entstehen lassen, die mit NH_3 -Derivv. keine Anlagerungsverbb. bilden u. sich von dem Betain auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen lassen. — Z. B. wird eine Lsg. von 20 ClCH_2COOH (III) in 60 W. mit K_2CO_3 neutralisiert, worauf man in der Lsg. 28 II löst u. dabei die Temp. bei 40—45° hält. Nach etwa 15 Stdn. setzt man 36 frisch hergestelltes *Ag-Acetat* zu, verrührt, bis das Filtrat keine Cl^- -Rk. mehr gibt, filtriert, fällt aus dem Filtrat etwa noch vorhandenes Ag u. engt die Lsg. im Vakuum bei höchstens 45° ein. Ausbeute 30 Teile. — Nach dem Zusatzpatent werden Anlagerungsverbb. der Salze von Halogenessigsäuren mit Metallen, deren Halogenide in W. wl. sind, insbesondere Ag, an II in wss. Lsg. erzeugt u. aus dem Filtrat wird von dem sich dabei ausscheidenden Metallhalogenid das I abgetrennt. — Z. B. wird eine Lsg. von 20 III in 100 W. mit frischem Ag_2O (aus 34 AgNO_3) einige Zeit verrührt, dann werden 28 II zugegeben, worauf man mehrere Stunden rührt, filtriert, mit H_2S die Lsg. reinigt u. im Vakuum bei höchstens 45° einengt. Ausbeute 40 I. (D. R. PP. 611 158 Kl. 12p vom 1/10. 1933, ausg. 22/3. 1935 u. 611 693 [Zus.-Pat.] vom 8/10. 1933, ausg. 3/4. 1935.) ALTPETER.

* **Eli Lilly & Co.**, übert. von: **Elmer H. Stuart**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Gewinnung von Vitamin B*, das an Fullererde adsorbiert ist, durch Extraktion des Adsorbates mit 10—36%_{ig}. HCl oder 8—19%_{ig}. H_2SO_4 , wobei auch A. zugesetzt werden kann, worauf man die saure Lsg. auf $\text{pH} = 5-7$ einstellt u. die vom anorgan. Salz getrennte Lsg. eindampft. (A. P. 1 990 961 vom 10/4. 1933, ausg. 12/2. 1935.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vitaminpräparate*. Man emulgiert Konzentrate von fettlöslichen Vitaminen, vornehmlich aus dem Unverseifbaren aus Fischleber, in W. unter Zusatz von Emulgiermitteln u. Ölen; z. B. 40 g Paraffinölsbg. von 2 g Vitamin in 40 Lebertran mit 360 Sesamöl, 10 Traganth, $7\frac{1}{2}$ Gummi arabicum, 582 dest. W. Die Wirksamkeit der Lsg. ändert sich auch nach 4 Wochen Aufbewahrung bei 40° nicht. (E. P. 425 998 vom 26/9. 1933, ausg. 25/4. 1935. D. Prior. 27/9. 1932.)

ALTPETER.

* **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Schultz**, Wuppertal-Elberfeld), *Gewinnung eines haltbaren, wasserlöslichen Trockenpräparates des Kreislaufhormons aus Harn*, dad. gek., daß man 1. die durch Adsorption auf bekannte Weise angereicherten Hormonlsgg. bei niedriger Temp. mit Aceton, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen von Elektrolyten, ausfällt, den Nd. abtrennt u. mit Aceton-Ä. dann mit reinem Ä. trocknet, — 2. das erhaltene Pulver in W. löst u. auf bekannte Weise durch Adsorption an Uranylacetat, Benzoesäure, Tonerde, Kaolin u. dgl. weiter reinigt. — Man erhält so eine biolog. Ausbeute von 90%. (D. R. P. 611 923 Kl. 12p vom 13/11. 1932, ausg. 9/4. 1935.)

ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Gewinnung von Follikelhormon* aus Schwangerenharn durch Behandlung des Harns mit Ketonreagentien wie Semicarbazid oder $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Acetat}$, Hydrazinen, Aminoguanidin. (Hierzu vgl. auch D. R. P. 576713; C. 1933. II. 576.) (E. P. 421 630 vom 29/1. 1934, ausg. 24/1. 1935. D. Prior. 31/1. 1933.)

ALTPETER.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, *Monobenzoyldihydrofollikelhormon*, F. 187,5 bis 190°, Zus. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_3$, erhalten aus dem *Dihydrofollikelhormon* vom F. 174° durch Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in NaOH. (Schwz. P. 174 209 vom 18/12. 1933, ausg. 16/3. 1935. D. Prior. 23/12. 1932.)

ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Gewinnung von Östruhormon*. 101 Hengsturin werden kongosauer gemacht, $\frac{1}{2}$ Stde. auf 90° erwärmt, nach Abkühlen mehrfach mit Ä. extrahiert. Die Ä.-Extrakte werden nach Waschen mit Na_2CO_3 u. W. getrocknet. Man erhält aus ihnen 20 g einer braunen dickfl. M., die je Gramm 60 000—70 000 M.-E., aber nur 2—3 Hahneinheiten enthält. (Schwz. P. 173 908 vom 28/12. 1933, ausg. 1/3. 1935. D. Prior. 24/2. 1933.)

ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Physiologisch wirksame Präparate aus Embryonengewebe* durch Auspressen u. Extraktion des Gewebes mit wss. Salzlsgg. oder W. bei nicht über 0°. — Als Ausgangsstoff dienen z. B. Thymus- oder Lymphdrüsenewebe, Gewebe von Leber, Milz, Gehirn von ungeborenen Tieren. — Man preßt z. B. unmittelbar nach Tötung der Muttertiere steril entnommene u. mit Eis zerkleinerte Mäuseembryonen aus, schleudert den Preßsaft ab in gekühlten Zentrifugen, filtriert durch Glasfilter, schleudert nochmal u. filtriert bei 0°. Die Fl. wird unterhalb 0° bis zum Gebrauch zur Injektion (gegen *maligne Tumoren*) aufbewahrt. (E. P. 423 192 vom 28/7. 1933, ausg. 21/2. 1935. Zus. zu E. P. 366 503; C. 1932. I. 2488.)

ALTPETER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, *Kolloide Verbindungen der seltenen Erden*. Hierzu vgl. F. P. 768 862; C. 1935. I. 943. Nachzutragen ist, daß die Verbb. gegen Brechreiz, besonders bei Seekrankheit, wirken. (E. PP. 426 290. 426 291 vom 7/3. 1934, ausg. 25/4. 1935. D. Prior. 8. bzw. 29/3. 1933.)

ALTPETER.

William Stanley Noble Harris und **Thomas Torrens**, Neu-Südwaales, *Mittel gegen Mammitis* bei Hornvieh, bestehend aus 8 Unzen grünen, zerkleinerten Farnkrautblättern, je 20 Tropfen Pfefferminzessenz u. Nelkenöl, sowie 3 Pints W. (Aust. P. 13 073/1933 vom 27/7. 1933, ausg. 14/3. 1935.)

ALTPETER.

Virginia Mary Teale und **Maud Richardson**, London, *Augenwasser*, bestehend aus $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Adrenalinhydrochlorid, Hamamelisextrakt, dest. W., Rosenwasser. (E. P. 425 206 vom 10/7. 1934, ausg. 4/4. 1935.)

ALTPETER.

Bruno Volfrango Zani, Bologna, *Desinfektionslösung*, enthaltend: 0,75 (‰) Al, 1,15 Fe, 1,5 Cu, 2,4 Zn, 4,6 HCl, 9 H_2SO_4 , 81,6 W. — Die Desinfektionswrkg. einer 5‰ig. Lsg. soll die einer 5‰ig. Phenollsg. übertreffen. (It. P. 276 348 vom 23/1. 1929.)

ALTP.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Desinfizieren und Desodorieren*, dad. gek., daß man eine Lsg. verwendet, die eine eine endständige Sulfogruppe tragende höhermolekulare Sulfosäure mit mindestens 8 C-Atomen im Molekül oder ein Salz derselben enthält. Zum Desinfizieren von Molkerei- oder Fischverarbeitungsgeräten, von Leibwäsche, Stärkekleister u. dgl. werden z. B. γ -Kresoxy- β -olexyloxypropansulfosäure, Lsgg. von oleyloxäthansulfosäurem Na, des Natriumsalzes der Acidyleclo-

hexanolsulfosäure oder z. B. Gemische von Palmkernölfettsäureäthyltaurid-Natrium u. Na_2SO_4 benutzt. (Schwz. P. 171178 vom 24/2. 1933, ausg. 16/11. 1934.) HORN.

G. Analyse. Laboratorium.

J. J. Manley, *Hilfsmittel zur Sicherung der Konstanz in den Massen von Präzisionsgewichten*. (Vgl. C. 1933. II. 2560.) In weiteren Verss. über die Erhaltung der M.-Konstanz von Präzisionsgewichten ergibt sich als zweckmäßigste Aufbewahrungsart diejenige in Kästen aus gut gealtertem Buchsbaumholz, auf deren Boden in einem luftdurchlässigen Gefäß Cocosnußkohle angeordnet ist. Die Einsatzöffnungen für die einzelnen Gewichte (mit Seide überzogene Cu-Zylinder) sind nach unten offen. Die kleinen Pt-Gewichte für Bruchteile eines g liegen unmittelbar auf dem Holz auf, sie sind mit einem Deckel aus lackiertem Al geschützt, ein solcher verschließt auch den ganzen Kasten. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 243—51. 1 Tafel. Febr. 1935. Bournemouth u. Oxford, Magdalen College.) R. K. MÜLLER.

C. C. Mason, *Apparat zur Messung der Viscosität von Flüssigkeiten bei hohen Drucken*. Ein App. wird beschrieben, der nach dem Fallprinzip gebaut ist. Die Viscosität ergibt sich aus der Formel von LAWACZECK u. ist der 3. Potenz der Differenz zwischen den Durchmessern des zylindr. Fallkörpers u. des Fallrohres umgekehrt sowie der D.-Differenz zwischen Fallkörper u. Fl. direkt proportional. Ein Dampfdruckthermometer zeigt die Temp. an. Da die Bewegung des Fallkörpers nicht mit dem Auge verfolgt werden kann, wird in den hohlen Fallkörper ein kleines Stück magnet. Co eingeschlossen; an der Außenseite des Rohres werden 4 Drahtspulen in Abständen von 7,5 cm angebracht u. miteinander sowie mit einem kleinen Saitengalvanometer mit Dauermagnet verbunden. Letzteres zeigt jedesmal einen Ausschlag, wenn der Fallkörper durch eine Spule geht. Diese Ausschläge werden mit einer fallenden Platte u. einem kleinen Synchronmotor (zur Festlegung der Zeitmarken) registriert. (Proc. phys. Soc. 47. 519—20. Mai 1935. Burmah Oil Comp. Ltd.) ZEISE.

J. A. Darbyshire und **E. R. Cooper**, *Eine Elektronenbeugungsapparatur*. Es werden ausführliche Angaben über eine Elektronenbeugungsapparatur gemacht, mit der die verschiedensten Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt werden können. Die Anordnung ist sowohl für Reflexion als auch für Durchgang von Elektronen zu gebrauchen u. läßt verschiedene Drehung der untersuchten Substanz zu. (J. sci. Instruments 12. 10—14. Jan. 1935. Manchester, Univ., Phys. Lab.) KOLLATH.

L. Marton, *Das Elektronenmikroskop und seine Anwendung*. Bericht über die Elektronenmikroskopie unter besonderer Berücksichtigung der Verss. des Vf. über die Abbildung biol. Objekte. (Rev. Opt. théor. instrument. 14. 129—45. April 1935.) BRÜ.

A. Boutaric, *Das Elektronenmikroskop*. Bericht über die bekannten Arbeiten von MARTON (vgl. vorst. Ref.). (Nature, Paris 1935. I. 450—54. 15/5.) BRÜCHE.

Paul H. Bird, *Befestigung von Konzentraten und Konzentrationsabgängen für die Mikroskopie*. Bericht über die im Mineralog. Institut der Columbia Univ., New York, verwendeten Befestigungsmethoden für Erzkonzentrate u. Konz.-Abgänge zwecks Durchführung von mkr. Unterss. (KRIEGER, BIRD, C. 1931. I. 266; SHORT, C. 1931. II. 1726). Bedeutung der Mikroskopie für die Aufbereitung. (Engng. Min. J. 136. 233—34. Mai 1935.) JUNGER.

R. G. Wood und **S. H. Ayliffe**, *Ein Instrument zur Messung der optischen Konstanten kleiner Krystalle*. Es wird ein App. beschrieben zur Best. der Brechungsindices u. des Achsenwinkels kleiner Krystalle. Der App. ist die Kombination eines Einkreisgoniometers mit einer kleinen Zelle zur Aufnahme der Immersionsfl. Die Drehachse des Goniometerteilkreises verläuft horizontal. Die vertikale Drehung wird durch die Drehachse des Beobachtungsmikroskops dargestellt. Ein Beispiel (ohne Angabe der Substanz) zeigt die Genauigkeit der Messungen. (J. sci. Instruments 12. 194—96. Juni 1935. Cardiff, Univ. College.) GOTTFRIED.

H. Moritz, *Die betriebsmäßige Anwendung der chemischen Emissionsspektalanalyse bei Werkstoffuntersuchungen in der Industrie*. (Z. dtsh. Techn. [russ.: Germanskaja Technika] 14. 1—4. Jan. 1935. Freiburg. — C. 1934. I. 896.) KLEVER.

Carl Leiss, *Bemerkungen zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermolement“ von Heinrich Gude*. Eine von GUDE (C. 1935. I. 2853) an früheren Angaben des Vf. geübte Kritik wird entkräftet. (Z. Physik 93. 814—15. 26/2. 1935. Berlin-Steglitz.) ZEISE.

G. N. Markow und A. M. Pylajew, *Zur Berechnung der Anordnungen mit Photozellen bei der Arbeit in verschiedenen Spektralbereichen.* (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 4. 777—91. 1934. Leningrad, Inst. f. Telemechanik.) KLEVER.

H. G. Mac Pherson, *Eine Untersuchung der magneto-optischen Methode der chemischen Analyse.* Ausführliche Arbeit zu der C. 1935. I. 1901 referierten kurzen Mitteilung. Nur im Falle von CS_2 findet Vf. ein Intensitätsminimum, das aber sehr breit ist u. somit nicht den von ALLISON (C. 1931. I. 2234) angegebenen scharfen Minima entspricht, die für die betreffenden Substanzen kennzeichnend sein sollen. Wegen der Deutung jenes breiten Typs verweist Vf. auf die Diskussion von SLACK (C. 1934. I. 2163) u. WEBB u. MOREY (C. 1934. I. 2096). (Physic. Rev. [2] 47. 310 bis 315. 15/2. 1935. Berkeley, Calif., Univ. of Californ.) ZEISE.

Gordon Hughes und Roy Goslin, *Photographie der Minima im magneto-optischen Apparate.* In dem von ALLISON (C. 1931. I. 2234) angegebenen magneto-opt. App. wird das analysierende NICOLSche Prisma durch ein WOLLASTONSches Prisma ersetzt. Letzteres wird so aufgestellt, daß die beiden Lichtstrahlen in einer horizontalen Ebene liegen. Das polarisierende NICOL wird so lange gedreht, bis die beiden vom WOLLASTONSchen Prisma kommenden Lichtstrahlen angenähert dieselbe Intensität haben. Die beiden Bilder eines vor dem letztgenannten Prisma stehenden engen Spaltes werden mit Hilfe einer Einzellinse scharf auf eine photograph. Platte abgebildet. Jedes Spaltbild besteht aus 2 scharfen Linien, die mit einem gewöhnlichen Mikrophotometer untersucht werden. Auf diese Weise werden 225 Bilder für Eichverss. mit W. u. 338 Bilder für verschiedene Verbb. (darunter 2 anorgan. Säuren u. 3 Salze bei einer Konz. von 1:10⁵) ausgemessen. Die Vff. folgern aus ihren Ergebnissen, daß die ALLISONschen Minima reell, reproduzierbar u. für die betreffenden Substanzen kennzeichnend sind, sowie tatsächlich die früher angegebene Schärfe besitzen. (Physic. Rev. [2] 47. 317. 15/2. 1935. Alabama Polytechn. Inst., Dep. of Physic.) ZEISE.

B. A. Minajew, *Elektrometrische Bestimmung der gesamten Acidität und Alkalität farbiger, dunkelgefärbter Lösungen mittels der Methode von Bucharow-Jewstignejew.* In einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt wird ein Glasrohr eingeführt, das am unteren Ende in einen Hahn ausmündet u. einen Pt-Draht enthält; dieses Rohr wird mit gegen Phenolphthalein schwach alkal. gemachter 4-n. KCl-Lsg. u. Chinhydron beschickt; ein zweites eingeführtes Glasrohr enthält einen am unteren Ende spiralförmig gewickelten Pt-Draht; beide Drähte sind über ein Capillarelektrometer u. einen Schalter verbunden; als drittes Rohr führt in den Kolben ein Bürette Rohr. Die zu untersuchende Lsg. (40—50 ccm) wird mit 0,01—0,02 g Chinhydron gemischt in den Kolben gefüllt. Die Titration erfolgt mit 0,1-n. Lauge. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 863—64. Sept. 1934.) R. K. MÜLLER.

J. S. Wassermann, *Neue Indicatoren für die Neutralisationsanalyse.* Vf. prüft einige analog dem „Nitrazingelb“ von WENKER (C. 1934. I. 3624) dargestellte Farbstoffe auf ihre Eignung als Indicatoren. Die Farbstoffe werden dargestellt aus 2,4-Dinitroanilin u. α -Naphthol-3,6-disulfonsäure (I = Nitrazingelb), α -Naphthol-3,8-disulfonsäure = ϵ -Säure (II), α -Naphthol-8-amino-3,6-disulfonsäure = H-Säure (III), α -Naphthol-8-chlor-(brom-, jod-)3,6-disulfonsäure (IV) u. 5-Sulfo- α -naphthol (V). Die Farbstoffe IV zeigen Umschlag von gelb nach blau in etwa demselben pH-Gebiet wie I. Farbstoff II schlägt bei $p_H = 8,0$ — $8,4$ von gelb nach blau um, V bei $p_H = 8,2$ — $8,6$ von gelb nach grün, III bei $p_H = 5,4$ — $5,6$ von rötlichviolett nach blau. Am besten eignen sich als Indicatoren Nitrazingelb u. seine Halogenderiv. IV. Die Herst. der Farbstoffe wird beschrieben. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 868 bis 869. Sept. 1934. Dnepropetrowsk, Chem.-technol. Inst., Lab. f. organ. Ch.) R. K. MÜ.

John Palmén, *Die Haltbarkeit der Natriumhypobromitlösungen.* I. Für die Best. des NaOBr-Überschusses bei der Bromformrk. nach LIEBEN bzw. der CBr_2 -Spaltung ist die Kenntnis der Haltbarkeit der NaOBr-Lsgg. bei verschiedenen Temp. u. verschiedenen Konz. von Bedeutung. Vf. untersucht den Geh. an BrO^- u. BrO_3^- in NaOH-Lsgg., denen 1, 2 u. 4 Mol Br (bei 0°) zugesetzt sind, d. h. $\frac{1}{2}$ -, 1- u. 2-n. NaOBr-Lsgg., bei verschiedenen Temp.: a) 17—18°, b) 30—35°, c) 60—65°, d) 90—95° mit Alkaliüberschüssen von 0, 50, 75 u. 100% in bestimmten Zeitabständen. Es zeigt sich, daß ein über 50% hinausgehender Alkaliüberschuß den Verlauf der NaOBr-Zers. nicht mehr wesentlich beeinflußt, weder bei n. noch bei erhöhter Temp. Die Zers. erfolgt überwiegend nach $3 \text{NaOBr} = \text{NaBrO}_3 + 2 \text{NaBr}$ (schemat.); die Zers. nach $2 \text{NaOBr} = 2 \text{NaBr} + \text{O}_2$ ist bei 30—35° spurenweise festzustellen. Die Halbwertszeiten der Zers. ergeben sich wie folgt: $\frac{1}{2}$ -n. NaOBr-Lsg.: a) 53 Tage, b) 100 Stdn., c) 6 Stdn.,

d) 0,6 Stdn.; 1-n. NaOBr-Lsg.: a) 23 Tage, b) 84 Stdn., c) $5\frac{1}{2}$ Stdn., d) $\frac{1}{2}$ Stde.; 2-n. NaOBr-Lsg.: a) 10 Tage, b) 20 Stdn., c) 0,8 Stdn., d) 0,4 Stdn. Die NaOBr-Lsgg. sind also bei Zimmertemp. ziemlich beständig; 1-n. Lsgg. sind bei 0—35° auch noch genügend haltbar, wenn die Oxydationsrk. Tage in Anspruch nimmt. (Finska Kemist-samfund. Medd. 42. 46—63. 1933. [Orig.: schwed., Ausz.: dtsh.]) R. K. MÜLLER.

B. H. Wildon und **F. J. McConnell**, *Die Messung der Schwefelverunreinigung der Atmosphäre mit Hilfe von Bleiperoxyd*. Als Maßstab für die SO_2 -Verunreinigung der Luft wird die Sulfatisierung einer auf zylindr. aufgewickelter Baumwollgewebe gestrichenen Paste von PbO_2 mit 1% ig. Tragantschleim verwendet. Wenn die Beziehung zwischen Vol.-Konz. V u. Sulfatisierungsgeschwindigkeit S ($\text{mg SO}_2/100 \text{ qcm/Tag}$) durch $V = b S$ gegeben ist, ergibt sich, daß b etwa proportional $v^{-0,25}$ ($v =$ Gasgeschwindigkeit in Fuß/Stdn.) ist; die Temp.-Abhängigkeit ergibt sich aus $b = (K/v^{-0,25}) \cdot (1 - 0,00392 t)$, bzw. $b = (0,531/v)^{-0,25} \cdot (1 - 0,00392 t)$. Diese Beziehung hat sich bei Messungen über längere Zeiträume bestätigen lassen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 385—88. 21/12. 1934. Garston, Herts.) R. K. MÜ.

Edmund Grünsteidl, *Die Mikromethodik in der Warenprüfung*. Sammelreferat über Durchschnittsprobennahme, Mikroanalyse von Metallen, Legierungen, Glas, keram. Waren, Farben, Lacken, mineral. Brennstoffen, Prodd. der Gärungsindustrie, von Nahrungs- u. Genußmitteln, von Konservierungsmitteln, Drogen u. Arzneimitteln, Textilwaren, Cellulose u. Papier, Kautschuk u. Zement. (Mikrochemie 16 (N. F. 10). 247—320. 1935.) ECKSTEIN.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

A. L. Kisselew, *Ein Elektrotitrometer zur Betriebskontrolle der Schwefelsäurekonzentration*. Der vorgeschlagene App. besteht aus einem U-förmigen Gefäß mit Pt.-Elektroden, Transformator, WHEATSTONEScher Brücke, Galvanometer, CuO-Gleichrichter, Umschalter u. Rhoostat. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 860—62. Sept. 1934.) R. K. MÜLLER.

N. S. Artamonow, *Die Bestimmung nebelförmiger Schwefelsäure mittels der Elektrofiltrationsmethode*. Zur Best. der nebelförmigen H_2SO_4 verwendet Vf. einen in ein Glasrohr eingebauten, von einer RÜHMKORFFSchen Spule mit Strom aus einer Batterie (6—8 V) versehenen Pt.-Draht, über den das Gas mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 cbm/Min. geleitet wird. Es werden Betriebsergebnisse mitgeteilt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 818—20. Sept. 1934.) R. K. MÜLLER.

L. Szegö und **B. Cassoni**, *Über die colorimetrische Bestimmung von Fluor in Spuren*. (Vgl. C. 1934. I. 2624.) Gegenüber einer Kritik der früheren Arbeit durch GEREMIA (Atti Mem. Acc. Sci., Lettere ed Arti Padova 1934. 50) verweisen Vf. darauf, daß das von ihnen ausgearbeitete Verf. nur für geringe Mengen F' anwendbar ist. Die von GEREMIA aufgestellten Hypothesen erscheinen mit den allgemeinen Erfahrungen nicht vereinbar. (Chim. e Ind. [Milano] 17. 81—82. Febr. 1935. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. MÜLLER.

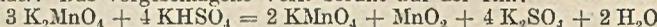
P. J. Iwannikow, *Ein Meßgerät für volumetrische Aluminiumbestimmung*. In einen kleinen, mit KOH oder NaOH beschickten Kolben wird durch einen seitlichen Stutzen ein Löffelchen eingeführt, das das zu untersuchende Metall (Al oder Al-Legierung) trägt. Der Kolben ist durch Schliff mit einer Gasbürette verbunden, in der der entwickelte H_2 gemessen wird; die Bürette ist mit einem Wassermantel versehen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 865. 1934.) R. K. MÜLLER.

Toshio Kōzu, *Fällung von Aluminium mit saurem Ammoniumcarbonat*. Das Reagens, eine etwa 1-n. Lsg. von NH_4HCO_3 wird erhalten durch Einleiten von CO_2 in eine 1-n. Lsg. von käuflichem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, bis das saure Salz auszufallen beginnt; der pH-Wert der Lsg. ist etwa 7,6. Die Fällung des Al geschieht mit Bromthymolblau als Indikator bis zur Blaufärbung. Der Nd. ist ein bas. Al-Carbonat, $4 \text{ Al}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 6 \text{ Al}(\text{OH})_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$; seine Löslichkeit in W. ist 0,00242 bei 20,5° u. 0,00307 bei 21,5° pro 1000 cem. Der Nd. wird mit W. von 60° gut ausgewaschen u. mit Filter bei etwa 1100° gegläht. Die Fällung wurde durch elektrometr. Titration u. gravimetr. verfolgt. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 17. 17—26. 1934. [Orig.: engl.]) GOTTFR.

C. van Zijp, *Ammoniummolybdat als mikrochemisches Reagens*. Mit NH_4 -Molybdat geben Al-Salze nahezu quadrat. Krystalle, eine Rk., die auch in Ggw. von Ca- u. Mn-Salzen stattfindet; störende Elemente, die analoge Rkk. geben (Zn, Ni, Co, Cr, Fe^{III} , Cu, Hg), können leicht vor der Rk. mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ entfernt werden. — Mn-Salze reagieren mit NH_4 -Molybdat langsam, beim Verdampfen bleiben am Tropfenrand

braunorangefarbene prismat. Krystalle, teilweise Zwillinge, die sehr ausgesprochenen Dichroismus zeigen. — Beim Einbringen eines $TiNO_3$ -Krystalls in NH_4 -Molybdatlsg. bildet sich um den Krystall ein dichter körniger Nd., an dem sich außen allmählich Nadeln abscheiden. Die Rk. ist sehr empfindlich. — Mit $Ce(NO_3)_3$ bildet NH_4 -Molybdat gelbe oder orangefarbene Krystalle mit einem scharfen Winkel von 55° ; nicht sehr empfindliche Rk. (Pharmac. Weckbl. 72. 414—18. 20/4. 1935.) R. K. MÜLLER.

L. N. Ssokolowa, *Quantitative Bestimmung von Manganat und Permanganat nebeneinander*. Das vorgeschlagene Verf. beruht auf der Rk.:



(WALDE u. SCHUCH). 50 ccm der zu untersuchenden Lsg. werden mit 2,5 g $KHSO_4$ versetzt, vom Nd. (MnO_2) durch SCHOTT-Glastiegel Nr. 3 abfiltriert, der Nd. wird mit dest. W. gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, dann mit dem Tiegel in ein 25 ccm 0,1-n. Na-Oxalat + 10 ccm 10%_{ig} H_2SO_4 enthaltendes Glas gestellt, durch schwaches Erhitzen gel. u. der Na-Oxalatüberschuß mit 0,1-n. $KMnO_4$ -Lsg. zurücktitriert. Das Filtrat wird auf 250 ccm verd.; von dieser Lsg. werden 100 ccm ebenfalls mit 25 ccm 0,1-n. Na-Oxalatlsg. + 10 ccm 10%_{ig} H_2SO_4 versetzt u. der Oxalatüberschuß zurücktitriert. Die in der ursprünglichen Lsg. vorhandenen Mengen K_2MnO_4 u. $KMnO_4$ ergeben sich durch Berechnung. — Ein anderes Verf. besteht darin, daß von zwei gleichen Portionen Lsg. die eine mit Oxalsäureüberschuß versetzt u. mit $KMnO_4$ zurücktitriert wird (Verbrauch an 0,1-n. Oxalsäure = a), während die andere mit alkal. Na-Formiatlsg. versetzt wird, das hierbei gebildete MnO_2 wird in Ggw. von KJ zu Mn^{II} reduziert, das ausgeschiedene J_2 mit 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. titriert (Verbrauch: b ccm). Aus den Gleichungen $4x + 5y = a$ u. $2x + 2y = b$ ergeben sich die 0,1-n. Mengen K_2MnO_4 (x) u. $KMnO_4$ (y) in der Ausgangslsg. Diese Methode ist einfacher, aber ungenauer als die erstgenannte. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 805—09. Sept. 1934.) R. K. MÜLLER.

N. I. Tschervjakow und **E. A. Ostroumow**, *Zur Frage der Bestimmung kleiner Vanadinmengen in Uranpräparaten*. Salze des 5-wertigen V geben mit Dimethyl-p-phenylendiaminchlorid in schwach saurer Lsg. Rotfärbung, die als Bldg. von WURSTERSchem Rot erklärt wird. Eine ähnliche Färbung wird auch mit Fe^{III} -Salzen erhalten; diese können vor der Rk. auf V durch Zusatz von Glycerin + H_3PO_4 in schwach saurer alkoh. Lsg. unschädlich gemacht werden. Zur V-Best. in U-Präparaten werden diese zunächst in Sulfat oder Chlorid übergeführt; man löst dann 0,2—0,5 g in möglichst wenig W., bringt in ein Colorimeterrohr, in ein anderes eine analog hergestellte reine U-Salzlsg., man säuert beide Lsgg. mit 5—6 Tropfen HCl (1:1) an, fügt 0,5 ccm H_3PO_4 , die 4-fache Menge A. u. 3—4 ccm Glycerin zu, mischt dann erst durch, setzt bei event. Trübung beiden Lsgg. noch etwas verd. HCl zu, sodann 1 ccm 0,5%_{ig} Lsg. von Dimethyl-p-phenylendiaminchlorid oder -sulfat, schüttelt beide Röhre 30 Sek. vorsichtig um u. bringt dann durch Zusatz titrierter V-Salzlsg. zur reinen U-Salzlsg. auf gleiche Rotfärbung. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 803—05. Sept. 1934.) R. K. MÜLLER.

b) Organische Verbindungen.

S. S. Aiyar und **P. S. Krishnan**, *Eine Abänderung der Methode von Thorpe und Holmes zur Bestimmung der Gesamtanteile an Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Propylalkohol*. Folgendes Verf. wird für Zubereitungen mit äth. Ölen empfohlen: 100 ccm des auf 30% Alkohol eingestellten Prod. werden mit NaCl gesätt. u. mit 50 ccm PAe. vom Kp. 40—60° ausgeschüttelt. Die PAe.-Schicht wird nacheinander einmal mit 10 ccm gesätt. NaCl-Lsg., dann 5-mal mit je 10 ccm W. ausgewaschen. Salzlsg. u. Waschfl. werden gesammelt, dest. u. der Alkohol aus der D. des Destillates berechnet. Der Verlust an A. beträgt nur 1,7% der Gesamtmenge. (Analyst 60. 237—40. April 1935. Bombay, New Custom House.) GROSZFELD.

Hellmut Müller, *Über den Mechanismus der Diacetylreaktion. Bemerkung zur Arbeit von K. Lang*. (Vgl. C. 1932. II. 902.) Die chem. Konst., welche LANG (l. c.) für das Kondensationsprod. aus 3 Mol. Kreatin u. 2 Mol. Acetylbenzoyl H_5C_6 ·(Kr.)C·(Kr.)C·HC : (C₆H₅)C·C(Kr.)·CH₃, Kr. = : NC(NH)N(CH₃)CH₂COOH, angegeben hat, ist nach den Feststellungen des Vf. nicht zutreffend. Die Analysenwerte des nach LANG dargestellten u. aus Nitrobenzol umkrystallisierten Prod. weichen erheblich von der Zus. $C_{30}H_{35}O_6N_9$ ab, ebenso verschiedene von LANG selbst hergestellte Präparate. Auch bei niedrigeren Temp. u. weniger stark alkal. Rk. konnte die Verb. nicht erhalten werden. Auch Verrss., Guanidin, asymm. disubstituierte Guanidine, Guanidoessigsäure

oder ε -Guanidocaprinsäure mit Acetylbenzoyl zu kondensieren, hatten keine einheitlichen Ergebnisse, obgleich gefärbte Verb. erhalten wurden. Analysenzahlen aus einer Verb. aus asymm. Methylphenylguanidin (vgl. C. 1926. II. 116) u. Acetylbenzoyl deuteten eher auf das Verhältnis 1:1. Eine Kondensation des Diketons mit Harnstoff in alkal. sowie in saurer Lsg. lieferte eine farblose, krystalline Verb. $C_{11}H_{12}N_2O_4$. Nadeln aus h. Eg., kein F., die vielleicht nach BILTZ (Ber. dtsh. chem. Ges. 40 [1907]. 4806) als Doppelglyoxal aufzufassen ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 276—80. 7/6. 1935. Leipzig, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

J. A. Fialkow und **S. D. Schargorodski**, *Argentometrische Formaldehydbestimmung*. Es wurde die Wrkg. von ammoniakal. Ag_2O -Lsg. auf Formaldehyd bei verschiedenen Konz. der Komponenten in Abhängigkeit von Rk.-Dauer, dem Anwärmen, dem Zusatz von NaOH u. der Reihenfolge des Zusetzens der Reagenzien untersucht. Die Angaben über die negative Wrkg. eines NH_3 -Überschusses auf die HCOH-Oxydation konnte für die Fälle bestätigt werden, bei denen HCOH zu der ammoniakal. Ag_2O -Lsg. zugesetzt wird. In verdünnteren HCOH-Lsgg. (0,05-n.) verläuft die Oxydation vollständiger als in konzentrierteren Lsgg. (0,25-n.). Bei ungenügenden NH_3 -Mengen wird das HCOH teilweise bis zu CO_2 oxydiert. Eine Verlängerung der Rk.-Dauer von 30 Min. auf 140 hat nur einen geringen Einfluß auf die Oxydation, u. es läßt sich eine vollständige Oxydation zu HCOOH erreichen. — Sehr beschleunigt wird die Oxydation beim Zusatz von NaOH zu $AgNO_3$ mit darauffolgendem Zusatz einer NH_3 -Lsg. bis zur völligen Auflösung des Ag_2O u. nachfolgendem Zusetzen der HCOH-Lsg. — Als drittes Verf. kommt für die maßanalyt. argentometr. HCOH-Best. nachstehende Modifikation in Betracht: Vermischen der $AgNO_3$ - u. HCOH-Lsgg., darauf Zusatz der 0,5-n. NH_3 -Lsg. in kleinen Portionen (während 5 Min.) in einer solchen Menge, daß 2—3 Mol NH_3 auf 1 Mol $AgNO_3$ kommen. Nach 15—25 Min. ist das HCOH quantitativ in HCOOH oxydiert. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 1. 209 bis 220. 1934.)

KLEVER.

L. M. Kuhlberg und **J. A. Ssemenzow**, *Ein neues Verfahren zur Identifizierung des Silbercyanids und Silberrhodanids*. Das angegebene Verf. beruht auf der verschiedenen Färbung der Flamme beim Verbrennen von $AgCN$ u. $AgCNS$. Erstere Verb. ergibt bei der Verbrennung eine violette $(CN)_2$ -Färbung, während das Rhodanid infolge des Zerfalles nach $2 AgCNS \rightarrow 2 Ag + (CN)_2 + S_2$ mit blauer Flamme verbrennt, wobei die violette Cyanfärbung überdeckt wird. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 8. 168—70. 1934.)

KLEVER.

c) Medizinische und toxikologische Analyse.

M. Lemoigne und **R. Desveaux**, *Quantitative Stickstoffbilanz nach der Kjeldahlmethode in aeroben Bakterienkulturen*. (Vgl. C. 1934. II. 3998.) In der früheren Arbeit der Vff. wurde ein Defizit des nach KJELDAHL titrierbaren Stickstoffs festgestellt. Als Ursache dieses Defizits wird in der vorliegenden Arbeit, die mit Kulturen von Pyocyaneus Bass aus dem Institut PASTEUR durchgeführt wurde, eine Oxydation des gebildeten Ammoniaks u. Bldg. von gasförmigem Stickstoff festgestellt. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 210—18. Febr. 1935.)

TAEGER.

Ch.-O. Guillaumin, *Bemerkungen zum Interferometer (Zeiss) und zur interferometrischen Methode nach Hirsch*. I. II. Zum Studium von Abwehrmentwrkkg. (ABDERHALDENSche Rk.) ist von HIRSCH das Interferometer von Zeiss eingeführt worden, das ausführlich beschrieben wird. — Im zweiten Teil werden die von HIRSCH entwickelten Grundlagen beschrieben, auf denen die Anwendung des interferometr. Verf. zur Ausführung der ABDERHALDENSchen Rk. beruht. Ferner werden die besonderen Verhältnisse beim interferometr. Arbeiten mit Serum erörtert u. die Technik der Ansätze bekannt gegeben. (Bull. Soc. Chim. biol. 15. 1392—1414.)

HEYNS.

W. H. Forbes und **A. Andreen-Svedberg**, *Faktoren, die die Reduktion alkalischer Kupferreagentien durch Glucose beeinflussen*. Es wurde der Einfluß von 4 Variablen (pH , titrierbare Acidität, Salzgeh., Glucosekonz.) auf die Zuckerbest. in Blutfiltraten nach der revidierten FOLIN-WU-, SHAFER-SOMAGYI- u. BENEDICT-Methode untersucht. Das pH ist ohne Einfluß. Die Anwesenheit von NaCl u. Na_2SO_4 kann unberücksichtigt bleiben, wenn ihre Konz. unter 1% liegen, dagegen wirken $ZnSO_4$, $NaHSO_3$ u. NaCN störend auf die Best. Der Einfluß der Zuckerkonz. ist bei schwach alkal. Reagentien im allgemeinen gering, da sie eine gute Proportionalität zeigen. Anschließend

wurden einige allgemeine Charakteristica der Reduktion von Cu durch Glucose in alkal. Lsgg. besprochen. Die Ergebnisse wurden tabellar. zusammengefaßt. (Skand. Arch. Physiol. 70. 168—85. Okt. 1934. Stockholm, Clin. Lab. Board of Health., and Fatigue Lab., Morgan Hall, Harvard Univ.) MAHN.

R. Gootz und H. Tunger, *Quantitative Bestimmung von Nitrat-Nitritstickstoff im Harn*. Zur Nitrat-Nitritbest. im Harn wird eine gasvolumetr. Methode beschrieben, die sich im Prinzip an das Verf. von LUNGE-BERL anlehnt u. den Harn ohne jede Vorbehandlung verarbeitet, nur den an O gebundenen N erfaßt u. dessen quantitative Auswertung auf empir. Grundlage mit 16% Fehler gestattet. Der durch Eindampfen im Vakuum von der gel. Luft u. dem W. befreite sodaalkal. Harn wird in einem Zers.-Kolben, der durch einen Schliffaufsatz verschlossen ist, evakuiert. Einfließende 80%ig. H₂SO₄ l. die meisten Harnbestandteile, Schütteln mit Hg reduziert zu NO-Gas. Gegenüber der 80%ig. H₂SO₄ sind Harnsäure u. Kreatinin indifferent; NH₃, Amid-N (Harnstoff) u. Amino-N werden durch Salzbdg. geschützt. NH₄NO₃ wird unter Bldg. von N₂O, NH₄NO₂ unter Bldg. von N₂ zers., HCOOH u. HO₂C·CO₂H unter Bldg. von CO u. CO₂. Die höheren Fettsäuren sind indifferent. Kohlehydrate können unter Abgabe von CO, CO₂ u. niederen Aldehyden reduzierend wirken. Phenole werden sulfuriert oder nitriert. Die Chloride bilden HCl, woraus mit HNO₂ Königswasser (NOCl + Cl₂) hervorgeht. Beim Schütteln mit überschüssigem Hg werden sämtliche Oxyde des N in NO verwandelt. Derjenige Teil der HNO₃, welcher mit den Phenolen unter Bldg. von Nitrokörpern reagiert hat, geht für die Best. verloren. Das vorliegende Gasgemisch (CO₂, CO, SO₂, NO, N₂ u. N₂O) wird durch ein Verbrennungsrohr mit CuO u. Cu-Spirale geleitet u. der N₂ über KOH aufgefangen. Gleiche Mengen Harn liefern reproduzierbare Werte. Von zugesetztem Nitrat werden durchschnittlich 85% mit dem maximalen Fehler von + 17% u. dem Durchschnittsfehler von ± 8% wiedergefunden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 67—74. 7/5. 1935. Leipzig, Chem. Labor. u. Kinderklin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

N. I. Bunzelman, U. S. S. R., *Jodbestimmung in jodhaltigen Fabrikationsabfällen*. Die Abfälle werden am Rückflußkühler mit Toluol extrahiert u. das freie Jod im Extrakt bestimmt. Hierauf werden die Abfälle zwecks Best. des gebundenen Jods mit Toluol unter Zusatz von Eisessig u. NaNO₂ behandelt, das ausgeschiedene Jod wird mit Hyposulfit titriert. (Russ. P. 36 391 vom 15/3. 1933, ausg. 3/5. 1934.) RICHTER.

[russ.] Nikolai Nikolajewitsch Pawlow, Tabellen zur mikroskop. Best. von Mineralien. Wladivostok: Tip. D.-Wost. politechn. in-ta 1935. (III, 61 S.) 7 Rbl.
F. Mollwo Perkin, Qualitative chemical analysis: organic and inorganic 5th ed. rev. by J. Grant. London: Longmans 1935. (386 S.) 8^o. 9 s.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Einige industrielle Probleme „auf weite Sicht“*. Überblick über die Arbeiten der Abteilung für chem. Technologie des Imperial College of Science, London, über die Fortpflanzung von Flammen bei Gasexplosionen, die Zündpunkte von KW-stoffen u. Oberflächenerscheinungen (Strukturanalyse mit Hilfe von Elektronenbeugung). (Chem. Age 32. 194—96. 2/3. 1935.) R. K. MÜLLER.

S. P. Żebrowski, *Die parallele Arbeit der Transformatoren niedriger und hoher Frequenz für die Speisung des Elektrofilters*. Vf. berichtet über Verss. durch Überlagerung von gleichgerichteter Einwellenspannung niedriger Frequenz mit Hochfrequenzspannung (Teslatransformator) eine bessere Niederschlagsarbeit im Elektrofilter zu erreichen. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 213—25. 1935.) JUNGER.

J. P. Schubin, *Diphenyl und seine Verwendung zur Überhitzung von Wasserdampf*. Überblick über die physikal. Eigg. von Diphenyl u. Diphenyloxyd u. ihr Verh. bei der Verwendung als Wärmeträger, insbesondere bei der Überhitzung von Wasserdampf. — Literaturzusammenstellung. (Ber. allruss. wärmetech. Inst. [russ.: Iswestija wssessojunogo teplotechnitscheskogo Instituta] 1934. Nr. 7. 41—47. Sept.) R. K. MÜLLER.

Henrik Edenholm, *Ettas över den Wärmewirkungsgrad bei mit Salzlösungen arbeitenden Dampfkraftprozessen*. Überblick über die thermodynam. Grundlagen der

auf der Ausnutzung der Dampfdruckerniedrigung oder der Verdünnungswärme von Lsgg. beruhenden Dampfkraftprozesse; Beispiele: KOENEMANN-Prozeß, Natronlokomotive von HONIGMANN-ZANDER. (IVA 1935. 32—38. 1/4.) R. K. MÜLLER.

A. W. Lykow, *Beziehung zwischen der Temperaturleitzahl und dem Feuchtigkeitsgehalt des Gutes unter Berücksichtigung des Trockenvorganges*. (Vgl. C. 1935. I. 2703.) Die Temp.-Leitzahl a kann mittels der Gleichung $a = \lambda/c \rho$ bestimmt werden, wobei λ die Wärmeleitzahl, c die Wärmekapazität u. ρ das spezif. Gewicht des Gutes bedeuten. Da die Best. von c u. λ für feuchtes Gut schwierig ist, so wird a nach der Methode der zeitlich veränderlichen Temp.-Verteilung unmittelbar bestimmt. Als Vers.-Material diente Moskauer Ziegelton, wobei die Verss. bei verschiedenem Feuchtigkeitsgeh. (31,6—1,5%) ausgeführt wurden. Die Arbeitsweise wird ausführlich beschrieben. — Es zeigte sich, daß im Feuchtigkeitsbereich von 31,6—12% die Temp.-Leitzahl a beinahe konstant bleibt, von diesem Feuchtigkeitsgrad ab steigt a rasch an u. erreicht bei 5% Feuchtigkeitsgehalt ein Maximum, um danach wieder abzunehmen u. unter den Wert von stark feuchtem Gut zu fallen. — Weiterhin wurde die Temp.-Abhängigkeit des Gutes von seinem Feuchtigkeitsgeh. während des Trocknungsvorganges untersucht. Aus den aufgenommenen Kurven ist zu ersehen, daß zu Beginn des Trocknungsvorganges die Temp. des Gutes bzw. die Trocknungsgeschwindigkeit schnell ansteigen. Nach Erreichung einer bestimmten Temp. bleibt diese eine Zeitlang konstant. Der Temp.-Stillstand tritt ein, wenn die erste „krit. Feuchtigkeitsgehalt“ erreicht ist, wonach die Trocknungsgeschwindigkeit sich linear mit dem Feuchtigkeitsgehalt bis zur Erreichung der zweiten „krit. Feuchtigkeitsgehalt“ verändert. Nachdem der Punkt der zweiten „krit. Feuchtigkeitsgehalt“ erreicht ist, ändert sich die Richtung der Temp.-Kurve. Bei 100° war die erste krit. Feuchtigkeitsgehalt 12%, während die zweite 5% betrug. — Es ergibt sich, daß der Verlauf der Temp.-Leitzahl-Feuchtigkeitsgeh.-Kurven demjenigen der Temp.-Feuchtigkeitskurven entspricht. (Kolloid-Z. 69. 226—30. Nov. 1934. Moskau.) GURIAN.

H. Lewis, *Die Grundlagen der Konstruktion und des Betriebes von Zerstäubungstrocknern*. Überblick über die Grundlagen der Zerstäubungstrocknung, die verschiedenen Ausführungsformen der Zerstäubung, die Mischung der zerstäubten Fl. mit den h. Gasen, die Strömungsrichtung der zerstäubten Teilchen u. der Gase, die Gewinnung des getrockneten Gutes u. den Mechanismus der Zerstäubungstrocknung (Perioden der Oberflächentrocknung u. der inneren Diffusion). (Ind. Chemist chem. Manufacturer 10. 439—41. 499—501. 11. 71—75. Febr. 1935.) R. K. MÜLLER.

W. N. Alferowa und **T. Wl. Mironenko**, *Adsorptionseigenschaften der Kieselsäure des Zentral-Tschernosemgebietes*. Das Adsorptionsvermögen einiger Kieselsäure des Zentral-Tschernosem-(Schwarzerde-)gebietes ist für starke Elektrolyte (HCl , $NaOH$) gut, während schwache Elektrolyte (*Essigsäure*) u. Farbstoffe (*Methylenblau*) schwächer adsorbiert werden. Die untersuchten Kieselsäure erweisen sich als gutes Mittel zur W.-Enthärtung u. zur Entfärbung von Pflanzenölen (*Sonnenblumensamenöl*). (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Khimii] 7. 73—81. 1934. Woronesh, Univ. Lab. f. physikal. Chem.) KLEVER.

W. E. Wolodin, **E. N. Wolodin**, **W. A. Reichstadt** und **M. N. Reichstadt**, U. S. S. R., *Herstellung säurewiderstandsfähiger Gefäße aus Holz*. Holzgefäße werden mit einer Schicht, bestehend aus einer Mischung von pflanzlichen Ölen, Schwefelchlorid, Glaspulver, Baryt u. MgO , versehen. (Russ. P. 35 827 vom 19/2. 1932, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

I. E. Lobanow, U. S. S. R., *Herstellung säurewiderstandsfähiger Massen*. Eine Mischung aus gepulvertem Anedit u. Wasserglas wird mit 2—4% Pb-Nitrat versetzt. (Russ. P. 36 260 vom 30/11. 1933, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

George Scott & Son London Ltd. und **George William Riley**, London, England, *Trennen von gelösten Stoffen durch Verdampfen*. Die zu behandelnde Lsg. wird zwischen einer Verdampfungs- u. einer Trennungszone im Kreislauf geführt, derart, daß die in der Lsg. sich bildenden festen Bestandteile in der Verdampfungszone oder ganz oder teilweise in der Trennungszone anstatt in der Verdampfungszone niedergeschlagen werden. Die aus der Verdampfungszone kommende Lsg. fließt dabei durch den in der Trennungszone gebildeten Nd. Das Verf. soll z. B. verwendet werden für das Trennen von reinem $NaCl$ aus einer wss., Spuren von l. Verunreinigungen enthaltenden $NaCl$ -Lsg., von $NaCl$ aus einer Lsg. von $NaCl$ u. Na_2O in W ., von S aus einer Lsg. von S in CS_2 , die Spuren von Teer enthält o. dgl. (E. P. 411 624 vom 15/3. 1933, ausg. 5/7. 1934.) E. WOLFF.

Richard Ruemelin, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Gasreinigung*. Die zu reinigenden Gase werden in zwei Teilströme geteilt, in denen die festen u. fl. Bestandteile durch Flihkraft abgeschieden werden. Die beiden Teilströme treffen dann unter gleichzeitiger Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung gegen eine Prallfläche, auf der die noch nicht abgeschiedenen Bestandteile niedergeschlagen werden. (A. P. 1 955 834 vom 23/5. 1932, ausg. 24/4. 1934.) E. WOLFF.

Georges Léon Emile Patart, Paris, *Trennen der Bestandteile von Gasgemischen durch Verflüssigen u. Rektifikation mittels fl. N₂*, der im Gegenstrom durch das zu reinigende Gas geleitet wird. Zu F. P. 575 178; C. 1925. I. 877, — F. P. 579 555; C. 1925. I. 1779 u. F. P. 582 133; C. 1925. I. 1778/79 wird nachgetragen: Der in einer Luftrektifikationskolonne unter Druck hergestellte, auf den oberen Platten mittels eines Kühlkondensators erhaltene fl. reine N₂ wird unmittelbar in fl. Form verwendet u. ohne Zwischenverdampfung in den obersten Teil einer unten beheizten, als Waschkolonne arbeitenden Rektifikationskolonne unterhalb eines auf diese Kolonne aufgesetzten Kondensators eingeführt, der den in ihr verdampften N₂ teilweise wieder verflüssigt. Der den N₂ in der Luftrektifikationskolonne verflüssigende Kühlkondensator wird mit fl. CH₄ gespeist u. dieses unter einem Druck verdampft, der etwas über dem Atmosphärendruck liegt, wobei das CH₄-Gas durch Verdampfung von fl. CH₂:CH₂ unter etwas höherem als Atmosphärendruck u. das CH₂:CH₂ durch Verdampfen von fl. NH₃ ebenfalls unter etwas höherem als Atmosphärendruck verflüssigt wird. Der durch Druckentlastung u. Verdampfung fl. N₂ wird als Kühlmittel in den Kondensatoren der Rektifikationskolonnen für das Gasgemisch benutzt, das CH₄ oder das CH₂:CH₂ dagegen nach Kühlung als Heizmittel für die Strömungskreise, die sich unten in den Kolonnen zum Rektifizieren des Gasgemisches u. der atmosphär. Luft befinden. Das Verf. dient insbesondere zum Abtrennen der Bestandteile von durch Vergasung oder bei der Dest. von Brennstoffen erhaltenen Gasgemischen. (D. R. P. 612 478 Kl. 12i vom 3/1. 1925, ausg. 25/4. 1935. F. Priorr. 2/1., 13/2. u. 26/4. 1924.) BRÄUNINGER.

Electric Furnace Products Co., Ltd., Toronto, Canada, *Verflüssigung von schwer kondensierbaren Gasen*. Der Druck des Gases wird zunächst in einem Hauptkompressor erhöht. In einem Hilfskompressor wird das Gas alsdann weiter verdichtet. Anschließend folgt Entspannung in einem Expansionsmotor, in dem das verdichtete Gas auf einen Druck expandiert wird, der geringer ist als der vom Hauptkompressor erzeugte. Die bei der Entspannung erhaltene Energie wird zur Verdichtungsarbeit im Hilfskompressor herangezogen. Der Expansionsmotor ist zu diesem Zweck direkt mit dem Hilfskompressor gekuppelt. Der Hauptkompressor wird unabhängig hiervon betrieben. Der Expansionsmotor treibt den Hilfskompressor mit einer in einem konstanten Verhältnis zur Motorgeschwindigkeit stehenden Geschwindigkeit. — Nach dem Verdichten im Hauptkompressor kann das Gas gekühlt werden. — Soll z. B. Luft verflüssigt werden, so wird sie im Hauptkompressor auf einen Druck von ca. 140 at u. im Hilfskompressor auf ca. 210 at gebracht. Die Luft verläßt den Expansionsmotor mit einem Druck von ca. 5 at. (N. P. 55 046 vom 7/5. 1932, ausg. 1/4. 1935. A. Prior. 9/5. 1931.) DREWS.

Flüga Akt.-Ges., St. Moritz, Schweiz, übert. von: **Christian Wilhelm Paul Heylandt**, Lankwitz, Deutschland, *Abgabe von verflüssigten Gasen*. Der Hauptbehälter mit dem verflüssigten Gas mit niedrigem Kp., z. B. Luft, O₂, N₂ o. dgl., wird mit dem Gassammelgefäß dicht verbunden u. die Verdampfung der Fl. aus ersterem in letzteren durchgeführt, so daß das Gas auf einen bestimmten Druck gebracht wird. (Can. P. 342 657 vom 25/1. 1934, ausg. 26/6. 1934.) E. WOLFF.

René Charles Sabot, Paris, *Förderung von chemischen Reaktionen, insbesondere der Verbrennung von Gasgemischen*. Wenigstens 1 Teil des Gemisches soll, gegebenenfalls vor der Vereinigung mit den anderen Bestandteilen, ionisiert u. elektronisiert werden. Es sind besondere Vorr. zur Durchführung des Verf. angegeben. Das Verf. dient insbesondere zur Behandlung von Brennlufft u. Brennstoff für die Speisung von Brennkraftmaschinen. Ferner dient das Verf. zur Durchführung chem. Rkk. mit festen u. fl. Komponenten, zur Verteilung von Farbstoffen, zur Herst. biolog. Prodd. u. Desinfektionsmittel. (A. P. 1 989 499 vom 17/2. 1932, ausg. 29/1. 1935. F. Prior. 18/3. 1931.) HORN.

[russ.] **Michail Michailowitsch Dubinin**, Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Sorptionstechnik. 2. umgearb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Glaw. red. chim. lit-ry 1935. (536 S.) 8 Rbl.

Chemische Ingenieur-Technik. Hrsg. von Ernst Berl. Bd. 3. Berlin: J. Springer 1935. (XVI, 580 S.) gr. 8°. Vollst. Lw. M. 310.—.

III. Elektrotechnik.

General Cable Corp., New York, V. St. A., übert. von: **R. W. Atkinson**, *Elektrisches Kabel* mit unter Druck stehendem Isoliermittel. Das Kabel besitzt eine nachgiebige Umhüllung, z. B. aus vulkanisiertem Gummi. Diese kann auch durch mehrere, übereinander angeordnete undurchlässige Schichten gebildet werden, von denen die innere aus dünnem Metall besteht. Der Leiter selbst ist mit einem porösen Isolierstoff umgeben, der von dem unter Druck stehenden fl. oder halbfl. Isoliermittel durchtränkt wird. (Belg. P. P. 380 534 u. 380 535 vom 12/6. 1931, Auszüge veröff. 12/2. 1932. Beide A. Prior. 14/6. 1930.)
H. WESTPHAL.

London Electric Wire Co. and Smiths Ltd. und **Eric Lawrence Wildy**, London, England, *Freileitungskabel*, bestehend aus einer, aus mehreren Stahldrähten zusammengesetzten Tragsaule u. darüber angeordneten leitenden Drähten aus Cu, Al oder deren Legierungen. Zwischen der Stahlsaule, deren Drähte in Erdpech eingebettet sind, u. den äußeren Drähten ist eine isolierende, wasserdichte Schicht angeordnet, die aus einem mit Pech, Asphalt, Celluloseverbb. oder Emallack getränkten Faserstoff, z. B. Baumwolle, Leinen u. Jute besteht. (E. P. 422 733 vom 21/11. 1933, ausg. 14/2. 1935.)
H. WESTPHAL.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, übert. von: **Robert L. Peek jr.**, Union, N. J., V. St. A., *Überseefernsprechkabel* für geringen Verkehr. Um die äußere Bewehrung zu ersparen, wird die leitende Seele z. T. aus hartgezogenem Cu bzw. aus Cu-Legierungen, wie Cd-Bronze, z. T. aus hartgezogenem Al bzw. Al-Legierungen hergestellt, welche unter 2% Mn u. Si enthalten. Hierdurch wird bei einer relativ geringen Erniedrigung der Leitfähigkeit eine starke Erhöhung der Zugfestigkeit erzielt. (A. P. 1 987 416 vom 20/2. 1929, ausg. 8/1. 1935.)
H. WESTPHAL.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Kabelvergußmasse*, bestehend aus einem Gemisch aus 25—30% natürlicher oder synthet. Vaseline, 1—5% Bitumen u. 65—75% Füllmittel, wie Kaolin, gemahlener SiO₂, Talkum mit Ausnahme von Carbonaten. Dem Gemisch kann noch Ruß als färbendes Mittel zugesetzt werden. (F. P. 776 198 vom 20/7. 1934, ausg. 18/1. 1935.)
K. O. MÜLLER.

Fora, Elektromechanische Anstalt, Bukarest, *Blei-Kupferakkumulator*. Die positive PbO₂-Elektrode stützt sich auf eine 20—25 mm über dem Boden des Gefäßes angeordnete Isolierplatte. Die negative Elektrode besteht aus Pb mit einer elektrolyt. aufgetragenen Cu-Schicht u. ist auf dem Boden des Gefäßes angeordnet. Ihre akt. Oberfläche ist kleiner als die halbe Oberfläche der positiven Elektrode, um plötzliche Endladungen u. die Ablsg. der Cu-Schicht, die geringen inneren Widerstand bedingt, zu verhindern. (It. P. 274 427 vom 6/9. 1928. Rumän. Prior. 10/9. 1927.)
ROEDER.

Torquato Vignola, Genua, *Leichtakkumulator mit Porzellanplatten*. Die aus porösem Porzellan bestehenden Platten enthalten in regelmäßig angeordneten Öffnungen die akt. M. u. sind voneinander durch Mg-Silicat getrennt. Die akt. M. der positiven Platten besteht aus einer Paste aus PbO₂, MgO u. Glycerin, die der negativen Platte aus Bleischwamm, MgO u. Glycerin. (It. P. 272 916 vom 29/4. 1929.)
ROEDER.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Entladungsröhre*, besonders für Fernsehzwecke mit Edelgasgrundfüllung u. Hg-Amalgam. Der Hg-Geh. soll höchstens 10% der vorhandenen Na-Menge betragen. (Ung. P. 109 457 vom 21/7. 1933, ausg. 16/4. 1934. D. Prior. 31/12. 1932.)
KÖNIG.

General Electric Vapor Lamp Co., Hoboken, übert. von: **Ted E. Foulke**, Nutley, N. J., V. St. A., *Elektrische Leuchtröhre*. Für Röhren mit niedriger Betriebsspannung bedarf es einer Hilfsionisierung, um den Entladungswiderstand herabzusetzen. Dies wird erreicht durch Zugabe (zur Gasgrundfüllung) einiger % eines anderen Gases, z. B. Ar bei Ne-Grundfüllung. Weitere Zuss. sind: He-Ar, He-Kr, Ar-Hg, X-Cs, Hg-Cs, wobei die zweitgenannten die Hilfsgase sind. Die Ionisation wird mittels einer Hilfselektrode erzielt, die so nahe an einer der Elektroden angebracht ist, daß eine Hilfsentladung bei n. Spannung erfolgt. Der Anteil des Hilfsgases muß genügen, um durch Ionisation die Ausbildung der positiven Säule zu ermöglichen, darf aber nicht so groß werden, daß der Strahlungscharakter der Grundfüllung geändert wird. Der Gasdruck liegt ca. bei 4 mm. Als Kathoden können die üblichen Oxydkathoden ver-

wendet werden. — Konstruktive Angaben. (A. P. 1990 175 vom 29/5. 1931, ausg. 5/2. 1935.)

ROEDER.

General Electric Co. Ltd., London, übert. von: **Patent-Treuhand-Gesellschaft für Elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Leuchtröhre*. Die Innenwand der Röhre wird mit Leuchtmasse belegt, indem auf die Wand zuerst ein Bindemittel, z. B. Glycerin oder eine Mischung aus Glycerin u. Borsäure, u. dann ein Film aus Lumineszenzmasse aufgebracht wird. Der Gasdruck in der Röhre wird etwas über den Druck außerhalb gesteigert u. die Röhre bis zur Erweichungstemp. erhitzt. Das Bindemittel verdampft u. die Lumineszenzmasse haftet fest an der Wand. Als Lumineszenzmasse dient ZnS, Zn-Silicat, Ca-Wolframat oder Mg-Molybdat. (E. P. 421 955 vom 10/7. 1934, ausg. 31/1. 1935. D. Prior. 3/1. 1934.)

ROEDER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Glimmentladungsrohre*. Die eine Elektrode besteht aus einem metall. Ring, die andere aus einer Cu-Platte, deren der ersten Elektrode zugekehrte Seite mit einer Schicht von Cs₂O u. einer darüberliegenden Schicht von Cs bedeckt ist. (Belg. P. 377 181 vom 9/2. 1931, Auszug veröff. 21/9. 1931. Holl. Prior. 25/2. 1930.)

ROEDER.

Leonard Angelo Levy, Donald Willoughby West und Ilford Ltd., England, *Leuchtmassen für Leuchtschirme*. Zur Herst. von Leuchtschirmen für die Röntgenphotographie u. für BRAUNsche Röhren verwendet man ZnS- oder ZnS·CdS-Phosphore, die Spuren von Ni oder Co enthalten. Die Herst. der Phosphore geschieht in üblicher Weise durch Erhitzen der Sulfide, denen die genannten Schwermetalle im Verhältnis 1:500000 bis 1:3000000 zugesetzt sind, zusammen mit einem Aktivator, z. B. Ag, auf 1200—1300°. Die Leuchtschirme zeigen ein geringes Nachleuchten. (F. P. 774 833 vom 21/6. 1934, ausg. 14/12. 1934. E. Prior. 11/7. 1933.) FUCHS.

Leonard Angelo Levy, Donald Willoughby West, London, und Ilford Ltd., Ilford, Essex, England, *Leuchtstoff*, der insbesondere für die Herst. von Fluoreszenzschirmen für Röntgen-Strahlen geeignet ist, dad. gek., daß ZnS nur Spuren von Ni enthält. ZnS wird mit $\frac{1}{3000000}$ — $\frac{1}{30000000}$ Teilen Ni, das in Form eines l. Salzes, z. B. NiCl₂, zuzugemischt wird, wird gegebenenfalls unter Zusatz von CdS bei 1200—1300° geglüht. (E. P. 424 195 vom 11/7. 1933, ausg. 14/3. 1935.)

NITZE.

Les Egrans Radiologiques und Gaston Pierre Louis Marcotte, Frankreich, *Lumineszierende Stoffe*, die aus ZnS u. mehr als 30% CdS, sowie 1 oder mehreren phosphoreszierenden Stoffen, z. B. Ag, bestehen. Aus ZnSO₄ bzw. ZnCl₂ u. CdSO₄ bzw. CdCl₂ wird durch Fällung mittels Alkali- oder Erdalkalisulfid in der Kälte ein Nd. erzeugt, der aus 60% ZnS u. 40% CdS besteht. Zu dem getrockneten Nd. kann man z. B. 2—5% NaCl u. 2—5% BaCl₂ zusetzen. Dann werden zu der Mischung einige Zehntausendstel (z. B. 1—15) AgNO₃ zugegeben u. diese etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf 900° erhitzt. Nach dem Abkühlen u. Waschen wird ein kristallisiertes Prod. erhalten, das sehr empfindlich für Bestrahlung mittels radioakt. Verbb. ist. Für den neuen lumineszierenden Stoff ist eine Behandlung mit Röntgen- oder anderen Strahlen nicht notwendig. (F. P. 776 084 vom 17/7. 1934, ausg. 16/1. 1935.)

NITZE.

I. D. Riedel, E. de Haën Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung eines fluoreszierenden Stoffes für Kathoden-, Röntgen- u. andere Strahlen*, dad. gek., daß einer Mischung von ZnS u. CdS geringe Mengen Ag u. Cu zugesetzt sind. Beispiel: Es wird eine Mischung von 6900 g ZnS u. 3100 g CdS, der 500 g NaCl, 100 ccm alkoh. Lsg. AgNO₃ (0,1% Ag) u. 35 ccm alkoh. Lsg. (0,016% Cu) zugesetzt sind, erhitzt. (F. P. 774 891 vom 23/6. 1934, ausg. 15/12. 1934. D. Prior. 22/7. 1933.)

NITZE.

Western Electric Co. Inc., New York, übert. von: **Albert R. Olpin**, Flushing, N. Y., V. St. A., *Photozelle*, bestehend aus Anode u. Kathode mit lichtempfindlicher Schicht, sowie einer in Kontakt hiermit befindlichen, das Licht empfangenden dielektr. Schicht, die durch Behandlung mit S gebildet ist. (Can. P. 328 924 vom 7/2. 1930, ausg. 27/12. 1932.)

ROEDER.

Canadian Westinghouse Co. Ltd., Hamilton, Canada, übert. von: **Harvey C. Rentschler**, East Orange, N. J., V. St. A., *Photozelle*. Die Hülle ist durchlässig für Strahlen unter 3000 Å. Die Kathode besteht aus V. Das V kann auch als dünner Film auf einem Trägermetall elektr. niedergeschlagen sein. (Can. P. 333 743 vom 28/5. 1931, ausg. 4/7. 1933.)

ROEDER.

Canadian Westinghouse Co. Ltd., Hamilton, Canada, übert. von: **Harvey C. Rentschler**, East Orange, N. J., V. St. A., *Photozelle*. Die Hülle ist durchlässig für Strahlen unter 3200 Å. Die Kathode besteht aus Ti u. ist gegenüber einem Fenster angeordnet, das für die Strahlen durchlässiger ist als der übrige Teil der Hülle. Die

Kathode ist sensibilisiert für Strahlen zwischen 2500 u. 3100 Å. (Can. P. 333 744 vom 1/6. 1931, ausg. 4/7. 1933.) ROEDER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Photozelle*. Auf der Glaswand ist eine nicht metall., lichtdurchlässige Schicht, auf dieser eine ebenfalls lichtdurchlässige Zwischenschicht, z. B. aus CaF₂, u. darauf die photoelektr. Schicht aufgebracht. (Vgl. E. P. 319650; C. 1930. II. 107.) (Belg. P. 382 631 vom 11/9. 1931, Auszug veröff. 19/5. 1932. Holl. Prior. 27/9. 1930.) ROEDER.

International General Electric Co., Inc., New York, *Photoelektrische Röhre*. In der Röhre befindet sich zwischen zwei Zuführungsdrähten ein Ag-Draht, der durch den elektr. Strom zerstäubt wird. Auf der einen Seite des Ag-Drahtes ist eine metall. Scheibe angebracht, die verhindert, daß sich das Ag auf der Röhrenwand hinter der Scheibe niederschlägt. (Belg. P. 376 983 vom 31/1. 1931, Auszug veröff. 6/8. 1931. A. Prior. 1/2. 1930.) ROEDER.

IV. Wasser. Abwasser.

D. H. Matheson, *Schwierigkeiten der Wasserreinigung*. Die Dauer der Filterperioden nahm bei starker Algenentw. in klarem Rohwasser von 100—300 mg Trockensubstanz in 1000 l linear ab bis zu 3 Stdn. bei 400 mg u. darüber. Erhöhung des Alaunzusatzes neben CuSO₄ ergab keine Besserung, da die Algen nur teilweise in die Flockung eingingen. Der später merkliche Algengeruch des Rohwassers wurde nach Filterung u. Chloraminbehandlung erheblich verstärkt u. kennzeichnend für eintretende Zers. (Canad. Engr. 1935. Waterworks Directory Convent. Issue 90—91. 2/4. Hamilton, Ont.) MANZ.

Fritz H. W. Loewe, *Elektroosmotische Wasserreinigung*. Es werden das bekannte Verf. u. die App. für elektroosmot. Wasserreinigung erläutert. (Oesterr. Spirituosen-Ztg. 34. Nr. 20. 2—3. 16/5. 1935. Berlin-Lankwitz.) MANZ.

L. M. Clark und P. Hamer, *Die Rolle des Natriumaluminats bei der Beschleunigung der Abscheidung der festen Phasen bei Wasserenthärtungsverfahren*. Teil II. *Die Wirkung auf gemischte Lösungen von Calcium- und Magnesiumsalzen*. (I. vgl. C. 1933. I. 2732.) Weitere Verss. mit Legg. mit einem Ca-Geh. entsprechend 200 mg/Liter CaCO₃ u. einem Mg-Geh. von 0—160 mg/Liter CaCO₃ bestätigten, daß Natriumaluminat nicht auf CaCO₃, aber auf Mg(OH)₂ fällungsbeschleunigend wirkt, wobei abweichend von Erfahrungen der Praxis mit steigendem Mg-Geh. u. der Rest-Al-Geh. niedriger werden. Die Ausscheidung von CaCO₃ wird durch geringe kaust. Alkalität beschleunigt, u. zwar stärker, wenn CaO u. Soda als die entsprechende Menge NaOH vorhanden ist. Da CaCO₃ aus Ca(HCO₃)₂-Lsg. u. CaO schneller fällt als aus CaCl₂-Lsg. u. Soda, wird vermutet, daß die Beschleunigung bei Verwendung von CaO auf die schnellere Bldg. von Kristallkeimen von CaCO₃ durch Wechselwrkg. zwischen festem Ca(OH)₂ u. Soda zurückzuführen ist. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 25—28. 25/1. 1935. Northwich.) MANZ.

D. L. Erickson, *Die neue Enteisungs- und Entmanganungsanlage in Lincoln, Nebraska*. Nach dem Ergebnis der Vorverss. wird Grundwasser mit 0,3—0,6 mg/Liter Fe u. 0,25—1,25 mg/Liter Mn belüftet, gechlort, von unten nach oben durch Kontaktfilter mit Pyrolusit, Koks oder Kies mit 19,5 m/Stdo. geleitet, nach 2 Stdn. Klärzeit gefiltert, wobei auf späteren Umbau für Enthärtung des W. mit Kalk Rücksicht genommen ist. (J. Amer. Water Works Ass. 27. 337—47. März 1935. Lincoln, Neb.) MANZ.

K. Höll, *Die Entgiftung von bleihaltigem Wasser*. Mit Hilfe von Aktivkohle kann durch einfaches Schütteln W. von seinem Pb-Geh. befreit werden. Am geeignetsten ist die Hydrarfinkohle. Auch BERKEFELD-Filterkerzen sind geeignet, das im W. vorhandene kolloidale Pb zurückzuhalten, ihre Wrkg. ist jedoch nicht von langer Dauer, die Kerzen müssen oftmals mit Essigwasser ausgekocht werden, es gehen jedesmal höchstens 50 l W. Pb-frei durch. Als geeignetstes u. billigstes Filtermaterial erkannte Vf. gebranntes Magnesit in gekörnter Form. Mit einem 1/2 kg können mehrere 1000 l W. von Pb befreit werden. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 43. 339. 1/6. 1935. Hannover, Tierärztliche Hochschule.) FRANK.

Don J. Nemeth, *Chlorung von Kondensatorwasser*. Es wird die Wrkg. der Chlorung u. der Chloraminbehandlung des Kühlwassers zur Verhinderung von Schleim- u. Algenwachstum u. die zweckmäßige Durchführung, Beeinflussung der Cl-Zusatzmenge durch Trübung, organ. Verunreinigung u. Temp. des W. u. die Häufigkeit der

Behandlung bei intermittierendem Zusatz besprochen. (Combustion [New York] 6. Nr. 1. 16—21. 1934. Detroit.) MANZ.

A. O. Tausson, *Über die Wirkung von Chlor auf die Organismen bei der Wasserchlorung*. Die Unters. ergab, daß ein Chlorzusatz von 1,25 mg pro Liter ausreicht, um den größten Teil der Organismen des Planktons eines Teiches bei Magnitogorsk zu vernichten. Eine Ausnahme bildet Cyclops, der jedoch nur eine unbedeutende Rolle im Plankton spielt. Die Einw.-Dauer muß jedoch bis zu 2 Stdn. betragen. (Bull. Inst. Rech. biol. Station Univ. Perm. [russ.: Iswestija biologitscheskogo naučno-issledowatelskogo Instituta i biologitscheskoi Stanzii pri Permskom Universitete] 9. 251—69. 1934.) KLEVER.

Robert C. Adams jr., *Ergebnisse der Änderung der Kesselwasserbehandlung auf Kriegsschiffen*. Das in den Kesseln benutzte, aus 47% Na_2HPO_4 , 44% Na_2CO_3 u. 9% Maisstärke bestehende Mittel hat sich hinsichtlich Ablösung des alten Steines, Verhütung neuen Steines u. von Korrosionen bewährt ohne Schwierigkeiten durch Spucken. (Combustion [New York] 6. Nr. 6. 37—39. 1934. Annapolis, Maryland, U. S., Naval Engineering Experiment Station.) MANZ.

Kehr, *Die „Sauerstofflinie“, ein Beitrag zur Berechnung der zulässigen Belastung eines Flusses mit Abwasser*. An Stelle der ausschließlich entweder aus der O-Aufnahme an der Oberfläche des Gewässers oder dem Verdünnungsverhältnis berechneten zulässigen Belastung eines Flusses mit Abwasser schlägt der Vf. das zeichner. Verf. der Ermittlung der resultierenden Sauerstofflinie vor. (Gesundheitsing. 58. 256—58. 27/4. 1935. Hannover.) MANZ.

Fr. Mieder, *Ausbau der Leipziger Abwasserbehandlungsanlagen*. — *Abwasserverrieselung im Landkreise Delitzsch*. Zur Entlastung der bisherigen Vorfluter, der Elster u. Luppe, wird $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ der täglich anfallenden Abwassermenge von 60—80 000 ebm nach Klärung in Rechen u. Sandfang einem 20 000 ha großen Gelände zur Berieselung zugeführt. (Gesundheitsing. 58. 197—209. 13/4. 1935. Leipzig.) MANZ.

H. Kisker, *Ein Behelfsgerät für die Bestimmung der absetzbaren Stoffe aus Abwasser und Wasser*. An Stelle der Imhoffgläser wird eine zweckmäßig helle Weinflasche durch Gummischlauch mit einem graduierten Spitzglas verbunden, der Inhalt der Flasche nach dem Einfüllen festgestellt u. die Flasche umgekehrt zum Absetzen aufgehängt. (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. 11. 58—60. Jan./April 1935. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) MANZ.

Établissements Miniers et Industriels, Ancienement Jean. Dav. Starck, Tschechoslovakei, *Wasserreinigung*. Man leitet W. über neutrales oder bas. CaSO_4 nach einer Vorbehandlung mit einem Mittel, wie $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , aktivierter Kohle, einem keimtötenden Oxydationsmittel, wie Cl_2 , NaOCl , O_3 , einem Alkalicarbonat oder -phosphat unter geeigneter Beseitigung hierbei etwa entstehender Ndd. (F. P. 780 115 vom 23/10. 1934, ausg. 19/4. 1935. Tschechoslovak. Prior. 24/10. 1933.) MAAS.

Adrien de Vreese, Belgien, *Reinigung von Abwässern*, die Fette oder Seifen enthalten, erfolgt durch Zusatz einer ausreichenden, gegenüber der zur Umsetzung vorhandener Salze organ. u. anorgan., schwerlösliche Ca-Salze bildender Säuren überschüssigen Menge an CaSO_4 , das in allen z. B. als Naturformen bekannten Hydratationsstufen u. in beliebigem Zerkleinerungsgrad anwendbar ist, worauf gegebenenfalls noch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugegeben wird. Von grobkörnigem CaSO_4 sind die entstehenden Ndd. mittels des gereinigten Abwassers selbst abschlämmbaar u. werden in einer besonderen Arbeitsstufe von diesem getrennt. (F. P. 780 054 vom 15/10. 1934, ausg. 18/4. 1935. Belg. Prior. 13/7. 1934.) MAAS.

V. Anorganische Industrie.

Oskar Zahn, *Über die Herstellung eines wasserfreien, mindestens 95%igen Schwefelnatriums*. In Ergänzung der Angaben von LEY (C. 1935. I. 2059) weist Vf. darauf hin, daß im Ausland Na_2S -Rollöfen mit verbesserter Auskleidung u. einem geringeren Kohleverbrauch als bei den bisherigen Öfen verwendet werden, deren Betrieb dem kontinuierlichen nahe kommt. (Chemiker-Ztg. 59. 238. 20/3. 1935. Berlin.) R. K. MÜLLER.

P. Ley, *Über die Herstellung eines wasserfreien, mindestens 95%igen Schwefelnatriums*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Gesamtkohleverbrauch arbeitet der Rollöfen nicht günstiger u. die Ausbeute an Rohschmelze ist nicht höher als bei einer modernen Handofenanlage. (Chemiker-Ztg. 59. 238. 20/3. 1935.) R. K. MÜLLER.

V. Charrin, *Schwefelsäure und Braunkohlen*. Französ. Braunkohlen aus den Vogesen u. von Var haben S-Gehh. von 5% u. mehr, deren Nutzbarmachung zur H₂SO₄-Gewinnung statt des in Frankreich knappen Pyrits angeregt wird. (Ind. chimique **22**. 168—69. März 1935.) R. K. MÜLLER.

W. Postnikow und L. Kusmin, *Die Viscosität von Oleum und wässerigen Lösungen von Schwefelsäure und Natriumsulfid*. Die mit dem OSTWALD-Viscosimeter gemessenen Viscositäten von 5, 18, 20 u. 40% SO₃ enthaltendem Oleum, 20—99%ig. H₂SO₄ u. 10—60%ig. Na₂S-Lsg. zwischen —20 u. +120° (Na₂S-Lsg. zwischen +10 u. 170°) werden tabellar. u. graph. mitgeteilt. Die Kurven der Änderung der Viscosität mit der Konz. zeigen 3 Maxima bei den Konz., die den Zuss. H₂SO₄·H₂O, H₂SO₄ u. H₂SO₄·SO₃ entsprechen u. ein Minimum bei der Zus. 2 H₂SO₄·H₂O. Die gemessenen Werte stimmen gut überein mit den von RHODES u. BARBOUR (Ind. Engng. Chem. **15** [1923]. 850) angegebenen. Die Werte für Na₂S-Lsgg. bei höheren Temp. sind infolge teilweiser Oxydation mit einiger Ungenauigkeit behaftet. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] **6**. 527—29. 1934.) R. K. MÜLLER.

Willy Lange, *Fortschritte auf dem Gebiete der Darstellung und Verwendung von Fluorverbindungen*. Zusammenfassender Bericht. (Chemiker-Ztg. **59**. 393—95. 15/5. 1935. Berlin.) R. K. MÜLLER.

E. B. Maxted, *Neue Richtungen in der Stickstoffindustrie*. (Chem. Age **31**. 585—86. 29/12. 1934.) ELSTNER.

N. J. Pestow und A. I. Schereschewski, *Fortschritte bei der thermischen Gewinnung von Phosphor und Phosphorsäure*. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] **3**. 610—24. 1934. Moskau.) KLEVER.

M. Maximenko, *Einige Elemente der Projektierung von Carbidfabriken*. Die für die Wahl des Herdquerschnitts, der Ausmaße des Herdes u. der Spannung maßgebenden Gesichtspunkte, der Widerstand der Elektroden, der Energieverbrauch u. die Wärmebilanz werden besprochen. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] **6**. 516—17. 1934.) R. K. MÜ.

S. W. Labutin, *Zur Frage der Anwendung des „Auspressens“ bei der Tonerdegewinnung aus Aluniten*. Um bei der Al₂O₃-Gewinnung aus Aluniten eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen, ist es zweckmäßig, die Auslaugung mit NaOH in zwei Stufen auszuführen, indem zunächst die Alkalisulfate neben Al(OH)₃ in Lsg. gehen u. erst dann Al(OH)₃ mit NaOH zu Aluminat umgesetzt wird. Das bei der Hydrolyse des Aluminats freiwerdende NaOH wirkt bei fortgesetzter Laugung auf den unzersetzten Alunit ein u. bildet mit diesem wieder Al(OH)₃. Die zweistufige Ausführung der Umsetzung wird an einem Fließschema erläutert. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] **3**. Nr. 9. 46—48. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

Marco Marconi, Rom, *Ammoniaksynthese*. Ein zur synthet. Herst. von NH₃ bei niederm (bis zu 6 Atmosphären) Druck u. niedriger Temp. geeigneter Katalysator wird erhalten, indem man einen Trägerstoff mit einer Metallsalzlsg. tränkt, darauf trocknet, oxydiert, reduziert, mit K₂CO₃-Lsg. tränkt u. wieder trocknet. Der Träger wird erhalten, indem man kleinstückiges Si(OH)₄-Gel in eine NH₄Al(SO₄)₂-Lsg. einträgt u. darauf bis zum Verschwinden des SO₄ calciniert. Die Tränklsg. erhält man aus einer mittels dest. W. hergestellten 0,32% Co(NO₃)₂ u. 0,7% Ti(NO₃)₄ enthaltenden Lsg. durch Eintragen von Ni(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂ u. Al(NO₃)₃ im Gewichtsverhältnis von 0,19:7,24:0,07. Die Tränkung dauert mindestens 24 Stdn. u. wird 3-mal wiederholt, wobei jedesmal bis zur Gewichtskonstanz bei 150° zu trocknen ist. Die Oxydation im O₂ bzw. Luftstrom bei hoher Temp. u. die anschließende Red. mittels H₂-Gas sind auf Vollständigkeit zu prüfen. Die zur anschließenden Tränkung angewendete K₂CO₃-Lsg. soll 10-n. sein u. 6 Stdn. einwirken. In der Vorr. wird der Katalysator vor Benutzung zur Synthese nochmals bei 450° mit 20 l H₂ je Liter Katalysator behandelt. (Vorr. — Zeichnung.) (It. P. **276 011** vom 26/1. 1929.) MAAS.

Selden Co., Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Katalytische Ammoniaksynthese*. Zu C. **1933**. II. 3605; A. P. 1926099 ist nachzutragen, daß auch silicat. Basenaustauscher verwendet werden sollen, die die katalyt. wirksamen Stoffe, unter denen Fe nicht vertreten zu sein braucht, auch in austauschbarer Stellung oder aber auch in physikal., jedoch vorteilhaft homogener Beimischung enthalten können. (It. P. **276 644** vom 21/2. 1929. A. Prior. 8/3. 1928.) MAAS.

Soc. d'Études pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais Chimiques, Frankreich (Erfinder: Louis Anders), *Abtrennung von Chlorammonium aus seinen Mischungen mit Alkalisalzen*, wie K₂SO₄, erfolgt im Schaumschwimmverf. unter Ver-

wendung von z. B. Natriumoleat, Ölsäure, Kienöl, Kresol, als Schaummittel, wobei NH_4Cl in den Schaum geht. Man hält die Salzlg. dabei bas., z. B. durch Zusatz von 5 g NH_3 je Liter. Der NH_4Cl enthaltende Schaum wird durch Säurezugabe (HCl , H_2SO_4) zerstört. Zwecks Erzielung reiner Alkalisalze wird der Rückstand nach Abtrennung des Schaumes überalkalisiert, z. B. mit NaOH . Die bei Gewinnung des NH_4Cl u. der Alkalisalze anfallenden Laugen werden vor Wiederverwendung durch Neutralisation oder Mischung in den Anfangszustand übergeführt. (F. P. 779 317 vom 21/12. 1933, ausg. 2/4. 1935.) MAAS.

Soc. d'Études pour la Fabrication et l'Emploi des Engrais Chimiques, Frankreich (Erfinder: Louis Anders), Abtrennung von Ammonsalzen aus ihren Mischungen mit anderen Salzen, wie Alkalinitraten, erfolgt in einer Salzlg., deren D. geringer ist als die D. der nicht NH_4 -haltigen Salze u. die auf das Gemisch nicht lösend wirkt, indem man in die Salzlg. eine unveränderliche, mit ihr nicht in allen Verhältnissen mischbare Hilfsfl., wie Mineral-, Tierkörper- oder Pflanzen-, z. B. Erdnußöl, einführt, die mit den NH_4 -Salzen eine aufschwimmende Mischung bildet; diese Mischung wird abgezogen u. in geeigneter Weise, z. B. durch Schleudern in Fl. u. NH_4 -Salz zerlegt. Der pH -Wert der Salzlg. wird derart geregelt, daß die beste Trennwrkg. von NH_4 - u. anderen Salzen erzielt wird. In der entfernten, NH_4 -Salze enthaltenden Mischung u. in den zurückbleibenden, Hilfsfl. enthaltenden Rückstandsalzen wird der pH -Wert derart geändert, daß eine möglichst vollständige Abtrennung der Hilfsfl. erzielt wird. Die bei den Trennvorgängen anfallenden Salzlgg. werden vereinigt u. vor ihrer Wiederverwendung wird ihr ursprünglicher pH -Wert wieder hergestellt. (F. P. 780 290 vom 13/1. 1934, ausg. 23/4. 1935.) MAAS.

Andreas von Kreisler, Frankfurt a. M., Herstellung von grobkristallinem Ammoniumsulfat, insbesondere für Dünge Zwecke, aus synthetischem Ammoniak, durch Krystallisation des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus seiner wss. Lsg. unter Zusatz von krystallisationsbeeinflussenden Mitteln, dad. gek., daß 1. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ als Zusatz verwendet wird, — 2. NH_3 u. H_2SO_4 der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. in solchen Mengen zugesetzt werden, daß die Konz., die die Lauge bei beginnender Krystallisation besitzt, dauernd erhalten bleibt, — 3. die verwendete Lsg. auf 100 (Teile) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 100 W., 2—8 freie H_2SO_4 u. 2—3 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ enthält. (D. R. P. 612 744 Kl. 12k vom 30/8. 1932, ausg. 3/5. 1935.) MAAS.

Co. de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue und James Basset, Frankreich, Stabilisieren von Metallcarbonylen. Um die schnelle Zers. von Metallcarbonylen, insbesondere von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Luft u. Licht zu verhindern, werden den Carbonylen vegetabil. Öle, z. B. Ricinusöl, zugesetzt. Gegebenenfalls kann man auch in den Ölen l. Farbstoffe zur Verbesserung der Schutzwrkg. außerdem verwenden. (F. P. 776 679 vom 23/10. 1933, ausg. 31/1. 1935.) HORN.

Mathieson Alkali Works Inc., New York, übert. von: Robert B. MacMullin und George Lewis Cunningham, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Gewinnung von Natriumcarbonat-Monohydrat. Zu Lsgg. von $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Na_2CO_3 in solcher Menge hinzugefügt, daß das Molverhältnis $\text{CO}_2 : \text{Na} = 0,6$ wird. Hierauf wird NH_3 in solcher Menge eingeleitet, wie dem Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{Na} = 1 : 1$ bis $3 : 1$ entspricht. (A. P. 1 994 892 vom 6/7. 1932, ausg. 19/3. 1935.) BRÄUN.

N. P. Sashin, U. S. S. R., Darstellung von technischem Natriumfluorid. Flußspat wird in üblicher Weise mit Soda geschmolzen, die erhaltene Schmelze zerkleinert u. das NaF von den Schmelzrückständen durch Flotation mit einer konz. NaF -Lsg. abgetrennt. (Russ. P. 36 393 vom 30/11. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., Herstellen von Cuprochlorid. Zur Herst. wss. Lsgg. von CuCl wird in Abwesenheit von Ammoniumsalzen Cu in Form des Metalles oder von Legierungen in einer Lsg. von CuCl_2 mit Alkalichloriden, z. B. NaCl , bei Temp. von 80 — 85° behandelt. Es wird dafür Sorge getragen, daß O_2 nicht in Berührung mit der Rk.-Mischung kommt. Man läßt z. B. N_2 durch die Lsg. perlen. (E. P. 425 620 vom 19/9. 1933, ausg. 18/4. 1935. A. Prior. 19/9. 1932.) HORN.

P. A. Kobilin, U. S. S. R., Reinigung von Nickelsalzen. Die wss. Lsg. der Nickelsalze wird zwecks Entfernung des Fe als Ferriverbb. mit Nickeloxydhydrat, gegebenenfalls in Mischung mit Nickeloxydulhydrat behandelt. (Russ. P. 36 412 vom 7/4. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

E. I. Spitalski, U. S. S. R., Darstellung von Manganat. Braunstein wird mit Ätzalkalien geschmolzen u. in die Schmelze Luft oder Sauerstoff unter Druck eingeleitet. (Russ. P. 35 830 vom 11/9. 1929, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

- , *Die Fluorverbindungen und ihre keramische Verwendung*. Überblick. (Corriere d. Ceramisti 16. 15. 17. 19. 20. Jan. 1935.) R. K. MÜLLER.
- Cosimo Ettore**, *Die Rohglasuren*. Bei italien. Keramiken vor dem 15. Jahrhundert angewandte Glasuren auf Sand-Pb-Grundlage wurden auf ungebrannte Stücke aufgebracht ähnlich wie Engoben. Vf. gibt Zuss. derartiger Glasuren in verschiedenen Farbtönen an, die neben Pb-Komponente, Sand, Ton u. Soda teilweise noch Fe (im Ton), MnO (braune Glasur) oder CuO (grüne Glasur) enthalten. (Corriere d. Ceramisti 16. 29. 31. Jan. 1935.) R. K. MÜLLER.
- Edv. Strömberg**, *Die Glasbearbeitung in Schweden*. Überblick. (Tekn. Tidskr. 65. 151—58. 20/4. 1935.) R. K. MÜLLER.
- W. K. Deineka**, *Bestimmung des thermischen Wirkungsgrades von Drehöfen*. (Zement [russ.: Zement] 2. Nr. 4. 15—26. 1934.) KLEVER.
- Rikard V. Frost und Viktor Bährner**, *Über das Rütteln von Beton*. Zwei Vorträge über die Entw. von Stampfbeton über Gießbeton zu Rüttelbeton, die Vorteile des Rüttelbetons, Rüttelmethoden u. -app., die in der Literatur veröffentlichten Unterr. über den Einfluß des Rüttelns auf die Eig. des Betons, prakt. Ratschläge u. ausgeführte Arbeiten in Rüttelbeton. (Betong 1935. 1—21.) R. K. MÜLLER.
- K. von Terzaghi**, *Der Spannungszustand im Porenwasser trocknender Betonkörper*. Die Zugspannung im Porenwasser trocknender Betonkörper kann beträchtliche Werte erreichen, wie sich theoret. beweisen u. prakt. zeigen läßt. Für die Best. der capillaren Steighöhe H_1 des W. in einem porösen Körper schlägt Vf. eine einfache Anordnung vor: Auf einen grobcapillaren, wenig zusammendrückbaren Körper *A*, z. B. Beton, dessen Hohlräume völlig mit W. gefüllt sind, wird ein feincapillarer, bei geringer Belastung zusammendrückbarer, ebenfalls mit W. gesätt. Körper *B* aufgesetzt. Aus der Zusammendrückung von *B* infolge W.-Austritt nach *A* (ein anderer Weg wird nicht freigelassen) nach Eintritt der Verdunstung am unteren Ende von *A* kann man den Größtwert der Zugspannung p_{\max} im Wasserinhalt von *A* u. damit H_1 berechnen, aus H_1 ergibt sich auch der Wert der Durchlässigkeitsziffer des Betons. (Bauingenieur 15. 303—06. 1934. Wien, Techn. Hochsch.) R. K. MÜLLER.
- O. K. Froehlich**, *Über die Durchlässigkeit von Beton für Wasser und die capillare Steighöhe*. Mit dem App. von v. TERZAGHI (vorst. Ref.) kann man an derselben Betonprobe gleichzeitig die Durchlässigkeitsziffer für W. u. die capillare Steighöhe bestimmen, wenn der zeitliche Verlauf der Porenwasserströmung bekannt ist, die durch capillare Kraftwrkkg. in einer an eine Tonschicht grenzenden Betonprobe bei einseitiger Verdampfung entsteht. Für die Lsg. dieses Problems gibt Vf. Formeln u. Kurven an. (Ingenieur [s-Gravenhage] 50. Nr. 1; Beton 3. 1—3. 4/1. 1935.) R. K. MÜLLER.
- I. Weiter**, *Gipsstempel für Flachziegel*. Gipsstempel eignen sich für die Herst. von Flachziegeln, wenn gut gebrannter, langsam abbindender Gips mit $\frac{2}{3}$ Voll. W. angemacht wird, dem auf 2 Liter 30 g Na_2SO_4 , 30 g MgCl_2 , 20 g feingepulverter Magnesit u. 50 g Zementpulver zugesetzt sind. Der Brei wird in eingefettete Formen gegossen. (Corriere d. Ceramisti 15. 411. 413. 415. 417. 419. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.
- Aski**, *Die richtige Bewertung des Wärmeschutzes*. In Ergänzung der Angaben von KREBS (C. 1935. I. 3973) teilt Vf. Zahlen für die Herst.-Kosten, Wärmeverluste u. Vergleichsprod. nach KREBS für 3 Wärmeschutzmittel, darunter 2 Kieselgurleichtmassen, mit; **Otto Krebs** begrüßt die Bestätigung seiner Darst. (Chemiker-Ztg. 59. 138. 13/2. 1935.) R. K. MÜLLER.

Robert Kuftner, Wiesbaden, Deutschland, *Verbesserung von Bindemitteln, insbesondere hydraulischen Bindemitteln*. Die Bindemittel werden mit Stoffen vermahlen, welche sich bei ihrer Zerkleinerung in Plättchenform spalten, wie z. B. Schiefer-ton. Dem Gemisch können Alkalisilicate, Säuren, wie Huminsäure, Braunkohle, Alaun o. dgl. zugesetzt werden. (Schwz. P. 172 650 vom 26/1. 1934, ausg. 1/2. 1935. D. Prior. 27/1. 1933.) HOFFMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wärmebeständiger und chemisch widerstandsfähiger Mörtel aus Füllstoffen (I) oder Gemischen aus I u. Wasserglas (II)-Lsgg.*, dad. gek., daß 1. die verwendeten I nach ihrer Verarbeitung mit II annähernd die gleiche Wärmeausdehnung besitzen wie das zu vermauernde Steinmaterial, u. daß der Mörtel durch Verwendung gebräuchlicher Zusatzstoffe, durch die Auswahl der I oder eines Teiles davon oder durch Verwendung von II, dessen Molekularverhältnis

von $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}$ höher liegt als 3,5:1, oder durch gleichzeitige Anwendung mehrerer dieser Maßnahmen die Eig. erhält, auch unter Luftabschluß vollständig zu erhärten — 2. das als Bindemittel benutzte II die Form eines in k. W. II. Pulvers besitzt, — 3. er bekannte Sinterungs- u. Flußmittel enthält. (D. R. P. 611 106 Kl. 80b vom 13/12. 1931, ausg. 22/3. 1935.)

HOFFMANN.

Hermann Plauson, Hamburg, *Herstellung von farbigen Mörtelbindemitteln oder farbigen Putzmörteln* unter Verwendung lichtechter, kalkbeständiger organ. Farbstoffe, dad. gek., daß 1. aus fett- oder paraffinlöslichen organ. Farbstoffen u. Cl-KW-Stoffen oder Chlorkohlenstoffen eine 0,1—3%ig. Lsg. hergestellt wird, welche nach Zusatz von alkal. Stoffen zum Tränken der Mörtelbildner dient, worauf das Lösungsm. unter Anwendung von Vakuum abdestilliert wird; — 2. das Lösungsm. durch Durchblasen von Luft abgetrieben oder durch Verdunstenlassen entfernt wird. (D. R. P. 610 654 Kl. 80b vom 8/1. 1932, ausg. 14/3. 1935.)

HOFFMANN.

Barrett Co., New York, übert. von: **Norman P. Harshberger**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Bauplatten*. Körniger Kork wird angefeuchtet u. mit Zement vermischt. Die M. wird zu einer Schicht ausgebreitet, mit W. behandelt u. bis zum Abbinden sich selbst überlassen. (Can. P. 334 675 vom 26/9. 1932, ausg. 8/8. 1933.)

HOFFMANN.

Akt.-Ges. für internationale Patentverwertung, Zürich, Schweiz, *Bauplatte*, bestehend aus einem wärme- u. schallisierenden Material, wie einer Korkstein-, Holzfaser-, Torf- o. dgl. Platte, welches wenigstens an den Stoßflächen mit einer ohno Schwindung erstarrenden Gußmasse überzogen ist. Die Gußmasse ermöglicht die Herst. ebener u. senkrecht zu den Sichtflächen stehender sauberer Stoßflächen. (Schwz. P. 171 264 vom 10/5. 1933, ausg. 1/11. 1934.)

HOFFMANN.

Eduardo Carloni, Belfiore, Foligno, *Herstellung von Zementkunststeinen mit glänzender Oberfläche*. Eine brociartige Kunststeinmasse, welche im wesentlichen aus Schmelzzement („Lafarge Zement“) besteht, wird in Formen gegossen, deren Wände aus Stoffen mit glänzender Oberfläche, wie Glas, Porzellan, Celluloid o. dgl., bestehen. (It. P. 274 666 vom 6/12. 1928.)

HOFFMANN.

Carl Fleischer, Wien, *Herstellung von Asphaltziegeln mit poriger Oberfläche*. Asphaltmassen werden mit Cu-Granalien vermischt u. unter Druck verformt. Die eine Seite der Formlinge wird hierauf so weit abgeschliffen, bis die von den Granalien eingeschlossenen Hohlräume an der Oberfläche der Formlinge geöffnet werden. (Oe. P. 140 868 vom 15/5. 1934, ausg. 11/3. 1935.)

HOFFMANN.

Giuseppe Ogier, Montellori, Italien, *Isolierstoff* als Schutz gegen Wärme u. Kälte, bestehend aus einem Gemisch von 66—52,5% Fe-, Al- oder Ca-Silicaten mit Spuren von Na-, K- u. Mn-Silicaten, 5—25% Asbest, 29—22,5% mit Wasserglas getränkter Baumwolle u. einer die pastöse Konsistenz der Mischung gewährleistenden Menge Stärke. (It. P. 271 077 vom 28/6. 1928.)

SALZMANN.

Salomon Neumann, London, *Herstellung von Isoliermassen* aus Kieselgur, Gichtstaub, Asbest usw., dad. gek., daß als Bindemittel Kartoffelflocken oder Kartoffelwalmehl verwendet werden. — Z. B. setzt man der Grund-M. 2—4% der genannten Prodd. zu, die sich in der M. leicht u. gleichmäßig verteilen lassen. (D. R. P. 612 532 Kl. 39b vom 28/10. 1930, ausg. 27/4. 1935.)

SARRE.

Paulinus Johannes van Rijswijk, Haarlem, *Herstellung eines aus zwei Lagen bestehenden Fußbodenbelages*. Die obere Lage besteht aus einem Gemisch aus 1 (Teil) MgO , 2 MgCl_2 -Lsg. von 32° Bé u. Füllstoffen. Für die untere Lage wird ein poröses Gemisch verwendet, welches die überschüssige Feuchtigkeit aus der oberen Lage aufsaugt. (Holl. P. 34 628 vom 24/7. 1931, ausg. 15/2. 1935.)

HOFFMANN.

Edward B. Meyer, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Masse für Straßenbelagmarkierung*, bestehend aus einem Gemisch aus einem bituminösen Bindemittel, PbO u. Al-Pulver. (A. P. 1 986 591 vom 14/1. 1933, ausg. 1/1. 1935.)

HOFFMANN.

[russ.] **Iwan Jewgrafowitsch Baschmatschnikow**, Der Portlandzement und seine Normung. Moskau-Leningrad: Standartgis 1925. (111 S.) 2 Rbl.
J. Fedi, Les Bétons et les revêtements bétonnés des chaussées. Paris: Ch. Béranger 1935. (243 S.) Br.: 12 fr.; cart.: 15 fr.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

G. Guyon, *Chemische Faktoren und Erntequalität*. Düngung mit dem der Zus. des Bodens entsprechenden Voldünger führte zu keiner Qualitätsverbesserung des

geernteten Weizens. (Ann. agronom. [N. S.] 5. 240—48. März/Apr. 1935. Ver-sailles.) GRIMME.

E. Blanck und W. Heukeshoven, *Weitere Beiträge zur Frage nach den zeitlichen Verlauf der Nährstoffaufnahme der Pflanzen, und zwar der Kartoffel.* (Vgl. C. 1934. II. 1186. 1187.) Bzgl. der Aufnahme bzw. Verteilung waren zwischen N, P u. K keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Die Höchstaufnahme in Kraut u. Wurzeln war zur Zeit der beginnenden Blüte beendet u. fiel mit der Ausldg. des deutlichen Knollenansatzes zusammen. Der Nährstoffgeh. sank dann ab, um sich in den Knollen bis zum Ende des Wachstums anzureichern. Eine erhöhte N-Gabe hatte eine vermehrte N- u. K-, nicht aber P-Aufnahme zur Folge. Die Gesamtausnutzung betrug beim K 60%, beim N 88% u. bei der P₂O₅ 23%. Ferner werden der Abbau der organ. Substanzen der Saatkartoffel besprochen, sowie die Nährstoffverteilung zu den verschiedenen Wachstumszeiten in der oberird. u. Gesamtmasse des Hafers mit der der Kartoffel verglichen. (J. Landwirtsch. 83. 43—62. 1935. Göttingen.) LUTHER.

Antonin Némec, *Eine Bemerkung über die Einwirkung der Stallmistdüngung auf den Stärkegehalt der Kartoffelknollen.* (Vgl. C. 1935. I. 1291. 1934. II. 656.) Verss. ergaben, daß die Eig. des Stallmistes, unter bestimmten Bedingungen den Stärkegeh. der Kartoffeln herabzusetzen, zum Teil seinem Cl-Geh. zuzuschreiben ist, da bei austauschsauren Böden ebenfalls ihr Cl-Geh. eine ausschlaggebende Rolle für die stärkevermindernde Wrkg. einer Düngung zu spielen scheint. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 38. 239—41. 1935. Prag-Dejvice, Biochem. Inst. der Staatl. Landw. Vers.-Anstalten.) LUTHER.

O. Flieg, *Über den Einfluß von Humaten auf die Beweglichkeit der Phosphorsäure im Boden.* Auf Grund der Beobachtung, daß der P₂O₅-Geh. von Bodenfiltraten in Sickerwasserverss. meistens mit der Tiefe ihrer Gelb- bzw. Braunfärbung gleichlief, wurde der Einfluß von aus Humuskohle hergestelltem Humatsol auf die P₂O₅-Beweglichkeit im Boden untersucht, wobei sich ergab: Humatsol verhinderte die Ausfällung von 1. P₂O₅ durch Ca-Salz innerhalb des ganzen pH-Bereiches, innerhalb dessen die Fällung prakt. eine Rolle spielt. Hierbei mußte die Humatmenge in einem gewissen Mindestverhältnis zu der zu schützenden P₂O₅-Menge stehen (1 Teil Kohle als Humat auf 4 Teile P₂O₅). In Sickerwasser- u. Schüttelverss. mit wl. Rohphosphaten brachte Humatsol beträchtliche P₂O₅-Mengen in Lsg., wobei die maximale Löslichkeit mit 1 Teil Kohle als Humat auf 4 Teile Rohphosphat erzielt wurde. Der „Humateffekt“ im Boden ist nicht immer eine reine Anionenwrkg. (vgl. DEMOLON u. BASTISSE, C. 1934. I. 2816), da Na-Humat sich dem NH₄-Humat weit überlegen zeigte. Zur Wrkg. des Huminsäurerestes trat eine ausgesprochene Na-Wrkg. hinzu, u. dieser „Na-Effekt“ war in Sickerwasserverss. bereits nach einer NaNO₃-Düngung zu beobachten. In Ggw. der wachsenden Pflanze, die aus NaNO₃ vorzugsweise NO₃ aufnimmt u. Na zurückläßt, trat der kombinierte Humat-Na-Effekt besonders deutlich in Erscheinung. Nach diesen Ergebnissen sollte der Düngerwert der Humuskohle in Zukunft auch unter dem Gesichtspunkt ihrer Wrkg. gegenüber der Boden-P₂O₅ geprüft werden. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 38. 222—38. 1935. Limburgerhof, Landw. Vers.-Stat. der I. G. Farbenind. Akt.-Ges.) LUTHER.

F. Sekera, *Die Düngung des Bodens bei trockenem Klima. Generalbericht.* Besprechung des Wesens der Dürre u. ihrer Zusammenhänge mit der Ernährung der Pflanze, sowie der Richtlinien, die diesen Zusammenhängen gerecht werden u. der Anpassung der Düngewirtschaft an den W-Mangel dienen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 38. 3—15. 1935. Wien, Hochsch. f. Bodenkultur.) LUTHER.

Fr. Brüne und H. Igel, *Über die Ergebnisse von Stickstoffdüngungsversuchen auf Hochmoorweiden.* Langjährige Verss. ergaben, daß sowohl auf Fett- wie auf Milchviechhochmoorweiden irgendwelche mineral. N-Düngung nur ganz ausnahmsweise empfohlen werden kann, da meist eine ertragsschädigende Zurückdrängung des Weißklee eintrat. Ordnungsgemäß angelegte u. gut gepflegte Hochmoorweiden bedürfen nur einer regelmäßigen K- u. P-Versorgung, wobei 60—80 kg/ha K u. 30 kg/ha P₂O₅ genügen. (Landwirtsch. Jb. 81. 251—71. 1935. Bremen, Preuß. Moorvers.-Stat.) LUTHER.

A. Ssokolow, *Stickstoffbestimmung im Ammonphosphatdünger.* In Ammonphosphatdünger ist NH₄ teilweise in Form wasserunl. komplexer Verbb. enthalten, als NH₄-Phosphatoferrat oder -aluminat. Dadurch kann die N-Best. im wss. Auszug um 0,5—1,5% zu niedrig werden. Man verwendet daher für die N-Best. den salzsauren Auszug, wie er für die Best. des Gesamt-P₂O₅ hergestellt wird. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 802—03. 1934.) R. K. MÜLLER.

L. W. Wladimirow, *Bestimmung der Phosphorsäure und der Summe der Sesquioxide in flotierten Phosphoriten*. Bei der Analyse flotierter Rohphosphate empfiehlt Vf. die Best. von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ zusammen nach Schmelze mit Soda. Die P_2O_5 -Best. nach der Citratmethode von BÖTTGER oder nach WOY liefert zu hohe Werte, wenn SiO_2 nicht entfernt ist. Nach einem Vorschlag von LOBANOW wird das Rohphosphat mit Königswasser zers., die Lsg. auf ca. 10 ccm eingedampft u. mit 15 ccm 50%ig. NH_4 -Citratlsg., 15 ccm gesätt. NH_4Cl -Lsg. u. 20 ccm 25%ig. NH_4OH versetzt; hierbei fällt SiO_2 als gallertartiger Nd. aus; man filtriert nach 15 Min., wäscht mit etwas NH_4 -Citrat enthaltendem NH_4OH , vereinigt Filtrat u. Waschwasser u. fällt mit 25 ccm alkal. Mg-Gemisch. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 800—01. Sept. 1934.)

R. K. MÜLLER.

C. Dreyspring und W. Heinz, *Eine neue Saugapparatur zur restlosen Trennung des Bodenauszugs vom Bodenkörper*. Es wird eine mit Liliput-Berkefeldfilterkerzen arbeitende Saugapparatur beschrieben, die für Analysenzwecke universell verwendbar ist. Arbeitsweise im Original. (Vgl. hierzu C. 1935. I. 141.) (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 38. 213—21. 1935. Hamburg, Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

G. Tommasi und Marimpietri, *Neue chemische Methode zur Feststellung der Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden*. Je 1 g des zu prüfenden Bodens werden mit 100 ccm dest. W. mit einem P_2O_5 -Geh. von 0, 0,25, 0,50, 0,75 u. 1,0 mg je Liter (= 0 bis 20 dz 15%ig. Superphosphat je ha) versetzt, zweimal dekantiert u. zentrifugiert. Durch Anwendung der Formel $x = a^2/(a - b)$ (a = die in Lsg. gegangene P_2O_5 -Menge des ersten, b = die des zweiten Extrakts) erhält man mit ausreichender Genauigkeit die Gesamtmenge an l. P_2O_5 . Bei Übertragung der Ergebnisse der 5 Verss. auf kartesian. Achsen ermöglicht es die entstehende Kurve, die zur Erreichung der notwendigen P_2O_5 -Menge erforderliche Düngung festzustellen. Angabe von Richtzahlen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 38. 161—63. 1935. Rom, Kgl. Landw. Vers.-Anst.) LUTH.

Vittorio Casaburi, Neapel, Italien, *Vernichtung von Pflanzenschädlingen mittels Cyanwasserstofflösungen*. Zu C. 1934. I. 2644; Belg. P. 367724 ist nachzutragen, daß ganz allgemein solche Schleimstoffe pflanzlicher oder tier. Herkunft verwendet werden sollen, die in konz. Lsgg. die Hydrolyse der gel. Cyanide verhindern, in verd. Lsgg. sie dagegen befördern. (It. P. 278 892 vom 30/1. 1929.)

MAAS.

S. A. Etablissement Nifo, Frankreich, *Herstellung und Anwendung blausäurehaltiger Mittel zur Rattenbekämpfung und Desinfektion im allgemeinen*. Statt Chlorpikrin, wie im Hauptpatent angegeben, wird Chlorcyan in Mengen von etwa 5—10% der fl. HCN zugemischt. (F. P. 44 430 vom 23/12. 1933, ausg. 19/1. 1935. Zus. zu F. P. 741 889; C. 1933. II. 1241.)

GRÄGER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Robert F. Mehl und Dana W. Smith, *Untersuchungen über das Widmanstätten-sche Gefüge*. V. Die γ - α -Umwandlung in reinem Eisen. (IV. vgl. C. 1934. II. 2437.) An Elektrolyteisen, das 93 Stdn. bei 1200° geglüht wurde, so daß es nur 0,004% C enthält, wird die Entstehung von WIDMANSTÄTTENSCHEN Gefüge nach Abschrecken des Materials von 950—1100° in einem Wasserstrahl verfolgt. Aus den Versuchsergebnissen wird geschlossen, daß die Anordnung des WIDMANSTÄTTENSCHEN Gefüges bei der allotropen Umwandlung von reinen Metallen ident. ist mit der Gefügeanordnung bei der Umwandlung einer festen Lsg., dessen Gitter durch den gel. Stoff nur wenig verändert wird. Dies ist z. B. der Fall bei C-haltigem γ -Eisen. Daher entsprechen sich die Anordnung des Martensits in gehärteten Stählen u. die Anordnung des Ferrits in abgeschrecktem reinem Eisen, d. h. die Anordnung des Martensits entspricht dem auch in langsam abgekühlten untereutektoiden Stählen auftretenden WIDMANSTÄTTENSCHEN Gefüge. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 113. 203—10. 1934. Pittsburgh, Pa.)

EDENS.

Robert F. Mehl, Charles S. Barrett und H. S. Jerabek, *Untersuchungen über das Widmanstätten-sche Gefüge*. VI. Eisenreiche Legierungen von Eisen mit Stickstoff und Eisen mit Phosphor. (V. vgl. vorst. Ref.) Die Ausscheidung von Fe_4N aus N_2 -haltigem Ferrit erfolgt in der Form von Plättchen parallel den 210-Flächen des α -Eisens. Ferner zeigt sich, daß eine 112-Fläche des Fe_4N -Gitters parallel der 210-Fläche des α -Eisens liegt. Diese Anordnung des aus der festen Lsg. ausgeschiedenen Fe_4N tritt wahrscheinlich deswegen ein, weil die Atombewegung bei der Ausscheidung dabei am

geringsten ist. — Die Anordnung des aus dem P-haltigen Ferrit ausgeschiedenen Fe_3P läßt sich infolge der wenig bekannten Struktur des Fe_3P nicht vollkommen deuten; jedoch wird eine Ausscheidung in Form von Plättchen parallel der 12—1—4-Ebene im α -Gitter angenommen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **113**. 211—29. 1934. Minneapolis, Minn.)

EDENS.

N. T. Belaiew, *Über die strukturelle Beschaffenheit und Entstehung des lamellaren Perlits*. Vf. bespricht die Entstehung des Perlits aus dem Austenit u. beschreibt die strukturelle Beschaffenheit des Perlits an Hand des Fe-C-Schaubildes sowie die des Ferrits innerhalb des Perlits, die Ätzfiguren im Ferrit u. die Struktur der Zementitlamellen. Es werden ferner die Ergebnisse der mkr. Unters. einzelner Zementitlamellen wiedergegeben u. auf die Beziehung zwischen γ - u. α -Korn in einem eutektoiden Stahl u. auf die Anzahl der verschiedenen Orientierungen von Perlitkörnern in einem bestimmten Bereich an Hand des Schaubildes von BAIN (C. **1933**. II. 434) eingegangen. Zum Schluß gibt Vf. einen ausführlichen Überblick über die Entstehung des Perlits. (Rev. Métallurgie **32**. 145—55. Apr. 1935.)

FRANKF.

M. A. Grossmann, *Über die Korngröße in Metallen unter besonderer Berücksichtigung des Kornwachstums im Austenit*. An einigen Stählen mit rund 0,15% C neben 1—2% Ni wird der Einfluß einer langsamen, mittleren u. raschen Erhitzung auf Temp. zwischen 815 u. 1150° auf die Korngröße des Austenits untersucht, wobei die Ergebnisse der Korngrößen durch die MC QUAIN-EHNSCHE Probe festgestellt werden. So wird nachgewiesen, daß beim Auftreten eines feineren Kornes in der Einsatzschicht eines zementierten Stahles, dies fast immer auf eine Vergrößerung des Kornes des Kornes zurückzuführen ist, während umgekehrt feineres Korn im Kern eine Kornvergrößerung der Randschicht bedeutet. In jedem Falle entspricht mithin das feinste Korn der Ausgangskorngröße des Austenits. Normalisieren hat meistens eine Kornverfeinerung zur Folge, u. zwar besonders bei Ni-, Ni-Mo- u. Ni-Cr-legierten Stählen. Auch Kaltverformung führt zu feinerem Korn, indem das Ferritkorn feiner wird u. im Anschluß daran beim Erhitzen auch das Austenitkorn feiner wird. Andererseits kann Normalisieren auch zu einer Kornvergrößerung führen, wenn die Temp. der beginnenden Vergrößerung des Austenitkornes durch das normalisierende Glühen herabgesetzt wird. Die Kornverfeinerung durch Warmverarbeitung ist hauptsächlich von der Endtemp. der Verarbeitung abhängig. Bewirkt die Warmverformung eine Erniedrigung der Temp. der beginnenden Kornvergrößerung, so kann sehr leicht globulies Korn auftreten. (Trans. Amer. Soc. Metals **22**. 861—78. Dez. 1934. Chicago, Illinois Steel Co.)

EDENS.

Howard A. Smith, *Über Umwandlungen im festen Zustand. I. Über den Anfangsverlauf von unterhalb der kritischen Temperatur stattfindenden isothermen Diffusionsreaktionen im Austenit bei legierten Stählen*. An einem Stahl mit 6,48% Mn neben 0,92% C wird der Anfangsverlauf des Austenitzerfalls bei 450° eingehend verfolgt. Die Unterss. sind durchgeführt mittels Gefügeunterss., dilatometr. Unterss., sowie durch Messungen der elektr. Leitfähigkeit, der Permeabilität, der Härte, des Gitterparameters u. durch Röntgenunterss. Die Versuchsergebnisse deuten darauf, daß vor dem eigentlichen Beginn des Austenitzerfalls eine gewisse Ausrichtung der im Austenit gel. C-Atome eintritt, eine Erscheinung, die schon vielfach bei den Umwandlungen fester Lsgg., z. B. bei der Aushärtung, beobachtet worden ist. (Metals Technol. **2**. Nr. 2. Techn. Publ. 602. 20 Seiten. Febr. 1935. Pittsburgh, Pa., Metals Res. Lab. Carnegie Inst. Technol.)

EDENS.

John L. Burns, *Über das Verhalten von stickstoff- und kohlenstoffhaltigem α -Eisen als aushärtungsfähige Legierungen*. An Hand von Röntgenunterss. wird festgestellt, daß beim Abschrecken von Temp. kurz unterhalb A_1 keine Übersättigung des Ferrits an O_2 stattfindet. Durch den C-Geh. der übersätt. α -Lsg. wird der Gitterparameter vergrößert, während bei der Alterung bei Raumtemp. keine Änderung des Parameters eintritt. Die elektr. Leitfähigkeit nimmt bei der Alterung bei Raumtemp. zu, ebenfalls bei der künstlichen Alterung bei höheren Temp. Die Härtesteigerung beim Altern wird auf eine Bewegung der Fremdatome in der übersätt. Lsg. vor ihrer eigentlichen Ausscheidung zurückgeführt. Der Einfluß von Mn u. anderen Verunreinigungen auf den Gitterparameter des Eisens ist sehr gering. An geschweißtem Material zeigt sich, daß der Gitterparameter von α -Eisen durch den N_2 -Geh. vergrößert wird, jedoch findet bei der Alterung bei Raumtemp. keine Ausscheidung von N_2 oder einer N_2 -Verb. statt, trotzdem eine große Härtesteigerung beobachtet wird. Die Wrkg. von C u. N_2 in übersätt. Ferrit scheint nicht additiv zu sein. Beim Abschrecken des geschweißten Materials von 500 bzw. 650° zeigt sich, daß in der Schweiße kein Einfluß der Härte-

temp. vorhanden ist, daß aber im Grundmetall beim Abschrecken von 650° eine wesentlich größere Neigung zur Alterung vorliegt als beim Abschrecken von 500°. Dabei scheint auch im vorliegenden Fall die Alterung nicht durch Ausscheidungen, sondern durch eine vor der Ausscheidung stattfindende Anreicherung der Fremdatome einzutreten. Dabei findet auch in der Schweiße während der ersten Stunden der Alterung bei Raumtemp. keine Härtesteigerung statt, sondern erst nach einer bestimmten „Anlaufzeit“. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **113**. 239—61. 1934. Bethlehem, Pa.) EDENS.

John W. Bolton, *Graues Gußeisen*. In Fortsetzung seines früheren Aufsatzes (C. 1935. II. 113) beschreibt Vf. die Entstehung u. Konst. des Steadit u. behandelt ausführlich das Vork. des Kohlenstoffs im Gußeisen u. gibt schließlich einen Überblick über die Vorschläge verschiedener Forscher zur Best. des Verteilungsgrades des Graphits im Gußeisen. (Foundry **63**. Nr. 5. 27—30. 66. Mai 1935.) FRANKE.

A. H. Dierker, *Der günstige Einfluß des Ferrosiliciumzusatzes im Kupolofen bei der Verwendung von Gußeisenbruch*. Es wurden Schmelzen mit verschiedenen Mengen an Gußeisenbruch in einem Vers.-Kupolofen hergestellt u. die Prüfungsergebnisse ihrer mechan. Eigg. (Biege- u. Zerreißfestigkeit, Durchbiegung, Kerbzähigkeit u. Härte) in einer Tabelle zahlenmäßig wiedergegeben. Aus diesen Werten ergibt sich, daß auch bei Verwendung eines hohen %-Geh. an Gußeisenschrott bei der Kupolofenbeschickung bei sorgfältiger Auswahl des Gußeisenbruches u. genauer Überwachung des Kupolofenganges ein Gußeisen hoher Qualität erzielt werden kann. Wichtig ist dabei vor allem die genaue Kontrolle des Si- u. Mn-Geh., die durch Verwendung von 2 Sorten von Ferrosilicium (hoch- bzw. niedrig Mn-haltiges Ferrosilicium) bedeutend erleichtert werden kann. (Iron Age **135**. Nr. 20. 23—25. 16/5. 1935. Columbus, Ohio, Ohio State Univ.) FRANKE.

Erlé F. Ross, *Nitrierhärtung von Schleudergußeisen*. Nitrierhärtung des Sondergußeisens „Nitricastiron“, hergestellt von der FORGING & CASTING CORP., V. St. A. Als Zus. wird angegeben 2,5—2,7% C, 1,2—1,5% Cr, 0,5—0,6% Mn, 2,4—2,6% Si, 0,8—1,1% Al u. 0,2—0,25% Mo. Die Zus. ist abhängig von der Dicke des Gußstückes. Beschreibung des Schmelz- u. Gießverf. für Rohre. Die Wärmebehandlung des fertigen Rohres besteht im Glühen bei 955° für 1 Stde, Luftkühlung, nochmals 1 Stde. Glühen bei ca. 800° u. Luftkühlung; hierdurch wird das Rohr leicht bearbeitbar; das Gefüge besteht aus feinverteilter Temperkohle u. Graphit in sorbit. Grundmasse. Beschreibung der u. Nitrierhärtung durch NH₃. Als Abdeckmittel werden Ni-Überzüge u. eine Mischung folgender Zus. genannt: 60 (Teile) Pb-Pulver + 40 Sn-Pulver + 15 folgender Zus.: 5 Pflanzenöl + 1 Stearin + 4 Schweineschmalz + 2 Harz + 1,25 ZnCl₂; das Ganze wird mit Gasolin verd. (Foundry **63**. Nr. 3. 26—27. 62. März 1935.) HABBEL.

Karl Sipp, *Zur Frage der Verschleißfestigkeit des Gußeisens*. Vf. gibt einen Überblick über den heutigen Stand der Erforschung der Verschleißvorgänge u. deren Auswrkg. beim Gußeisen, wobei er in erster Linie die deutschen Forschungsarbeiten heranzieht u. die von den einzelnen Vff. gezogenen Schlüsse im Wortlaut wiedergibt. Weiter werden die sich hieraus ergebenden Folgerungen für die Weiterarbeit gezogen. (Automobiltechn. Z. **38**. 280—86. 10/6. 1935. Mannheim.) FRANKE.

George L. Clark und M. M. Beckwith, *Eine Methode zum Auffinden und Abschätzen von zurückgebliebener Verzerrung in Kristallen mit besonderer Berücksichtigung von elektrischem Stahl*. 4%/jg. handelsüblicher Si-Stahl wurde nach Anlassen auf 760° durch Auswalzen auf verschiedene Dicken k. bearbeitet, bei Temp. von 700 bis 900° erneut angelassen u. röntgenograph. mit Cu-K_α-Strahlung nach dem LAUE-Verf. untersucht. Aus der Anzahl u. der Verzerrung der Interferenzpunkte kann Rückschl. auf Korngröße u. Kornvollkommenheit gezogen werden. Um einen Vergleich der einzelnen Diagramme zu ermöglichen, wurde nach folgender Gleichung ausgewertet: $M = RQ/36$, wo M ein Modulus ist, R der mittlere radiale Abstand der Interferenzen vom Durchstoßpunkt, Q das mittlere Verhältnis der längsten zur kürzesten Ausdehnung jedes Flecks bedeutet u. 36 den Radius angibt, innerhalb dessen die Flecken ausgemessen wurden. Es wird an Hand von magnetometr. Messungen gezeigt, daß bei einem Modul von 1,00 der Stahl so vollkommen wie möglich angelassen ist. Höhere Werte wo $M = 1,00$ geben ein quantitatives Maß von zurückgebliebenen Gitterstörungen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **90**. 392—98. Mai 1935. Illinois, Dep. of Chem., Univ.) GOTTFR.

M. H. Sommer, *Beziehungen zwischen der plastischen Verformung beim Tiefziehen und den Zugfestigkeitseigenschaften verschiedener Metalle*. An Armcoeisen, Cu, Messing,

Al, einem Cr-Stahl mit 16% Cr, einem Cr-Ni-Stahl mit 18% Cr u. 8,5% Ni, einem Cr-Ni-Stahl mit 15,7% Cr u. 2,3% Ni wird festgestellt, daß zwischen den „Wahren Spannung-Dehnungskurven“ (wahre Dehnung als Abszisse) u. der Tiefziehfähigkeit ganz bestimmte Beziehungen vorhanden sind, wobei die diesbezüglichen Gleichungen eingehend erörtert werden. Werden alle anderen Komponenten konstant gehalten, so ist die Tiefziehfähigkeit umgekehrt proportional dem Quotient aus der Resultanten der Druckspannungen beim Tiefziehen einerseits u. der Zerreißfestigkeit andererseits. Ferner ist die Tiefziehfähigkeit umgekehrt proportional den Werten, die sich aus einer Spannungs-Dehnungskurve ergeben, bei der als „Spannung“ der Quotient aus der jeweiligen wahren Spannung einerseits u. der Zerreißfestigkeit andererseits aufgetragen ist. Diese umgezeichneten Spannungs-Dehnungskurven ermöglichen wertvolle Rückschlüsse auf das Verh. des Materials beim Ziehen u. auf die Vorgänge der Verfestigung hierbei. Außerdem wird gezeigt, wie aus den Unterss. geschlossen werden kann, wie weit man das Material bei jedem Zug verformen kann. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **113**. 273—91. 1934. New York, N. Y.) EDENS.

Reid L. Kenyon, *Über die Bedeutung der Korngröße von Stahlblech beim Tiefziehen*. Außer auf den Einfluß der Zus., des Gefüges u. der therm. u. mechan. Weiterbehandlung wird auch auf den Einfluß der Korngröße auf die Härte u. Festigkeitseigg., sowie auf das Aussehen von Stahlblechen nach dem Tiefziehen eingegangen. Es zeigt sich, daß die Korngröße von besonderem Einfluß auf die Glätte der Oberfläche ist, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Korngröße nicht zu groß wird. Grobkörniges Material ist weicher als feinkörniges u. besitzt eine geringere Festigkeit sowie eine geringere Dehnung. Es wird ferner näher eingegangen auf den Einfluß des Kaltverformungsgrades beim Tiefziehen u. auf den Einfluß der nachträglichen Glühbehandlung bzw. der damit verbundenen Rekristallisation u. Kornverfeinerung. Aus den Verss. wird der Schluß gezogen, daß neben der Kontrolle der Zus. u. der therm. bzw. mechan. Weiterbehandlung die Prüfung der mechan. Eigg. u. der Gefügeausbildung äußerst wichtig ist zur Beurteilung der Tiefziehfähigkeit solcher Bleche. (Trans. Amer. Soc. Metals **22**. 1099—1119. Dez. 1934. Middletown, Ohio, American Rolling Co.) Ed.

Hans Bühler, *Einfluß der Düsenform auf Eigenspannungen und Festigkeitseigenschaften kaltgezogener Stahlstangen*. (Vgl. C. **1935**. I. 2722.) Es wird über den Einfluß des Ziehgrades sowie von 4 verschiedenen Düsenformen auf die höchsten Restspannungen, das Oberflächenaussehen, die Zugfestigkeit u. Streckgrenze von gezogenen Stahlstangen aus St 37,11 u. St. 60,11 sowie auf den Kraftverbrauch beim Ziehen berichtet. Zylindr. Düsen ergeben verhältnismäßig hohe Spannungen in der Stange. Den geringsten Kraftbedarf beim Ziehen hatten die üblichen Düsen, während bei der steilen Düse der Kraftverbrauch im allgemeinen größer war. Die zylindr. Düse hat weitaus den größten Kraftverbrauch u. zwar infolge der schlechten Reibungsverhältnisse. Die übliche Düse ergibt glatte u. einwandfreie Oberflächen der Stangen, während die zylindr. Düse streifige u. porige Oberflächen erzeugt. Um eine besonders glatte Oberfläche zu erzielen, empfiehlt sich der Gebrauch von steilen Düsen. Zugfestigkeit u. Streckgrenze nehmen mit steiler werdender Düse zu u. zwar die Streckgrenze stärker als die Zugfestigkeit. Ein eindeutiger Einfluß der Ziehdüsenform auf die Bruchdehnung u. Einschnürung konnte nicht festgestellt werden. (Arch. Eisenhüttenwes. **8**. 465—66. April 1935. Dortmund, Forsch.-Inst. Ver. Stahlw. A.-G.) EDENS.

Percy R. Clark, *Die Schmierung von Stahlkabeln*. Überblick über Notwendigkeit, Ausführung u. geeignete Mittel zur Schmierung von Drahtseilen. (An. Minelor România **18**. 169—77. April 1935. [Orig.: rumän.; Übersetz.: frz.]) R. K. MÜLLER.

—, *Einfluß des Kupfers in Eisen- und Stahlguß*. Einfluß steigender Cu-Gehh. (0,1—8% Cu) im reinen Fe auf die mechan. Eigg. für den ausgeglühten u. unausgeglühten Zustand; Einfluß des Cu im techn. Fe u. Stahl hinsichtlich Ausscheidungshärtung, im Stahlguß für höhere Temp. u. für korrosionsbeständige Gegenstände; genannt wird ein Stahl mit 1,5% Cu als sehr korrosionswiderstandsfähig in Ölraffinerien. (Metallbörse **25**. 17—18. 51. Jan. 1935.) HABEL.

Pat Dwyer, *Sonderheiten bei der Herstellung von legiertem Stahlguß*. Entw. u. Einrichtungen der „CHICAGO STEEL FOUNDRY CO.“ Vf. geht ein auf 2 Spezialgüsse; der eine enthält 1—2% Ni u. 0,75—1% Cr u. ist gut härtbar u. verschleißfest; der andere ist ein Cr-Ni-Si-Stahl u. ist hitzebeständig. (Foundry **63**. Nr. 3. 18—20. 59. März 1935.) HABEL.

A. J. N. Smith, *Der Einfluß von Kupfer auf Gußeisen und Temperguß*. Inhaltlich

ident. mit der C. 1935. I. 3837 referierten Arbeit. (Foundry Trade J. 52. 402—03. 13/6. 1935.)

FRANKE.

C. H. Lorig und C. A. Smith, *Einfluß von Kupfer auf Schwarzkern-Temperguß*. (Vgl. A. J. N. SMITH, C. 1935. I. 3837.) Vf. empfiehlt Zugabe von Cu in allen Fällen des Tempergusses zwecks Verbesserung der mechan. Eig. Z. B. wurden durch eine Cu-Zugabe von 1½% zum Gußeisen mit 2,35% C; 1,10% Si; 0,30% Mn; 0,07% S u. 0,15% P folgende Ergebnisse erzielt: Herabsetzung der Temperzeit um 10 Stdn.; 41,5 kg/qmm Zugfestigkeit; 30,5 kg/qmm Elastizitätsgrenze; 21 kg/qmm Dauerfestigkeit; 16—22% Dehnung; 130 kg Brinellhärte. Durch Ausscheidungshärtung können Werte von: 44,5 kg/qmm Zugfestigkeit; 38 kg/qmm Elastizitätsgrenze; 14% Dehnung u. 160 kg Brinellhärte erhalten werden. (Rev. Fonderie mod. 29. 146—49. 10/5. 1935.)

JUNGER.

Edwin F. Cone, *Herstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung und Verwendung von Kobaltmagnetstählen*. Beschreibung der Zus., Herst. u. Eig. der Co-Magnetstähle der BETHLEHEM STEEL CO., Bethlehem, Pa., unter besonderer ausführlicher Berücksichtigung des hoch Co-haltigen Stahles „Cobaflux“ (0,90% C, 0,40% Mn, 5% Cr, 4% W, 38% Co) u. seiner Verwendung. (Steel 96. Nr. 19. 48—50. 13/5. 1935.)

FRANKE.

Laurence C. Hicks, *Röntgenuntersuchungen über die Diffusion von Chrom in Eisen*. Eine Probe Elektrolyteisen wird mit gepulvertem Elektrolytchrom umgeben u. im Vakuum 96 Stdn. auf 1200° erhitzt. Röntgenunters. ergeben einen allmählichen Abfall des Cr-Geh. vom Rand zum Kern bis zu einem Cr-Geh. von 15%; bei noch größeren Eindringtiefen fällt der Cr-Geh. plötzlich auf höchstens 1%. 15% Cr entspricht der maximalen Löslichkeit des γ -Eisens für Cr bei 1200°. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 113. 163—78. Brackenbridge, Pa.)

EDENS.

Jerome Strauss und W. E. Mahin, *Über die Nitriereigenschaften von Cr-Mo-V-Stählen*. Es wird über Nitriervers. mit Cr-Mo-V-Nitrierstählen mit wechselndem Cr-Geh. von 1—12% Cr berichtet. Es zeigt sich, daß diese Cr-Mo-V-Stähle sich besonders gut als Nitrierstähle bewähren, wobei man durch geeignete Wahl des Cr-Geh. das Verhältnis zwischen Oberflächenhärte u. Nitriertiefe den jeweiligen Anforderungen gut anpassen kann. Diese Cr-Mo-V-Stähle sind mindestens ebenso geeignet wie die bisher üblichen mit Al legierten Nitrierstähle. Sie besitzen nach dem Nitrieren eine sehr dünne, aber äußerst harte u. auch korrosionsbeständige Randschicht. Es werden Angaben über die mechan. Eig. (Festigkeitseigg., Kerbzähigkeit, Härte) dieser Nitrierstähle gemacht; besonders günstig verhält sich hierbei ein Stahl mit 2,65% Cr neben 0,56% Mo; 0,27% V; 0,14% C. Diese Gruppe von Nitrierstählen wird durch das engl. Patent Nr. 312349 geschützt. (Metals and Alloys 6. 59—62. März 1935. Vanadium Corp. Amerika.)

EDENS.

Frederick M. Becket und Russell Franks, *Über den Einfluß von Niob auf Chrom-Nickelstähle*. Es wird zunächst das Verh. von Cr-Ni-Stählen mit wechselndem Cr-Gehh. zwischen 12,74 u. 27,32% u. Ni-Gehh. zwischen 6,27 u. 25,44% untersucht. Die Stähle sind sämtlich von 1150° abgeschreckt; sie werden dann 1 Stde. bis 5 Monate bei Temp. zwischen 300 u. 900° erhitzt u. danach mindestens 200 Stdn. in kochender CuSO₄-Lsg. gehalten. Nach dieser Behandlung wird das Verh. der Stähle hinsichtlich ihrer Zähigkeit einerseits u. des Auftretens interkristalliner Korrosion andererseits verfolgt. Unters. an solchen Cr-Ni-Stählen mit außerordentlich niedrigem C-Geh. (0,006—0,009%) ergänzen die Vers. Weiterhin wird der Einfluß von Nb-Gehh. zwischen 0,37 u. 2,13% zu Cr-Ni-Stählen mit rund 18% Cr neben 0—9% Ni, ferner mit 22% Cr, 12% Ni u. mit 26% Cr, 20% Ni. Am besten eignet sich ein Nb-Zusatz in Höhe eines 10-fachen Betrages des C-Geh. des Stahles. Die Vers. erstrecken sich auf die Best. der Festigkeitseigg., der Kerbzähigkeit, der Brinellhärte, ferner auf das Verh. geschweißter Proben nach dem Kochen in 65% HNO₃, schließlich auf das Verh. der gewalzten 13—8-Stähle. Es zeigt sich, daß ein Nb-Zusatz in Höhe von 1,25% u. mehr besonders geeignet ist zur Vermeidung interkristalliner Korrosion. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 113. 143—62. 1934. New York, N. Y.)

EDENS.

Frederick M. Becket und Russell Franks, *Titan und Niob in hochchromhaltigen Stählen*. Cr-Stähle neigen dazu, Luft härter zu sein. Für manche Verwendungszwecke ist es aber erwünscht, daß die Cr-Stähle zwar korrosionssicher aber nebenbei weich u. zäh sind. Vf. untersuchen diesbezüglich den Einfluß von Ti- u. Nb-Zusätzen u. stellen fest, daß für den gewünschten Zweck ein Ti-Zusatz im Verhältnis 5—7-mal dem C-Geh., ein Nb-Zusatz im Verhältnis 8—10-mal dem C-Geh. besonders geeignet

ist. Die Unterss. werden durchgeführt an Cr-Stählen mit 3—13% Cr sowie an einem Cr-Stahl mit 18 u. mit 26% Cr. Neben der Ermittlung der Umwandlungspunkte u. der Korrosionsbeständigkeit werden die Festigkeitseigg., Korbzähigkeit, Ericsonstiefe u. Brinellhärte sowie die Gefügeausldg. nach den verschiedensten Wärmebehandlungen untersucht. Vff. gelangen zu dem Ergebnis, daß der Zusatz von Ti u. Nb zu Cr-Stählen das Verwendungsgebiet dieser Stähle erheblich erweitern kann. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 113. 126—42. 1934. New York, N. Y.) EDENS.

R. Wehrich, *Die Verwendung korrosionsbeständiger Stähle im Apparatebau*. Übersicht über die korrosionsbeständigen Stähle der POLDIHÜTTE Kladno, die Anticorro-Stähle (AK), wobei Vf. in einer Tabelle eine Zusammenstellung nach ihrer Hauptverwendung u. Zus., unter Angabe der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale, gibt. (HDI-Mitt. 24 (14). 141—49. 10/6. 1935.) FRANKE.

O. Bauer und G. Schikorr, *Antimonhaltiges Blei für Wasserleitungsrohre*. Unterss. der Festigkeit u. des Korrosionswiderstandes von W.-Leitungsrohren aus Hartblei mit 0,003—1,403% Sb. Sb-Geh. von 0,8% bedingt eine Steigerung der Festigkeit u. Härte von über 40% gegenüber Weichblei. Die Wandstärke von Druckrohren (W.-Leitungsrohren) kann dementsprechend verringert werden. Dem dafür bisher verwendeten Weichblei ist Hartblei überlegen beim Angriff CO₂-freien W., von NaCl-Lsg. (3%) u. künstlichem Nordseewasser; von wss. Ca(OH)₂-Lsg. (0,045-n.) — hierbei Mindestwert bei 0,8% Sb. Stärker angegriffen werden Hartbleirohre durch humussäurehaltiges W. u. durch feuchten Kalkmörtel. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14. 463—70. 14/6. 1935.) JUNGER.

László Jakoby, *Über die Metallurgie der Bleibronzelagermetalle*. Gießereitechn. Bemerkungen im Hinblick auf Zus. u. Mikrogefüge der Legierungen. (Bányászati kohászati Lapok 68. 177—83. 20/5. 1935. [Orig.: ung.]) SAILER.

C. O. Bannister und W. M. Doyle, *Wismut im Kupfer. Seine Wirkung, Bestimmung und einige Versuche zu seiner Entfernung*. (Metal Ind., London 46. 96—99. 102. 125—28. 145—47. 171—72. 179. 8/2. 1935. — C. 1935. I. 781.) GOLDBACH.

L. Lencauchez, *Nichtmetallische Einschlüsse bei Messingkokillenguß*. Vf. untersucht die Ursachen für die Entstehung von nichtmetall. Einschlüssen (points noirs) im Messingkokillenguß, die er auf falsche Gießtemp. u. Gießtechnik, auf oxydierte Schmelzen infolge schlecht geführter Öfen, auf fehlerhafte Beschaffenheit der Kokillen, ungenügende Trocknung der Kerne u. auf die überwiegende Verwendung von Messingabfällen für die Beschickung zurückführt. (Métallurgie Construct. mécan. 67. Nr. 10. 14—15. 18/5. 1935.) FRANKE.

Guglielmo Somigli, *Untersuchung über Bronzehohlguße*. Vf. untersucht die verschiedenen Faktoren, die den Ausfall von Bronzeß für Fl.-Gefäße bestimmen: Gußform, Formungssystem, Natur der Legierung, Ausgangsstoffe, Schmelzsysteme u. Gießtemp. Besonders eingehend wird der Einfluß der Gießtemp. auf die mkr. Struktur der Legierung geprüft. Als Optimaltemp. für den Guß ergibt sich der Bereich zwischen 1090 u. 1100°. (Ind. meccan. 17. 115—25. Febr. 1935. Florenz, S. A. Pignone.) R. K. Mü.

E. Berthelmann, *Über das Schmieden einiger Kupferlegierungen*. (Heat Treat. Forg. 21. 24—28. Jan. 1935. — C. 1935. I. 1920.) GOLDBACH.

A. I. Krynsky und C. M. Saeger, *Der Einfluß der Schmelzbedingungen auf die Gießbarkeit von Aluminium-Sandguß*. Best. der Gießbarkeit durch Ausgießen spiral-förmiger Gußformen u. Messung der Spirallänge. Zwischen 660 u. 800° Gießtemp. ließ sich für Al eine lineare Abhängigkeit der Spirallänge von der Gießtemp. erkennen. Bei Erwärmen auf 850° vor dem Gießen verschlechterte sich die Gießbarkeit bei gleicher Gießtemp. gegenüber solchem Metall, das vorher nur auf 750° erwärmt worden war. Im Vergleich mit Handels-Al u. einer Al-Cu-Legierung (8% Cu) war die Gießbarkeit von Rein-Al besser. (Metal Ind., London 46. 119—21. 128. 25/1. 1935. Washington, National Bureau of Standards.) GOLDBACH.

W. Schwinning und E. Dorgerloh, *Untersuchungen über die Schwingungsfestigkeit von kalt gezogenen Drähten aus Kupfer und Reinaluminium*. An Drähten aus Cu u. Rein-Al werden die mechan. Eigg. u. die elektr. Leitfähigkeit festgestellt u. die Abhängigkeit dieser Eigg. vom Ziehgrad erörtert. Auf einer neuentwickelten Prüfmaschine für umlaufende Wechselbiegung wurde die Wrkg. des Anlassens auf hartgezogene Drähte aus Elektrolyt-Cu, Bronze u. Rein-Al ermittelt. Als prakt. Folgerung ergab sich das zweistündige Anlassen der hartgezogenen Leitungsdrähte bei 100°, das die beim Ziehen entstandenen Reckspannungen herabsetzt. (Z. Metallkunde 27. 33—37. Febr. 1935.) GOLDBACH.

L. Ch. Milanow, *Untersuchung geschweißter Aluminiumschienen*. Als Schweißverf. für Stromleitungsschienen aus Al wird die elektr. Schweißung empfohlen, bei der entweder ein Flußmittel etwa der Zus. 30% LiCl, 63,5% KCl, 6,5% NaCl oder, wenn das teure LiCl vermieden werden soll, ein Gemisch von 79% KCl, 16% NaCl u. 5% KHSO₄ verwendet werden kann. Die Vorzüge der Anwendung geschweißter Schienen werden dargelegt. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 10. 23—27. 1934.)

R. K. MÜLLER.

Vincenzo Savino Prever, *Charakteristiken der heutigen Leichtlegierungen für mechanische Güsse*. Vf. teilt Vergleichsdaten mit, die er mit Leichtmetallgusslegierungen mit 4—5% Cu (Legierung Y), mit 8% Cu („amerikan.“ Legierung) u. mit 12% Cu („engl.“ Legierung), ferner mit Si-haltigen Legierungen (5% Si, 13% Si = Alpa-silumin, hypereutekt. Si-Geh. über 13%) u. mit Zn-haltigen Legierungen erhalten hat: Festigkeitsproben, Strukturbilder, Härten. Zusammenfassend wird eine Übersicht über gegen hohe Temp. beständige, korrosionsfeste u. für den allgemeinen Gebrauch besonders geeignete Legierungstypen gegeben. (Ind. meccan. 17. 91—97. 199—205. März 1935.)

R. K. MÜLLER.

Hajime Kotô, *Über die Krystallstruktur und das kristalline Gefüge normaler und modifizierter Si-Al-Legierungen*. Es wurden eine Reihe von Si-Al-Legierungen mit 7,13 u. 22% Si erschmolzen; ferner solche, die kleine Zusätze einer dritten Komponente (Na, Li, K, Ca, Mg, Te, As, Bi, Sb) enthielten. Sämtliche Legierungen wurden metallograph. untersucht, Abkühlungs- u. Ausdehnungskurven aufgenommen, sowie von allen Proben Röntgenaufnahmen gemacht. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 18. 17—33. Jan. 1935. Kyoto, Inst. f. Metallographie, Univ. [Orig.: engl.] GOTTFR.)

Fr. Eggelsmann, *Zur Schweißung magnesiumlegierter Leichtmetalle*. Vers. zur Feststellung der Schweißbarkeit einer Aluminiumknetlegierung (0,90% Si, 0,50% Mn, 1,0% Mg, Rest Al), bei der es wegen ihrer Verwendung für den chem. Apparatebau auf absolute Dichtigkeit unter hohen Drucken ankommt, ergaben bei Anwendung der Gasschmelzschweißung, daß die Schweißung dieser Legierung keine Schwierigkeiten bietet, sofern ein geeignetes Flußmittel verwendet wird. Schlacken- u. porenfreie Nähte werden erreicht, wenn auf die Ausbildg. einer gleichmäßigen Unterraupen geachtet wird. Der Gefügebau in der Schweißnaht ist bedeutend feiner als der des Grundwerkstoffes, der Übergang ist kraß. Entsprechend dieser Gefügebauausbildg. ist die Festigkeit der Schweißnaht höher als die des Grundwerkstoffes, die Dehnungswerte fallen erheblich ab. Diese Gegensätze können durch nachfolgende Wärmebehandlung bei 550° u. Erkaltenlassen an der Luft etwas herabgemindert werden. Die so erreichten Festigkeitswerte genügen den an die Schweißverb. gestellten Anforderungen vollkommen. (TZ prakt. Metallbearbeitg. 45. 205—10. 25/4. 1935. München.)

FRANKE.

W. Smirnow und A. Falkewitsch, *Die Eigenschaften von Metallen bei niedrigen Temperaturen*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 3842.) Überblick über die Änderung der mechan. Eigg. von Gußeisen, Cu, Bronze, Messing, Cu-Ni-Legierungen, Al u. Al-Legierungen bei tiefen Temp. u. allgemeine Gesetzmäßigkeiten auf Grund der Literatur. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 6. 548—51. 1934.)

R. K. MÜLLER.

A. E. White und C. L. Clark, *Einfluß der Korngröße auf das Verhalten von Eisen- und Nichteisenlegierungen bei erhöhten Temperaturen*. Es wird über Vers. an 2 Stählen — mit 0,5% Mo bzw. 0,25% Mo u. 1,25% Mn — sowie an 2 Cu-Zn-Sn-Legierungen berichtet, wobei der Einfluß der Korngröße auf die Festigkeitseigg. u. Kerbzähigkeit bei Raumtemp. u. bei erhöhten Temp. untersucht wird. Ferner werden Kriechvers. durchgeführt bei den Stählen bei Temp. zwischen 425 u. 650°, bei den Nichteisenmetallen bei 150—315°. Es zeigt sich, daß eine durch die jeweilige Wärmebehandlung bedingte verschiedene Korngröße einen Einfluß auf die Eigg. bei erhöhten Temp. hat, u. zwar sind die Zerreißeigenschaften um so größer, je feiner das Korn des Materials. Bei den Dehnungswerten sind die Ergebnisse nicht eindeutig, jedoch scheint das grobkörnige Material eine größere Dehnung aufzuweisen, besonders bei niedrigen Temp., während das feinkörnige Material bessere Einschnürungswerte aufweist. Bei den Kriechvers. wird festgestellt, daß bei Temp. unterhalb der Rekristallisationstemp. das feinkörnige Material eine geringere Neigung zum Kriechen aufweist, während bei Temp. oberhalb der Rekristallisationstemp. das grobkörnige Material geringe Neigung zum Kriechen besitzt. (Trans. Amer. Soc. Metals 22. 1069—98. Dez. 1934. Ann Arbor, Michigan Eng. Res. Dept. Univ.)

EDENS.

A. M. Borsdyka und N. M. Orlow, *Härteprüfung von Werkstoffen bei hohen Temperaturen*. Die üblichen Einrichtungen für die Prüfung von metall. Werkstoffen

auf Warmhärte werden beschrieben u. die dabei zu beobachtenden Faktoren: Dauer u. Größe der Belastung, Strukturänderung des zu untersuchenden Probekörpers, aufgezählt. An Stelle des Verhältnisses $Z_{\max.}/H_{Dr}$ schlägt Vf. für hohe Temp. das Verhältnis von H_{Br} zur Kriechgrenzfestigkeit vor (vgl. EJMKE, C. 1930. II. 1602). (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 1015—23. 1934.) JUNGER.

H. H. Ashdown, *Oberflächenrisse in geschmiedeten Wellen und Lagerzapfen*. Vf. beschreibt das häufig beobachtete Auftreten von geraden Längs- u. charakterist. Schleifrisen an Wellen u. Lagerzapfen, besonders bei Eisenbahnen u. Straßenbahnen, die oft zu vorzeitigen Bruch führen. Die angestellten Unters. über die Ursache dieser Erscheinungen ergaben, daß bei nicht genügend geschmierten Lagern die Zapfen blank poliert werden, wodurch bei der hohen Drehungsgeschwindigkeit ein Fließen der Oberfläche in bestimmter Richtung herbeigeführt wird. Durch plötzliche Belastungsänderungen wird nun das Fließen der Oberfläche plötzlich gehemmt u. infolge der großen Oberflächenspannung kommt es zu einem Aufreißen der Oberfläche, wodurch das Lager gleichfalls beschädigt wird. Hinzu kommt noch, daß bei einem Heißlaufen des Lagers sich dieses dehnt, was zu einem starken Schleifen zwischen Zapfen u. Lager führen muß. Hierdurch entstehen die charakterist. Schleifrisse, die durch Kühlen des Lagers mit W. bedeutend vertieft u. verstärkt werden. Durch geeignete Wärmebehandlung der Wellen u. Zapfen, durch eine möglichst feinkörnige Gefügeausbildung u. genügend Schmierung kann die Gefahr der Rißbildung stark vermindert werden. (Metal Progr. 27. Nr. 5. 29—33. Mai 1935.) FRANKÉ.

H. B. Dorgelo und J. E. de Graaf, *Kritische Untersuchung über die Möglichkeiten der Messung elastischer Spannungen mit Röntgenstrahlen*. Vf. beschreiben die Best. der elast. Spannung von Metallen aus den Netzflächenabständen mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Die Methode liefert nur die Summe der Hauptspannungen (Fehler 4 kg/qmm), nicht aber ihre Richtung. Sie ist demnach mit größeren Fehlern behaftet als die gebräuchlichen Methoden. Die Messung elast. Spannungen aus der Linienbreite wird abgelehnt. (Ingenieur [s-Gravenhage] 50. Nr. 8. E. 31—35. 22/2. 1935. Delft, Lab. f. techn. Physik.) R. K. MÜLLER.

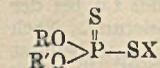
Vittorio P. Sacchi, *Haftung und Ursachen der Nichthaftung der galvanischen Niederschläge*. (Galvano [Paris] 1935. Nr. 33. 20—25. Nr. 35. 19—25. Nr. 36. 20—23. April. — C. 1935. I. 2246.) R. K. MÜLLER.

J. M. Cosgrove, *In Lösungen schwebende Stoffe*. Durch schwebende Teilchen werden die als „Pitting“ bezeichnete Erscheinung u. Rauigkeit des Überzuges veranlaßt. Es ist aus diesem Grunde wichtig, den Trübungsgrad einer Lsg. zahlenmäßig festlegen zu können. Die zur Messung der Trübung von W. dienenden App. eignen sich für gefärbte Lsgg. nicht. Dagegen bewährt sich das Zentrifugieren (graduieretes Rohr). (Platers' Guide 31. Nr. 4. 23—25. April 1935. Columbus, Indiana, Noblitt-Sparks Industries Inc.) KUTZELNIGG.

Alberto Barattini, *Die Nickelanoden*. Gesichtspunkte für die Wahl von Ni-Anoden, Anodentypen, Vergleichsverss. über das Verh. geschmolzener, matter u. glänzender Blechanoden in neutralem u. h. saurem Bad, „elektrolyt.“ u. depolarisierter Anoden. Die besten Ergebnisse werden stets mit depolarisierten Anoden erzielt. (Ind. meccan. 17. 9—12. 107—08. Febr. 1935.) R. K. MÜLLER.

H. Krause, *Chemische Färbung von Zinkgegenständen*. Sichtung der zahlreichen Vorschriften zur Färbung von Zn ergibt, daß nur wenige techn. brauchbar sind. Bewährte Rezepte für Tauchverkupferung, Braunfärbung, grüne Patinierung u. Irisfarben werden angegeben. Bzgl. der Färbung mit Molybdatlsgg. gibt Vf. an, daß Zn sich schon in einer Lsg. von 10—20 g/Liter Ammonmolybdat ohne irgendwelche Zusätze bei gewöhnlicher Temp. in 15 Min. nach Durchlaufen der Irisfarben braunschwarz, in der h. Lsg. nach wenigen Min. tiefschwarz färbt. Durch Zusatz von Na-Acetat (5—20 g) wird die Wrkg. der Beize verbessert. (TZ prakt. Metallbearbeitg. 45. 213—15. 25/4. 1935. Schwäb. Gmünd.) KUTZELNIGG.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Ludwig J. Christmann**, Jersey City, N. Y., V. St. A., *Flotieren von oxydischen Erzen*, besonders Cu- u. Pb-Erzen. Als Flotiermittel dient ein Dithiophosphat der nebenst. Formel. Hierin bedeuten R u. R' Aryl- oder Alkylgruppen u. X ein Alkalimetall. (A. P. 1 997 280 vom 12/8. 1929, GEISZLER.



ausg. 9/4. 1935.)

Friedrich Uhde, Deutschland, *Reduzieren von Metall-Sauerstoffverbindungen*. Es werden zur Red. von Metall-Sauerstoffverb., z. B. der Oxyde, Carbonate, Nitrate von Cu, Sn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, KW-stoffe benutzt, die vor Einführung in das Red.-Gefäß mit den Abgasen der Red. vermischt werden. Als KW-stoffe dienen z. B. CH₄, C₂H₂, C₂H₄, sowie höhere KW-stoffe. (F. P. 776 588 vom 31/7. 1934, ausg. 29/1. 1935. A. Prior. 31/7. 1933.) HORN.

N. W. Tschurakow, U. S. S. R., *Phosphatieren von Eisen*. Eisen wird bei etwa 100° mit einer Mischung, bestehend aus H₃PO₄, MnO₂, K-Manganat u. metall. Fe, behandelt. (Russ. P. 36 126 vom 22/3. 1933, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

Fried. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Herstellung von Gegenständen aus Stahlliegierungen*, die gegen den Angriff entkohlender Gase widerstandsfähig sein müssen. Die Stähle sind nicht austenit. u. enthalten statt Ti nunmehr die anderen carbidbildenden Elemente der IV. Gruppe des period. Systems, nämlich Zr oder Th, oder aber mehr als eines der Elemente Zr, Th oder Ti, u. zwar im ganzen bis zu 5%₀; ferner kann Si, Mn, Ni, Co, Cr, W, Mo u./oder V vorhanden sein; der C-Geh. soll 1%₀ nicht überschreiten; vorzugsweise enthält der Stahl bis 0,4%₀ C, bis 2%₀ Zr, bis 3%₀ Mo u./oder V, ohne oder mit bis 10%₀ Cr. — Die Legierungen eignen sich insbesondere für App. u. App.-Teile zum Spalten u. Hydrieren von Ölen u. Kohlen sowie zur Ammoniaksynthese u. sind widerstandsfähig gegen den Angriff von H₂ u. H-haltigen Gasgemischen, insbesondere bei hohen Temp. u. Drucken. (E. P. 425 073 vom 26/2. 1934, ausg. 4/4. 1935. D. Prior. 20/3. 1933. Zus. zu E. P. 419 009; C. 1935. I. 4443.) HARBEL.

Naylor Pipe Co., übert. von: **Carl G. Naylor**, Chicago, Ill., V. St. A., *Rohr und seine Herstellung*. Ein Metallband wird spiralförmig zusammengewickelt u. die zusammenstoßenden Kanten so gefalzt, daß der Falzsaum eine außen um das Rohr laufende Spirale bildet; dieser Falz wird mit der Rohroberfläche unter Zugabe von Elektrodenmaterial verschweißt; auf diese Schweißnaht wird, während sie noch w. ist, eine zweite Schicht aufgeschweißt. — Die Naht des Rohres ist dicht u. korrosionsicher; durch die 2. Schweißung wird die 1. Schweißschicht u. das angrenzende Rohrmaterial ausgeglüht, so daß die Rohrnaht ohne Spannungen, zäh u. zugfest ist. (A. P. 1 906 010 u. 1 906 011 vom 5/4. 1930, ausg. 25/4. 1933. Can. PP. 331 685 u. 331 686 vom 22/9. 1930, ausg. 11/4. 1933.) HARBEL.

Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges., Düsseldorf (Erfinder: **Wilhelm Püngel**, Dortmund), *Prüfen der Tiefziehfähigkeit von Blechen*, dad. gek., daß der zu prüfende Blechstreifen zunächst in an sich bekannter Weise aus einer Trapez-, bzw. Keilform in eine rechteckige Form gezogen u. dann in an sich bekannter Weise (nach ERICHSEN) mittels eines Dornes bis zum Bruch ausgebeult wird. — Ein weiterer Anspruch. Durch Aufzeichnung von Koordinaten auf dem Keil vor dem Ziehen ist es möglich, an jeder Stelle des Keiles die vorgenommene Kaltverformung zu bestimmen u. die Tiefungsfähigkeit entsprechend den verschiedenen Verformungsgraden festzustellen. (D. R. P. 611 658 Kl. 42k vom 21/4. 1934, ausg. 1/4. 1935.) GEISZLER.

Friedr. Krupp Akt.-Ges., Essen, *Künstliche Ersatzteile für das Innere des menschlichen oder tierischen Körpers, insbesondere Ersatzkammerwerkzeuge, sowie Nadeln für ärztliche, insbesondere zahnärztliche Zwecke* (einschließlich Befestigungsteile, Nervnadeln, Sonden u. dgl.), dad. gek., daß sie aus einer chem. neutralen Cr-Ni-Legierung oder Cr-Ni-Stahlliegierung hergestellt sind, die höchstens 40%₀ Cr u. bis zu 6%₀ Ta, Nb, Zr, U, Hf oder seltene Erdmetalle, wie Ce, Th, La, Y, Nd, Sm usw., einzeln oder gemischt enthält. Der Geh. an C soll bis zu 1%₀ betragen, Cr 12—40%₀ u. Ni 7—25%₀. Z. B. 18%₀ Cr, 8%₀ Ni, 0,07—0,2%₀ C u. etwa 0,3—2,5%₀ Nb + Ta; oder 18%₀ Cr, 8%₀ Ni, 0,07—0,2%₀ C u. etwa 0,2—2,5%₀ Zr. Hieraus hergestellte Gegenstände lassen sich hartlöten u. sind sehr gut polierfähig. (D. R. P. 607 975 Kl. 30b vom 23/7. 1931, ausg. 23/1. 1935.) SCHINDLER.

Harmon E. Keyes, Miami, Ariz., V. St. A., *Gewinnung von Kupfer aus oxyd. Ausgangsstoffen durch Laugen mittels H₂SO₄, Auszementieren des Cu mittels Fe u. Abscheiden des Zementkupfers durch Flotation*. Vor dem Flotieren fällt man einen Teil des Fe mittels beschränkter Mengen an l. bas. Fällungsmitteln, z. B. NaOH oder Ca(OH)₂, als Fe(OH)₂ aus. Das Fe(OH)₂ verhindert eine Oxydation des Cu bei der Belüftung während der Flotation. Außerdem dient es zur Neutralisierung. Nach Entfernung des Cu leitet man in die FeSO₄ enthaltende Lsg. SO₂ u. O₂ ein u. benutzt sie zur Laugung frischen Erzes. (A. P. 1 971 416 vom 26/7. 1932, ausg. 28/8. 1934.) GEISZLER.

Eisen- und Stahlwerk Peyinghaus, Volmarstein bei Egge i. W., und **Albert Nagel**, Göttingen, *Behandlung von Lagern aus Bronze oder Rotguß*. Um die Schwierigkeiten zu beheben, die beim Einlaufen der Lager aus den verhältnismäßig harten Werkstoffen eintreten, überzieht man die Lagerfläche mit einer nur wenige Hundertstel mm betragenden Schicht aus einem weichen Metall, z. B. Sn. Der Überzug, der beim Einlaufen abgenutzt wird, läßt der Bronzelagerfläche genügend Zeit, sich der Form der Lauffläche der Achse anzupassen. (Can. P. 329 724 vom 9/3. 1932, ausg. 24/1. 1933. F. P. 730 327 vom 22/1. 1932, ausg. 11/8. 1932. D. Prior. 22/1. 1931.) GEISLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Veränderung der mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Dehnung und Elastizitätsgrenze) von plastisch verformten, vorzugsweise gewalzten oder gepreßten Leichtmetalllegierungen*. Die andere mechan. Eig. in der Fließrichtung als senkrecht dazu aufweisenden Werkstücke werden so oft Richtvorgängen unterworfen, bis die Eig. in der gewünschten Weise geändert sind. Um z. B. die Dehnung in der zur Fließrichtung senkrechten Richtung zu erhöhen, führt man die Richtvorgänge in einer Richtung parallel zur Fließrichtung aus. Erhöhte Zugfestigkeitswerte erhält man durch Richten in senkrechter Richtung dazu. Ein Ausgleich der Festigkeitseig. in den verschiedenen Richtungen wird durch abwechselndes Richten in beiden Richtungen erzielt. (F. P. 773 265 vom 14/5. 1934, ausg. 15/11. 1934. D. Prior. 3/6. 1933.) GEISLER.

Peter Ostendorf, Mödling bei Wien, Österreich, *Herstellung von plattierten metallenen Gegenständen*. Das Plattiermetall wird in Gestalt einer hohlen Form mit dem geschmolzenen Grundmetall gefüllt, wobei sich die beiden Werkstoffe verbinden. Wenn erforderlich, wird das Gußstück nach Festwerden des aufgetragenen Werkstoffes noch einer mechan. Behandlung unterworfen. Nach dem Abkühlen wird das Verbundgußstück, z. B. durch Walzen, Pressen, Schmieden oder Ziehen verformt. (E. P. 420 916 vom 9/6. 1933, ausg. 10/1. 1935. Oe. Prior. 9/6. 1932.) FENNEL.

American Metal Co., Ltd., New York, übert. von: **William F. Eppensteiner**, Rahway, N. J., V. St. A., *Ausschmelzen von Lötzinn und anderen leicht schmelzenden Legierungen aus verbrauchten Automobilkühlern oder ähnlichen Gegenständen*. Um die Oxydation der Metalle während des Abschmelzens auf ein Mindestmaß herabzusetzen, führt man die Erhitzung der Gegenstände durch unmittelbare Beheizung mit auf 400 bis 540° erhitztem Wasserdampf herbei. Durch Arbeiten mit geringem Überdruck wird ein Eintritt von Luft in den Abschmelzraum verhindert. (A. P. 1 989 852 vom 4/8. 1933, ausg. 5/2. 1935 u. F. P. 776 796 vom 2/8. 1934, ausg. 4/2. 1935. A. Prior. 4/8. 1933.) GEISLER.

A. O. Smith Corp., übert. von: **Orrin E. Andrus**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Elektrisches Lichtbogenschweißen*. Es wird eine mit H₂ gesätt. Metallelektrode verwendet, die, zur Verhinderung des Entweichens des H₂, mit Cu plattiert u. außerdem mit einer Schutzhülle aus Zellstoff u. Na-Silicat versehen sein kann. Beim Schweißen wird der H₂ frei, schützt die Schweiße vor Oxydation u. erhöht den Lichtbogenwiderstand. Hierdurch wird eine Erhöhung von Lichtbogenspannung u. -strom u. damit der Schweißleistung möglich. (A. P. 1 990 623 vom 31/3. 1930, ausg. 12/2. 1935.) H. WESTPHAL.

M. A. Jawnel, U. S. S. R., *Ätzen von Metallen mit Säuren*. Der Ätzsäure werden 1—2% eines Mehles zugesetzt, das aus den Abfällen der Rübenzuckerfabrikation gewonnen wird. (Russ. P. 36 753 vom 3/10. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

Electro Metallurgical Co., übert. von: **James H. Critchett**, Douglaston, N. Y., V. St. A., *Metalllegierung*. Ein korrosionsfester, auf Eisen- oder Stahlgrundlage fest anhaftender Überzug besteht aus einer Legierung aus 4—50% Cr, 8—80% Cu, 8 bis 40% Si, nicht über 6% C, Rest Fe. (A. P. 1 975 742 vom 12/5. 1933, ausg. 2/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

[russ.] **Alexei Alexejewitsch Alexejew** und **A. I. Achun**, Elektrisches Kontaktschweißen. Moskau-Leningrad: Kubutsch 1935. (300 S.) 4 Rbl.

[russ.] **K. P. Grigorowitsch**, **W. A. Bogoljubow**, **W. P. Jeljutin**, **A. M. Ssamarin** und **W. A. Jasykow**, Ferrolegerungen. Theorie und Praxis des Schmelzens von Ferrolegerungen in elektr. Ofen. Moskau-Leningrad-Swerdlowsk: Gos. nautsch.-techn. isd. po tscherno i zvetnoi metallurgii 1935. (IV, 376 S.) Rbl. 4.80.

IX. Organische Industrie.

I. M. Nossalewitsch, *Über die Verseifung der wässrigen Cyanidlaugenlösungen beim Verdampfen*. Die Verss. zeigten, daß, je höher die Konz. der Lsg. beim Verdampfen, XVII. 2.

um so niedriger der Prozentsatz der verseiften Anteile ist. Bei n. Druck beträgt für 1-n. u. 2-n. KCN-Lsgg. der Verseifungsgrad 100%. Je höher das Vakuum, um so niedriger ist der Verseifungsprozentsatz, wobei eine lineare Abhängigkeit vom Evakuierungsgrad besteht. Bei sehr schwachen KCN-Lsgg. findet bei hohem Vakuum eine sehr starke Verseifung statt. Im allgemeinen fällt die Verseifungsfähigkeit beim Anwachsen der Konz. über 4,5-n. mit nur geringen Gradienten, so daß als optimale Konz. der zur Verdampfung bestimmten KCN-Lsg. eine solche von 4,5—5-n. anzusehen ist. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 8. 226—36. 1934.) KLEVER.

S. D. Torf, U. S. S. R., *Darstellung von salzsaurem Diäthylaminopropylchlorid*. Trimethylenchlorbromid wird bei 32—35° allmählich mit Diäthylamin versetzt u. mit W. vermischt. Aus der unteren Schicht wird das Diäthylaminopropylchlorid mit HCl als Hydrochlorid ausgeschieden. (Russ. P. 36 414 vom 11/7. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

Henry Dreyfus, London, *Acetaldehyd* aus C₂H₂ u. W.-Dampf in Ggw. von Katalysatoren, bestehend aus einem oder mehreren Erdalkalimetallsalzen in Form ihrer Borate, Silicate oder Phosphate oder Salzen anderer Phosphorsäuren bei Temp. von 250—400°. Auf 1 Vol. C₂H₂ sollen etwa 3—5 Vol. W.-Dampf angewandt werden. Die aufgeführten Katalysatoren können auch in Mischung mit Verb. von Fe, Cu, Ni, Zn, Mo oder V angewandt werden. (Can. P. 339 446 vom 14/1. 1932, ausg. 20/2. 1934.) KÖNIG.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., V. St. A., *Herstellung von Äthylhexaldehyd, Äthylhexanol u. Heptan*. α -Äthyl- β -propylacrolein wird mit H in der fl. oder Dampfphase in Ggw. eines Katalysators, insbesondere Ni, bei höheren Temp. (100—230°) u. hohen Drucken (1,4—75 at) hydriert. Das Ni kann auch auf Trägern aufgetragen Verwendung finden. Vorteilhaft ist die Verwendung von Ni-Si-Legierungen sowie Zusätze von 1—5% des Ni an Cr. Der H soll immer im molaren Überschuß vorhanden sein. — α -Äthyl- β -propylacrolein leitet man mit H im Verhältnis 1:100 bei n. Druck u. 180° über einen Katalysator, bestehend aus inertem Trägermaterial mit Ni (10,2%) u. Cr (0,36%), u. erhält neben geringen Mengen an unverändertem Aldehyd Äthylhexaldehyd, Äthylhexanol, Heptan auch noch höhersd. Stoffe. (F. P. 773 449 vom 19/5. 1934, ausg. 17/11. 1934.) KÖNIG.

M. G. Wolp, U. S. S. R., *Darstellung von Dichloramiden aromatischer Sulfonsäuren*. Amide aromat. Sulfonsäuren, z. B. Toluolsulfonsäureamid oder Benzolsulfonsäureamid, werden in Ätzalkalien gel.; in die Lsg. wird Cl₂ eingeleitet. Die ausgeschiedenen Dichloramide werden abfiltriert, getrocknet u. gewaschen. (Russ. P. 36 415 vom 31/10. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

W. I. Maximow und **R. S. Margolina**, U. S. S. R., *Reduktion von Tribromphenol*. Tribromphenol wird in alkal. Lsg. in Ggw. von Katalysatoren mit H₂ behandelt u. das erhaltene Phenol von den Br-Salzen entweder durch Extraktion oder durch H₂O-Dampfdest. abgetrennt. (Russ. P. 35 840 vom 7/3. 1932, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

Industrial Dyestuff Co., East Providence, R. I., übert. von: **Charles H. W. Whitaker**, Marietta, O., *Monomethyl-p-aminophenol (I)*. Ein Gemisch von 350 (Teilen) techn. Methylcyclohexanon (II) u. 70 trockenem p-Oxyphenylglycin wird unter Rühren auf 140—145° erhitzt. Nach etwa 90 Min. ist Lsg. eingetreten, worauf man auf 20° kühlt, mit 250 A. vermischt, mit der stöchiometr. berechneten Menge H₂SO₄ bei höchstens 30° das Sulfat des I ausfällt. Statt II kann man auch andere hydrierte Phenole verwenden, wie Cyclohexanolacetat, das Benzoat von I. (A. P. 1 993 253 vom 18/9. 1934, ausg. 5/3. 1935.) ALTPETER.

N. I. Wolinkin, U. S. S. R., *Darstellung von Vanillin*. 1-Oxy-2-chlor-4-methylbenzol wird bei etwa 120° unter Druck mit Na-Methylat behandelt u. das ausgeschiedene 1-Oxy-2-methoxy-4-methylbenzol mit MnO₂ oxydiert. (Russ. P. 36 402 vom 15/9. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

J. S. Salkind und **M. W. Belikowa**, U. S. S. R., *Darstellung von Tetrachlorphthalsäure*. Phthalsäurechlorid wird in Ggw. von Fe mit Cl zunächst bei 120° u. dann bei 170° behandelt. Das Rk.-Prod. wird in üblicher Weise aufgearbeitet. (Russ. P. 35 188 vom 29/6. 1933, ausg. 31/3. 1934.) RICHTER.

A. K. Schumeiko, U. S. S. R., *Gewinnung von Cineol*. Die bei der Gewinnung von Terpinhydrat abfallenden Öle werden mit 60%ig. H₂SO₄ bei einer Temp. unter 6° behandelt. Nach Beendigung der Rk. wird mit W. bis auf 41—43% H₂SO₄ verd.

u. die obere Cineol enthaltende Schicht abgetrennt. Die Anfarbepfung erfolgt durch Behandlung mit schwachen Alkalien u. darauffolgende W.-Dampf- oder Vakuumdest. (Russ. P. 36 409 vom 15/9. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Chlorierte Diphenyle*. o-Dichlorbenzol wird auf eine solche Temp. (750°) erhitzt, daß HCl abgespalten wird. (Jugoslaw. P. 11 597 vom 10/8. 1934, ausg. 1/5. 1935. D. Prior. 19/8. 1933.) FUHST.

G. I. Wolkow, U. S. S. R., *Darstellung von 1,5-Naphthalindisulfonsäure* (I). Das bei der Sulfonierung von Naphthalin abfallende Filtrat wird für erneute Sulfonierung in der Weise verwendet, daß ein Teil dieses Filtrats mit Naphthalin u. rauchender H₂SO₄ vermischt u. die Mischung innerhalb von 4 Stdn. auf 60° erwärmt wird. Darauf wird das Rk.-Prod. auf 10—20° abgekühlt u. wieder mit einem Teil des Filtrats verd. Die ausgeschiedene I wird von der in geringer Menge gebildeten 1,6-Naphthalindisulfonsäure in üblicher Weise abgetrennt. (Russ. P. 36 408 vom 7/8. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RI.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übertr. von: Donald P. Graham, South Milwaukee, Wis., V. St. A., *Herstellung von 1-Aroylamino-6-amino-anthrachinonen*. 1,6-Diaminoanthrachinon (I) wird mit etwa der molekularen Menge eines aroylierenden Mittels, wie Benzoylchlorid (II), Benzoesäureanhydrid, 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid, β-Chlornaphthoesäurechlorid, zweckmäßig in Ggw. eines inerten Lösungsm., wie Nitrobenzol (III) oder Pyridin, auf etwa 100—210°, z. B. auf 120—170° erhitzt. — 1 Teil I wird mit 10 III auf 140° erhitzt u. 0,6 II mit 2 III während 4 Stdn. zugesetzt. Nach dem Abkühlen wird in 10 A. gegeben u. bei 55° filtriert. Aus dem Filtrat wird 1-Benzoylamino-6-aminoanthrachinon, gelbbraunes Pulver, in H₂SO₄ braunrot l. isoliert. Als säurebindendes Mittel kann auch NaOH verwendet werden. (A. P. 1 996 959 vom 28/10. 1933, ausg. 9/4. 1935.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Thiazolderivate*. (Hierzu vgl. D. R. PP. 603623 u. 607617; C. 1935. I. 308 bzw. 2088.) Nachzutragen ist folgendes: Der F. des 2-Acetoacetylaminobenzothiazols (I) ist hier mit 223°, der des 2-Benzoylacetylaminobenzothiazols mit 211° angegeben. 2-Acetoacetylaminobenzothiazol hat F. 264°, — 2-Acetoacetylaminobenzothiazol, F. 206°, — 6-Äthoxyverb. von I, F. 205°, — die 6-Methylverb. von I, F. 232°, — 6-Benzoylaminoverb. von I, F. 212°, 4-Chlorverb. von I, F. 230°, — 6-Methoxy-4-chlorverb. von I, F. 204°, 6-Nitroverb. von I, F. 210°, ferner 4-Methoxyverb., sowie 4-Methylverb. vom F. 167°, — 5-Methylverb. vom F. 198°, — 5-Chlorverb. vom F. 220°, 5-Äthoxyverb. vom F. 197°, 5-Methoxyverb. vom F. 200°. — Ferner die 4-Methylverb. von II, F. 185°, die entsprechende Benzoylacetylaminoverb., F. 141°, — 4-Äthylverb. von II, F. 175°, die entsprechende Benzoylacetylaminoverb., F. 184°, — die 4,5-Diphenylverb. von II, F. 150°. (F. P. 769 921 vom 7/9. 1933, ausg. 4/9. 1934. D. Priorr. 15 u. 17/2. u. 5/10. 1933.) ALTPETER.

N. B. Lapkina, U. S. S. R., *Darstellung von Chinolin und Chinolinderivaten*. Anilin oder o-Aminophenol wird mit Nitrobenzol, Glycerin u. NaHCO₃ vermischt u. vorsichtig mit konz. H₂SO₄ versetzt. Die Mischung wird hierauf erwärmt u. das Rk.-Prod. in üblicher Weise aufgearbeitet. (Russ. P. 35 835 vom 17/6. 1932, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Schlichenmaier, Kelkheim, und Ludwig Schörnig, Frankfurt a. M.-Zeilsheim), *Darstellung von 3-Aminochinolin*, dad. gek., daß man auf 3-Oxychinolin NH₃ bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck einwirken läßt. — Aus 2-Methyl-3-oxychinolin mit konz. wss. NH₃ (25 Stdn., 220—225°, 75 atü, Röhren) 2-Methyl-3-aminochinolin (I), F. 159—160°. — Aus 2-Methyl-3-oxychinolin-4-carbonsäure (220—225°, 90 atü) entsteht gleichfalls I. — 2-Methyl-3-oxy-6-phenylchinolin-4-carbonsäure liefert 2-Methyl-3-amino-6-phenylchinolin, F. 217—218°, F. des Hydrochlorids 290—295°. — 2-Phenyl-3-oxychinolin liefert 2-Phenyl-3-aminochinolin, F. 120—121°, Kp.₃ 223—225°, die Lsgg. der Salze fluorescieren kräftig grünlich. (D. R. P. 611 691 Kl. 12p vom 16/12. 1933, ausg. 2/4. 1935.) ALTPETER.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

J. C. Earl und H. M. Parkin, *Die Waschbarkeit gewisser Aminoazofarbstoffe*. Vff. zeigen in quantitativen Verss., daß N-Methylbenzylaminoazobenzol oder dessen Sulfosäure bedeutend wascherechtere Ausfärbungen auf Wolle liefert als nicht oder

anders N-substituierte Verbb. der gleichen Art. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 68. 110—11. 1935.) MAURACH.

H. Blackshaw, *Azofarbstoffe auf Leinen; technische Bestimmbarkeit ihrer Eigenschaften auf der Faser*. Beschreibung des Färbens von Leinen mit Naphthol AS-Farbstoffen u. der techn. Mittel zur Erzielung von Durchfärbung u. Reibechtheit. (J. Text. Inst. 26. Proceed. 51—59. April 1935.) MAURACH.

—, *Vorschlag einer neuen Arbeitsweise bei der Wollfärberei*. Besprechung des neuen Verf. der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, Blackley, England, bei dem die Wolle unter lebhafter Durchrührung der Flotte bei 140—176° F. gefärbt wird. (Vgl. C. 1935. I. 3347.) (Amer. Dyestuff Reporter 24. 171—74. 8/4. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Eine Entdeckung auf dem Gebiet der Wollfärberei*. Verf. der BRITISH DYESTUFF CORPORATION für das Färben von Wolle bei Temp. von 60—80°, wobei die Färbflotte durch Einblasen eines Luftstroms oder sonst in lebhaftere Bewegung versetzt wird, so daß die Faser mit dem Farbstoff „bombardiert“ wird. (Vgl. C. 1935. I. 3347 u. früher.) (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 189—90. 1/3. 1935.) FRIEDEMANN.

Cecil Heamer, *Anwendung von Azofarbstoffen auf Rohbaumwolle*. Prakt. Ratschläge für die Verarbeitung von unlf. Farbstoffen vom Typ des Naphthol AS oder der Echtfärbesalze. (Canad. Text. J. 52. Nr. 8. 37—38. 19/4. 1935.) FRIEDEMANN.

E. N. Swann, *Die Anwendung von Schwefelfarbstoffen bei roher Baumwolle*. Prakt. Winke für das Abkochen der Baumwolle, das Lösen u. das Färben der Schwefelfarbstoffe, speziell auch für schwarze Töne. Nachbehandlung der losen Baumwolle mit CuSO₄, Bichromat, Na₂O₂ u. dgl. ist im Gegensatz zu Garn nicht üblich. (Text. Recorder 53. Nr. 626. 43—44. 15/5. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Die Färbemethoden zur Herstellung von Unifärbungen auf Kunstsponfasergemischen. Einbadfärbungen mit neutral ziehenden, gut lichtechten Säurefarbstoffen u. Sirius- bzw. Siriuslichtfarbstoffen. Zweibadfärbungen mit Nachchromierungsfarbstoffen unter Nachdecken der Kunstseide mit Siriuslichtfarben u. Katanol oder Vorfärben der Kunstseide mit Diazofarben u. Nachdecken der Wolle. Färben mit Metachrombeize unter Benutzung der Benzochrom- oder Benzokupferfarbstoffe bzw. der Farbstoffe Benzochrombraun B, -schwarzblau B, Chloraminorange G, Siriusbraun RT, -lichtgelb RT u. Direktiefschwarz E extra. Die Wolle deckt man dabei mit Sulfoncyaninfarbstoffen oder mit Metachromfarbstoffen bzw. mit Anthracengelb BN, Alizarinlichtgrau BBLW, Alizarinblauschwarz B u. anderen sauren Farbstoffen. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 231—32. 26/5. 1935.) FRIEDEMANN.*

H. Müller, *Die Hydrosulfitätzen bei dem Zeugdruck*. Als Grund für Weiß- u. Buntätzen verwendet man meist: Direkte Farbstoffe, Diazofarbstoffe u. Azofarbstoffe vom Typ der Naphthole, der Rapidogen- u. der Rapideichtfarbstoffe. Der Ätze setzt man bas. u. Küpenfarbstoffe zu. Vf. gibt eine Reihe von Rezepten für alle genannten Kombinationen u. prakt. Winke zur Vermeidung von Fehlresultaten beim Küpen-druck. (Ind. textile 52. 151—53. 206—08. April 1935.) FRIEDEMANN.

Olga Hotchkinsey, *Bleichen und Färben von Federn*. Federn werden vor der Bleiche mit Seife, Na₂CO₃, K₂CO₃ u. nötigenfalls NH₃ gewaschen u. mit 1 Pint H₂O₂ 12°/jg für 10 lbs. Federn im schwach alkal. Bade gebleicht. Man erwärmt auf rund 120° F. u. beläßt die Federn 8—10 Stdn. im erkaltenden Bade. Bei Bisulfitleiche nimmt man 1½ Pinten NaHSO₃ von 70—80° Tw. u. 1 Unze H₂SO₄ auf 10 lbs. Federn. Man trocknet die Federn mit Heißluft. Gefärbt wird mit bas. oder sauren Farbstoffen u. Eg. oder Oxalsäure; man bevorzugt lauwarm ziehende Farbstoffe, weil sie die Form der Federn besser erhalten. Geeignet sind: Patentblau A, Croceinscharlach, Indischgelb, Sulfoncyaninblau u. -schwarz, die Säure- u. Echtsäureviolett u. Orange II. Man geht nahe dem Kp. ein, um die Posen durchzufärben u. läßt im erkaltenden Bade nachziehen. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 199—200. 8/4. 1935.) FRIEDEMANN.

Erskine L. Barrie, *Das Aufbringen echter Farben auf beinernen Gegenständen*. Gegenstände aus Bein oder Horn färben im allgemeinen schwer durch, u. außerdem sind die am besten durchfärbenden bas. u. sauren Farbstoffe meist die am lichtunechtesten. Vor dem Färben wird mit W. abgekocht, dem zwecks Entfernung von Öl usw. nötigenfalls etwas K₂CO₃ zugesetzt ist. Man färbt kochend 30—60 Min. u. läßt mehrere Stdn. im erkaltenden Bade liegen. Es eignen sich die nachchromierten Schwarz der PV-Reihe, Alizarinbrillantgrün G, Tuchehtgelb R, Eriochromrot G, Eriochibrillantblau 3 R, Radiobraun B, Catechu u. Blauholz. Alizarinbrillantgrün G wird neutral gefärbt, nur bei dunklen Tönen setzt man zuletzt 1% Essigsäure zu, dasselbe gilt für Tuchehtgelb R. Eriochromrot G wird mit 1% Essigsäure u. evtl. 1—2% Bi-

chromat gefärbt. *Catechu* gibt bei 10—20% Extrakt im essigsäuren Bade olivgraue bis braune Töne, die durch Dämpfen u. Luftoxydation oder mit FeSO₄ entwickelt werden. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 175—76. 8/4. 1935.) FRIEDEMANN.

K. D. Schtscherbatschew, *Über den Farbton des Methylenblaus*. Spektrophotometr. Unters. von Methylenblau marken russ. u. ausländ. Herkunft. (Wiederaufbau Textilind. [russ.: Sa Rekonstrukziju textilnoi Promyslennosti] 13. Nr. 5. 34—35. 1934. Hauptlabor. der DERBENEWSchen chem. Fabrik.) MAURACH.

I. S. Ioffe und I. W. Gratschew, *Zur Frage der Einführung von Indanthronschmelzen*. Durch Eintragen eines vorher mit KOH verriebenen β -Aminoanthrachinons in die Alkalischmelze bei 250° läßt sich infolge Vermeidung der Klumpenbildung die Ausbeute an Indanthron um einige % erhöhen. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilino-krassotschnaja Promyslennost] 3. 433—38. Leningrad.) BERSIN.

—, *X-Strahlen für die Prüfung gefärbter Gewebe*. Einfache App. zur Erzeugung von X-Strahlen eignen sich besonders zur Feststellung, wie tief eine Färbung in die Faser eingedrungen ist. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 73. 411—12. 26/4. 1935.) FRIEDEMANN.

Heinz Hunsdiecker und Egon Vogt, Köln-Lindenthal, *Oberflächenaktive Textilbehandlungsmittel*. Als Netz- u. Waschmittel können mit Vorteil O-Alkyl- oder O-Arylisoharnstoffe oder deren Salze verwendet werden. Beispielsweise sind hierfür insbesondere O-Tetradecyl- u. Dodecylisoharnstoff geeignet. Letzterer ist z. B. durch 1/2-std. Verrühren von 2 Mol. Dodecylalkohol, 1 Mol. Cyanamid u. 1 Mol. Cyanamidhydrochlorid bei 60—80° erhältlich. Die genannten Isoharnstoffderiv. sind beständig gegen die Härtebildner des W. u. eignen sich als Zusatz zu bas. Farbstoffe enthaltenden Flotten, wobei sie diese Farbstoffe nicht ausflocken u. ein gutes Egalisiervermögen entwickeln. Die gleichen wertvollen Eigg. weisen auch solche O-Alkyl- u. O-Arylisoharnstoffe auf, die im KW-stoffrest weiterhin substituiert sind u. z. B. am O die Reste —CH₂·CH₂·O·C₁₀H₂₁, —CH₂·CH₂·OOC·C₁₁H₂₃ oder —CH₂·CHOH·CH₂·OOC·C₁₁H₂₃ tragen u. gegebenenfalls auch am N noch organ. Radikale enthalten. (E. P. 426 508 vom 14/12. 1933, ausg. 2/5. 1935. D. Prior. 14/12. 1932.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Quaternäre Ammoniumverbindungen*. (Hierzu vgl. F. P. 769709; C. 1935. I. 2735.) Nachzutragen ist folgendes: Als Acylierungsmittel lassen sich ferner verwenden: Terephthaloyl-, Naphthalin-2,7-disulfonsäure-, Chloracetyl-, p-Chlormethylbenzolsulfonsäure-, Allophanensäurechlorid, ferner Hydantoinensäurethylester der Zus.: H₂N·CO·NH·CH₂·COOC₂H₅. (E. P. 423 864 vom 2/8. 1933, ausg. 7/3. 1935.) ALT PETER.

Camille Dreyfus, New York, übert. von: **George W. Miles**, Boston, Mass., und **Herbert Platt**, Cumberland, Md., V. St. A., *Färben von Textilstoffen, insbesondere Cellulosederivaten*, dad. gek., daß man z. B. Celluloseacetat mit wss. Dispersionen von Graphit oder anderen Pigmenten, die Kautschukmilch (Latex) u. gegebenenfalls Färbereihilfsmittel enthalten, verwendet. — Die Dispersionen können auch nach Zusatz von Verdickungsmitteln örtlich auf Acetatseide gedruckt werden. (A. P. 1 870 408 vom 25/2. 1929, ausg. 9/8. 1932.) SCHMALZ.

Camille Dreyfus, New York, übert. von: **George W. Miles**, Boston, Mass., und **Herbert Platt**, Cumberland, Md., V. St. A., *Färben von Cellulosederivate enthaltenden Geweben*. Man verwendet Pasten aus Kautschukmilch (Latex) u. Pigmenten, wie fein verteiltem Graphit. (Can. P. 335 829 vom 3/2. 1930, ausg. 19/9. 1933.) SCHMALZ.

René Merle, Rhône, Frankreich, *Erhöhung der Waschechtheit von Färbungen und Drucken mit substantiven, sauren und basischen Farbstoffen auf Textilstoffen*. Man behandelt die Färbungen mit Phenolseifenlg. u. trocknet ohne zu spülen. Dann führt man das Gewebe durch eine handelsübliche Formaldehydsg. u. trocknet ohne zu spülen. An Stelle von Phenol können Kresole verwendet werden. — Zur Erhöhung der Lichtechtheit kann man die gefärbten Gewebe auch mit Lsgg. von Harnstoff, Thioharnstoff oder deren Monosubstitutionsprod., Albumin oder Latex oder Gemischen dieser Stoffe tränken, trocknen u. dann mit einer 30%ig. Formaldehydsg., die 6 g Milchsäure oder entsprechende Mengen Oxalsäure oder Weinsäure im Liter enthält, bei 45—50° behandeln. Nach dem Trocknen wird geseift. (F. P. 777 792 vom 29/8. 1934, ausg. 28/2. 1935.) SCHMALZ.

I. I. Lewkojew und W. P. Petrow, U. S. S. R., *Darstellung von Diazokörpern aromatischer Verbindungen*. Diazoverbb. der sekundären oder tertiären aromat. oder aliph. arom. Amine, wie z. B. p-Diazodiphenylamin u. p-Diazodimethylanilin,

werden in saurer Lsg. mit arom. Oxyverb., wie z. B. Dioxynaphthalin oder Naphtholsulfonsäure, behandelt. Der ausgeschiedene Nd. wird in üblicher Weise aufgearbeitet. (Russ. P. 35 839 vom 12/8. 1932, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Norbert Steiger, Frankfurt a. M., und Walter Brunner, Frankfurt a. M.-Fechenheim), Herstellung von Cyanaryl-*m*- und -*p*-thioglykolsäuren, dad. gek., daß man Cyanaryl-*m*- u. -*p*-sulfonsäurechloride in saurem Medium reduziert u. die so gebildeten Cyanaryl-*m*- u. -*p*-mercaptane in bekannter Weise mit Monochloressigsäure umsetzt. — Z. B. erwärmt man 60 g 1,3-Dimethyl-2-cyanbenzol-4-sulfonsäure mit 90 g PCl₅ 4 Stdn. auf dem W.-Bad u. gibt auf Eis. Das Sulfonsäurechlorid wird mit 150 g Chlorbenzol, 100 g W. u. 50 g Zn-Staub $\frac{1}{2}$ Stde. bei 60–70° verrührt. Dann läßt man 540 g verd. H₂SO₄ zutropfen u. rührt nach Zusatz von 65 Teilen Zn-Staub weitere 9 Stdn. bei 60–70°. Durch Umsetzen mit 15 g Monochloressigsäure in alkal. Lsg. erhält man die 1,3-Dimethyl-2-cyanbenzol-4-thioglykolsäure vom F. 147°. In ähnlicher Weise lassen sich die 1,3-Dimethyl-2-cyanbenzol-5-thioglykolsäure vom F. 171°, die 1,4-Dimethyl-2-cyanbenzol-5-thioglykolsäure vom F. 163°, die 1,2,4-Trimethyl-3-cyanbenzol-5-thioglykolsäure vom F. 145° u. die 1-Methyl-2-cyan-4-chlorbenzol-5-thioglykolsäure vom F. 178–179° aus den entsprechenden Sulfonsäurechloriden erhalten. Die Prodd. dienen zur Herst. von Farbstoffen. (D. R. P. 609 617 Kl. 12 q vom 3/12. 1933, ausg. 25/2. 1935.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wilhelm Luce, Hofheim, Taunus), Darstellung von kupplungsfähigen Nitroderivaten der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure, dad. gek., daß man 2-Acylderivv. der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure, ihrer Derivv. u. kupplungsfähigen Substitutionsprodd. nitriert u. den Acylrest nach bekannten Methoden abspaltet. — Z. B. kocht man 218 g 7-Methoxy-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure mit 1000 g Essigsäureanhydrid, dest. die entstandene Essigsäure ab, füllt mit Essigsäureanhydrid wieder auf u. versetzt bei 5° unter Rühren mit 64 g 99%ig. HNO₃. Das ausfallende Prod. wird abgesaugt. Dann wird mit 5000 g W. u. 175 g Na₂CO₃ verseift, neutralisiert u. mit NaCl ausgesalzen. Man erhält die 8-Nitro-7-methoxy-2-oxynaphthalin-3-carbonsäure (F. 273° unter Zers.). In ähnlicher Weise werden durch Nitrieren der entsprechenden Ausgangsstoffe folgende Derivv. der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure hergestellt: 5-Nitro-8-methoxy- (F. 268–275°), 5-Nitro-6-methoxy- (F. 260°), 5-Nitro-6-methyl- (F. 250°), 5-Nitro-6-äthyl- (F. 240°), 5-Nitro-6-äthoxy- (F. 250°), 5-Nitro-6-*n*-butyloxy- (F. 210–215°), 8,4'-Dinitro-7-phenylamino- (F. 275°), 8-Nitro- (F. 293°; F. des Methylesters 206–208°; F. des Amids 275–280°), 5-Nitro- (F. 260°; F. des Methylesters 194–196°; F. des Amids 285–288°), Nitro-6-brom- (F. 290°), Nitro-8-sulfonsäure- u. Nitro-8-sulfonsäurechlorid (F. des Dimethylamids 270–275°). Die Acylierung läßt sich auch mit H₂PO₄ vornehmen. Ferner sind auch Ester oder Amide als Ausgangsstoffe geeignet. Die Prodd. zers. sich beim Schmelzen. Sie dienen zur Herst. von Azofarbstoffen. (D. R. P. 611 284 Kl. 12 q vom 14/5. 1933, ausg. 28/3. 1935.) NOUVEL.

XI. Farben. Anstriche. Lacke. Harze. Plastische Massen.

N. Parravano und V. Caglioti, Die Pigmenteigenschaften des Titandioxyds. (Chim. e Ind. [Milano] 17. 141–47. März 1935. — C. 1935. I. 1779.) R. K. MÜLLER.

K. Würth, Was ist „garantiert reines Bleiweiß Ia-Qualität?“ Die Bezeichnung entstand zu einer Zeit, da Bleiweißverschnitte auch als Bleiweiß bezeichnet wurden. Sulfatbleiweiß ist dem Carbonatbleiweiß anstrichtechn. gleichwertig. Die Bezeichnung „Garantiert reines Bleiweiß Ia Qualität“ wird gelegentlich auch für Sulfobleiweiß angewendet. (Farben-Chemiker 6. 177–78. Mai 1935.) SCHEIFELE.

John Marshall, J. W. Iliff und H. R. Young, Anstrichfarben für Holz im Freien. Einfluß von Klima, Holzart und Grundierung. Aus Bwitterungsverss. mit gestrichenen Holztafeln können kaum Schlüsse auf die Anstrichhaltbarkeit gezogen werden, da die Unterschiede in der Holzbeschaffenheit viel stärker ins Gewicht fallen können als Unterschiede in der Farbenzus. Aluminiumgrundierung scheint die übliche Weißfarbengrundierung kaum zu übertreffen. (Ind. Engng. Chem. 27. 147–52. Febr. 1935.) SCHEIFELE.

Georges Génin, Das Korrosionsproblem. Antikorrosive Anstriche und Überzüge. II. III. (I. vgl. C. 1935. I. 2093.) Eigg. u. Anwendung der Chlorkautschukfarben. Schutz von Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium, Magnesium durch Oxydeckschichten. (Ind. chimique 22. 93–97. 250–55. April 1935.) SCHEIFELE.

James O. Hasson, *Korrosionsbekämpfung durch Anstrich*. Günstige Erfahrungen mit Bleichromatgrundierung. Deckanstrich mit Graphitfarben, bei Einw. von Säuren u. Alkalien Deckanstrich mit Phenolharz- oder Asphaltfarben. (Steel 96. Nr. 10. 30—33. 11/3. 1935.) SCHEIFELE.

H. N. Bassett, *Rostschutzfarben für Stahlbauten*. Rostschützende Anstriche erfordern sauberen, rost- u. zunderfreien Untergrund. Zuverlässigste Grundierfarbe ist Bleimennige. Chemisch resistente Grundierung mit Chlor kautschukfarbe. Als Pigmente für Deckanstriche werden Graphit, Eisenglimmer u. Aluminiumpulver empfohlen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 11. 159—60. April 1935.) SCHEIFELE.

J. B. Boniface, *Anstrich der Gasbehälter*. Die Unterwasserteile der Gasometer werden mit schnell- u. harttrocknender Farbe gestrichen. Grundierung mit Bleimennige, blue lead u. bas. Bleichromat u. Deckanstrich mit Eisenoxyd- u. Gasrußfarben. (Gas Age-Rec. 75. 365—68. 13/4. 1935.) SCHEIFELE.

Shigeyoshi Oshima, *Anorganische Giftstoffe als anwuchshindernde Zusätze in Schiffsbodenfarben*. Die Anstrichproben wurden im Sommer im Hafen von Osaka geprüft. Mit Ausnahme von Quecksilber u. Kupfer wurden folgende Giftzusätze auf ihre relative Wirksamkeit untersucht: Bleiarsenat, Arsenik, Silicofluoride von Ca, Ba, Na u. Zn, Zinkstaub u. a. Die anwuchsverhindernde Wrkg. dieser Stoffe war gering. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 589 B. Okt. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHEIFELE.

Wilhelm Krumbhaar, *Einige Trockenstoffprobleme*. Lacke mit Terpentinöl, Dipenten, Pine oil oder mit hydrierten Naphthalinen, wie Tetralin, sind in der Trockenfähigkeit vom Peroxydgeh. dieser Verdünnungsmittel abhängig. Der Peroxydgeh. des gelagerten Terpentinöls beträgt etwa 1 mg Peroxydsauerstoff pro cem u. kann durch Zusatz von überschüssigem aromat. Mercaptan u. Rücktitration nach 36 Stdn. mit alkoh. Jodlsg. bestimmt werden. Durch Blasen u. Rühren kann der Peroxydgeh. des Terpentinöls auf maximal 2,5 mg pro cem gesteigert werden. Beim Verdünnen von Lack mit Terpentinöl von bzw. 0,5, 1,0, 1,5 u. 2,5 mg Peroxyd betrug die Trockendauer bzw. 14, 6, 4 u. 2 Stdn. Nach einigen Monaten hatten sämtliche Proben die gleiche Trockendauer von etwa 6 Stdn.; der Peroxydgeh. des Terpentinöls hatte dann den Gleichgewichtszustand erreicht. Auch bei h. u. k. Verdünnung von Lack mit Terpentinöl verschwinden die anfänglichen Unterschiede nach längerer Lagerung. Bei terpentinlöslichen Kobalt- u. Manganverb. kann der Übergang von Me^{II} in Me^{III} durch Titration mit Terpentinöl von bekanntem Peroxydgeh. quantitativ verfolgt werden. Die Trocknerwrkg. der Metalle scheint auf einem cycl. Valenzwechsel unter Abgabe von O an das Öl u. Wiederoxydation durch Luft—O zu bestehen. Die Peroxyde beeinflussen nur in Verb. mit Trocknermetall die Öltrocknung. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 5. 156—57. Oil Colour Trades J. 87. 1523—25. Chem. Age 32. 479—80. Juni 1935.) SCHEIFELE.

S. N. Greenfield, *Naphthenattrockenstoffe*. Herst. u. Verwendungseigg. der naphthensauren Salze von Blei, Mangan u. Kobalt. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 5. 154—55. Juni 1935.) SCHEIFELE.

Alan R. Thornton, *Neuere Trockenstoffe für Druckfarben*. Angaben über Naphthenat-Trockenstoffe. (Amer. Ink Maker 13. Nr. 5. 19—21. Mai 1935.) SCHEIFELE.

K. Holzwarth, *Ozon zum schnelleren Trocknen von Farben und Lacken*. Beschreibung einer Trockeneinrichtung mit Umluftanlage in Verb. mit einer Ozonanlage. Die beschleunigende Wrkg. von O₃ zeigt sich bereits bei Raumtemp., bei 60—80° konnte die Trockenzeit auf ein Drittel verkürzt werden. (Z. Ver. dtsh. Ing. 70. 761. 15/6. 1935.) SCHEIFELE.

J. Mitchell Fain, *Chemische Fortschritte in der Lackindustrie*. Asphalt emulsionen (für Zwecke der Schalldämpfung in Automobilen), Kautschuk- u. Chlor kautschukfarben. (Metal Clean. Finish. 7. 117—20. 135—36. März 1935.) SCHEIFELE.

Rud. Ruprecht, *Lacke, ihre Einteilung und Zusammensetzung*. Allgemeine Angaben über die verschiedenen Lackarten. (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. 18. 62—63. 1935.) SCHEIFELE.

A. Foulon, *Fortschritte in der Herstellung von Nitrocelluloselacken*. (Vgl. C. 1934. II. 3055.) (Synthet. appl. Finishes 6. Nr. 61. 14—15. 18. April 1935.) SCHEIFELE.

Karl Buser, *Verwendung von halbtrocknenden Ölen in Nitrocelluloselacken*. Beitrag zur Verwertung nationaler Rohstoffe. Nitro-Kombinationslacke mit geblasenem Leinöl, Leinölstandöl u. geblasenen halbtrocknenden Ölen (Mohnöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Sojaöl, Kiefern- u. Fichtensamenöl) u. deren Standölen. Auch Nitrocellulose-

Glyptallacke, bei denen das Glyptalharz mit den Fettsäuren halbtrocknender Öle modifiziert ist, gehören hierzu. (Farben-Chemiker 6. 125—26. April 1935.) SCHEIFELE.

E. Fonrobert, *Der Einfluß von Kunstharzen auf die Zusammensetzung der Lacke.* (Vgl. hierzu C. 1934. II. 3442.) (Synthet. appl. Finishes 5. 249—53. Jan. 1935.) SCHEIFELE.

T. Hedley Barry, *Kunstharzlacke.* Eigg. von Phenol- u. Alkydharzen u. von daraus hergestellten Lacken. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 11. 174—76. 194. Mai 1935.) SCHEIFELE.

E. Assheton, *Einbrennbare Kunstharzlacke.* Einbrennbare Lacke mit modifizierten, reinen 100%ig. u. spirituslöslichen Phenol-Aldehydharzen sowie mit modifizierten Glycerin-Phthalsäure-(Alkyd)-harzen. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 5. 161—63. Juni 1935.) SCHEIFELE.

R. Dittmar, *Die Glyptalharze und ihre industrielle Anwendung.* (Vgl. C. 1935. I. 3990.) Engl. Patentauszüge. (Caoutchouc et Guttapercha 32. 17 131. 17 164—65. Mai 1935.) SCHEIFELE.

A. M. Munro, *Neuzeitliche plastische Massen.* Eigg. der für plast. Massen geeigneten Cumaron-, Aldehyd-, Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff- u. Thioharnstoffharze sowie von Casein, Celluloid, Acetylcellulose u. Schellack. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 34. 894—908. 1934.) SCHEIFELE.

—, *Rückgewinnung der Lösungsmittel in der Industrie der plastischen Massen.* Beschreibung der Kondensationsverf. (direkte u. indirekte Kondensation, Kompression, Ausfrieren u. Zentrifugalmethoden). (Synthet. appl. Finishes 5. 268—70. 290—92. März 1935.) SCHEIFELE.

H. Rabaté, *Korngrößenzusammensetzung der Pigmente.* Theoret. Grundlagen u. Ausführungsformen der verschiedenen Verf. zur Best. der Korngrößenzus. (Peintures-Pigments-Vernis 12. 66—69. April 1935.) SCHEIFELE.

A. H. M. Andreasen und S. Berg, *Beispiele der Verwendung der Pipettenmethode bei der Feinheitsanalyse unter besonderer Berücksichtigung der Feinheitsuntersuchungen von Mineralfarben.* Für die Bezeichnung der Kornfeinheit ist eine Kurve erforderlich, die angibt, wie sich die Stoffmenge auf die verschiedenen Korngrößen verteilt. Die Kurve liefert die Sedimentationsanalyse nach der Pipettenmethode, wonach zu bestimmten Zeitpunkten aus einer gewissen Tiefe der ursprünglich homogenen Pigmentaufschlämmung mit einer Pipette eine Probe entnommen u. deren Stoffmenge ermittelt wird. Die Stoffkonz. dieser Probe, dividiert durch die ursprüngliche Konz. der Aufschlämmung, gibt ein Maß für den Anteil des Prod., dessen Korngröße kleiner ist als diejenige, die der Fallgeschwindigkeit nach dem STOKESschen Gesetz für die Entnahmetiefe u. Entnahmezzeit entspricht. Der Pipettenapp. von ANDREASEN gestattet bei Stoffen vom spezif. Gewicht der Steine mit W. als Sedimentationsfl. Messungen innerhalb des Korngrößensbereichs von 30—0,3 Mikron, unter Benutzung von Glykol Messungen im Bereich von 100—1 Mikron u. mit Glycerin bis zu 300 Mikron. Die erforderliche Stoffmenge beträgt 5—15 g. Meßgenauigkeit 2—5%. Bei kalkhaltigen Stoffen wird ein peptisierendes Elektrolyt (Natriumpyrophosphat) zugesetzt. Von Mineralfarben wurden untersucht: Schwerspat, Blanc fixe, Zinkweiß, Lithopone, Titanweiß, Bleiweiß; Ruße, Graphit, Manganschwartz, Eisenoxydschwartz, Mennige, Eisenoxyde; Chromgelb, Eisenoxydgelb, Ocker; Chromoxydgrün; Miloriblan u. Ultramarin. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik Nr. 14. 10 Seiten. 1935. [Ausz.: Angew. Chem. 48. 283—85.]) SCHEIFELE.

Ray C. Martin, *Prüfmethoden für Anstrichstoffe.* Instrumente zur Best. der Filmdicke u. zur Feuchtigkeitskontrolle. (Metal Clean. Finish. 7. 137—40. März 1935.) SCHEIFELE.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Verbesserung von polymerisierten Ölen.* Die bei 180—300° in Ggw. von Katalysatoren u. Abwesenheit von Luft polymerisierten Öle werden in einer Kathodenröhre von Fettsäuren u. niedrigen Anteilen durch Dest. befreit. In der Röhre herrscht nur 5—10 mm Druck. Das Öl läuft kontinuierlich von oben an einem erhitzten Innenteil entlang, während die Destillationsprod. sich an den gekühlten Außenwänden der Röhre niederschlagen. Es werden etwa 20—30% abdest. Das gereinigte Polymerisationsprod. wird mit 1,1% Co-Linearat vermischt. Es hat ein Mol.-Gew. von etwa 2500—3000. (F. P. 765 839 vom 20/12. 1933, ausg. 16/6. 1934. Holl. Prior. 20/12. 1932.) BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Entwässerung von wäßrigen, insbesondere Farbsuspensionen*, dad. gek., daß in Ggw. von Stoffen, die durch W.-Dampf nicht fortgerissen werden, z. B. Leinöl, Erdöl enthaltenden Stoffen, Harzen, Trikräsl-

phosphat, Thiodiglykol eine azeotrope Dest. vorgenommen wird. Beispiel: Eine Suspension von 250 kg frisch gefälltem $PbCrO_4$ in 750 kg W. wird unter Zusatz von 200 kg Trikresylphosphat u. 2000 kg Xylol der üblichen azeotropen Dest. unterworfen. Eine viskose Paste bleibt zurück, die sofort, ohne erst vermahlen zu werden, für die Lackherstellung verwendet werden kann. Weitere Beispiele werden beschrieben. (F. P. 778 510 vom 15/9. 1934, ausg. 18/3. 1935. D. Prior. 15/9. 1933.)

NITZE.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: William Henry Moss und George Wilbur Seymour, Cumberland, Md., V. St. A., Lack, bestehend aus der Lsg. eines Cellulosederiv. in einem Lösemischung, dessen eine Komponente ein höheres Keton der allgemeinen Formel $CH_3 \cdot CO \cdot R$ ist, worin R einen aliph. Rest darstellt, der mindestens zwei OH-Gruppen oder eine ungesätt. Bindung tragende C-Atome enthält. (Can. P. 319 734 vom 10/3. 1930, ausg. 9/2. 1932.)

SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Isolierlack bzw. -schichten für Metall oder Papier (elektr. Kondensatoren), Gewebe, Kunstseide u. zum Isolieren von Drahtspulen, bestehend aus z. B. 10 (Teilen) Äthylcellulose u. 3 Cumaronharz in 60 Bzl., 24 Solvontnaphtha u. 2 A. Statt dessen können auch andere Cellulosederiv. in Verb. mit Weichmachungsmitteln, Füllstoffen u. verbrennungsverhindernden Stoffen Anwendung finden. (It. P. 273 391 vom 24/10. 1928. D. Prior. 5/11. 1927.)

SALZMANN.

B. W. Maxorow und K. A. Andrianow, U. S. S. R., Herstellung von Kunstharzen. Stärkehaltige Stoffe, wie Mehl, Mehlabfälle u. Kartoffeln, werden in alkal. Lsg. mit Benzylchlorid (I) benzyliert u. das erhaltene Prod. nach Entfernung des überschüssigen I mit W.-Dampf im Vakuum getrocknet. (Russ. P. 36 009 vom 7/1. 1932, ausg. 30/4. 1934.)

RICHTER.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: Waldo L. Semon, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., Polymerisieren von Vinylchlorid in Ggw. zweier verschiedener Katalysatoren, von denen einer eine oxydierende Substanz (H_2O_2 , O_3 , BaO_2 , Benzoylperoxyd, Urannitrat, Pb-, Hg-, Cu-Salze), der andere eine ungesätt. polymerisierbare Substanz [Butadien, unsymm. Dichloräthylen, Trichloräthylen (das beim Erhitzen in Dichloräthylen übergeht), HCHO, Acrolein] ist. Es entsteht das bei Raumtemp. in allen gewöhnlichen Lösungsm. unl., bei 180° in Nitrodiphenyläther, Benzylbenzot 1. γ -Polyvinylchlorid. Polymerisiert man in einem Lösungsm. für das Monomere, das das Polymer nicht löst (z. B. Methylalkohol, A., Bzn.), so erhält man das Polymerisat in fein verteilter Form. — Man erhitzt 100 (Gewichtsteile) Vinylchlorid, 5 unsymm. Dichloräthylen u. 1 Urannitrat 2 Stdn. auf 100°. (A. P. 1 983 949 vom 27/3. 1931, ausg. 11/12. 1934.)

PANKOW.

Bakelite G. m. b. H., Berlin (Erfinder: Ernst Elbel und Fritz Seebach, Erkner bei Berlin), Herstellung von härteren, hochpolymerisierten, leicht löslichen Kondensationsprodukten aus Lsgg. von Phenolaldehydharzen, die bei gewöhnlichem Druck in A. unl. oder unvollständig l. sind, in hochsd. organ. Lösungsm., dad. gek., daß man 1. diese Lsgg. bis zur Ausfällung des Phenolaldehydharzes mit fallend wirkenden Fl., wie z. B. Lg. A., Hexan oder Cyclohexan, vermischt. — 2. vor dem Fällen einen Teil des Lösungsm. in an sich bekannter Weise durch Abdampfen entfernt. — 3. als Ausgangsharze Kondensationsprodd. von Phenolen, fetten Ölen u. Aldehyden oder Gemische bzw. Schmelzen von Phenolaldehydharzen u. natürlichen Harzen benutzt. — Z. B. löst man 100 g eines Resitols bei 100° in 200 g Cyclohexanol u. versetzt mit 400 g Lg. Das ausgefällte Harz ist l. in Aceton, Essigester oder Gemischen von A. u. Bzl. (D. R. P. 611 799 Kl. 12 q vom 14/5. 1932, ausg. 5/4. 1935. Can. P. 343 348 vom 13/5. 1933, ausg. 24/7. 1934.)

NOUVEL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Herstellung von niedrigmolekularen, in niedrigsiedenden Lösungsmitteln löslichen, stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus ein- oder mehrkernigen Phenolen oder Phenoläthern, die mehr als eine akt. Methylengruppe enthalten, u. arom. Amin, dad. gek., daß 1. auf je 1 Phenolrest ungefähr 1 Mol. Amin zur Einw. gebracht wird u. die Kondensation abgebrochen wird, sobald herausgenommene Proben ein Absinken der Löslichkeit erkennen lassen. — 2. die erhaltenen Prodd. in einem Strom inerter Gase oder Dämpfe, zweckmäßig unter vermindertem Druck u. bei mäßigen Temp., von flüchtigen Bestandteilen befreit werden. — 3. die erhaltenen Prodd. fein verteilt oder in Form dünner Schichten einer Vakuumbehandlung bei mäßigen Temp. unterworfen werden. — Z. B. werden 72 g Kresol u. 125 g 40%ig. CH_2O in Ggw. von 80 g 30%ig. NaOH in der Kälte kondensiert. Nach 3—5 Tagen gibt man zu der Lsg. der Polymethylolkresole 96 g Anilin u. neutralisiert mit 58 g 33,65%ig. HCl. Man rührt 12 Stdn., versetzt

mit 2—3 g konz. HCl, erwärmt 1 Stde. auf 95°, neutralisiert mit Na₂CO₃ u. dest. im Vakuum. Es hinterbleibt ein *öliges bis harzartiges Prod.*, unl. in A., l. in Gemischen von A. u. Bzl. oder Aceton. Statt Kresol können *Phenol*, *p-Oxydiphenyl* oder *Isopropylendioxydiphenyl*, statt Anilin können *Monoäthylanilin*, *Dimethylanilin*, *Benzidin* oder *Aminobenzylanilin* verwendet werden. Auch können die Polymethylolphenole vor der weiteren Umsetzung mit Dimethylsulfat veräthert werden. Die erhaltenen Prodd. sind härtbar. (D. R. P. 610 187 Kl. 12 q vom 7/6. 1933, ausg. 7/3. 1935. Schwz. Prior. 24/5. 1933. F. P. 773 580 vom 24/5. 1934, ausg. 21/11. 1934. Schwz. Prior. 24/5. 1933. Schwz. P. 172 080 vom 24/5. 1933, ausg. 17/12. 1934.) NOUVEL.

N. L. Minerwin, U. S. S. R., *Herstellung von Gegenständen aus Kunstmassen*. Holzspäne, Stroh, Papier- oder andere Abfälle werden mit Wasserglas getränkt u. mit Säuren oder Schwermetallsalzen behandelt. Die erhaltene M. wird zunächst von der übrigen Säure o. dgl. durch Pressen befreit, in Form gepreßt u. mit einer Lackschicht, z. B. aus Kunstharzen, versehen. (Russ. P. 36 016 vom 13/5. 1933, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

Plastix Corp., Wilnington, Del., übert. von: Joseph V. Meigs, Dobbs Ferry, N. Y., V. St. A., *Überzugsmasse, Preßmasse* auf Basis eines schmelzbaren Kohlehydratphenolharzes vermischt mit Metalloxyd oder -hydroxyd, wie CaO, BaO, Al₂O₃, PbO SnO₂, ZnO usw. u. einem Härtungsmittel, z. B. Hexamethylentetramin, vgl. A. P. 1 877 417; C. 1934. I. 302. (A. P. 1 993 708 vom 10/11. 1927, ausg. 5/3. 1935.) BR.

S. N. Uschakow und W. W. Malischew, U. S. S. R., *Herstellung plastischer Massen*. Lederabfälle werden gepulvert, mit mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin u./oder Phenolen u. gegebenenfalls HCHO, vermischt u. h. gepreßt. (Russ. P. 35 754 vom 28/5. 1927, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

G. N. Stepanow, J. A. Schmidt und G. S. Petrow, U. S. S. R., *Herstellung plastischer Massen*. Säuregoudron wird von den Sulfonsäuren u. SO₂ befreit, mit Kalk neutralisiert u. mit Oxynaphthensäuren u. mineral. Füllstoffen vermischt. (Russ. P. 36 018 vom 1/8. 1931, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

L. R. Boruchow, U. S. S. R., *Herstellung von plastischen Massen aus mit Formaldehyd gehärteten Caseinmassen*. Die Caseinmassen werden mit einer Al-Salzlsg. behandelt, getrocknet, gewaschen, mit Füll- u. Weichmachungsmitteln vermischt u. in üblicher Weise weiter verarbeitet. (Russ. P. 36 639 vom 27/4. 1931, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

I. D. Abramsohn, A. D. Ribak und W. W. Malischew, U. S. S. R., *Wiedergewinnung des Milchcaseins aus Galalithabfällen*. Die zerkleinerten Abfälle werden gegebenenfalls mit W. angefeuchtet u. mit Urin behandelt. Hierbei wird der HCHO als Harnstoffformaldehydkondensationsprod. abgespalten. (Russ. P. 36 012 vom 29/10. 1933, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

G. I. Sanfirow, U. S. S. R., *Regenerieren von Galalithabfällen*. Die gepulverten Abfälle werden mit w. W. angerührt u. unter Erwärmen mit Anilin, NH₃ u. Alizarinöl behandelt. Darauf wird Petroleum zugesetzt u. erwärmt. Das erhaltene Prod. wird in Filterpressen filtriert, gefärbt, mit einer Leimlsg. versetzt u. mit HCHO gehärtet. (Russ. P. 36 011 vom 5/7. 1931, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Francis Truchet, *Entwicklung der maschinellen Einrichtungen in Kautschukfabriken*. (Vgl. C. 1935. I. 1945.) Beschreibung u. Abb. von Apparaten zur Rückgewinnung von Lösungsm. durch direkte Kondensation nach A. BOEGLER. (Rev. gén. Caoutchouc 12. Nr. 108. 14—18. Jan. 1935.) H. MÜLLER.

U. St. Tire Co., Inc., Indianapolis, Ind., übert. von: E. Hopkinson, New York, N. Y., V. St. A., *Formen von Kautschukgegenständen*. Man füllt in einen mehrteiligen Hohlhorn Kautschukmilch ein, nachdem zuvor die perforierten Wandungen mit Kunstharz u. Infusorienerde ausgefüllt u. mit einer porösen Kreideschicht eingeschmiert sind. Dann läuft der Hohlhorn mehrmals um, wobei sich der Kautschuk niederschlägt. Schließlich wird das Ganze in bekannter Weise getrocknet u. vulkanisiert. (A. P. 1 949 473 vom 24/7. 1930, ausg. 6/3. 1934.) SCHLITT.

United States Rubber Co., New York, übert. von: Clyde Coleman, Passaic, N. J., V. St. A., *Alterungsschutzmittel, Vulkanisationsbeschleuniger und Beschleunigeraktivator für Kautschuk*, bestehend aus Substanzen der Formel H₂N·R·CH₂·R'·NH₂, worin R u. R' gleiche oder verschiedene Arylradikale z. B. Phenyl, o-Chlorphenyl,

p-Chlorphenyl, o- oder p-Tolyl, α - oder β -Naphthyl bedeuten können wie *p,p'*-Diaminodiphenylmethan, 2,4'-Diamino-5-methyl-, 4,4'-Diamino-3-methyl-diphenylmethan, 3,3'-Diamino-5,5'-, 4,4'-Diamino-3,3'- oder 2,4'-Diamino-5,3'-dimethyl-diphenylmethan. (A. P. 1989 226 vom 30/9. 1932, ausg. 29/1. 1935.) PANKOW.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: Harold Gray, Akron, O., V. St. A., Herstellung eines Kautschukumwandlungsproduktes. Man mischt SCl₂ allein oder in Mischung mit anderen Stoffen (Ruß, Leinöl, Ricinusöl, Terpentin, Kolophoniumöl, Petroleumrückständen) in Kautschuk u. erhitzt. Es entsteht eine gummiartige plast. M., II. in organ. Lösungsmitteln; Klebmittel. — Man mischt 25 (Gewichtsteile) SCl₂ u. 33 Leinöl auf der Walze in 100 Kautschuk u. hält die M. 10 Stdn. bei 310° F. (A. P. 1978 839 vom 27/4. 1927, ausg. 30/10. 1934.) PANKOW.

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: Marion C. Reed, Charleston, W. Va., V. St. A., Herstellung von Kautschuk-Vinylharzmischungen. Man mischt Kautschuk u. Polyvinylester auf der Walze, als Lsgg. oder wss. Emulsionen. Geringe Mengen von Kautschuk (1—10%) erleichtern das Walzen des Vinylharzes, machen es frei von Luftblasen, wirken als Formschiernmittel; die Mischungen ähneln Polyvinylestern, sind aber zäher u. hitzebeständiger. Mischungen aus gleichen Teilen der Stoffe geben bei der Vulkanisation zähe lederartige Massen (Schuhsohlen). Mischungen mit wenig Vinylharz ähneln Kautschuk, sind steifer u. widerstandsfähiger gegen Lösungsmittel. Statt Kautschuk kann man auch z. B. entharzte Balata verwenden. (A. P. 1989 246 vom 17/3. 1931, ausg. 29/1. 1935.) PANKOW.

Flinkote Corp., Boston, Mass., übert. von: Harold L. Levin, Rutherford, N. J., V. St. A., Herstellung einer künstlichen Kautschukdispersion. Man dispergiert den Kautschuk in Ggw. einer relativ steifen wss. Paste eines nichtkolloidalen Mineralpulvers, das mit einem Kohlehydratkoll. kolloidalisiert wurde, wobei die Paste die kontinuierliche Phase darstellt. (Can. P. 331 483 vom 16/4. 1932, ausg. 4/4. 1933.) PANKOW.

Chrysler Corp., V. St. A., Kautschuküberzug auf Eisen. Man verwendet Kautschukmischungen, die größere Mengen organ. Sulfide wie Tetramethyl- oder -äthylthiuramdisulfid, Tetramethylthiurammono- oder -tetrasulfid, Dipentamethylthiuramtetrasulfid, Piperidylpentamethylendithiocarbamat, Zn- oder Se-Dimethyldithiocarbamat, Se-Tetradimethyldithiocarbamat, jedoch keine Aktivatoren für diese als Vulkanisationsbeschleuniger wirkenden Stoffe sowie S u. in Abwesenheit von Aktivatoren wirksame Vulkanisationsbeschleuniger (Mercaptobenzothiazol, Zn-Butylxanthogenat + Aldehydamin, Zn-Dimethyldithiocarbamat + Aldehydamin, Piperidylpentamethylendithiocarbamat + Aldehydamin, Zn-Dimethyldithiocarbamat + Mercaptobenzothiazol, MgO, Mg(OH)₂, MgCO₃, MgSiO₃, Zn-Pulver, Na₂ZnO₂) enthalten. — Man vulkanisiert auf Eisenunterlagen folgende Kautschukmischung auf: 100 (Gewichtsteile) Kreppekautschuk, 1 Mercaptobenzothiazol, 1 MnO₂, 2 Stearinsäure, 5 Tetramethylthiuramdisulfid, 3 S. (F. P. 778 067 vom 14/8. 1934, ausg. 8/3. 1935.) PANKOW.

Dewey and Almy Chemical Co., North Cambridge, übert. von: George R. Tucker, North Andover, und Langley W. Isom, Belmont, Mass., V. St. A., Herstellung von Kautschukfasermischungen durch Mischen organ. Fasern mit umgeladener Kautschukmilch. (Can. P. 339 496 vom 26/3. 1932, ausg. 20/2. 1934.) PANKOW.

Sebastian Servera, Barcelona, Herstellung von Autoreifen unter Verwendung von gepulvertem oder zerkleinertem Kautschuk unter Zusatz von etwas Leinöl oder Kautschuklsg., wobei man in der Mischung oder an der Außenfläche Metallstücke oder Textilfasern einbetten kann. (It. P. 270 140 vom 14/6. 1928.) PANKOW.

Paul Barta, Baden b. Wien, Kautschukwaren wie Reifendecken enthaltend statt der eingebetteten Faserstoffe oder zusammen mit diesen filzartige Metallwolle. Die Kautschukmasse kann man dabei auch aus einer Mischung von Kautschuk verschiedenen Vulkanisationsgrades herstellen. (Oe. P. 141 011 vom 18/10. 1930, ausg. 11/3. 1935.) PANKOW.

Raybestos-Manhattan Inc., übert. von: Joseph N. Kuzmick und Joseph A. Lange, Passaic, N. J., V. St. A., Herstellung von Schleifkörpern mit Kautschuk als Bindemittel. Man mischt Kautschuk mit ca. 3—20% „Verflüssigungsmittel“ (genannt sind: Naphthalin, Anthracen u. Bzl.) u. erhitzt auf etwa 200—350°, worauf das Verflüssigungsmittel z. B. durch Abdest. entfernt wird. Die zurückbleibende verflüssigte Kautschukmasse wird mit Schleifkörnern, Vulkanisierungsmitteln, evtl. mit Ton, Alkyd-, Phenolformaldehyd-, Furfuralharzen oder Schellack gemischt u. auf Schleifwaren verarbeitet. (A. P. 1990 737 vom 5/2. 1934, ausg. 12/2. 1935.) PANKOW.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Karel Urban, *Methode zur besseren Ausnützung der Schlammpressen und der Schlammpumpe*. Zweck u. Durchföhrung der Arbeitsweise. (Z. Zuckerind. öchoslov. Republ. 59 (16). 262—64. 15/3. 1935.) TAEGENER.

F. Brukner, *Kesselspeisewasser*. Die bei Einhaltung n. Natronzahl durch Spucken in den Überhitzer gelangte u. dort durch den Kohlen säuregeh. des Dampfes in höher schmelzende feste Soda verwandelte NaOH verstopfte die Dampfleitung; nach Verzicht auf die Natronzahlnorm u. unter Einhaltung eines pH-Wertes von 9—10 im Kesselwasser durch geringen NaOH-Zusatz blieb der mit Kondensat gespeiste Kessel von 22 atü frei von Korrosion. Das Mitreißen von Zucker wurde durch Einbau von Raschigringen in die erste Stufe der Verdampfstation erheblich vermindert u. das zu Betriebsbeginn erforderliche Speisewasser k. vorenthärtet. (Dtsch. Zuckerind. 60. 427. 25/5. 1935. Klein-Wanzleben.) MANZ.

Ir. P. Honig, P. C. Nicola und J. Th. Corver, *Viscosität und Leitungsvermögen übersättigter Zuckerlösungen*. Die Viscositäten von Salz-Zuckerlsgg. wurden bei verschiedenen Temp. u. Konz. bestimmt u. gleichzeitig ihre elektr. Leitfähigkeit ermittelt. Die bei reinen Saccharoselsgg. festgestellte ρ /g. starke Zunahme der Viscosität scheint bei Salz-Saccharose-W.-Mischungen nicht in demselben Maße zuzunehmen. Im allgemeinen setzten die untersuchten Salze (KCl, NaCl, CaCl₂) bei niederen Temp. die Viscosität herab; bei höheren Saccharosekonz. u. hoher Temp. übt CaCl₂ einen viscositätserhöhenden Einfluß aus. — Eine allgemein brauchbare mathemat. Formulierung der Beziehungen zwischen elektr. Leitfähigkeit, Viscosität u. Übersättigung von Saccharose-Salzlsgg. oder Saccharose-Melasselsgg. von verschiedener Reinheit ist noch nicht möglich. Bei 60° scheint die Beziehung zwischen Viscosität zu elektr. Leitvermögen bei steigender Konz. für die drei Salze prakt. gradlinig zu sein; für Saccharose-Melasselsgg. ist sie krummlinig. Der ρ /g. Anstieg der elektr. Leitfähigkeit für eine Änderung der Übersättigung von 0,01% ist bei niederen Konz. größer als bei höheren. — Die Unters. werden fortgesetzt. (Arch. Suikerind. Nederl.-Indië 1934. 1053—1111.) TAEGENER.

John H. Dittmar, *Hygroskopizität von Zuckerarten und Zuckergemischen*. Angabe von Diagrammen für den W.-Geh. von Glucose, Fruktose u. Saccharose im Gleichgewicht mit verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeitsgehh. sowie für das Gleichgewicht zwischen relativer Luftfeuchtigkeit bei 25° u. Saccharose mit 1—10% Invertzuckergeh. (Ind. Engng. Chem. 27. 333—35. März 1935. Brooklyn, N. Y., Arbutle Brothers.) Gd.

J. C. Keane, J. A. Ambler und S. Byall, *Verunreinigungen in Weißzuckern*. VII. *Verteilung der Verunreinigungen im Zuckerkrystall*. (VI. vgl. C. 1933. II. 1611.) Mehr als 50% der Asche, Sulfate, Chloride, Alkalien u. Gesamt-N sind gewöhnlich in dem äußeren Teil des Krystalles vorhanden, während Farbstoffe, Calcium u. Sulfite weit gleichmäßiger im ganzen Krystall verteilt sind. — Eine deutliche Verbesserung in der Farbe zeigte ein aus Zucker hergestellter Kandiskrystall (Barley Candis), wenn die äußeren Schichten desselben durch Waschen entfernt worden waren. Die Farbstoffe sind bei diesem Kandis hauptsächlich in den äußeren Krystallschichten vorhanden. Bemerkenswert ist, daß die Stärke dieses Kandis durch das Waschen nicht beeinträchtigt wird; der Prozentgeh. an Saccharose u. Invertzucker blieb ebenfalls der gleiche. (Ind. Engng. Chem. 27. 30—33. Jan. 1935.) TAEGENER.

F. W. Fabian und H. H. Buskirk, *Aerobacter aerogenes als Ursache des Zähewerdens von Ahornsirup*. Aus dem Saft von Acer saccharum wurde eine Gruppe von Bakterien isoliert, die, in sterilen Saft oder verd. Ahornsirup eingepfht, zähen (ropy) Ahornsirup erzeugte, wenn dieser auf Sirupkonsistenz konz. war. Aus der Tatsache, daß diese Bakterien aus dem Saft stammten, aus dem der zähe Ahornsirup im Zuckerbusch bereitet war, folgt, daß diese für den Zustand verantwortlich waren. Die morpholog., physiolog. u. kulturellen Eigg. dieser Bakterien entsprachen in allen wesentlichen Punkten denen von Aerobacter aerogenes. Zusatz von Essigsäure bis zur Verdoppelung des Säuregrades im vergorenen Saft beeinflusste die Konsistenz des eingedampften Saftes nicht, wohl aber Zusatz einer gleichen Menge Milchsäure. Neutralisierung der Säure des vergorenen Saftes verminderte etwas die Zähigkeit des Konzentrates. (Ind. Engng. Chem. 27. 349—50. März 1935. East Lansing, Michigan, State College.) Gd.

Ivan Auguste Effront und Albert René Boidin, Frankreich, *Stärkeverflüssigung*. Stärke enthaltende Prodd., wie z. B. Reis oder Mais, werden zunächst 40 Min. bis

2 Stdn. bei 70° in Kalkwasser geweicht u. dann zerkleinert. Sodann wird die M. bei 85° mit Bakteriendiastase $\frac{3}{4}$ —1 Stde. verzuckert u. anschließend 20 Min. bei 120° sterilisiert. 5—10 kg Amylodiastase von *B. mesentericus* genügen zur Verzuckerung von 1000 kg Körnerfrüchten. Das Endprod. wird vergoren. (F. PP. 779 000 vom 15/12. 1933, ausg. 27/3. 1935, u. 779 001 vom 15/12. 1933, ausg. 28/3. 1935.) SCHINDLER.

XV. Gärungsindustrie.

F. Reindel, A. Frey und E. Malenke, *Über Gärgase und deren Reinigung durch Kohlensäurewäsche und Aktivkohlefilter*. Die bei der Vergärung von Kartoffelmaisichen mit Brennerhefen entstehenden Gärgase enthalten durchschnittlich an A. 0,59—0,73, Säure 0,00053, Ester 0,00135, Aldehyd 0,00139%. Durch Aktivkohlefilter wird eine wesentliche Verbesserung der Absorption des A. aus den Gasen gegenüber gewöhnlichen Kohlensäurewäschen unter einfachen Bedingungen nicht erreicht. (Z. Spiritusind. 58. 147—48. 23/5. 1935. Weihenstephan-München, Inst. f. landw. Technologie.) GROSZFIELD.

Hch. Haase-Aschoff, *Die 1934er Moste des Nahegebietes*. Analyseergebnisse aus dem sehr günstigen Jahrgang. Über Einzelheiten vgl. Original. (Wein u. Rebe 16. 321—27. März 1935. Bad Kreuznach.) GROSZFIELD.

M. Fischler, *Die Zusammensetzung der Moste des Jahres 1934 in Baden*. Bericht über Mostgewicht u. Säuregeh. der Moste des nach Menge u. Güte hervorragenden Jahrganges. (Wein u. Rebe 17. 31—33. Mai 1935. Augustenburg i. B., Staatl. Landw. Versuchsanstalt.) GROSZFIELD.

L. Moreau und E. Vinet, *Traubenmoste von Anjou*. Analyseergebnisse von Mosten der Ernte 1934; große Verschiedenheit je nach Lage, Produktion u. Traubensorte. (Ann. Falsificat. Fraudes 28. 89—93. Febr. 1935. Angers, Station Oenologique.) GROSZFIELD.

C. von der Heide, *Ein Beitrag zur Frage der Beziehungen zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt*. Krit. Bemerkungen zu BÄSSLER u. TRAUTH (vgl. C. 1934. II. 3192). Die Angabe, daß allgemein mit steigendem Mostgewicht der A.-Geh. der Weine größer werde, als der Regel $x^{\circ} \text{Oe} = x \text{ g/Liter A.}$ entspricht, ist nicht richtig u. trifft insbesondere nicht für Pfälzer Moste zu. Der allgemeinen Erfahrung widerspricht auch, daß Pfälzer Moste ganz allgemein nur etwa 28 g/Liter Nichtzuckerstoffe enthalten. Nur unter besonderen Umständen finden sich Ausnahmen, die die Angabe von BÄSSLER u. TRAUTH bestätigen. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 254—65. März 1935. Geisenheim a. Rh., Weinchem. Versuchsstation.) GROSZFIELD.

V. Koudelka, *Vorsicht beim Nachweis von Vergällungsmitteln*. Die Nitroprussid-Na-Rk. hatte in aldehydreichem Vorlauf irrtümlich Aceton angezeigt. Mit der Hydroxylaminmethode nach GUINOT (vgl. C. 1931. II. 3558) lassen sich geringe Mengen Aceton sicherer u. quantitativ ermitteln. (Z. Spiritusind. 58. 148. 23/5. 1935.) GD.

W. Braun, *Nachweis der Überstreckung von Heidelbeerweinen*. Die wesentlichen Merkmale für Erkennung von Überstreckung sind die äußeren Eigg., wie Farbe, Geruch, u. Geschmack, dann Geh. an titrierbarer nichtflüchtiger Säure. Normale Gehh. an Asche u. Zucker sprechen nicht gegen Überstreckung. Die flüchtige Säure hat nur orientierenden Wert, weil überstreckte Prodd. besonders leicht stichig werden. Der Geh. an A. läßt sich beliebig einstellen. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 265—69. März 1935. Weihenstephan, Inst. f. landw. Technologie.) GROSZFIELD.

Ineo de Vecchis, Italien, *Gärtechnische Gewinnung von Essig- und Buttersäure*. Rüben- oder Melasseschlempe oder Pülpe wird auf 6—8% Trockensubstanz konz. u. dann bei einem pH von 5 entweder der gleichzeitig auftretenden spontanen Gärung überlassen oder auch mit einer bereits auf diesem Wege gewonnenen Bakterienkultur versetzt. Nach etwa 1 Woche sind 3—3,5% Säuren gebildet. Die Aufarbeitung mit Kalk ist die übliche, jedoch wird hierzu der kalkhaltige Scheidenschlamm aus der Zuckerrfabrikation verwendet. (F. P. 779 677 vom 20/10. 1933, ausg. 10/4. 1935.) SCHINDL.

Fridleif Frog, Drontheim, Norwegen, *Gewinnung eines alkoholhaltigen weinartigen Getränkes* unter Verwendung von diastat. aufgeschlossener Stärke, dad. gek., daß der aufgeschlossenen Stärke Hopfen zugesetzt u. die M. gekocht wird, worauf die erhaltene Fl. unter Zusatz der erforderlichen Mengen Zucker u. gegebenenfalls Hefenährsalz der Gärung mit Hilfe von Weinhefe unterworfen wird. — Als aufgeschlossene Stärke verwendet man aus Malz hergestellte gehopfte Würze, aus der durch Zusatz von Bierhefe, insbesondere von der Art des bayer. Bieres, untergäriges Bier hergestellt wird.

Dem Ausgangsprod. können gegebenenfalls Früchte oder Fruchtextrakte zugegeben werden. — Zur Herst. von 100 l Weißwein verwendet man z. B. 30 l gehopftes Bier vom Typ des bayer. Bieres, 35 kg Zucker u. rein gezüchtete Weinhefe der gewünschten Art, der Rest besteht aus W. (N. P. 54 996 vom 2/2. 1934, ausg. 18/3. 1935.) DREWS.

[russ.] Iwan Petrowitsch Bobrik und A. Loginow, Die technologischen Grundlagen der Spiritusfabrikation. Moskau-Leningrad: Ssnabtechtisdat 1935. (VI, 230 S.) Rbl. 2.65.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

M. Copisarow, *Eine neue Methode zur Haltbarmachung von Früchten und Gemüse. Der Stoffwechsel von Äpfeln*. Nach Verss. verhindern Lsgg. u. Suspensionen von Maleinsäure in äth. Ölen Sprossung von Kartoffeln sowie Reifung von Äpfeln u. Birnen. Die Haltbarkeit reifer Früchte wird durch Bestäuben mit Maleinsäure bedeutend erhöht, Schimmel vermieden u. Fäulnis vermindert. Keine befriedigenden Ergebnisse lieferten wss. Lsg. der Säure, ohne Wrkg. war Fumarsäure. Da die fungicide Wrkg. anscheinend auf Unterdrückung der Peroxydbldg. beruht, ist wahrscheinlich Maleinsäure der keimungshindernde Stoff, den man in Früchten gefunden hat. Aus der Annahme einer stufenweisen Umwandlung der Maleinsäure würde die bereits bekannte Entstehung von Äthylen durch Autoxydation folgen. Das im Apfelstoffwechsel erzeugte Äthylen entspricht so einer Maleinsäurekonz. 1: 20 000 im Apfel, also nahezu der Konz., bei der die Säure Ranzigwerden von Fetten u. Ölen verhindert (1: 10 000). (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 283. 29/3. 1935. Manchester 16, Alexandra Road 145.) GROSZFELD.

F. Bartow Culp und **J. E. Copenhaver**, *Untersuchung über den Verlust von nach verschiedenen Methoden gekochten Gemüsen an Eisen, Kupfer und Mangan*. Bei Kochen von Spinat, Stengelrüben (mustard), Weißkohl u. Rüben (300—1000 g) einerseits in 2l, dann in 4l W., dann bei Dämpfen u. Kochen unter 15 lbs. Druck betrug der mittlere Verlust an Fe 27—34—4—8%, an Cu 29—34—9—16%, an Mn 32—48—6—13%, an Gesamtrockenmasse 24—32—6—11%. Als Mittel zur Erhaltung dieser Stoffe in der Diät sind also Dämpfen u. Kochen unter Druck zu empfehlen. (J. Home Econ. 27. 308—14. Mai 1935. Columbia, Univ. of South Carolina.) GROSZFELD.

C. Griebel, *Nachgemachte Trüffelkonserven*. Die Trüffelkonserve war aus künstlich gefärbten Stücken eines Blätterpilzes der Gattung *Lactaria* nachgemacht. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 251—53. März 1935. Berlin, Preuß. Landesanstalt f. Lebensmittelchemie.) GROSZFELD.

R. S. Potter, *Die Fabrikation von Marmelade*. Darst. im Zusammenhang. (Food Manuf. 10. 153—57. Mai 1935.) GROSZFELD.

G. A. Reay, *Die Haltbarmachung von frischem und gefrorenem Fisch in Eis*. Aufbewahrung bei -21° läßt, obwohl sie völlige bakteriolog. Frische gewährleistet, Änderungen, wenn auch langsame, in der Qualität zu oder veranlaßt sie. Einkühlung soll daher nicht zur Haltbarmachung von Fisch auf unbegrenzte Dauer verwendet werden. Da Eis die Frische von aufgetautem Fisch zwar in gleichem Maße wie bei frischem Fisch erhält, aber rasche Qualitätsänderungen zuläßt, soll der Verbraucher den Fisch entweder gefroren oder sofort nach dem Auftauen erhalten. Auch die Einsalzung soll sofort nach dem Auftauen erfolgen. Für die Marktbeurteilung von gefrorenem gewesenen Fisch sind andere Leitsätze als für frischen Fisch erforderlich. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 96—98. 29/3. 1935. Aberdeen, Torry Research Stat.) G.D.

M. M. Stewart, *Die Haltbarkeit von Schellfisch aus Kühlagerung*. Während einer Dauer von 15 Tagen in schmelzendem Eis verpackt bestand für gefrorenen u. wieder aufgetauten Fisch, verglichen mit frischem, kein Unterschied in der Geschwindigkeit der Bakterienzunahme. Nach 15 Tagen aber trat bei dem Gefrierfisch schneller Zers. ein, wahrscheinlich auf Änderungen des Proteins im Muskel im gefrorenen Zustande beruhend. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 92—96. 29/3. 1935. Aberdeen, Torry Research Station.) GROSZFELD.

Richard Seligman, *Metalle in der Milchwirtschaft*. Beschreibung der Entw. der Metallverwendung in der Milchwirtschaft in den letzten 25 Jahren. (Milk Ind. 15. Nr. 11. 85—87. Mai 1935.) GROSZFELD.

J. A. McWilliam, *Rostfreier Stahl in der Milchindustrie*. Angaben über Zus. u. prakt. Bewährung. (Milk Ind. 15. Nr. 11. 75. Mai 1935.) GROSZFELD.

J. R. Stubbs und G. D. Elsdon, *Der Gefrierpunkt der Milch*. Wesen, Bedeutung u. analyt. Best. des Gefrierpunktes. (Milk Ind. 15. Nr. 11. 123—25. Mai 1935.) Gd.

Harold Barkworth, *Der Geschmack der Milch*. Besprechung der Komponenten des Milchgeschmackes nach neueren Literaturangaben. (Milk Ind. 15. Nr. 11. 47—48. Mai 1935.)

GROSZFELD.

J. Høstgaard, Søncke Knudsen und Jens Madsen, *Über talgigen Geschmack in Milch*. Je mehr Milch an sich zum Talgigwerden (Tw.) neigt, um so mehr wirkt Metall beschleunigend. Tw. der Milch trifft man fast nur im Winter. Da bei Fettbest. nach alkal. u. saurem Verf. der gleiche Wert gefunden wird, liegt Fettspaltung nicht vor. Die Angabe von KENDE, daß mit dem Tw. die JZ. des Fettes abnehme, wurde nicht bestätigt. Die Trockenkultur nach KENDE u. KERTÉSZ hat sich zur Verhinderung des Tw. als sehr wirkungsvoll erwiesen. Noch in Verd. 1:500 000 verhindern Hydrochinon u. Metol das Tw. von Milch, nicht Maleinsäure. Erhitzen noch wohlschmeckender Milch auf 80° u. darüber (Hochpasteurisierung) verhinderte Tw., nicht Dauerpasteurisierung. (Kong. Veterinaer-Landsbohejskole Aarskr. 1935. 1—40.) GROSZFELD.

L. M. Thurston, W. Carson Brown und R. B. Dustman, *Oxydationsgeschmack in Milch*. I. *Die wahrscheinliche Beziehung des Lecithins zum Oxydationsgeschmack*. Nach Verss. befindet sich der Oxydationsgeschmack größtenteils in den von den Fettkügelchen adsorbierten Stoffen, nach deren Entfernung u. Redispargierung des Fettes in frischer Magermilch zeigte diese den Geschmackfehler nicht mehr. Die Verteilung der Lipide in Rahm, Buttermilch u. Butter entspricht nahezu der Verteilung des Oxydationsgeschmackes. Der Oxydationsgeschmack ist auch nicht ident. mit dem Talggeschmack von oxydiertem Butterfett. (J. Dairy Sci. 18. 301—06. Mai 1935. Morgantown, West Virginia Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

B. H. Webb und S. A. Hall, *Einige physikalische Wirkungen des Gefrierens auf Milch und Rahm*. Langsames Gefrieren von Milch oder Rahm bewirkt allmähliche Fällung des Caseinatsystems u. augenblickliche Zerstörung der Fettemulsion. Gefrieren verändert nicht die Hitzestabilität von Magermilch, wenn das Prod. mehrere Monate bei —18° gefroren gehalten wird; es bewirkt eine unmittelbare Zunahme der Caseinmenge, die aus vor dem Gefrieren erhitzter Milch abgescheidert werden kann. Gefrieren bewirkt daher eine langsame u. allmähliche Zunahme der Größe der Caseinaggregate. Die Zerstörung der Fettemulsion in Rahm beim langsamen Gefrieren wurde durch Zusatz von Zucker oder Erhöhung des Geh. an fettfreier Trockenmasse verringert. Homogenisierung verzögerte leicht die Fettabcheidung, wenn Rahm mit niedrigem Fettgeh. gefroren wurde. Gefrieren zerstörte die im Rahm durch Homogenisierung gebildeten Fettklumpchen u. stellte im Rahm die Hitzestabilität wie vor der Behandlung wieder her. Frische Vollmilch wurde pasteurisiert, auf $\frac{1}{2}$ kondensiert in Dosen gefüllt u. gefroren ohne schädliche Wrkg. auf Konsistenz oder Geschmack des Prod. Daraus regenerierte Milch war von frischer Marktmilch nicht zu unterscheiden. Ein Verf. zur Herst. großer Mengen von n., undenaturiertem Casein u. Milchserum wurde entwickelt. Gefrorener, homogenisierter Rahm wurde bei Temp. unterhalb des F. des Fettes aufgetaut, das klare Milchserum von der schmelzenden M. gesammelt u. der Rückstand aus Fett u. Casein zur Herst. von n. Casein oder zur Erhöhung des Proteingeh. von Eiskremmischungen verwendet. (J. Dairy Sci. 18. 275 bis 286. Mai 1935. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

W. Winkler, *Die Stabilisierung der Milch durch elektrische Entsäuerung*. (Vgl. GRATZ, C. 1934. I. 2842.) Nach Verss. hatte die elektr. Entsäuerung die Haltbarkeit von nicht pasteurisierter Milch bei 10° im Mittel um 60 Stdn., bei 19—27° um 15 Stdn. erhöht, von pasteurisierter Milch um 96 bzw. 28 Stdn. Die behandelte Milch zeigt unter Umständen eine niedrigere Grenze des Flüssigbleibens (fluidité) als gewöhnlich. Ferner erniedrigt die elektr. Entsäuerung die Kochbarkeitsgrenze der Milch um 2,0 bis 3,5° DORNIC. Geruch u. Geschmack werden nicht nachteilig beeinflußt. (Lait 15. 505—08. Mai 1935. Wien.) GROSZFELD.

R. C. Welch und F. J. Doan, *Die Hitzebeständigkeit von evaporierter Milch aus Hartquarg-, Weichquargmilch und Milch aus mit Mastitis infizierten Eutern*. Zwischen konz. Weich- u. Hartquargmilch besteht in der Empfindlichkeit gegen Hitzekoagulation u. Stabilisierungs- oder Destabilisierungseffekte der Vorwärmung u. Zusatz von gewissen Anionen u. Kationen kein deutlicher Unterschied. Konz. Milch von Kühen mit subklin. Mastitis ist entschieden weniger hitzebeständig als n. Milch. Solche Milch scheint im Gegensatz zu n. Milch bei den höheren Vorwärmungstemp. u. durch Zusatz von Na₂CO₃ weiter destabilisiert u. durch Zusatz von Ca-Acetat weiter stabilisiert zu

werden. Mischung von Mastitmilch mit n. Milch destabliert diese. (J. Dairy Sci. 18. 287—94. Mai 1935. Penna, The Pennsylvania State College.) GROSZFIELD.

Söncke Knudsen, *Über die Korrelation zwischen der Qualität und dem Katalasegehalt der Butter*. Zwischen Qualität u. Katalasegeh. der Butter wurden an 15 993 Butterproben hohe Korrelationsfaktoren ($r = -0,85$ bis $-0,96$, je nach Butterqualität) gefunden. (Kong. Veterinaer-Landsbohejskole Aarskr. 1935. 51—57.) GD.

A. C. Dahlberg und **J. C. Marquardt**, *Die Herstellung von Rahmkäse nach dem Genevverfahren*. Das Herstellungsverf. besteht darin, daß man h. Rahm durch Homogenisierungsdruck zum Erstarren (solodification) bringt. Durch Zusatz einer geeigneten Säurekultur nach Pasteurisierung bringt man den Käse zur Entw. eines sauren Geschmacks. Durch Fortlassung dieser Kultur u. Zusatz von Cheddar- oder Roquefortkäse zum Rahm vor der Pasteurisierung läßt sich aber auch deren Geschmack hervorbringen. Weiter läßt sich der Geschmack durch Zusätze von gemahlenden Oliven, Paprika u. a. nach Pasteurisierung beeinflussen. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. Techn. Bull. 226. 14 Seiten. 1934.) GROSZFIELD.

Ch. Brioux, *Konservierung von Grünfütter durch Säureensilierung*. Bericht über günstig verlaufene prakt. Verss. mit Zusatz von PbCl_2 . Die Konservierung war ausgezeichnet, das Futter von gutem Geruch u. Geschmack u. wurde vom Vieh gern gefressen. Der Gärverlust (vorwiegend Kohlenhydrate) betrug nur 8,7%. (J. Agric. prat. J. Agric. 99. I. 435—37. 25/5. 1935.) GROSZFIELD.

J. K. Wilson, *Das Neutralisierungsvermögen von Futtermitteln für organische und Mineralsäuren*. Von Grünfütter (crops) erforderten Leguminosen mehr Säure, um eine pH-Änderung von 1 zu erzeugen, als Nichtleguminosen, beide mehr Säure, um die pH-Änderung von 1 bei pH 4,0 als bei 6,5 hervorzurufen; die stärkeren Mineralsäuren waren hier wirksamer als die organ. Nach den Analysendaten im Original scheint es zweifelhaft, ob gewisse Leguminosen genügend gärfähige Kohlenhydrate enthalten, um nach deren Umwandlung in organ. Säuren eine so brauchbare Silage zu liefern, wie Grünfütter mit höherem Geh. an gärfähigem Zucker. Hierin liegt wahrscheinlich der Hauptgrund von berichteten Mißerfolgen bei Silageherst. aus Leguminosenfütter. (J. Dairy Sci. 18. 317—25. Mai 1935. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) GROSZFIELD.

Schirmer, *Schlempeaufbewahrung und Schlempebewegung*. Prakt. Angaben zur zweckmäßigen Überführung der Schlempe zu Futterzwecken. Über Einzelheiten vgl. Original. (Brennerei-Ztg. 52. 94. 13/6. 1935.) GROSZFIELD.

E. Lühder, *Chemischer Befund der Schlempen und Schlempekrankheiten*. Von 8 Schlempeproben, die Erkrankungen verursacht haben sollten, waren 6 einwandfrei, eine enthielt zuviel Säure, eine andere dazu auch 0,84 Vol.-% A. (Z. Spiritusind. 58. 115—16; Brennerei-Ztg. 52. 73—74. 9/5. 1935. Berlin, Lab. d. Ver. d. Spiritusfabrikanten Deutschlands.) GROSZFIELD.

N. N. Musserski, *Ein Universalbutyrometer zur Bestimmung des Fettgehaltes von Nahrungsmitteln*. (Vorl. Mitt.) Beschreibung eines modifizierten Butyrometers zur Best. des Fettgeh. von festen u. fl. Nahrungsmitteln. (Problems Nutrit. [russ.: Wo-prossy Pitaniya] 3. Nr. 3. 45—50. 1934. Moskau, Central-Inst. für Volksernährung.) KLEVER.

F. Th. van Voorst, *Die Bestimmung von Nitrat in Fleischwaren*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 2621.) Abgeänderte Vorschrift: 10 g Wurst werden 1-mal mit 100, dann 4-mal mit 50 ccm sd. W. ausgezogen, die Lsgg. auf 500 ccm aufgefüllt u. filtriert. 25 ccm der Lsg. werden mit 10 ccm 0,5%ig. Ag_2SO_4 -Lsg., dann mit 2 ccm 0,01-n. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. gemischt, auf 50 ccm aufgefüllt u. 10 ccm Filtrat (= 100 mg Wurst) in einem Schälchen eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 ccm Phenolchschwefelsäure (18 g Phenol in 100 ccm 96%ig. H_2SO_4) mit Glasstäbchen gut durchgerührt, nach 10 Min. mit W. verd., ammoniakal. gemacht, auf 50 ccm aufgefüllt u. colorimetr. mit bekannter, ebenso behandelter KNO_3 -Menge verglichen. — Das Verf. eignet sich besonders für Reihenverss. (Chem. Weekbl. 32. 295—96. 18/5. 1935. Alkmaar, Keuringsdienst van waren.) GROSZFIELD.

K. Eble und **H. Pfeiffer**, *Beitrag zur Untersuchung von Eiern*. (Vgl. C. 1933. I. 2332.) Zur quantitativen colorimetr. Best. der Mineralphosphate hat sich besonders das Dialysat aus Eiklar bewährt. Mineralphosphatwerte unter 1,5 mg in 100 g Eiklar lassen mit ziemlicher Sicherheit auf vollfrische Eier (Alter 1—2 Wochen) schließen. Die während des Alterungsvorganges aus dem Dotter in das Eiklar diffundierten Mineralphosphate stammen nicht von Abbauprodukten der Dotterphosphatide, sondern von primär im Dotter vorhandenen Mineralphosphaten. Auswertung des Katalasegeh.

von Eiern für die Erkennung des Eialters eignet sich nur im Zusammenhang mit andern Verf. Chloride u. Zuckergeh. sind für die Beurteilung des Eialters nicht verwendbar. — Zur *Eierkonservierung* ist Kühlhauslagerung allen andern Methoden vorzuziehen. Eiklar u. Dotter bleiben dabei kolloidchem. kaum verändert, auch geschmacklich sind Kühlhauseier den Wasserglas- u. Kalkeiern weit überlegen. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 228—35. März 1935. Nürnberg, Städt. Untersuchungsanstalt.) GROSZFELD.

M. Schnetka, *Zum Nachweis pasteurisierter Milch. Ein Versuch, die Pasteurisierungsdauer zu ermitteln.* Ausarbeitung eines Verf., darauf fußend, daß die ammoniakal. Milch je nach Erhitzungsgrad u. Erhitzungsdauer in weit stärkerem Maße durch Ammoniumsulfat gefällt wird als neutrale oder saure Milch: Je 20 ccm Milch gibt man in große Reagensröhren u. macht die eine Probe mit 0,2 cem 10%ig. NH₃ alkal., dann gibt man bei Zimmertemp. je 3,5 g fein geriesenes Ammoniumsulfat zu, schüttelt 40—50-mal energ. um u. filtriert durch Hartfilter (SCHLEICHER u. SCHÜLL Nr. 605). Das schnell filtrierende Filtrat der ammoniakal. Probe ist oft opaleszierend, das andere filtriert langsam. Je 1 cem der beiden Filtrate verd. man in Reagensröhren mit 4 cem einer 1%ig. Lsg. von Ammoniumacetat, die auf 100 cem weiter 1 cem 25%ig. NH₃ enthält, schüttelt um u. stellt in sd. Wasserbad. Nach 5 Min. wird in THÖNISCHE Röhren umgegossen u. 15 Min. bei 1550 Umdrehungen in der Gerberzentrifuge abgeschleudert, worauf der Nd. abgelesen wird. Bei Einsetzung von S für die mit neutraler, von AS für die mit ammoniakal. Milch erhaltenen Teilstrichwerte kann bei dauerpasteurisierter Milch erwartet werden, daß S + AS nicht über 24, S/AS mindestens 1,4 u. AS nicht über 10 betragen. Bei *Ziegenmilch* war die mit Ammoniumsulfat behandelte Milch sehr schwer filtrierbar, u. beide Seren passierten trübe das Filter. Bei höher erhitzter Milch erhält man ähnliche Zahlen wie bei dauererhitzter. Auch bei schon gesäuertem Milch läßt sich die Pasteurisierung in vielen Fällen noch nachweisen. Das Verf. gestattet den Nachweis verhältnismäßig geringer Mengen Rohmilch in pasteurisierter. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 235—48. März 1935. Berlin, Preuß. Landesanstalt f. Lebensmittelchemie.) GROSZFELD.

Sprague-Selbs Corp., übert. von: **Harold R. Lewis**, Hoopeston, Ill., V. St. A., *Vorbehandlung von für Dosenkonserven bestimmten körnigem Material* durch gleichzeitiges Waschen, Sortieren u. Auslesen. Erbsen, Bohnen, Beeren oder Getreidekörner werden in eine Fl. von solcher D. gebracht, daß die einzelnen Qualitätssorten nach ihrem spezif. Gewicht getrennt werden. Die Fl. ist in ständiger Bewegung. Die Absonderung der einzelnen Sorten von der Fl., die wieder Verwendung findet, geht so rasch vor sich, daß das Behandlungsgut keinerlei Stoff aus der Fl., der zur Einstellung einer bestimmten D. zugesetzt wurde, aufnehmen kann. Die erforderliche Vorr. ist beschrieben. (A. P. 1 996 022 vom 4/5. 1931, ausg. 26/3. 1935.) VIELWERTH.

F. Oppenheimer, Nijmegen, Niederlande, *Umhüllen von Nahrungsmitteln.* Fleisch oder Fische werden in eine Emulsion aus zerkleinertem tier. Material, zu der Weichmachungsmittel, z. B. Glycerin, gegeben sind, eingetaucht. Anschließend wird getrocknet u. geräuchert. (Belg. P. 396 830 vom 9/6. 1933, ausg. 6/12. 1933.) VIELWERTH.

E. A. Gudkow, U. S. S. R., *Fisch- und Schweinefleischkonservierung.* Fisch oder Schweinefleisch wird in der Kälte mit den üblichen Salzlgg. behandelt, die jedoch vorher mit Rauchgasen gesätt. worden sind. (Russ. P. 36 786 vom 22/5. 1931 u. 22/10. 1932, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

Philip R. Park, Inc., San Pedro, Calif., übert. von: **Philip R. Park**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Seepflanzenprodukten*, dad. gek., daß diese, z. B. Salzkraut, zu einer Pülpe verarbeitet werden, die dann bei hoher Temp. getrocknet wird. Die Trocknung wird z. B. in einem Drehrohfen vorgenommen, in dem die Temp. bei der Eintragung des Gutes 1600—1700° F u. bei der Entnahme 230—250° F beträgt. Das erhaltene Endprod. besitzt etwa 5% Feuchtigkeit u. ist nach dem Vermahlen in Mischung mit andern Getreideprodd. als Nahrungs- u. Futtermittel verwendbar. (A. P. 1 982 595 vom 27/2. 1932, ausg. 27/11. 1934.) NITZE.

Hans Landmark und **F. W. Nagel**, Oslo, Norwegen, *Gewinnung von Futtermitteln o. dgl. aus Algen.* Die Algen werden zunächst mit verd. Säuren, vorzugsweise Mineralsäuren, behandelt u. sodann einer lediglich partiellen Auswaschung derart unterworfen, daß das Futtermittel nach dem Trocknen sauren Charakter aufweist. Die Säurebehandlung geht bei Temp. unterhalb 70° vor sich. Die durch die Säurebehandlung erhaltene Lauge ist reich an Kalisalzen u. enthält Kohlehydrate u. Protein. Durch Ein-

dampfen u. Krystallisation gewinnt man die Salze, die z. B. als Düngemittel Verwendung finden. Die bei der Krystallisation erhaltene Mutterlauge kann mit Alkali oder alkal. reagierenden Salzen behandelt werden. Hierbei wird ein im trockenen Zustand grau aussehender Stoff gefällt, der neben 50% Asche, 4,5% Protein u. 45,4% Kohlenhydrate enthält. Das Filtrat läßt sich noch auf organ. Stoffe, Salze u. J. verarbeiten. (N. P. 55 103 vom 2/2. 1934, ausg. 15/4. 1935.) DREWS.

Moorman Mfg. Co., übert. von: **Edgar V. Moorman**, Chicago, Ill., V. St. A., *Futtermittel*. Geringe Mengen elementaren J werden von größeren Mengen Tierkohle, akt. Kohle oder anderer Absorptionskohle absorbiert, worauf das Gemisch mit Futtermitteln vermengt wird. Die M. wird zu Blöcken gepreßt, welche ein haltbares, lagerfähiges u. nicht entmischbares Futtermittel darstellen, dessen J-Geh. etwa 0,015% beträgt. (A. P. 1 992 673 vom 10/4. 1933, ausg. 26/2. 1935.) KARST.

Harry C. Reiner, Clayton, Mo., V. St. A., *Melassefuttermittel*. Entwässerte, pulverförmige Melasserückstände werden mit gepulvertem Kalkstein innig vermischt. Die Trocknung der fl. Melasse kann durch Zerstäuben im h. Luft- oder Gasstrom erfolgen. Man erhält ein feingekörntes, nichthygroskop. u. lagerfähiges Prod. von heller Farbe. (A. P. 1 995 519 vom 13/4. 1932, ausg. 26/3. 1935.) KARST.

[russ.] **Lew Jakowlewitsch Auerman**, Die Technologie des Brotbackens. 2. verb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Sntabtechisdat 1935. (371 S.) 4 Rbl.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

G. O. Baerlocher, *Deutsche Wachstrohstoffe*. Vergleich von doppelt gebleichtem Montanwachs A u. TV mit Carnaubawachs fettgrau, wobei die Montanwachse hinsichtlich Lösemittelbindfähigkeit, Struktur u. Stabilität der Lösemittelpasten günstig sind. (Farben-Chemiker 6. 168—70. Mai 1935.) SCHEIFELE.

H. Briske, *Stearin*. Die Darst., Reinigung, Eigg., Handelssorten, der Versand u. die Verwendungsarten von Stearin werden mitgeteilt. (Seifensieder-Ztg. 62. 333 bis 334. 8/5. 1935.) NEU.

S. H. Bertram, *Unterscheidung von raffinierten und unraffinierten Ölen und Fetten durch elektrische Widerstandsmessung*. Die Messung des spezif. elektr. Widerstandes gibt für raffinierte Öle u. Fette Werte von etwa $3-40 \times 10^9$ Ohm, für Rohprod. $4-60 \times 10^7$ Ohm. Verschiedene Anzeichen deuten auf Schleimstoffe als Träger der elektr. Leitfähigkeit hin. Tabelle über spezif. Widerstand von 40 verschiedenen Ölen im Original. (Chem. Weekbl. 32. 296—97. 18/5. 1935. Den Haag, Lab. der N. V. Ned. Research. Centrale.) GROSZFELD.

M. N. Ghose und **H. K. Pal**, *Farbreaktionen zur Identifizierung von hydrierten Fischölen*. Zur Verschärfung der Prüfung nach TORTELLI u. JAFFÉ werden folgende Abänderungen empfohlen: 3 g des Fettes werden in 6 ccm einer Mischung von Chlf. + Eg. (1:1) gel. u. dazu im Reagensröhrchen tropfenweise aus einer Bürette Br₂ gegeben, bis eine sehr schwache Rosafärbung (gegen weißes Papier am besten zu sehen) erscheint; in der Regel genügen 2 oder 3 Tropfen. Das Reagensröhrchen wird dann beiseite gestellt, worauf innerhalb 10 Min. eine sehr charakterist. rotviolette Farbe erscheint. — Mit andern Ölen u. Talg tritt die Rosafärbung nicht auf, sondern die Farbe geht dann nach Zusatz einiger weiteren Tropfen Br₂ von Grün nach Braun über. — Andere Ausführungsform der Probe: 2,5 ccm Fett werden wie oben in Chlf.-Eg. gel., 1 ccm 10 gewichts-%ig. Lsg. von Br₂ in Chlf. zugegeben u. stehen gelassen. Mit hydriertem Seetier- oder Fischfett geht die Rosafärbung in einigen Min. in Tiefpurpur über u. hält sich lange Zeit. Gehärtete Pflanzenfette bleiben unverändert oder nehmen grüne oder grünlichgelbe Farbe an. Noch 5% Seetier- oder Fischfett sind nachweisbar. (Analyst 60. 240—41. April 1935. Calcutta, Custom House.) Gd.

W. Stüwe, *Eine volumetrische Bestimmung der Fettsäuren in Seifen*. Beschreibung einer Methode zur Best. von Fettsäuren in Seifen. Die Zers. der Seifen erfolgt in Ggw. von Ölsäure in einem Kassiakölchen. Das Fett-Ölsäuregemisch wird mit wss. Kochsalzlg. in den kalibrierten Hals des Kolbens gebracht, auf 20° abgekühlt u. die Anzahl ccm abgelesen. Nach Abzug der Ölsäure (ccm) ergeben die restlichen ccm $\times D = g$ Fettsäuren. (Chemiker-Ztg. 59. 468—69. 8/6. 1935. Uchtsprünge.) NEU.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Kuhrmann**, Dessau), *Verbesserung von mineralischen, tierischen und pflanzlichen Ölen* durch Zusatz von Perylen in Mengen von etwa 0,01—0,5%. — Durch den Zusatz des Perylens wird eine sehr haltbare Fluoreszenz hervorgerufen u. der Neigung zur Verharzung entgegengewirkt. Bei Schmierölen wird die Viscosität herabgesetzt. (D. R. P. 612 717 Kl. 23 b vom 16/5. 1931, ausg. 3/5. 1935.) BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Mathias Pier**, Heidelberg, und **August Eisenhut**, Wieblingen bei Heidelberg), *Verfahren zur Abscheidung von Asphalten und harzartigen Stoffen aus Ölen, Fetten oder Wachsen* durch Zusatz von verflüssigten, bei gewöhnlicher Temp. gasförmigen KW-stoffen, 1. dad. gek., daß man das unter Druck stehende Gemisch der Ausgangsstoffe mit den zugesetzten KW-stoffen nach Abtrennung der Hauptmenge der ausgefallten Asphalte u. harzartigen Stoffe auf einem langen Weg bis zur Entspannungsstelle führt, an der der Ausgangsstoff von dem Fällungsmittel getrennt wird. — 2. dad. gek., daß man als langen Weg ein Rohr, zweckmäßig in gewundener Form u. von geringem Querschnitt, verwendet. (D. R. P. 612 513 Kl. 23 b vom 5/11. 1932, ausg. 27/4. 1935.) BEIERSDORF.

Canadian Industries Ltd., Montreal, übert. von: **James K. Hunt** und **George H. Latham**, Wilmington, Del., V. St. A., *Behandlung von Leinöl*. Man versetzt Leinöl mit *Oxydiphenyl* u. erhitzt es auf eine Temp., die über 100°, aber unter der Verdampfungstemp. des *Oxydiphenyls* liegt. (Can. P. 329 222 vom 2/2. 1932, ausg. 10/1. 1933.) SALZMANN.

Robert André Jeanprêtre, Frankreich, *Seife* von weicher, harter oder pulvriger Beschaffenheit, bestehend aus einem Gemisch von 7,500 (Teilen) Leinöl, 3,000 Stearinsäure (bzw. einem Gemisch von Leinöl u. Marseillerseife) u. 0,750 Harz, das bei 130° erhitzt wird. Eine w. wss. Lsg. der Seife dient als *Kunstseidenschlichte*. (F. P. 740 723 vom 29/10. 1931, ausg. 31/1. 1933.) SALZMANN.

Les Produits Panamose S. A. R. L., Frankreich, *Seife*, gek. durch einen Zusatz von bis zu 10% *Saponin*, während sie sich in Flockenform befindet, jedenfalls vor dem endgültigen Schleifen, Kneten oder Formen. (F. P. 763 378 vom 23/1. 1933, ausg. 30/4. 1934.) SALZMANN.

Silk-Eze Corp., Boston, Mass., übert. von: **Eugene C. Pailer**, Rutherford, N. J., V. St. A., *Textilseife*, bestehend aus 100 (Teilen) Pflanzenölseife, 5—10 *Sericin* (bzw. Gelatine, Keratin oder Casein), 3 sulfoniertem Oliven- oder Türkischrotöl, 1 NH₄Cl u. Akaziengummi. (A. P. 1 964 006 vom 25/3. 1929, ausg. 26/6. 1934.) SALZMANN.

Jean Paul Torrens, Frankreich, *Textilseife*, bestehend aus 70 kg Na-Resinat, 95 kg Na₂CO₃ (14 Bé), 40 kg K₂CO₃ (48 Bé), 200 g *p-Toluolsulfochloramidnatrium* u. 180 kg W. Die Seife besitzt hervorragende entfettende, bleichende u. desinfizierende Eigg. (F. P. 740 780 vom 28/6. 1932, ausg. 1/2. 1933.) SALZMANN.

Lester F. Hoyt, East Aurora, N. Y., V. St. A., *Seifenpaste*, bestehend aus 10 bis 50% *Cocosnufettsäureäthanolaminseife*, 15—60% Olivenölseife u. 10—35% W. (A. P. 1 971 375 vom 9/1. 1932, ausg. 28/8. 1934.) SALZMANN.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

L. D. Galloway, *Der Feuchtigkeitsbedarf von Schimmelpilzen unter besonderer Berücksichtigung des Schimmels auf Textilien*. Die gewöhnlichen *Schimmelpilzsorten* gedeihen bei relativen Feuchtigkeiten zwischen 75 u. 95%. Die Luftfeuchtigkeit ist dabei wesentlich als die des Nährbodens. Wasscranziehende Stoffe, wie Glycerin oder MgCl₂, haben einen nur mäßig steigernden Einfluß auf den Pilzwuchs. Im Original 4 Mikrobilder. (J. Text. Inst. 26. Trans. 123—29. April 1935.) FRIEDEMANN.

W. L. Savell, *Chlorbleiche. Technik der Chlorbleiche* unter Benutzung der Einrichtungen der **MATHIESON ALKALI WORKS**. Herst. von *Na-Hypochlorit* aus fl. Cl₂ mit 99,8% Reinheit u. Ätznatron mit rund 98% NaOH. Die Stammlsg. wird gewöhnlich mit 30 g akt. Cl₂/l, selten bis zu 60 g, angesetzt. 100 lbs. Cl₂ verbrauchen 112,5 lbs. NaOH rein, bzw. 115 lbs. mit 98%. Der NaOH-Überschuß soll klein sein u. im allgemeinen 1 g/l nicht überschreiten; es ist unrichtig, daß ein großer Alkaliüberschuß das Hypochlorit stabilisiere; es braucht nur genügend Alkali zur Abbildung der Luft-CO₂ da zu sein. Nur bei Anlagen zum Numpumpen u. Betropfen sind 2 g NaOH-Überschuß/l zulässig. Die Stammlsg. wird zum Verbrauch 10—12-mal verdünnt. Die

Ware wird entweder k. 1—12 Stdn. gebleicht oder bei 90° F 15 Min. wie bei der Küpenfärberei durch die Bleichflotte gezogen. Ab 120° F wird die Chloratbildg. stark. Rohbaumwolle wird mitunter im Holländer bei 140° F gebleicht, Ketten in leicht angesäuerter Flotte. Für das Hypochlorit vermeide man alle angreifbaren Metalle u. nehme Steinzeug u. mit Hartgummi ausgekleideten Stahl. Es wird ein Spezial-Vakuumventil u. eine Apparatur zur Hypochloritherst. beschrieben. Da die Temp. der Lauge für jedes absorbierte g Cl₂ um rund 0,6° F steigt u. eine Endtemp. von 100° F am günstigsten ist, so muß man die Natronlauge auf 82° F einstellen. Zum Schluß Tabellen für die benötigten Cl₂- u. NaOH-Mengen für bestimmte Hypochloritlsgg. Auf den Wert guter Bänche u. gleichmäßiger Bleichlaugenstärke wird kurz hingewiesen. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 189—92. 8/4. 1935.) FRIEDEMANN.

Fritz Ohl, *Stärke und Leim in der Textilindustrie*. Allgemeine Übersicht. (Gelatine Leim, Klebstoffe 3. 51—54. März/April 1935.) FRIEDEMANN.

George D. Kratz und William M. Spencer, *Verwendung von Latex zum Imprägnieren von Textilwaren*. (Rayon Melliand Text. Monthly 16. 76—79. Jan. 1935. — C. 1934. II. 4037.) FRIEDEMANN.

—, *Bleichen und Färben der Rohmaterialien für die Fabrikation von Bindfäden, Seilen, Kabeln und Bürsten*. Eingehende Besprechung des Gesamtgebietes; Materialien für Schnüre u. Seile: *Jute*, ihre Ölung, Bleiche u. Färbung in Schwarz u. in bunten Tönen, *Hanf*, Bleiche u. Färbung, *Manilahanf* u. *Phorum tenax* (Faserpflanze aus Neuseeland). (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 13. 93—95. 167—69. 253. April 1935.) FRIEDEMANN.

H. Schmid, *Über die Verunreinigungen der Rohwolle*. Allgemeine Angaben u. Beispiele für den Geh. der Rohwollen an Nichtwollprodd. Analyt. Best. des Wollfetts; Kennzahlen des Wollfetts aus Bzn.-, Ä.- u. Acetonlsg. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 231. 26/5. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Die Nachwäsche — ein umstrittener Arbeitsgang*. Das Für u. Wider bei der Nachwäsche der Wolle vor oder nach dem Kämmen; das Blauen der Wolle, um sie weißer erscheinen zu lassen; Vermeidung des Verfilzens der Wolle durch schonende Wäsche auf kurzer Flotte; Wahl der Seife, am besten einer Ammonium-Oleinseife oder einer der heutigen Seifen aus sulfonierten Fettalkoholen, wie *Ocnol* oder *Gardinol*, die gegen hartes W. unempfindlich sind. Zum Blauen sind bas. Farbstoffe, wie *Methylviolett*, gebräuchlich; *Ultramarin* hält Vf. wegen seines durch Säuren abspaltbaren S für unratsam. (Rayon Melliand Text. Monthly 16. 70—71. Jan. 1935.) FRIEDEMANN.

Milton Harris und Joseph R. Kanagy, *Die Amino-Stickstoffgehalte von Wolle und Kollagen*. Zwecks Feststellung der färber. Eigg. desaminierter Wolle haben TROMAN, SPEAKMAN u. a. die freien Aminogruppen der Wolle bestimmt, indem sie dieselben durch Einw. von HNO₂ zu N- u. -OH-Gruppen umsetzten. Vff. führten die Bestst. mit einer Apparatur von VAN SLYKE aus, bei der die 40-cem-Bürette durch eine solche zu 3 cem ersetzt war. Die Wollmuster wurden mit A., Ä. u. W. gereinigt u. gemahlen. Das *Kollagen* wurde aus Standard Hautpulver bereitet. Während bei *Glycin* aller Amino-N durch NO₂H in 5 Min. frei gemacht wird, nimmt die N-Entw. bei Wolle u. Kollagen mit der Zeit zu u. ist in 24 Stdn. noch nicht vollendet (vgl. dazu SPEAKMAN u. HIRST, C. 1933. I. 3949). Nach VAN SLYKE geben die *Aminosäuren* n. N-Werte; ein abweichendes Verh. zeigt nur das *Arginin*. Dieses enthält einen Guanidinkern u. eine α-Aminogruppe. Nach 5 Min. Einw. von NO₂H ist die N-Menge, welche der α-Aminogruppe entspricht, abgespalten, der restliche N geht analog dem Verh. von Wolle u. Kollagen langsam fort; nimmt man an, daß dieser N-Anteil nur dem Guanidinkern entstammt, so kann man aus dem Gesamt-N u. dem langsam abgespaltenen N den Arginingeh. des Musters errechnen. Zieht man den aus dem Guanidin herstantommenden N vom Gesamt-N der Wolle oder des Kollagens ab, so erhält man als wirklichen Amino-N 2,53% bei Wolle, 2,77% bei Kollagen. Die einschlägige Literatur wird berücksichtigt u. aufgeführt. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 182—87. 8/4. 1935.) FRIEDEMANN.

J. G. Brockbank, *Neue Methoden zur Behandlung von Grubenholz*. Grubenholz (*Eucalyptus saligna*) wurde im Tauchverf. k. mit *Green Cuprinol* behandelt, einer Lsg. von Cu- u. Zn-Salzen, die beim Verdunsten des Lösungsm. die Cu- u. Zn-Verbb. als unl. Rückstände im Holz läßt (Hersteller: THE IMPERIAL SMELTING CORPORATION, LIMITED). Beim Tauchverf. wurde während der bis jetzt 4-jährigen Beobachtung völliger Schutz festgestellt, bei Aufbringung im Bürstverf. nach 2 Jahren schwache, nach 3 Jahren starke Fäulnis. *Kreosol* erfordert Tränkung unter Hitze u. Druck, das

Bürstverf. ist ausgeschlossen. Die Wrkg. des Kreosots ist gut, doch werden sein Geruch u. die Brennbarkeit kreosotgetränkten Holzes als Nachteile betrachtet. (Min. J. 189. 380—81. 25/5. 1935.) FRIEDEMANN.

P. Brenner, *Vergütetes Holz*. Verss. der Vergütung des Holzes durch volle u. lagenweise Tränkung mit Kunstharz u. durch Zwischenlagen aus Kunstharz. Das letztere Verf. liefert geschichtete Hölzer von guter Formbeständigkeit u. Verleimbarkeit. (Z. Ver. dtsch. Ing. 79. 675—76. 1/6. 1935.) SCHEIFELE.

Martti Levón, *Verhinderung der Holzverfärbung*. *Schnittholz* nimmt bei der Lagerung leicht eine dunkle, oft bläuliche Färbung an. Dies kann durch luftige Anordnung der Holzstapel oder durch schnelle, künstliche Trocknung verhindert werden, oder aber durch Imprägnierung mit baktericiden Chemikalien. Vf. hat Verss. mit dem schwed. „Nekyan K. B.“, dem deutschen „Fungimors“ u. den amerikan. „Lignasan“ u. „Dowicide“ angestellt. „Lignasan“, Äthylmercurichlorid enthaltend, wird von DU PONT DE NEMOURS, „Dowicide“ (hauptsächlich gechlortes Phenol) von der DOW CHEM. CO. hergestellt. Diese beiden letzteren Mittel gaben die besten Resultate. Eintauchen der Bretter während $\frac{1}{4}$ Min. in eine 0,2%ig. Lsg. von Lignasan, bzw. eine 0,4—0,8%ig. Lsg. von Dowicide schützten die Bretter während der n. Sommerlagerung. Erst im Spätherbst u. Winter trat eine wenig bedeutende Verfärbung der Bretter ein. (Suomen Paperi-ja Puutavara-lehti 1935. 256—62. April. [Orig.: engl.] FRIEDEMANN.

W. Brecht, *Arbeiten an einem Versuchsholzschleifer*. (Papierfabrikant 33. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 113—18. 121—27. 129—30. 14/4. 1935.) FRIEDE.

A. J. Brax, *Der Wert der Asknorrenfasern für die Papierfabrikation*. Die Knorren von den Astansätzen sind infolge ihres hohen Harzgeh. u. ihrer geringwertigen Faser eine Erschwerung des n. Aufschlußprozesses. Man verwendet neuerdings den sogen. *Ästestoff* für Packpapiere. Sulfitästestoff ist leicht aufzuschlagen, doch ist die Einreißfestigkeit bei dem Sulfatstoff höher. In Mischung mit Schliff gibt der Ästestoff brauchbare Druck- u. Packpapiere. (Suomen Paperi-ja Puutavara-lehti 1935. 300—09. 309 bis 312. April. [Orig.: finn.; Ausz.: engl.] FRIEDEMANN.

Judson A. De Cew, *Besondere Typen von Harzleim und ihre physikalischen Eigenschaften*. (Pulp Paper Mag. Canada 36. 279—81. Mai 1935. — C. 1935. I. 3739.) FRIEDE.

O. F. Neitzke, *Grundzüge des Bennett-Verfahrens zur Harzleimherstellung*. Apparatur, bestehend aus einem Schmelzkessel für die Harze, Wachse usw., einer Laugenlöserci u. einer mit 1000—1500 Touren/Min. laufenden Dispergiervorr. Es können verarbeitet werden: Harze, Paraffinwaxse, Montanwaxse, amorphe Waxse (hochmolekulare KW-stoffe) u. Asphalte. Daraus können mit Hilfe von NaOH hergestellt werden: Harzleime, Harz-Wachseleime, Reinwachseleime u. Asphalt-emulsionen. (Paper Trade J. 100. Nr. 17. 39—41. 25/4. 1935.) FRIEDEMANN.

R. W. Sterns, *Die Verwendung von Rückwasser bei der Zeitungspapierherstellung*. Berechnung des Verbrauches an Rückwasser u. Frischwasser für Zeitungspapier aus rund 83% Schliff u. 20% Sulfstoff (3% für Verlust!). Vermeidung von Faserverlusten durch Anwendung von Vakuumfiltern mit Sulfstoff als Filtermaterial, Bekämpfung des *Algenwuchses* in den Rohrleitungen durch Chlor oder Chloramin, Gesichtspunkte für u. gegen die Ausnutzung der Schleifwärme des frischen Schliffs, Einfluß der Frischwasserzuführung auf Alaungeh. u. Acidität des Rückwassers. (Paper Mill Wood Pulp News 58. Nr. 18. 17—18. 4/5. 1935.) FRIEDEMANN.

M. Dérivé, *Das Färben der Papiere*. Zusammenfassung der früheren Arbeiten des Vf. (vgl. C. 1934. II. 1228. 2315. 1935. I. 2918). Das Färben geschieht herkömmlicherweise in der M., durch Tauchen oder durch Aufbürsten der Farbstofflsg. Färben im Stoff mit bas., sauren, direkten, Schwefel-, Küpen- u. Pigmentfarben. Synthet. Pigmente vom Typ des *Solanthrène Bleu NRSP* (KÜHLMANN), die bei ihrer schwachen Affinität zur Faser allerdings einer kräftigen Leimung bedürfen; ähnlich sind die *Lutetiafarbstoffe*. Möglichkeit, direkte u. saure oder bas. u. saure Farbstoffe zu kombinieren. Tauchfärben durch Hindurchführen der Papierbahn durch eine Lsg. direkter, saurer oder bas. Farbstoffe; geeignet für dünne, wenig beschwerte Papiere. Besprechung verschiedener Umstände, die auf die Färbung einwirken, wie W., Beschwerung, tote Fasern, Temp. u. p_H beim Färbeprozess. Verh. von reinen Lumpenpapieren, Löschpapier, Pergament u. Pergamyn. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 13. 97—99. 171—73. 255—57. April 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Schwer entflammbar Papiere*. Zur Erschwerung der Entflammbarkeit von Papieren werden Ammonsalze, Borate u. zahlreiche Metallsalze verwandt. Zur Imprägnierung im Stoff setzt man z. B. im Holländer für 100 kg Stoff 20—60 g ZnSO₄

u. ebensoviel H₂SO₄, sowie 250 g CaCl₂ zu. Dann gibt man 2—4 kg Talgseife, 2—4 kg Leim u. 5—10 kg Alaun zu. Zum Tränken fertigen Papiers nimmt man 10 Teile Na₂CO₃ oder K₂CO₃ u. 4 Teile Ammonborat in 100 W. Die Imprägnierung mit Ammonsalzen soll die Nichtentflammung bei 300—400° erreichen. Neu sind der *Cellon-Feuerschutz* u. die auf Ammonbasis beruhenden Mittel „Locron“ u. „Intrammon“. Speziell für Dekorationsstoffe sind „Ornitin“ u. „Horizont-Feuerschutz“ bestimmt. (Papier-Ztg. 60. 768. 29/5. 1935.) FRIEDEMANN.

I. I. Kowalewski, *Anwendung von Oberflächenerscheinungen bei der Papier- und Zellstoffgewinnung. I. Schwierigkeiten durch Harze und ihre Beseitigung durch Flotationsmethoden.* Vorl. Mitt. Ungebleichtem Zellstoff (Ätherauszug: 1,00%) wurde in einem Laboratoriumsflotationsapp. bei 35° in 45 Min. mittels 2,80/100ig. Kerosinflotten bis zu 47,2% der Harze u. Fette entzogen. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyshlennost] 12. Nr. 2/3. 15—26. 1933.) H. SCHMIDT.

Aleks. Lampén, *Entfernung des Harzes aus Sulfitzellstoff.* Beim Kochprozeß wird durch Sprengung der Medullarzellen u. Harznester das Harz freigemacht u. verflüssigt; bei der Wäsche des Stoffs mit k. W. schlägt sich dies Harz halbf. auf den Fasern nieder. Wird der Stoffbrei der Papiermaschine zugeführt, so ist der Hauptteil des Harzes als freie Suspension vorhanden u. führt auf der Maschine zu den bekannten Harzschwierigkeiten. Der Umstand, daß die Cellulose auch in dünner Schicht als Filter wirkt, macht eine rein mechan. Entfernung des Harzes schwierig. Bei der *TORNATOR ZELLSTOFF-FABRIK* in *Tainionkoski* wurde ein App. aufgestellt, der durch ein System fraktionierter Siebung diese Filterbildg. unmöglich macht. Der ursprüngliche (T-)Stoff tritt in ein Schaufelrad ein, das ihn an ein Sieb wirft, das W. u. Harzemulsion durchläßt, aber den Stoff zurückhält. Dieser tritt durch besondere Öffnungen aus u. wird als gereinigter L-Stoff gesammelt. Die durch das Sieb durchgehenden Fasern bilden den etwas dunklen H-Stoff mit 4,5—7% Harz. Man schickt ihn ein zweites Mal durch die Maschine. Ein geringer Anteil aus ganz kurzen Fasern mit 12—25% Harz u. dunkler Farbe, der O-Stoff, geht am besten ins Abwasser. Der L-Stoff macht 92—94% der Ausgangsmenge aus u. hat rund 60% des ursprünglichen Harzes. Bleichbarkeit u. α -Geh. sind besser als vor der Behandlung. Die Harze der verschiedenen Fraktionen sind hinsichtlich A.- u. Ä.-Anteil u. Löslichkeit in Pae. kaum verschieden. Als Harzgrenzen können nach Erfahrungen von *TORNATOR* 0,7% für fettdicke u. 0,9% für gewöhnliche Papiere gelten. Diese Werte werden bei der beschriebenen Reinigungsart leicht erreicht. (Suomen Paperi-ja Puintavalehti 1935. 279—86. 286—88. April. [Orig.: finn.; Ausz.: engl.]) FRIEDEMANN.

—, *Die Wichtigkeit gewisser organischer Produkte für die Verbesserung der Fasern.* Neue Behandlungsweisen für Stoffe u. Garne: Erhöhung der Knitterfestigkeit durch Behandlung mit *Kunsthharzen* (*TOOTAL BROADHURST LEE AND CO.*), Einverleibung von Aminen in Fasern (F. P. 615 134 mit Zusatz 40 532 vom 3/12. 1930. C. 1932. II. 3501), insbesondere auch in Viscose. Behandlung von Kunstseide mit *Kunsthharzen* auf Basis von *Glycerin-Phthalsäureanhydrid* (*INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC CO.*, New York). Kritik dieses Verf. u. Besprechung der Rolle des NH₃ bei der Bldg. von *Kunsthharzen*. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 13. 159—63. März 1935.) FRIEDEMANN.

Ernst Unger, *Bericht über die im Jahre 1934 innerhalb der Festigkeitskommission durchgeführten Arbeiten.* Übersicht. Besprochen werden die Erfahrungen bei der Mahlung mit der *Jokromühle* u. bei der Blattherst. mit dem „*Rapid-Köthen*“-App. (Papierfabrikant 33. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 153—58. 161—65. 12/5. 1935.) FRIEDEMANN.

Bruno Schulze, *Mitteilungen zur Papiermikroskopie aus dem Staatlichen Material-Prüfungsamt zu Berlin-Dahlem.* 1. *Echtes Pergamentpapier* wird am sichersten durch seinen Amyloidgeh. erkannt. Man verwandelt das Muster mit KMnO₄ in einen Faserbrei u. gibt auf dem Objektträger einige Tropfen J-KJ-Lsg. zu. Nach einigen Sek. tupft man die Lsg. ab u. gibt 1—2 Tropfen W. zu: *Amyloid* zeigt sich durch Blaufärbung an. Etwaige Stärke ist mkr. erkennbar. 2. Die Unterscheidung von gebleichtem Sulfit- u. Sulfatstoff mit Na₂CO₃ u. *C. P. Brasilin* nach *SHAFFER* (C. 1933. I. 4072) war nach Vers. des Vf. nicht möglich. 3. *Linters* u. *Baumwollfasern* können in Papieren mkr. unterschieden werden, da die kurzfasrigen Linters mehr natürliche Faserenden aufweisen. Färbt man den zu untersuchenden Faserbrei 3 Min. mit einer 0,5%ig. Lsg. von *Rhodamin 6 GD extra*, wäscht, behandelt mit 5%ig. Na₂CO₃-Lsg., wäscht u. betrachtet unter dem Fluoreszenzmikroskop, so fluorescieren Linters überwiegend blauviolett,

während Baumwolle rotviolett, gelb u. blau erscheint. 4. Die Methode nach SCHULZE zur Unterscheidung von Zellstoff u. Holzschliff (C. 1932. I. 1596. 2403) hat sich bewährt, zur Prüfung des Aufschlußgrades von Zellstoffen ist sie naturgemäß nicht geeignet. (Papierfabrikant 33. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 165—67. 12/5. 1935.) FRIEDEMANN.

J. Grant, *Ultraviolettes Licht als Hilfsmittel in der Papierfabrikation*. Allgemeines über *ultraviolettes Licht*. Verwendung zur Prüfung der Zellstofffaser, des Mahlungsgrades (vgl. H. RESS, C. 1934. II. 3695), der Farbstoffzusätze, der Leimung u. Beschwerung, der Fehler u. Flecken, der Stoffzus. — gebleichter u. ungebleichter Sulfitt- u. Sulfatstoff — (vgl. NOSS u. SADLER, C. 1933. II. 2479) unter Verwendung der *Leitzschen Ultrapaklampe*, der W.-Durchlässigkeit (vgl. GRANT, C. 1935. I. 1639), des Farbausbleichens, der Rasuren u. Fälschungen, der Wasserzeichen (vgl. Vf., C. 1935. I. 3223) u. der präparierten Geheimpapiere. (Wld. Paper Trade Rev. 103. 1463—70. 1506—08. 1548—50. 1588—92. 1666—70. 24/5. 1935.) FRIEDEMANN.

J. R. Womersley, *Zwei Nomogramme zur Berechnung der Fließbarkeit von Celluloselösungen*. Das erste der im SHIRLEY INSTITUTE ausgearbeiteten Nomogramme ist zur Berechnung der *Viscosität von Cellulose* in *CuO-Ammoniak*, gemessen mit einem einfachen Capillarviscosimeter, bestimmt. Das zweite dient der Umrechnung von Messungen mit einer bestimmten Cellulosekonz. in die Werte für höher oder niedriger konz. Lsgg. (J. Text. Inst. 26. Trans. 165—70. Mai 1935.) FRIEDEMANN.

D. S. Davis, *Zellstoff-Viscositätsnomographen*. *Nomogramme für die Viscositätsbest.* in *CuO-Ammoniak* gemäß dem Standard T 206 m der Tappi (CUPRAMMONIUM DISPERSE VISCOSITY OF PULP). Bei diesem Test wird Cellulose entsprechend 1 g ofentrockenen Zellstoffs auf 100 ccm in einer Lsg. mit 15 g Cu/Liter u. 200 g NH₃/Liter gel. u. die Ausflußzeit der zwischen zwei Marken befindlichen Fl. aus einer Capillare bei 20° gemessen. Die gesuchte Viscosität ist eine Funktion der gemessenen Ausflußzeit, des spezif. Gewichts der Lsg. u. der Konstanten der Capillarröhre. Es werden zwei Nomogramme zur Umrechnung der Viscosität in Centipoisen gegeben, von denen das zweite, einfachere, für ungebleichte Stoffe mit hoher Auslaufzeit gedacht ist. (Paper Ind. 17. 101. Mai 1935.) FRIEDEMANN.

Aage Christian Thaysen, *Poolc, England, Behandlung von Cellulosefasern und Textilien*. Textilstoffe, insbesondere auch Fischnetze aus Baumwolle, Leinen, Hanf o. dgl. werden nach einer Vorbehandlung mit wasserlöslicher Fl., z. B. Eg., Aceton oder Kochen in W. oder Alkalilauge, wonach der Feuchtigkeitsgeh. der Fasern etwa 2% beträgt, in üblicher Weise mit einem Gemisch von 5—10% Essigsäureanhydrid, 91,96—89,96% Eg. u. 0,04% HClO₄ soweit verestert, daß die Gewichtszunahme noch unter 18% liegt. Die Stoffe sind widerstandsfähiger gegen Abnutzung u. insbesondere gegen Bakterienbefall. (E. P. 399 952 vom 23/7. 1932, ausg. 9/11. 1933.) SALZMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Nicodemus und Walter Schmidt, Frankfurt a. M.-Höchst), *Herstellung von Aminodisulfonsäuren*, dad. gek., daß man ungesätt. aliphat. Disulfonsäuren bzw. deren Salze mit NH₃ oder primären oder sekundären Aminen umsetzt. — Z. B. erhitzt man 260 g des Na-Salzes der *Buten-(2)-disulfonsäure-(1,4)* im Autoklaven mit 1000 g 40%ig. wss. *Methylamin* (I) 5 Stdn. auf 180—185° unter 30—32 at Druck. Man erhält 233 g des Na-Salzes der *2-Methylaminobutan-1,4-disulfonsäure*. In ähnlicher Weise wird *Buten-(1)-disulfonsäure-(3,4)* mit I in *1-Methylaminobutan-3,4-disulfonsäure* umgewandelt. Mit NH₃ erhält man die *Aminobutan-1,4-disulfonsäure*. Die Prodd. dienen als Hilfsmittel in der *Textilindustrie*. (D. R. P. 612 536 Kl. 12 q vom 21/9. 1933, ausg. 27/4. 1935.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Halbbare Lösungen von Aluminiumformat oder -acetal durch Zusatz von Harnstoff* (I), *Thioharnstoff* (II) oder deren Salzen oder Derivv. — Man setzt z. B. 0,8% I oder 1,2% II oder 1,2% des Oxalats von I, oder ein Gemisch von 0,6% II, 0,4% I u. 0,4% *Formylharnstoff* zu. Brauchbar sind ferner *Methyl-derivv.*, *Acetyl-*, *Diacetyl-*, *Chloracetyl-*, *Methylacetyl-*, *Malonylharnstoff* oder Salze von I mit *Malon-*, *Bernstein-*, *Fumar-*, *Äpfel-*, *Wein-*, *Citronensäure*. — Die Lsgg. lassen sich zum Imprägnieren von Textilien verwenden. (F. P. 778 548 vom 17/9. 1934, ausg. 18/3. 1935. D. Prior. 16/9. 1933.) ALTPETER.

B. W. Baljasnikow, U. S. S. R., *Kolonisieren von Bastfasern*. Die Fasern werden in einer 5—30%ig. Alkalichloridlsg. bei etwa 0,01—0,06 Amp. pro qcm der Elektrolyse unterworfen. (Russ. P. 36 581 vom 8/8. 1928, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

D. W. Stepanow, A. A. Kusnetzowa und E. M. Poppe, U. S. S. R., *Kolonieren von Bastfasern.* Ausbildg. des Verf. nach Russ. P. 36 581 dad. gek., daß der Alkalischloridlg. 0,05—5% Alkalioxalat u. 0,001—1% Na₂SO₃ zugesetzt werden. (Russ. P. 36 580 vom 21/10. 1929, ausg. 31/5. 1934. Zus. zu Russ. P. 36 581; vgl. vorst. Ref.)

RICHTER.

Jalmar Esaias Heiskanen, Helsingfors, Finnland, *Kontinuierliches Bleichen von Zellstoff.* Zu Schwed. P. 76 898; C. 1934. II. 1058 ist nachzutragen, daß vor oder nach dem Bleichen der Dickmasse eine Behandlung des Gemisches in dünner oder fl. Form mittels Bleich- oder Neutralisationsstoffen erfolgt. Diese werden kontinuierlich in die Zellstoffmasse eingemischt. Hierzu verwendet man vor dem Bleichkammer- oder dem Neutralisationssystem angebrachte Schrauben, Zentrifugalpumpen o. dgl. (Finn. P. 16 379 vom 20/9. 1932, ausg. 30/4. 1935.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von primären oder sekundären Celluloseesterlösungen* zwecks unmittelbarer Verarbeitung zu Fäden oder Filmen. Ein Acetylierungsgemisch bestehend aus 172,5 (Gewichtsteilen) Celluloseacetat (CH₃COOH 54—55%), 308 CH₃COOH, 466 CH₂Cl·CH₂Cl, 50,5 W., 1,3 Na₂SO₄ u. 1,4 NaCl wird mehrmals bei 45° mit 300 W. ausgeschüttelt. Nachdem auf diese Weise 85% freie Säure entfernt worden sind, fügt man etwa die 10-fache Menge des vorhandenen W. an CH₂Cl·CH₂Cl zu u. dest. das azetrophe Gemisch ab. Man erhält eine klare Lsg., die mit 250 A. versetzt wird, um restliche CH₃COOH zu verestern. Nach dem Neutralisieren mit NaHCO₃ u. Filtrieren erhält man eine klare Lsg., welche ohne weiteres verarbeitet werden kann. (F. P. 773 380 vom 17/5. 1934, ausg. 16/11. 1934. D. Prior. 31/5. 1933.)

SALZMANN.

Henry Dreyfus, London, *Herstellen von Folien und Filmen.* Man bringt vor dem Niederschlagen der filmbildenden Lsg. auf den sich bewegenden Träger eine sich gegenüber der Lsg. neutral verhaltende Schicht (Wachs) auf, die zeitweilig als Oberfläche zur Aufnahme der erwähnten Lsg. dient. (Can. P. 346 781 vom 12/1. 1933, ausg. 18/12. 1934.)

SCHLITT.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Alfred D. Slack, Rochester, N. Y., V. St. A.,** *Glasähnliche Cellulosederivatfilme mit rauher Oberfläche* erhält man durch eine Behandlung der Filmoberfläche mit einer 50—80° w. Lsg. folgender Zus.: 20—25 g Ammoniumthiocyanat, 30—50 cem NH₄OH (28%ig), 20—10 cem Aceton u. 35—15 cem W. Von besonderem Vorteil ist das Verf. für Kinofilme, welche beschritten werden sollen. (A. P. 1 969 481 vom 15/1. 1932, ausg. 7/8. 1934.)

SALZMANN.

British Celanese Ltd., London, *Cellulosederivatmasse, gek. durch einen Geh. an gegebenenfalls an der Aminogruppe alkyliertem α-Naphthalinsulfonamid oder p-Toluolbenzoylsulfonamid* (p-CH₃·C₆H₄·SO₂·NH·CO·C₆H₅, F. 144°) als Weichmachungsmittel. Als Verwendungszweck werden künstliche Gebilde aller Art angegeben. (E. PP. 417 871 u. 417 872 vom 13/4. 1933, ausg. 8/11. 1934. A. Prior. 16/4. 1932.)

SALZMANN.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Thomas F. Murray jr. und Cyril J. Staud, Rochester, N. Y., V. St. A.,** *Plastische Massen aus Cellulosederivaten.* Man löst beispielsweise 100 (Teile) Celluloseacetat (CH₃COOH-Geh. 38—42%) in 500 Aceton, das ein Gemisch von 75 cem Cyclohexanol u. 7,5 g o-Kresyl-p-toluolsulfonat enthält. Die M. ergibt hervorragend geschmeidige Filme bzw. läßt sich zu Fäden, Lacken u. Verpackungsmaterial verarbeiten. (A. P. 1 954 326 vom 12/9. 1930, ausg. 10/4. 1934.)

SALZMANN.

Harry S. Mork, Brookline, Mass., V. St. A., *Plastische Massen aus Cellulosederivaten, gek. durch einen Geh. an o-Phenylphenol* gegebenenfalls in Mischung mit Triphenylphosphat. Verwendungszweck: Lacke, Filme, Fäden u. plast. Massen. (A. P. 1 979 986 vom 20/5. 1931, ausg. 6/11. 1934.)

SALZMANN.

Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, und Otto Faust, Berlin-Friedenau, *Herstellung von plastischen Massen aus Celluloseverbindungen.* Die nach dem Verf. des N. P. 50 433 aus einer einzigen Holzsorte, z. B. aus entrindeter Fichte, gewonnene Cellulose wird z. B. nitriert. Die hierbei erhaltene Kollodiumwolle wird unter Zusatz von Campher mit Butylacetat verknetet, bis eine homogene, zu Platten verarbeitbare M. erhalten ist. Vgl. hierzu F. P. 752 797; C. 1934. I. 638. (N. P. 54 950 vom 16/5. 1933, ausg. 4/3. 1935. Zus. zu N. P. 50 433; C. 1933. II. 4384.)

DREWS.

Louis Light, London, *Plastische Massen aus Benzylcellulose* für Filme, Lacke u. Formstücke, gek. durch einen Geh. an chloriertem Diphenyl (Cl-Geh. 43%, Viscosität: 46 Sek.; Handelsbezeichnung: „Aroclor 1254“), das gemeinsam mit einem Lösergemisch von z. B. 35 (Teilen) Bzl., 6 A., 4 Butylalkohol u. 3 Butylacetat verarbeitet wird. (E. P. 397 773 vom 16/2. 1933, ausg. 21/9. 1933.)

SALZMANN.

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von plastischen Massen, Filmen und Fäden aus Cellulosefett-säureestern* bzw. -mischestern, gek. durch die Verwendung von *Ricinsäureestern, Acetylricinsäure* oder *acetyliertem Ricinusöl* bzw. deren Gemisch als Weichmachungsmittel. Verfahrensgemäß hergestellte 0,1 mm dicke Filme besitzen eine Falzzahl von 50—100. (F. P. 773 372 vom 17/5. 1934, ausg. 16/11. 1934. D. Prior. 30/5. 1933.) SALZMANN.

Arden Box Toe Co., Watertown, Mass., übert. von: **Stanley P. Lovell**, Newton, Mass., V. St. A., *Herstellung von Schuhkappensteifen*. Zwei durchlochte u. stark poröse Gewebebahnen werden durch Auftragen eines viscosen Celluloseesterklebstoffes miteinander verklebt u. dann beiderseitig mit einer Faserstoffschicht versehen, die man ebenfalls mit einem Celluloseklebstoff aufklebt. Der so hergestellte Schichtkörper wird nun zur Erzielung einer genügenden Festigkeit in ein Lösungsm. eingetaucht, insbesondere verwendet man ein Bad aus Aceton, A. oder Glykolestern. Gleichzeitig werden Vorr. zur Ausübung des Verf. beschrieben. (A. P. 1 983 622 vom 26/6. 1931, ausg. 11/12. 1934.) SEIZ.

United Shoe Machinery Corp., Paterson, N. J., V. St. A., übert. von: **Lucien P. Mellerio**, Leicester, England, *Herstellung von Schuhkappensteifen*. Ein grobmäschiges Gewebe wird beiderseitig mit einer Filzbahn unter Verwendung eines Klebstoffes, bestehend aus einer Mischung aus Leim oder Stärke u. Kautschukmilch, verklebt. Der so hergestellte Schichtkörper wird dann mit einer h. Mischung aus 90 (Teilen) Kolophonium u. 10 Montanwachs imprägniert. (A. P. 1 991 464 vom 29/9. 1931, ausg. 19/2. 1935. E. Prior. 24/10. 1930.) SEIZ.

American Brake Materials Corp., New York, übert. von: **William A. Blume**, Detroit, Mich., V. St. A., *Reibungskörper*, dad. gek., daß er als Bindemittel lediglich polymerisiertes Öl enthält. (Can. P. 328 811 vom 14/11. 1931, ausg. 27/12. 1932.) SARRE.

Canadian Raybestos Co., Ltd., Peterborough, Ontario, Canada, übert. von: **Izador J. Novak**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Herstellung von Reibungskörpern*, indem man einen Grundkörper aus Asbestfasern mit einem oxydierbaren Bindemittel tränkt u. in einer oxydierenden Atmosphäre erhitzt, dad. gek., daß man den Grundkörper nach dem Tränken u. vor dem Erhitzen mit Öffnungen von genügender Tiefe versieht, damit flüchtige Stoffe aus dem Innern des Körpers entweichen können u. Luft an das Innere heranzutreten vermag. (Can. P. 328 829 vom 25/1. 1932, ausg. 27/12. 1932.) SARRE.

World Bestos Corp., Paterson, N. J., übert. von: **William Naufeldt**, Clifton, N. J., V. St. A., *Herstellung von Bremskörpern*. Man kondensiert Kresol (I) vom spezif. Gewicht 1,025 bei 15°, das 97—99% Säuren besitzt u. zu 90% zwischen 208—225° dest., mit was. CH₂O, z. B. 6 (Gewichtsteile) I mit 3½ 40%ig. CH₂O u. 1 NH₄OH von 26° Bé, imprägniert mit der Lsg. des erhaltenen harzartigen Kondensationsprod. einen Fasergrundkörper, z. B. ein Asbestgewebeband, u. erhitzt dieses Band bis auf 350°, wobei das Harz schmelzbar bleibt u. l. in Aceton. Ein pflanzliches Öl, wie Holzöl o. dgl. kann zugesetzt werden. Derartige Bremskörper sollen auf der Bremstrommel nicht schleifend wirken. (A. P. 1 980 221 vom 9/7. 1931, ausg. 13/11. 1934.) SARRE.

Kirchbach'sche Werke Kirchbach & Co., Coswig i. Sa., *Bremsbelag*. Man versieht den metall. Bremszylinder in einem Autoklaven mit Asbest, der mit *Bakeliten* getränkt bzw. bestäubt worden ist, u. läßt bei erhöhter Temp. hohen Druck (bis zu 20 000 at) einwirken. Bei der Benutzung des Bremskörpers sind Schmiermittel überflüssig, obwohl gerade Feuchtigkeit u. Öl nicht schädlich wirken; andererseits kann der Zusatz von Graphit u. gegebenenfalls Messingdraht vorteilhaft sein. (It. P. 267 453 vom 7/2. 1928. D. Prior. 12/2. 1927.) SALZMANN.

Brynjulv Abrahamsen, Lysaker, Norwegen. *Bestimmung des Wasserablaufes aus Papierstoffbrei auf Drahtgaze*. Ein Stoffbrei von bekanntem Wassergeh. wird unter Druck auf die Gaze gebracht u. das dabei durchfließende W. wird durch neuen Stoffbrei ersetzt, so daß in der Prüfkammer stets eine konstante Stoffbreimenge enthalten ist. Die Menge des ablaufenden W. wird bestimmt. — Zeichnung. (Can. P. 333 670 vom 9/12. 1931, ausg. 4/7. 1933.) M. F. MÜLLER.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Erich Boye, *Probleme der Torfverwertung*. Verwendungsmöglichkeiten für Torf. Vermischung mit Heizölen. Brikettierung. Verkokung u. ihre Nebenerzeugnisse.

Bitumenextraktion. Abwasserreinigung. Herst. minderwertiger Papierarten, plast. Massen, schwarzer Farben, von Steinen, Korkersatzmitteln. Verzuckerung. Gewinnung von Gerbstoffen u. Düngemitteln. Schrifttum. (Angew. Chem. **48**. 347—52. 15/6. 1935. Darmstadt.) SCHUSTER.

P. B. Place, *Analysen amerikanischer Kohlen*. Zusammenstellung von Immediat- u. Elementaranalysen u. der Reinkohlenheizwerte, bezogen auf wasser- u. aschefreie Substanz, für eine große Zahl von Kohlen der Vereinigten Staaten. Unrechnungstafeln zur Ermittlung der entsprechenden Werte für die ursprünglichen, also wasser- u. aschehaltigen Proben. (Combustion [New York] **6**. Nr. 4. 9—13. 1934.) SCHUSTER.

P. B. Place, *Ohiokohlen — ihre Einteilung und ihre Analysen*. Geologie der Ohio-Kohlenfelder. Immediat- u. Elementaranalysen, Heizwerte, durchschnittliche Feuchtigkeits- u. Aschegehalt. (Combustion [New York] **6**. Nr. 5. 16—20. 1934.) SCHUSTER.

W. Groß und **L. Kremser**, *Schwelteerausbringen von Kohlenholz und von Siebfractionen eines ostelbischen Braunkohlenflöztes*. Ermittlung der D. des Lignits zu etwa 1,4. Da die Restbestandteile ähnliche D. aufweisen, ist eine Abtrennung auf Grund der D. nicht durchzuführen. Sie ist jedoch durch Absieben möglich. Beschreibung der hierzu eingehaltenen Arbeitsweise. Best. der Schwelteerausbeute in den abgetrennten Lignit- u. erdigen Braunkohlenfraktionen. (Braunkohle **34**. 356—60. 8/6. 1935. Breslau, Techn. Hochsch.) SCHUSTER.

E. Groh, *Vergleich der Retorten- und Spülgasschwelung*. Retortenschwelverf. der Kohlenveredlung u. Schwelwerke A. G., Freiberg u. Lurgi-Spülgasverf., Brikettierung von Braunkohle auf Walzpressen, Vergasung von Braunkohlenformlingen mit 30% Feuchtigkeit im Schwelgenerator. Krit. Vergleich der verschiedenen Verff. (Brennstoff-Chem. **16**. 221—30. 15/6. 1935. Freiberg i. S.) SCHUSTER.

Otto Krebs, *Die Gaskühlung in den Kokereibetrieben*. Kühlarten des erzeugten Rohgases. Vorgänge in den einzelnen Kühlstufen des Gasstroms. Sonderverff. Notwendigkeit sorgfältigster Durchbildung der Kondensationseinrichtung zur Erzielung günstigster Ergebnisse im Dauerbetrieb. (Teer u. Bitumen **33**. 183—86. 194—98. 1/6. 1935. Essen.) SCHUSTER.

Joseph H. Banks, *Die Entwicklung des Gases als Brennstoff*. Industrielle u. gewerbliche Anwendungsmöglichkeiten des Gases u. die dazu erforderlichen Öffn. (Commonwealth Engr. **22**. 343—46. 1/5. 1935. Sydney, Australian Gas Light Co.) SCHUSTER.

W. K. Beard, *Erzeugung eines heizwertreichen Gases in einer Anlage für carburiertes Wassergas*. Prakt. Verss. u. deren Ergebnisse zur Erzeugung eines Gases von 8900 kcal/cbm aus Koks u. Schweröl. (Gas Age-Rec. **75**. 551—54. 1/6. 1935. Philadelphia, Pa., Gas Works Comp.) SCHUSTER.

H.-C. Gerdes, *Die Gasentgiftungsanlage in Hameln*. Beschreibung der Anlage u. des angewandten Verf. Bedeutung der Stadtgasentgiftung für den Luftschutz. (Gas-schutz u. Luftschutz **5**. 157—59. Juni 1935. Hameln.) SCHUSTER.

—, *Benzolabscheidung aus Koksofengas durch Tiefkühlung*. Beschreibung des Verf. u. einer danach arbeitenden Anlage. Ergebnisse. (Ind. chim. belge [2] **6**. 223—28. Juni 1935.) SCHUSTER.

E. J. Murphy, *Die Alkalinitätskontrolle bei der trockenen Gasreinigung*. Best. des pH-Wertes im Absperrwasser der Reinigerkästen. Arbeitsweise u. Anwendung bei Reinigern für Koksofengas u. für carburiertes Wassergas. (Gas Age-Rec. **75**. 541—44. 1/6. 1935. Brooklyn, N. Y., Union Gas Comp.) SCHUSTER.

W. Zwiag und **F. Kossendey**, *Erfahrungen bei der Betriebskontrolle der trockenen Gasreinigung*. Beschreibung der Reinigeranlage eines von den Vff. kontrollierten Werks. Zus. der angewandten Reinigungsmasse. Körnungsanalysen. Eintragen der M. Belastung. Verölung u. Verharzung. Regenerierung durch Druckluft, die dem Gas vor den Kästen beigemischt wird. Austragen der ausgebrauchten Massen. Wärmetönung der Regeneration. Nomogramm zur Ermittlung der im erstgeschalteten Reinigerkasten abgeschiedenen Schwefelmenge. Betriebskontrolle. (Dtsch. Licht- u. Wasserfach-Ztg. **1935**. Nr. 6. 5 Seiten. Karlsruhe, Gasinst. Sep.) SCHUSTER.

J. R. Marshall, *Einige Erfahrungen in der Reinigung von Koksofengas*. Prakt. Erfahrungen in der Trockenreinigung zur H₂S-Entfernung. (Gas Wld. **102**. Nr. 2652. Coking Sect. 8—10. 1/6. 1935.) SCHUSTER.

H. F. Johnstone und **D. B. Keyes**, *Abscheidung von Schwefeldioxyd aus Abgasen*. Destillation eines Dreistoffgemisches bestehend aus Ammoniak, Schwefeldioxyd und Wasser. (Vgl. C. **1935**. I. 2924.) Kolonnendest., Einfluß des Dampfzusatzes, Ermittlung

der Gleichgewichtsdampfkurve, theoret. erforderliche Tassenzahl in der Kolonne, Dampfaufland der Regeneration. (Ind. Engng. Chem. 27. 659—65. Juni 1935. Urbana, Ill., Univ.)

SCHUSTER.

F. S. Sinnatt und J. G. King, *Hydrierung*. Arten der Hydrierung, Crackhydrierung u. ihre Abhängigkeit von der Temp., dem Druck u. von Katalysatoren. Prakt. Ergebnisse. (Gas Wld. 102. Nr. 2652. Coking Sect. 11—17. 1/6. 1935. Fuel Res. Station.)

SCHUSTER.

Benjamin T. Brooks, *Ursprung des Erdöles*. Ablehnung der „animal.“ Theorie unter Hinweis auf eigene Veröffentlichungen zur Frage der Erdölentstehung. (Science, New York. [N. S.] 81. 176. 15/2. 1935. New York.)

SCHUSTER.

Junius Henderson, *Sind Fische die Hauptquelle des Erdöles?* Die Menge der Fische ist klein gegenüber der Erdölmenge. Fische kommen auch in gewissen Erdöl liefernden Formationen kaum vor. Andere Organismen kommen ihrer Natur, Menge u. ihrem Vork. nach besser für die Erdölbldg. in Betracht. Laboratoriumsverss. können nie die in der Natur herrschenden Verhältnisse wiedergeben, vor allem nicht hinsichtlich der Zeit. (Science, New York. [N. S.] 81. 176—77. 15/2. 1935. Colorado, Univ.)

SCHUSTER.

John Muirhead Marfarlane, *Berl über Erdöl*. Bezüglich der nach BERL (C. 1934. II. 3071) experimentell nicht bewiesenen „animal.“ Theorie der Erdölentstehung weist der Vf. auf die Verss. von WARREN u. STORER aus dem Jahre 1867. (Science, New York. [N. S.] 80. 478—79. 1934.)

SCHUSTER.

J. A. Altschuler, *Erfahrungen über die Arbeitsweise des Stratford-Ölumlaufverfahrens*. Konstruktive Durchbildg. u. Ölumlauf in einer Raffinerie, die nach dem STRATFORD-Ölumlaufsystem arbeitet, werden beschrieben. Ausbeutezahlen u. schemat. Skizzen u. Abbildungen im Original. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 14. 140—46. April 1935.)

K. O. MÜLLER.

R. R. Bottoms und W. R. Wood, *Das Girbotol-Reinigungsverfahren* ermöglicht, in ununterbrochenem Betrieb H₂S u. CO₂ aus Natur- u. Raffinationsgasen im Gegenstrom mit Hilfe von organ. Basen (Aminen) herauszunehmen. Das Verf. wird an Hand von schemat. Darstst. beschrieben. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 14. 105—07. März 1935.)

K. O. MÜLLER.

—, *Octanzahl 100 für Fliegerbenzine*. Verss. der amerikan. Luftmarine haben erneut gezeigt, daß für die sehr schnell laufenden Flugmotoren Brennstoffe mit der Octanzahl 100 die besten Fahrgergebnisse geben. Bekannt sind derartig hohe Klopfestigkeitswerte nur für paraffin. KW-stoffe mit verzweigter Kette wie Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan), Olefinkohlenwasserstoffe mit gleichfalls verzweigter Kette wie Diisobutylen u. für gewisse arom. KW-stoffe. Von diesen scheiden die ungesätt. KW-stoffe für die prakt. Verwendung wegen zu geringer Lagerbeständigkeit u. die Aromaten wegen des zu hoch liegenden F. aus. Durch Dest. ausgewählter Rohöle können Benzine mit der Octanzahl 87 hergestellt werden. Für die Gewinnung von paraffin. Benzinen mit der Octanzahl 100 steht demnach nur der synthet. Weg über die Polymerisation von Spaltgasen zur Verfügung. (Petrol. Wld. [London] 32. 68—69. März 1935.)

K. O. MÜ.

E. B. Glendenning, *Höhere Viscosität von Heizölen erhöht den Wirkungsgrad*. Die Durchflußgeschwindigkeit von Heizölen durch Lochdüsen fällt bei steigender Viscosität, während hingegen bei Düsen mit Verteilerorgan die Durchflußgeschwindigkeit ansteigt bis zu dem Punkt, bei dem das Öl so dick ist, daß keine Zerstäubung mehr eintritt. Bildlich u. kurvenmäßig sind die Befunde angegeben. (Fuel Oil J. 13. Nr. 10. 10—12. 65—67. April 1935.)

K. O. MÜLLER.

E. König, *Benzolbestimmung im Gas mit dem Interferometer*. Arbeitsweise. Eichung des Interferometers. Vergleichsbestst.: Interferometer, Aktivkohle, Ausfrieren. (Glückauf 71. 543—45. 8/6. 1935. Buer-Scholven, Hauptlab. d. Bergwerks-A.-G., Recklinghausen.)

SCHUSTER.

E. Abolin, *Über die Bestimmung von Rauchgasmenigen und deren Wärmeinhalt*. Berechnung u. graph. Darst. der Rauchgasmenigen u. deren Wärmeinhalte für feste Brennstoffe bezogen auf je 1000 kcal. (Wärme 58. 400—02. 22/6. 1935. Riga.)

SCHUSTER.

—, *Bestimmung der Kohlensäure in Rauchgasen*. Beschreibung u. Darst. der verschiedenen Verff. u. App. für period. u. laufende CO₂-Bestst. (J. Usines Gaz 59. 249 bis 258. 5/6. 1935.)

SCHUSTER.

H. A. J. Pieters, K. Penners und W. Geel, *Naphthalinbestimmung im Gas*. (Vgl. VAN DIJK, C. 1935. I. 3877.) Einfluß der Gasgeschwindigkeit, der Pikrinsäurekonz. u. der Temp. Bessere Ergebnisse mit der Methode von KNUBLAUCH in der Modi-

fikation von SEEBAUM u. OPPELT als nach RUTTEN. (Chem. Weckbl. 32. 286—90. 18/5. 1935. Treebek, Centraal Lab. Staatmijnen.) SCHUSTER.

P. K. Ssakmin, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Olefine und Paraffine im Koksofengas*. Die Olefine u. Paraffine mit Ausnahme des CH₄ werden mittels fl. Luft gemeinsam abgeschieden u. mit Hilfe von 84%ig. Schwefelsäure, Bromwasser u. durch Verbrennung über CuO getrennt. Die Best. beschränkt sich auf die Ermittlung der Butylene, des Propylens, Äthylens, Äthans u. Propans, die höheren KW-stoffe dieser beiden Reihen werden vernachlässigt. Analysenergebnisse. (Gas- u. Wasserfach 78. 490—92. 22/6. 1935. Charkow, U. d. S. S. R., Kohlenchem. Inst.) SCHUSTER.

P. I. Karassik und **T. A. Masterkow**, *Schnellverfahren zur Bestimmung der Schutzwirkung von Schmiermitteln*. Ziemlich zuverlässige Werte für die Schutzwirkg. von Schmiermitteln werden erhalten, wenn diese, z. B. Vaseline, in h. Zustand auf vorherhitze Blechstreifen aufgetragen werden, die sodann in einen mit HNO₃, D. 1,4, beschickten Exsiccator eingehängt werden. Die relativen Zeiten bis zu beginnendem Rosten entsprechen etwa denjenigen, die (mit erheblich höheren absol. Zeitwerten) in feuchtigkeitsgesätt. Atmosphäre erhalten werden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 838—43. Sept. 1934. Moskau, Kugellagerfabrik KAGANOWITSCH.) R. K. MÜLLER.

Wacław Junosza Piotrowski und **Józef Winkler**, Drohobycz, Polen, *Mittel zur Verhinderung der Naphthalinabscheidungen in Gasleitungen*. (Poln. P. 19 906 vom 14/11. 1932, ausg. 15/6. 1934. Ident. mit Zeitschriftenreferat C. 1933. II. 476.) KAUTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Carl Krauch**, Ludwigshafen, und **Mathias Pier**, Heidelberg, *Reaktionen unter Druck*. Um C-haltige, schnell zersetzbare Stoffe bei hohen Temp. unter hohem Druck mit Gasen zu behandeln, wird die zur Rk. notwendige Wärme den Gasen durch direkte Berührung mit den Heizmedien übertragen, worauf die h. Gase mit den reagierenden Stoffen in Berührung gebracht werden. Das Verf. dient z. B. zur *Druckhydrierung* C-haltiger Stoffe. (Can. P. 318 679 vom 26/9. 1927, ausg. 5/1. 1932.) HORN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Gewinnung wasserstoffreicher Gase aus Rückständen der Destillation oder Hydrierung*. Die Rückstände werden auf Temp. zwischen 600 u. 850° erhitzt. Aus dem Rk.-Gemisch werden die leicht kondensierbaren Prodd. abgetrennt u. die nunmehr an Olefinen reichen Restgase nochmals auf Temp. zwischen 600 u. 1300° erhitzt. (F. P. 774 458 vom 12/6. 1934, ausg. 7/12. 1934. D. Prior. 23/6. 1933.) BRÄUNINGER.

National Pigments & Chemical Co., übert. von: **Phillip E. Harth**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Bohrschlamm*, bestehend aus 95—98% Schwerspat u. 2—5% Bentonit. (A. P. 1 991 637 vom 10/10. 1929, ausg. 19/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Co., übert. von: **Robert E. Burk**, Cleveland, Ohio, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in Rohren auf 370—600° unter Drucken von 10 bis 80 at erhitzt u. in einer Rk.-Kammer in Ggw. von O₂ fertig gespalten. (A. P. 1 989 737 vom 15/4. 1932, ausg. 5/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Co., übert. von: **Robert E. Wilson**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. In einer mit aufgesetzter Fraktionierkolonne versehenen Verkokungskammer werden Dest.- u. Spaltrückstände verkocht. Die Dämpfe werden mit Hilfe eines Rückstandsöls dephlegmiert. Oberhalb der Einführungsstelle der Dephlegmierfl. wird eine kondensierte Fraktion abgezogen, die in Rohren u. Spaltkammern gespalten wird. Die Spaltprodd. werden u. zwar die dampfförmigen oben u. die fl. unten, aus der Spaltkammer bei Spalttemp. in die Verkokungskammer entspannt. (A. P. 1 991 971 vom 31/12. 1930, ausg. 19/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Houdry Process Corp., Dover, Del., übert. von: **Raymond C. Lassiat**, Woodbury, N. J., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei dem Öle über Bleicherde gespalten werden u. bei dem in Zeitabständen die Bleicherde durch Blasen mit Luft regeneriert wird, werden die durch die endothermen u. exothermen Rkk. auftretenden Temp.-Schwankungen derart ausgeglichen, daß ein Heizmedium (Spaltdämpfe) durch einen die Rk.-Kammer umgebenden Mantel geleitet wird. (A. P. 1 989 934 vom 27/4. 1933, ausg. 5/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Houdry Process Corp., Dover, Del., übert. von: **Raymond C. Lassiat**, Woodbury, N. J., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Das Verf. des A. P. 1 989 934 (vgl. vorst. Ref.) wird dahin weiter ausgebildet, daß während der Spaltung das zu spaltende Öl erst durch die Mäntel der Rk.-Kammern fließt, bis die Bleicherde verbraucht ist

u. dann während der Regeneration der Bleicherde die bei dem Blasen mit Luft sich bildenden Rk.-Prodd. durch die Mäntel geführt werden. Dadurch soll ein Temp.-Ausgleich stattfinden. (A. P. 1 989 935 vom 28/4. 1933, ausg. 5/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Wilbur L. Nelson, Oil City, Pa., und **George H. Fancher**, Golden, Colo., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Ein bei 360° bei Atmosphärendruck nicht flüchtiges KW-stofföl wird bei einem Vakuum von 12 mm oberhalb 370° gespalten. Das Vakuum wird in der gesamten Spaltapparatur aufrecht erhalten. (A. P. 1 990 664 vom 18/1. 1929, ausg. 12/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

William O. Keeling, Independence, Mo., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Ein explosibles Gas-Luftgemisch wird in einem Oberflächenverbrenner in O₂ u. CO-freie h. Verbrennungsgase umgewandelt. Mit diesen h. Gasen werden KW-stofföle in einer ersten u. zweiten Stufe gespalten. Die h. Verbrennungsgase werden durch Zugabe von inerten Gasen vorher auf die gewünschte Spalttemp. gekühlt. (A. P. 1 991 750 vom 14/1. 1932, ausg. 19/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Sinclair Refining Co., New York, N. J., übert. von: **Eugene C. Herthel** und **Thomas De Colon Tiftt**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in Rohren auf Spalttemp. erhitzt u. werden in einer Hochdruckverdampfungszone geleitet. Der nicht verdampfte Spaltrückstand wird in eine Niederdruckverdampfungszone entspannt. Der Rücklauf aus den Dämpfen der Hochdruckverdampfungszone gelangt in die Spaltröhre zurück, die von den heißesten Verbrennungsgasen umspült werden. Es wird dann mit dem Kondensat aus der Niederdruckverdampfungszone gemischt u. das Gemisch durchströmt den Rest der Spaltröhre. Die Spaltprodd. werden in den Hochdruckverdampfer geleitet. (A. P. 1 992 614 vom 1/11. 1929, ausg. 26/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Sinclair Refining Co., New York, N. J., übert. von: **Edward W. Isom**, Scarsdale, N. J., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Die in Rohren auf Temp. oberhalb 485° erhitzten Öle werden in ein Bad geschmolzenen NaOH entspannt, das durch Wärmeaustausch mit zu spaltendem Öl gekühlt wird. (A. P. 1 992 616 vom 12/4. 1929, ausg. 26/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Harry L. Pelzer**, Highland, Ind., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. In einer ersten Heizschlange wird Öl unter geringem Druck auf Spalttemp. erhitzt, die h. Spaltprodd. werden in eine Verkokungskammer geleitet. In einer zweiten Heizschlange wird ein höher sd. Öl milderen Spaltbedingungen aber höheren Drucken unterworfen, die Spaltprodd. werden ebenfalls in die Verkokungskammer entspannt. Die vereinigten Dämpfe werden in einen Wäscher unterhalb eines Ölspiegels eingeleitet. Dieses Öl wird ebenfalls in die Verkokungskammer geleitet. Die Dämpfe aus dem Wäscher werden in zwei Fraktionierkolonnen fraktioniert kondensiert. Der Rücklauf der zweiten Fraktionierkolonne dient als Ausgangsöl für die erste Heizschlange, während der schwerere Rücklauf der ersten Fraktionierkolonne der zweiten Heizschlange zugeführt wird. (A. P. 1 993 894 vom 14/5. 1929, ausg. 12/3. 1935.) K. O. MÜLLER.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Ralph C. Cook**, Chicago, Ill., V. St. A., *Aufarbeiten von Spaltrückstand*. Bei der Spaltung anfallende Spaltgase werden zwecks Erhöhung des H₂-Geh. hoch erhitzt. Mit diesen erhitzten Gasen werden die Spaltrückstände unter Drucken von mindestens 70 at hydriert. (A. P. 1 994 982 vom 21/7. 1928, ausg. 19/3. 1935.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Co., übert. von: **Max G. Paulus**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Ölen*. Öle, die mit Hilfe von Dichloräthyläther einer selektiven Raffination unterworfen worden sind, werden durch Blasen mit trockenen, neutralen u. erhitzten inerten Gasen von den letzten Spuren Lösungsm. befreit. Die Gase werden mit z raffinierendem Öl gewaschen u. dabei vom Lösungsm. wieder befreit. (A. P. 1 994 727 vom 10/5. 1932, ausg. 19/3. 1935.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, Cal., übert. von: **Walter G. Hamilton**, **Ralph Gwin Follis** und **Howard P. McCormick**, El Paso, Tex., V. St. A., *Raffination von Ölen*. Zwecks Entfernung des gel. H₂S aus Ölen werden die Öle mit einer wss. Lsg. von SO₂ behandelt. Dabei wird elementarer S frei, der teilweise im Öl belassen wird. Das mit S durchsetzte Öl wird dann mit Na-Plumbitlg. behandelt. (A. P. 1 993 140 vom 3/1. 1930, ausg. 5/3. 1935.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Co. (Ohio), V. St. A., *Raffination von Ölen*. Als selektives Lösungsm. zum gleichzeitigen Raffinieren u. Entparaffinieren dient ein Gemisch

von SO₂ u. Bzl. (F. P. 776 766 vom 1/8. 1934, ausg. 4/2. 1935. A. Prior. 21/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Development Co., V. St. A., Raffination von Ölen. Asphalthaltige Öle werden stufenweise mit einem selektiven Lösungsm., wie Phenol, bei solchen Temp. behandelt, bei denen das Lösungsm. mit dem zu behandelnden Öl noch nicht völlig mischbar ist. Mit Hilfe von Zentrifugen werden Extrakt u. Raffinat getrennt. (F. P. 777 719 vom 24/8. 1934, ausg. 27/2. 1935. A. Prior. 6/1. 1934.) K. O. MÜLLER.

N. V. Machinerieën-en Apparaten Fabrieken, Holland, Raffination von Ölen. Öle werden in Gegenstrom mit Leichtbenzin entasphaltiert. Der Asphalt sinkt in der stehenden Kolonne nach unten, während das gel. Öl oben mit dem Bzn. abgeführt wird. (F. P. 777 520 vom 21/8. 1934, ausg. 22/2. 1935. D. Prior. 31/8. 1933.) K. O. Mü.

Edeleanu Ges. m. b. H., Deutschland, Raffination von Ölen. Bei einem Verf., bei dem Öle mit einem Lösungsm.-Gemisch, wie z. B. Bzl.-SO₂, raffiniert werden, werden die Reste höhersd. Lösungsmm. aus dem Raffinat bzw. Extrakt durch Blasen mit dem niedriger sd. Lösungsm. herausgenommen. (F. P. 778 076 vom 20/8. 1934, ausg. 8/3. 1935. D. Prior. 26/8. 1933.) K. O. MÜLLER.

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: Richard Bradley Thacker jr., Houston, Tex., V. St. A., Raffination von Kohlenwasserstoffölen. Die Na-Plumbit-raffination wird derart ausgeführt, daß das rohe Bzn. zuerst mit einer wss. Lsg. von Na-Plumbit zusammengebracht wird. Dann wird das Bzn. abgezogen, mit nicht mehr als 0,006% Schwefel versetzt. Nach einer Ruhepause von 5—24 Stdn. wird dann das Bzn. mit W. nachgewaschen. (A. P. 1 994 969 vom 18/2. 1932, ausg. 19/3. 1935.) K. O. Mü.

Soc. des Laboratoires Inava und François Leclère, Frankreich, Raffination von Motortreibstoffen, die aus Bzl., A. u. Terpentinöl bestehen, mit Hilfe von metall. Pb oder Legierungen von Pb u. Sn. Die Treibstoffe sollen dann nicht mehr korrosiv auf die Eisenwandungen des Tanks wirken. (F. P. 777 265 vom 6/11. 1933, ausg. 15/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Eugene Ayres, Swarthmore, Pa., V. St. A., Motortreibstoff. Als Mittel zur Verhinderung der Harzbdg. in zur Harzbdg. neigenden Spaltbenzinen dienen Oxydationsprodd. von α -Naphthol oder Dehydrierungsprodd. von 1,8-Dioxynaphthalin. Genannt sind *Di- α -naphthol u. peri-Monooxy-naphthalin*. (A. P. 1 991 779 vom 26/10. 1931, ausg. 19/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Development Co., V. St. A., Turbinenöl, mit einem Selbstzündungspunkt oberhalb 450°, vorzugsweise 510°, einem Flammpunkt oberhalb 200° u. einer Viskosität von 30—100 SAYBOLT-Sek. bei 99° u. einem Geh. an arom. Kernen von oberhalb 50%, bestehend aus Arylestern von organ. oder anorgan. Säuren, wie *Tri- κ -lyphosphat, Glykolphthalat, Dibutylphthalat u. acetyliertes Ricinusöl* usw. Dem Öl werden Alterungsschutzmittel, wie Thionaphthol oder Disulfide oder Polysulfide von Aromaten, zugesetzt. (F. P. 777 390 vom 11/8. 1934, ausg. 18/2. 1935. A. Prior. 30/9. 1933 u. 14/7. 1934.) K. O. MÜLLER.

Wilfred Graham Dewsbury und Arnold Davies, London, Dispergierung von Kollagen in Ölen. Beim Erhitzen von *Leim* oder *Gelatine* in einem pflanzlichen oder tier. Öl oder einem Mineralöl auf 130° erhält man nach Entfernung sich abscheidender Fasern eine Dispersion von höherer Viskosität, als sie das unbehandelte Öl aufweist. Z. B. ist dies der Fall bei 2 1/2% Leim enthaltendem *Paraffin-* oder *Maschinenöl* oder bei 5% Leim enthaltendem *Dieselöl*. Durch 2 1/2% Leim werden auch die *Isoliereigg.* von *Transformatorölen* erhöht. So behandelte Öle liefern auch gute *Anstrich-* u. *Druckfarben* u. dgl. (E. P. 425 049 vom 6/9. 1933, ausg. 4/4. 1935.) EBEN.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Bernard Y. Mc Carty, Beacon, N. Y., und William E. Skelton, Cambridge, Mass., V. St. A., Entparaffinieren von Mineralöl. Das Öl wird mit einer Mischung von Isopropyläther u. Äthylendichlorid, Propylen-dichlorid oder Methyläthylketon versetzt, auf unter -20° gekühlt u. das ungel. gebliebene Paraffin unter Verwendung einer „Filterhilfe“ abfiltriert. (A. P. 1 998 397 vom 30/11. 1931, ausg. 16/4. 1935.) BEIERSDORF.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Bernard Y. Mc Carty, Beacon, N. Y., und William E. Skelton, Cambridge, Mass., V. St. A., Entparaffinieren von Mineralöl. Das Öl wird mit einer Mischung von Äthylendichlorid u. Amylalkohol oder Propylen-dichlorid versetzt, auf unter -20° gekühlt u. das ungel. gebliebene Paraffin unter Verwendung einer „Filterhilfe“ abfiltriert. (A. P. 1 998 398 vom 30/11. 1931, ausg. 16/4. 1935.) BEIERSDORF.

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Edward John Martin**, Hammond, Ind., V. St. A., *Entparaffinieren*. Sowohl das zu entparaffinierende Öl wie das zuzusetzende Lösungsm., z. B. Bzn., werden zunächst für sich auf unter -25° gekühlt u. dann erst gemischt, worauf das ausgefällte Paraffin in üblicher Weise abgepreßt wird. (A. P. 1995 744 vom 8/8. 1931, ausg. 26/3. 1935.) BEIERSDORF.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Lawrence M. Henderson**, Narberth, Seymour, **W. Ferris**, Lansdowne, und **Henry C. Cowles jr.**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Entparaffinierung*. Um Paraffin besser schwitzfähig zu machen, wird dem Paraffin eine geringe Menge eines aus 80% nadelförmig kristallisierten Paraffins vom gleichen F. zugegeben. (A. P. 1991 389 vom 23/3. 1932, ausg. 19/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Hochdruckschmiermittel* auf Mineralölbasis, das neben freiem S, organ. Polysulfiden u. sulfurierten tier. u. pflanzlichen Ölen noch ein chloriertes Paraffin in solch geringer Menge enthält, daß durch das Cl nur der S aktiviert wird, ohne daß eine wesentliche Rost- oder korrodierende Wrkg. eintritt. (F. P. 776 910 vom 8/8. 1934, ausg. 7/2. 1935. A. Prior. 21/11. 1933.) K. O. MÜLLER.

Soc. Financière Commerciale et Industrielle Dar Glaoui, Frankreich, *Schmieröl*. Um Schmierölen eine grüne Fluoreszenz zu verleihen, werden sie mit Steinkohlenpech versetzt u. dann mit Bleicherde raffiniert. (F. P. 777 956 vom 24/11. 1933, ausg. 6/3. 1935.) K. O. MÜLLER.

Soc. C. & S. Clementson, Schweden, *Schmieröl*. Ein gegen Korrosion wirkendes Schmieröl wird erhalten, wenn 2 Gewichtsteile einer 2% ig. Lsg. von Na-Peroxyd in Methanol, 4 hydriertes Phenol (Lösungsvermittler) mit 100 Schmieröl vermischt werden. (F. P. 778 792 vom 28/8. 1934, ausg. 23/3. 1935. D. Prior. 1/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

Eugene Rabetrano, Frankreich, *Graphitiertes Schmieröl*. Der Graphit wird zuerst mit Hilfe von rauchender HNO_3 u. KClO_3 oder H_2SO_4 u. K_2CrO_4 oder H_2SO_4 u. KMnO_4 oxydiert. Dieser oxydierte Graphit wird in CCl_4 oder Leichtbenzin gequollen. Dieser gequollene Graphit wird in Mineralöl aufgenommen u. unter Anwendung von Wärme u. Vakuum wird der CCl_4 oder das Leichtbenzin entfernt. Amylalkohol oder Campher dienen als Stabilisatoren. (F. P. 777 640 vom 16/11. 1933, ausg. 25/2. 1935.) K. O. MÜ.

[russ.] **Alexandr Filippowitsch Dobrjanski**, Die wissenschaftlichen Grundlagen des Crackens von Erdöl. Leningrad-Moskau: Glaw. red. gorno-topliwnoi lit-ry 1935. (264 S.) 6 Rbl.

[russ.] **Georgi Leontjewitsch Stadnikow**, Die abbauwürdigen Kohlen, Brennschiefer, Asphaltgesteine, Asphalte und Erdöle. Moskau: Glaw. red. chim. lit-ry 1935. (186 S.) Rbl. 3.50.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

St. Reiner, *Über die Verwendung von Leim und Gelatine*. Kurze Übersicht über ihre Verwendung als Kunststoff, sowie als Zusatz zu Kunststoffen u. Kautschuk. (Kunststoffe 25. 113—14. Mai 1935.) W. WOLFF.

Kulmann, *Wasserfeste Verleimung*. Für die eigentliche wasserfeste Holzverleimung stehen gegenwärtig der Tego-Leimfilm u. der Kauritleim, zur Verfügung. (Holztechn. 15. 183—85. 5/6. 1935.) SCHEIFELE.

Marsene Products Co., Gary, Ind., übert. von: **Edouard M. Kratz**, Chicago, Ill., V. St. A., *Gelatinesfolie*, gek. durch ein- oder beiderseitigen Überzug aus Cellulosenitrat (I) oder -acetat (II) oder Mischungen dieser Stoffe. Z. B. verwendet man einen Lack, der aus 23% I u. II (1:2), 14 Äthylacetat, 27 Butylacetat, 14 Toluol, 6 denaturiertem A., 3 Bzl., 8 Dammarharz u. 5 Trikesylphosphat besteht. (A. P. 1 976 027 vom 8/7. 1927, ausg. 9/10. 1934.) SARRE.

P. I. Wosskresenski, U. S. S. R., *Herstellung von Gelatinesfolien*. Gelatinelsg. wird mit Glycerin u. Harnstoff, Methylharnstoff oder Thioharnstoff versetzt, gegossen u. mit H_2O -Dampf behandelt. Der W.-Dampfbehandlung kann eine Behandlung mit HCHO vorangehen. (Russ. P. 36 010 vom 20/8. 1933, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

Mirko Lindtner, Laibach, Jugoslawien, *Leim, besonders für Papier und Furnierholz*. Zu 1000 g gemahlenem Blutserum, das bei $50-60^{\circ}$ getrocknet ist, gibt man hinzu: 1000—7000 cem Borax in 4% ig. wss. Lsg., 1—200 cem K_2CrO_4 in 10% ig. wss. Lsg., 1—400 cem Lsg., die 1% CaO (oder BaO oder SrO) enthält, 1—5000 cem 10% ig. NH_4OH -Lsg. (oder ein Amid oder Acetamid in Lsg.), 1—1600 cem 5% ig. Stärkelsg.,

10—300 ccm 5⁰/₁₀₀ig. Kolophoniumlsg. (oder Lsg. von Schellack in Ammoniak oder Harz von Nadelholz), 1—70 ccm 10⁰/₁₀₀ig. Lsg. von $KAl(SO_4)_2$ + 12 aq, 1—500 g $C_6H_4O_2Na_3$ oder $C_6H_3O_2K_3$, 1—20 g Saponin, 50—20 000 g Eiweiß, sowie zu dem Ganzen 1⁰/₁₀₀ Thymol. Erwärmt man den Leim bei Gebrauch auf mindestens 70°, so wird er wasserbeständig. (Jugoslaw. P. 11 448 vom 27/4. 1934, ausg. 1/4. 1935.) FUHST.

S. N. Uschakow und A. L. Eidlin, U. S. S. R., *Herstellung von Leim*. Lederabfälle werden so fein gemahlen, daß sie mit W. eine stabile Suspension bilden. Diese Suspension wird mit mehrwertigen Alkoholen, Chlorhydrinen, Sulfitablauge, Phenolen, Alkalien u./oder gewöhnlichem Leim vermischt. (Russ. P. 36 539 vom 2/11. 1930, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

Teikichi Satow, Tokyo, Japan, *Herstellung proteinhaltiger Klebstoffe*, dad. gek., daß man zu der wss. Lsg. der Proteine das Rk.-Prod. aus 1 (Teil) HCHO (35⁰/₁₀₀ig) u. 3 NH₃-Lsg. (18⁰/₁₀₀ig) zusetzt u. auf 40° erwärmt. — Z. B. werden 100 (Teile) Sojabohnenmehl mit 10 Na₃PO₄, 5 NaF, 7—10 Ca(OH)₂, 50 CaCO₃, 0,5 CuSO₄ u. 2 NaCl vermischt u. fein zerkleinert. Zu dieser Mischung setzt man die 3-fache Menge W., dann 5—10 Rk.-Prod. aus HCHO u. NH₃ u. erwärmt auf 20°. Der so hergestellte Klebstoff dient zur Sperrholzverleimung. (A. P. 1 994 050 vom 9/1. 1930, ausg. 12/3. 1935.) SEIZ.

Otis Johnson, Tacoma, Wash., V. St. A., *Herstellung von Klebstoffen*. Pflanzfasern, insbesondere Baumwoll- oder Holzfasern, werden in einer Lsg. von NaOH, CuSO₄, NaCl u. K₂Cr₂O₇ 1—2 Stdn. in einem Faß bewegt. Die von den Fasern durch Auspressen gewonnene Fl. wird nun mit CS₂ versetzt, 10—40 Stdn. stehen gelassen u. dann mit einer Lsg. von NaOH, Trinatriumphosphat u. Na-Silicat in W. vermischt. Der so erhaltene Klebstoff kann zum Gebrauch noch mit Casein oder anderen pflanzlichen Eiweißstoffen vermischt werden. (A. P. 1 992 867 vom 4/2. 1933, ausg. 26/2. 1935.) SEIZ.

Congoleum-Nairu, Inc., New York, übert. von: Robert D. Bonney, Glen Ridge, und Arnold G. de Boer, Kearny, N. J., V. St. A., *Klebstoff, insbesondere zum Verlegen von Linoleum*, bestehend aus einer Mischung aus 25—30 (Teilen) p-Cumaronharz (I), 8—12 Lösungsm., wie Aceton oder *Methyläthylketon* (II) u. 50—60 Portlandzement (III). Zum Aufkleben von Linoleum auf feuchte Böden verwendet man z. B. einen Klebstoff folgender Zus.: 27,8 (Teile) I, 57,2 III, 4,6 Asbestine, 10,4 Lösungsm., bestehend aus 20 Aceton u. 80 II. (A. P. 1 991 007 vom 22/4. 1933, ausg. 12/2. 1935.) SEIZ.

George H. Osgood und Russell G. Peterson, Tacoma, Wash., V. St. A., *Klebstoff für Holzverleimungen*; bestehend aus einer Lsg. einer Mischung aus Cellulosefasern u. Pflanzensamen in NaOH u. CS₂. — Z. B. wird eine Mischung aus 60 (Teilen) Holzfasern, 10 Reishülsen u. 30 Erbsenhülsen unter Zusatz von 16—20⁰/₁₀₀ NaOH in W. gequollen u. durch einen weiteren Zusatz von CS₂ in Lsg. gebracht. (A. P. 1 989 424 vom 17/11. 1933, ausg. 29/1. 1935.) SEIZ.

Perkins Glue Co., Del., übert. von: Gordon G. Pierson, Lansdale, Pa., V. St. A., *Klebstoff für Sperrholzverleimungen*, bestehend aus einem Trockengemisch aus Stärke, Harnstoff u. Peroxyden. — Z. B. verwendet man ein Gemisch aus 84,4 (Teilen) Cassavastärke, 0,5 BaO₂, 0,1 NaOH, 5 weißes Pigment u. 10 Harnstoff, das man in 120 W. unter Zusatz von 2,25⁰/₁₀₀ NaOH durch Erhitzen auf 70° löst. (A. P. 1 989 150 vom 8/7. 1933, ausg. 29/1. 1935.) SEIZ.

Joseph A. Kleine, Holland, *Verkleben von Leder und Pelzen*. Zur Erzielung luftdurchlässiger Verklebungen wird der Klebstoff in Form feinsten Tröpfchen unter Verwendung einer Spritzpistole auf die zu verklebenden Flächen aufgetragen. Als Klebstoff verwendet man Lsgg. von Gummi arabicum, Leim, Dextrin, Guttapercha, Kautschukdispersionen, insbesondere Latex. (F. P. 780 408 vom 27/10. 1934, ausg. 26/4. 1935. Holl. Prior. 27/10. 1933.) SEIZ.

Boston Blacking Co. A/S, Alnabru, Østre Aker, Norwegen, *Viscose Lösungsmittel für trockenen Klebe- oder Kittstoff, insbesondere zum Kleben von Schuhsohlen*. Das flüchtige Lösungsm. soll einen Kp. von 30—80° aufweisen — genannt sind neben Aceton noch Äthylacetat u. Ä. — u. hochviscose Nitrocellulose (Viscosität 100—1100 Sek.) enthalten. — Beispiel: 40 g trockene Nitrocellulose, 18 g A. u. 900 ccm Aceton. — Hierzu vgl. Dän. P. 47 472; C. 1934. I. 2867. (N. P. 55 060 vom 10/8. 1932, ausg. 1/4. 1935.) DREWS.