

# Chemisches Zentralblatt.

1935 Band II.

Nr. 9.

28. August.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**W. Heisenberg**, *Wandlungen der Grundlage der exakten Naturwissenschaften in jüngster Zeit.* (Fysisk Tidsskr. **33.** 1—16. 1935. Leipzig. — C. 1934. II. 3588.) R. K. MÜ.

**Henry C. M. Ingeberg**, *Europäische Unterrichts- und Forschungslaboratorien für Chemietechnik (Chemical Engineering).* Beschreibung der Einrichtung u. des Lehrgangs in Chemical Engineering Laboratory, Kings College, London, Imperial College of Science and Technology, RAMSAY Memorial Laboratory of Chemical Engineering beim University College, London, Techn.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Stockholm; der Polyteknisk Laereanstalt in Dänemark u. der Université du Travail, Charleroi; Hinweis auf neuere Bestrebungen zur Förderung der Chemietechnik in Deutschland. (Tidsskr. Kjemi Bergves. **15.** 41—45. März 1935.) R. K. MÜLLER.

**A. E. van Arkel und N. Brunt**, *Die Chemie im Mittelschulunterricht.* (Chem. Weekbl. **32.** 358—61. 15/6. 1935. Leiden.) GROSZFELD.

**G. G. Longinescu und I. I. Prundeanu**, *Einige neue Experimente für die Vorlesung der anorganischen Chemie.* Die Experimente beziehen sich auf die Entflammung, Lumineszenz u. die Red.-Wrkg. des P, auf O<sub>3</sub>, die Unterscheidung von N u. O, die Rk. von SO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>S u. die Isolierung gegen den Luft-O<sub>2</sub> durch Petroleum oder Bzn. (Bul. Chim. pura apl. Soc. rom. S<sup>tiin</sup>te **37.** 33—36. 1935. Bukarest, Laboratoire de Chimie inorg. de l'Univ.) ELSTNER.

**J. A. Krutkow**, *Zur Theorie der Brownschen Bewegung. Über die Verteilung der Phasen, Geschwindigkeiten und Verrückungen eines freien Teilchens.* (Vgl. hierzu C. 1935. I. 997.) (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] **3.** 87—93. 1934. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften, STEKLOW-Inst.) KLEVER.

**J. A. Krutkow**, *Über einen Spezialfall der Brownschen Rotationsbewegung.* (Vgl. vorst. Ref.) Theoret. Behandlung der Rotation eines starren Teilchens. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] **3.** 153—59. 1934. Leningrad.) KLEVER.

**E. Ch. Fritzmann**, *Das Wasserstoffisotop.* Zusammenfassende Übersicht. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **7.** 271—78, 469—79, 656—68. 1934.) KLEVER.

**M. Temkin**, *Das Wasserstoffisotop und das schwere Wasser.* Übersicht. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] **3.** 217—35. 1934.) KLEVER.

**J. D. Bernal und G. Tamm**, *Nullpunktsenergie und physikalische Eigenschaften von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O.* Die auffallenden Unterschiede zwischen den physikal. Eigg. von H<sub>2</sub>O u. D<sub>2</sub>O (u. aller polarer Verbb. von H u. D) können nicht bedingt sein durch innermolekulare Verschiedenheiten, da diese zu klein sind, sondern durch Verschiedenheiten wirksamer zwischenmolekularer Kräfte. Es ist möglich, sie zu berechnen, wenn man die Verschiedenheit in der Frequenz  $\nu_B$  der Winkelschwingung oder „Libration“ einer Molkel im Feld seiner Nachbarn in Betracht zieht. Da bei der Librations-schwingung fakt. nur die Wasserstoffatome in Bewegung sind, nimmt die Frequenz um den Faktor  $\sqrt{2}$  ab, wenn man H durch D ersetzt. Die aus  $\nu_B$  u. der Normalschwingung  $\nu_A$  (diese wird durch die Substitution von D für H weit weniger berührt) für H<sub>2</sub>O u. D<sub>2</sub>O ermittelten Werte für den Unterschied in der Verdampfungswärme von H<sub>2</sub>O u. D<sub>2</sub>O-Eis am F. u. in den spezif. Wärmen der beiden Eisarten werden angegeben u. mit beobachteten verglichen. (Nature, London **135.** 229—30. 9/2. 1935. Cambridge, Crystallographic Laboratory; Moscow, Physical Inst. of the Academy of Sci.) WOITIN.

**L. Jacobs**, *Die latente Schmelzwärme von Gleichgewichtsgemischen von leichtem und schwerem Wasser.* Vf. arbeitet mit 0,5 g schwerem W. in einem kleinen NERNST-Calorimeter aus Ag mit Pt-Wicklung zum Heizen u. Messen der Temp.-Änderungen. Die Meßmethode wird eingehend beschrieben. Die spezif. Wärmen von W. u. Eis werden aus den Abkühlungs- bzw. Erwärmungskurven (nicht sehr genau) abgeleitet.

Für gewöhnliches Eis findet Vf. bei 0° 1430 cal/Mol, während der genaueste Wert (DICKINSON u. OSBORNE; 1919), mit dem jetzt angenommenen elektr. Wärmeäquivalent umgerechnet, 1435,5 cal/Mol ist. Aus den Messungen mit 29,7, 50,5, 76,4 u. 97,7% D<sub>2</sub>O extrapoliert Vf. die Schmelzwärme von reinem [D<sub>2</sub>O] zu 76,15 cal/g oder 1525 ± 2 cal/Mol, während LA MER u. BAKER aus kryoskop. Verss. 14 cal weniger fanden; hingegen ist der Wert von BARTHOLOMÉ u. CLUSIUS mit dem des Vf. fast ident. Die Schmelzwärme ist keine lineare Funktion der Zus. des W. Nach der einfachen Mischungsregel sollte die molare Schmelzwärme von H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-HDO-Mischungen  $L_3 - 9,06 \cdot t_3$  sein, wo  $L_3$  die molare Schmelzwärme,  $t_3$  der F. von reinem [HDO] ist. Die molare Schmelzwärme von [HDO] liegt zwischen 1493 u. 1527 cal/Mol. (Trans. Faraday Soc. 31. 813—21. Mai 1935. Cambridge, Trinity Coll.) W. A. ROTH.

E. Doehlemann und E. Lange, *Verdünnungs- und Verdampfungswärmen von D<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-Mischungen*. Kurzer Vorbericht vgl. C. 1934. II. 3582. Bei idealen, fl., binären Mischungen aus ganz ähnlichen Verb., deren Komponenten im ganzen Gebiet das RAOULTSCHE Gesetz befolgen, sollen die Verdünnungs- u. Mischungswärmen Null u. die partiellen molaren Verdampfungswärmen einer Mol.-Art von Konz. u. Medium unabhängig sein. Abweichungen davon hat DOLEZALEK durch überlagerte Mol.-Umwandlungen erklärt. Das sollte a fortiori für Systeme aus isotopen Moll. gelten. Bei H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O kommt die Bldg. von HDO als Erklärung von therm. Effekten in Frage. Analoges ist bei Gemischen aus schwerem u. leichtem Aceton nicht zu erwarten. Vf. finden für Aceton mit ca. 57% D-Geh. u. gewöhnlichem Aceton die Mischungswärme Null (± 1 cal); anders bei H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O. Mit Hilfe einer Mikropipette von 0,8 ccm Inhalt wird schweres W. (mit dem Molenbruch an D. 0,0093—0,9875) mit leichtem W. verd., meist bei 25°, in je 2 Verss. mit fast reinem D<sub>2</sub>O auch bei 15 u. 35°. Die Temp.-Abhängigkeit der Mischungswärme ist fast Null. Die integralen Verdünnungswärmen (cal/Mol D<sub>2</sub>O) sind stets negativ u. steigen bis — 32 cal. Die Verdünnungswärme ist eine fast lineare Funktion der Bruttokonz. an D<sub>2</sub>O; nur bei kleineren D<sub>2</sub>O-Konz. tritt eine leichte Durchbiegung nach unten auf. Aus den  $V_m$ -Kurven werden die partiellen molaren Verdünnungswärmen für H<sub>2</sub>O u. D<sub>2</sub>O u. die molaren Mischwärmern abgeleitet, ferner die partiellen molaren Verdampfungswärmen, die für reines H<sub>2</sub>O bei 25° zu 10470, für reines D<sub>2</sub>O zu 10729 cal pro Mol angesetzt werden (Kurven im Original). Es führt zu absurden Schlüssen, wenn man VAN DER WAALSsche Kräfte als Ursache der Mischungswärmen ansieht, vielmehr ist anzunehmen, daß die Rk.  $H_2O + D_2O = 2 HDO$  32 cal verbraucht. Das wird gestützt durch die Konz.-Abhängigkeit der  $V_m$ -Kurve. Für die Fl. ist die Konstante  $[HDO]^2/[H_2O] \cdot [D_2O]$  voraussichtlich ca. 4,5. Während die auf Assoziation zurückzuführenden Mischungswärmen deutlich Temp.-abhängig sind, ist  $V_m$  das nicht; also sind die Mol.-Wärmen von H<sub>2</sub>O + D<sub>2</sub>O prakt. gleich denen von 2 HDO. Für die Gasrk.  $(H_2O) + (D_2O) = 2 (HDO)$  hat man aus den Nullpunktsenergien 156 cal abgeleitet. Wenn der Wert richtig ist, dürfte der VAN DER WAALSsche Anteil der partiellen molaren Verdampfungswärmen von HDO nicht das arithmet. Mittel der Werte für H<sub>2</sub>O u. D<sub>2</sub>O sein. Sonst müßte auch für die Gasrk. 32 cal gelten, wie Vf., ohne definitiv zu entscheiden, für wahrscheinlich annehmen. Die partielle molare Verdampfungswärme von HDO wird diskutiert. (Z. physik. Chem. Abt. A. 173. 295—312. Juni 1935. Erlangen, Univ., phys.-chem. Lab.) W. A. ROTH.

F. W. Aston, *Die Massen einiger leichter Atome, die nach einer neuen Methode bestimmt wurden*. Die ersten Verss. mit dem neuen Massenspektrographen wurden zur Best. des Dubletts O, CH<sub>4</sub> unternommen. Die weiteren Messungen erstreckten sich auf das Dublett D, H<sub>2</sub>. Eine Photometerkurve des Dubletts wird wiedergegeben. Die wirkliche Trennung der einzelnen Linien ist höher als die, die sich aus der Photometerkurve ergibt. Anschließend werden die Differenzen des Massendefektes sowie der Massenunterschied für folgende Dubletts bestimmt: D, H<sub>2</sub>; He, D<sub>2</sub>; C<sup>++</sup>, D<sub>3</sub>; O, CH<sub>4</sub>. (Nature, London 135. 541. 6/4. 1935. Cambridge, Cavendish Laboratory.) G. SCHMIDT.

J. J. van Laar, *Können die gewöhnlichen anziehenden Wirkungen zwischen den Molekülen (Atomen) eines Stoffes bei Abwesenheit von Polarität (Bipolen usw.) durch elektrische Kräfte erklärt werden?* Gegenüber der verbreiteten Ansicht, daß die Frage zu bejahen sei, zeigt Vf. durch rechner. Behandlung der zwischen nichtpolaren Moll. oder A. tomen möglichen elektr. Kräfte, daß deren Summe entweder null oder negativ sein kann, daß aber die Annahme anziehender elektr. Kräfte auf einem Fehlschluß beruht. (Chem. Weckbl. 32. 337—38. 1/6. 1935. Tavel sur Clarens.) R. K. MÜLLER.

**W. Fréedericksz und W. Zwetkow**, *Über die Orientierung der anisotropen Flüssigkeiten in dünnen Schichten und die Messung einiger ihre elastischen Eigenschaften charakterisierenden Konstanten.* (Vgl. C. 1933. II. 3232.) Durch Ermittlung der Orientierung von *p*-Azoxyanisol im Magnetfeld u. der Beobachtung der totalen Reflexion wurden die Brechungsindices der Verb. für den Temp.-Bereich von 129—160° bestimmt. Es wird weiter eine Methode angegeben, die es erlaubt, die Lage der Mol.-Achsen in Schichten verschiedener Dicke unter der Wrkg. eines Magnetfeldes festzustellen. Zwischen der Größe eines Magnetfeldes  $H$  u. der Dicke der Schicht  $Z_{\varphi}$ , in der die Moll. sich nach einem bestimmten Winkel  $\varphi$  gedreht haben, besteht ein Verhältnis  $Z_{\varphi} \cdot H = K_{\varphi}$ , wobei  $K_{\varphi}$  für den betreffenden Stoff für  $\varphi$  u. die Temp. konstant ist. Die experimentell ermittelte Kurve der Lage der Mol.-Achsen zeigte eine gute Übereinstimmung mit der theoret. Des weiteren wird noch eine Art „Torsions“-Konstante für das *p*-Azoxyanisol bestimmt. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 490—504. 1934. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

**W. Fréedericksz und W. Zwetkow**, *Über die Orientierung der Moleküle in dünner Schicht von anisotropen Flüssigkeiten und über die Messung zweier ihre elastischen Eigenschaften kennzeichnenden Konstanten.* Inhaltlich ident. mit der vorst. Ref. referierten Arbeit. Kurze Fassung. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] 2. 548—53. 1934. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

**Ernst Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester und A. K. W. A. van Lieshout**, *Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. III. Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit.* (II. vgl. C. 1935. I. 3754.) Reines Bankazinn (Verunreinigung 0,048%) von 4 mm Durchmesser wurde in Glasröhrchen eingeschmolzen, in fl.  $NH_3$  aufbewahrt. Nach verschiedenartigen Deformationen wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit in graues Sn bestimmt. Zunächst geschah Deformation durch Walzen, u. zwar teils bei gewöhnlicher Temp., teils bei  $-80^{\circ}$ . Nach der Deformation wurden die Drähte wieder bei  $-50^{\circ}$  gehalten. Es ergab sich, daß bei den bei  $-80^{\circ}$  gewalzten Proben die Umwandlungsgeschwindigkeit bedeutend größer ist als bei den anderen Proben; so ist bei den ersten nach 13 Tagen bei etwa 100%, bei den zweiten bei etwa nur 25% Umwandlung zu beobachten. Es wurde weiter der Einfluß des Temperns untersucht. Gleichmäßig deformierte Drähte wurden nach der Deformation zum Teil sofort wieder auf  $-50^{\circ}$  gebracht, zum Teil vorher  $3 \times 24$  Std. bei  $150^{\circ}$  getempert. Es ergab sich, daß durch die Temperung nach der Deformation die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr stark herabgesetzt wird. Bei der Deformation durch Ziehen wurde ein Stab bei Zimmertemp., ein Stab bei  $-80^{\circ}$  von 10 mm auf 4 mm gezogen u. nach der Deformation wieder in fl.  $NH_3$  aufbewahrt. Auch hier ergab sich, daß tiefe Temp. bei der Deformation die Umwandlungsgeschwindigkeit bei  $-50^{\circ}$  erhöht. Es wurden ferner Drähte durch Knicken deformiert u. mit nichtgeknickten zusammen bei  $-50^{\circ}$  beobachtet. Es ergab sich, daß innerhalb 48 Tagen sämtliche nichtgeknickten Drähte unverändert geblieben waren, während von den geknickten 41% Umwandlung in graues Zinn zeigten. Zum Schluß konnte gezeigt werden, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit auch von der Intensität der Deformation abhängt, in dem Sinne, daß einer stärkeren Deformation eine größere Umwandlungsgeschwindigkeit entspricht. (Z. physik. Chem. Abt. A. 173. 169—77. Juni 1935. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.) GOTTFRIED.

**Wilhelm Biltz, Friedrich Weibke und Ernst May**, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 64. Über das Vereinigungsvermögen von Platin und Phosphor.* (63. vgl. C. 1935. I. 2763.) Als platinreichste Verb. erhält man beim Behandeln von Platin mit Phosphordampf  $PtP_2$ . Das Zustandsdiagramm des Systems  $Pt/PtP_2$  ist nach den Ergebnissen therm., mikroskop., röntgenograph. u. analyt. Unters. Verff. gekennzeichnet durch die peritekt. Bldg. einer Verb.  $Pt_{20}P_7$  ( $590^{\circ}$ ;  $D_{25}^4$  16,48); P ist in festem Pt unl., der niedrige F. des Eutektikums  $Pt/Pt_{20}P_7$  ( $588^{\circ}$ ; 20 At.-% P) erklärt die Empfindlichkeit von Platingeräten gegen P. Von 26—52 At.-% P tritt eine Mischungslücke im fl. Zustande (Schichtenbildg.) auf, in deren Bereich die schmelzfl. Legierungen sich durch große Zähigkeit auszeichnen. Eine Schätzung der Affinität des P zu Pt nach der Umsetzung: festes  $PtP_2 \rightarrow$  Schmelze + P-Dampf führt zu dem Wert von etwa 80 kcal. pro Mol P-Dampf. (Z. anorg. allg. Chem. 223. 129—43. 7/6. 1935. Hannover, T. H., Inst. f. anorg. Chem. Göttingen, Univ.) WEIBKE.

**E. M. Tschernomordik**, *Doppelte Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels.* 25. Mitt. Das irreversible-reziproke System:  $TlCl + KJ = TlJ + KCl$ . (24. Mitt. vgl. KLOTSCIKO, C. 1935. I. 1332.) Im untersuchten System verläuft die Rk. in Richtung

der Bldg. des Paares  $TlI + KCl$ , wobei sie prakt. irreversibel ist. Das Paar  $TlI + KCl$  stellt ein einfaches eutekt. System mit einem Eutektikum bei  $422^\circ$  dar, so daß die Möglichkeit besteht, das Diagramm des Systems in zwei unabhängige ternäre Systeme zu unterteilen. Der Verlauf der Rk. in Richtung der Bldg.  $TlI + KCl$  steht in guter Übereinstimmung mit den thermochem. Daten; der therm. Effekt der Umsetzung beträgt  $5,87$  kcal. Das Gesamtsystem stellt einen einfachen Typus mit Ausscheidung aller 4 Komponenten (4 Krystallisationsfelder) dar u. weist entsprechend zwei ternäre eutekt. Punkte auf. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 456—65. 1934. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften, Lab. f. allg. Chem.)

KLEVER.

**N. A. Prileshajewa**, Die Zersetzung von  $Pb(C_2H_5)_4$  in einer Glimmentladung. In einer speziellen App., die einen konstanten Zustrom von  $Pb(C_2H_5)_4$ -Dämpfe gewährleistet, wurden die Dämpfe der Einw. einer Glimmentladung (500—600 V) unterworfen u. das Spektrum aufgenommen. Die spektrale Zus. ist auf dem gesamten Entladungsbereich gleich, jedoch ist die Intensitätsverteilung eine verschiedene. Im einzelnen wurden beobachtet: die Banden des  $CH$ , des  $C_2$  (SWAN) u. des  $H_2$ , von den H-Linien  $H_2$  u.  $H_3$ , sowie 10 Linien des Pb, wobei die vollständige Abwesenheit der Resonanzlinie  $2633 \text{ \AA}$  ( $s^3 P_1 \rightarrow p^3 P_0$ ) auffällt. Die Abwesenheit der  $Pb^+$ -Linien weist darauf hin, daß wenig freie Pb-Atome vorliegen. Die beobachteten Linien werden wahrscheinlich direkt beim Zerfall des  $Pb(C_2H_5)_4$ -Mol. emittiert u. entstehen nicht durch Anregung des freien Pb-Atoms. Es ist ferner anzunehmen, daß der Prozeß vorwiegend auf einer Einw. von langsamen Elektronen beruht. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 252—55. 1934. Leningrad, Staatl. Opt. Inst., Photochem. Lab.)

KLEVER.

**Daniel B. Luten jr.**, Die Anwendung des Rayleighschen Interferometers zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit. Quantitative Beziehungen zwischen den Änderungen der D. u. des Brechungsindex bei Rkk. in fl. Phase werden aufgestellt. Hierbei wird gezeigt, daß die Änderung des Brechungsindex ein ebenso zuverlässiges Maß für den Fortgang einer Rk. ist wie die in letzter Zeit stark bevorzugte D.-Änderung. Ferner werden prakt. Methoden zur Anwendung des RAYLEIGHschen Interferometers zur Geschwindigkeitsmessungen beschrieben. Das Interferometer kann bei der Best. der Stöchiometrie einer Rk. von Wert sein. Die Red. der Beobachtungen wird eingehend erörtert; für Rkk. erster Ordnung empfiehlt Vf. die graph. Methode von GUGGENHEIM (C. 1927. I. 558); dagegen ist die Methode der Mittelwertbildg. die bequemste von allen u. im allgemeinen das zuverlässigste Verf. zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten. (J. physic. Chem. 39. 199—211. Febr. 1935. Berkeley, Californ., Univ., Dep. of Chem.)

ZEISE.

**J. Arvid Hedvall**, Chemische Reaktionsfähigkeit und katalytische Aktivität bei festen Stoffen in Übergangszustand. (Vgl. C. 1934. II. 1257. 1935. I. 1655. 1969.) Auf Grund der Beziehung zwischen der Geschwindigkeit  $V$  der inneren Diffusion u. der Auflockerungs- bzw. Aktivierungswärme  $Q$  ( $V = A \cdot e^{-Q/RT}$ ) ergibt sich als Mittel zur Erhöhung der chem. Rk.-Fähigkeit u. katalyt. Aktivität fester Stoffe die Herabsetzung von  $Q$  (Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen; Verwendung metastabiler Modifikationen oder von Kristallen mit fehlerhaften oder topochem. beeinflussten Gittern, Erhöhung der Temp. jedoch mit Berücksichtigung etwaiger Änderung des Gittertyps) oder die Beeinflussung der von der Temp. ziemlich unabhängigen Größe  $A$  (Änderung des Partikelabstandes, der Kristallitengröße oder der Blockeinteilung). Vf. bespricht unter diesen Gesichtspunkten seine u. seiner Mitarbeiter frühere Arbeiten über Rkk. fester Stoffe, die auf eine erhöhte Rk.-Fähigkeit u. katalyt. Aktivität in Umwandlungs- u. Übergangszuständen schließen lassen. (Göteborgs kungl. Vetensk.-Viterh.-Samhälles Handl. Ser. B. [5] 4. Nr. 7. 33 Seiten. 1935. Sep.) R. K. Mü.

**W. W. Ipatjew jr.**, **W. P. Teodorowitsch** und **S. I. Drushina-Artemowitsch**, Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten unter Druck. I. Mitt. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 466—72. 1934. Leningrad. — C. 1934. I. 815.) KLEVER.

**W. Ipatjew jr.** und **W. P. Teodorowitsch**, Die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser unter Druck bei hohen Temperaturen. (Vgl. C. 1932. I. 2420. 1934. I. 815; II. 377). In einer besonderen, im Original beschriebenen Apparatur werden die Lösungskoeff. (d. h. die Gasmenge in cem, welche sich in 100 g der Fl. beim Partialdruck des Gases = 100 lösen) von  $H_2$  in W. bei Drucken bis 100 at u. bei Temp. von 100—225° bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Über 200° treten Abweichungen vom HENRischen Gesetz auf. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.

[russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obachtschei Chimii] 4 (66). 395—99. 1934. Leningrad, Inst. f. hohe Drucke, Physikal.-chem. Lab.) KLEVER.

**R. Wiebe und V. L. Gaddy**, *Die Löslichkeit von Helium in Wasser bei 0, 25, 50 und 75° und bei Drucken bis zu 100° Atmosphären*. Das He war 99,95%<sub>ig</sub>. Der Einfluß des Gasdruckes auf den Dampfdruck von W. wird berücksichtigt. — Die Kurven ähneln denen für H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>; bei höheren Drucken wird das Minimum der Löslichkeit immer ausgeprägter (bei 30°, für H<sub>2</sub> bei 55, für N<sub>2</sub> bei 70°), wie von KUENEN 1906 vorausgesagt war. Die Minimum-Tempp. zeigen den gleichen Gang wie die krit. Das Verhältnis der pro g W. gel. cem He zum Partialdruck des He nimmt mit steigendem Druck stark ab; bis ca. 100 at wenig. Die BUNSENSchen u. OSTWALDSchen Absorptionskoeff. werden berechnet u. mit früheren Ergebnissen verglichen. Die Lage der Minima ist für die verschiedenen definierten „Absorptionskoeff.“ deutlich verschieden. Die korrigierten OSTWALDSchen Absorptionskoeff. bei 0° steigen stark mit dem Druck an; man darf diese Zahlen nicht auf hohe Drucke extrapolieren. Die Löslichkeit (cem He pro g W.) als Druckfunktion kann durch  $S = a \cdot p + b \cdot p^2 + c \cdot p^3$  dargestellt werden. Hydratbildg. (wie bei X, Kr, Ar) tritt bis 1000 at nicht auf. (J. Amer. chem. Soc. 57. 847—51. 8/5. 1935. Washington, D. C., U. S. Dptmt. of Agricult., Bur. of Chem. and Soils.) W. A. ROTH.

**Lauren B. Hitchcock und Henry M. Cadot**, *Die Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlensäure. Der Einfluß von Konzentration und Viscosität normaler Carbonatlösungen*. (Vgl. C. 1935. I. 850.) In analoger Weise wie für die früher untersuchten KOH- u. NaOH-Lsgg. wird die Absorption von CO<sub>2</sub> in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (bis 4-n.) u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (bis 7-n.) bei 30° untersucht. Für die anfängliche Absorptionsgeschwindigkeit ergibt sich die Gleichung:  $y_0 = (dV/Ad\Theta)_{\text{anf.}} = k(c_i + c_s)^{b/z}$ , wobei  $dV/Ad\Theta$  die Anfangsströmungsdichte,  $c_i$  u.  $c_s$  die CO<sub>2</sub>-Konz. an der Grenzfläche u. in der Gesamtlf.,  $z$  die Viscosität ist. Die Gleichung nimmt für K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsgg. die Form

$$y_0 = 0,2016(0,02 + c_s)^{0,4630/z},$$

für Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsgg. die Form  $y_0 = 0,1858(0,01 + c_s)^{0,3765/z}$  an. Die Konstanten  $k$  u.  $b$  sind also für K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> etwa um 10%<sub>o</sub> höher als für Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Die Viscositäten können nach den Unterss. von HITCHCOCK u. McILHENNY (C. 1935. II. 23) eingesetzt werden. Krystallbildg. wird nur bei den Verss. mit 4-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. beobachtet. Die Ergebnisse werden mit früheren Verss. anderer Autoren verglichen u. die Diskrepanzen als nur scheinbar bestehend erklärt. (Ind. Engng. Chem. 27. 728—32. Juni 1935. Charlottesville, Va., Univ.)

R. K. MÜLLER.

**Usaburo Yoshida und Kazuo Koyanagi**, *Das Schmelzen von Metallkrystallen an ihren Korngrenzen und eine Rekrystallisationstheorie der Metalle*. Eine Al-Platte, die 80 Stdn. bei 390° angelassen, dann um 1,25% gedehnt war, wurde 70 Stdn. erneut bei einer Temp. unterhalb des F. des Al angelassen. Es zeigte sich, daß sich an den Korngrenzen durch Schmelzen Rillen bis zu 1 mm Breite u. mehr gebildet hatten. Daß es sich um die Korngrenzen handelte, konnte durch nachträgliche Ätzung nachgewiesen werden. Mit abnehmender Rekrystallisationstemp. werden die Rillen feiner; bei einer Behandlung 50° unterhalb des F. des Al konnten die Schmelzerscheinungen nicht beobachtet werden. Dieselben Beobachtungen wurden auch an Sn- u. Zn-Platten gemacht. Die Vff. stellen eine neue Rekrystallisationstheorie auf, die ausgeht von der Annahme, daß der F. der durch die Bearbeitung beanspruchten Krystalle herabgesetzt wird. Bei der Rekrystallisationstemp. tritt Schmelzen an den Korngrenzen ein; gleichzeitig werden hierbei vollkommen unbeanspruchte Krystalle gebildet, deren F. höher ist als der der beanspruchten Mikrokrystalle. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 18. 9—16. Jan. 1935. [Orig.: engl.])

GOTTFRIED.

**Julius Meyer und Willy Pfaff**, *Zur Kenntnis der Krystallisation von Schmelzen*. II. (I. vgl. C. 1934. I. 3705.) Durch geeignete Filtrationsverss. der Schmelzen der verschiedenen Formen der Alloximsäure, des  $\beta$ -Äthoxychalkons u. des  $\beta$ -Methoxychalkons wurde der Nachweis erbracht, daß diese Formen nicht isomer, sondern daß sie polymorph sind. (Z. anorg. allg. Chem. 222. 382—88. Mai 1935. Breslau, Allgem. Chem. Inst. d. Univ. u. d. Techn. Hochsch.)

REUSCH.

**Lew Kowarski**, *Über das Wachstum sehr dünner Krystalle; qualitative Untersuchung*. Es wird mikroskop. das Wachstum sehr dünner Kryställchen von *p*-Toluidin verfolgt. Aus der Änderung der Farbe der Blättchen (Färben dünner Blättchen) ergibt sich die Dickenzunahme der Blättchen, während die Vorgänge auf der Oberfläche direkt beobachtet werden können. Das Wachstum erfolgt verschieden, je nachdem es sich um einzelne dünne Blättchen oder um Krystallaggregato handelt. Die Auf-

wachung erfolgt durch Sublimation in einem Thermostat, mit dem auch das Beobachtungs-mikroskop verbunden ist. (J. Chim. physique 32. 303—31. 25/5. 1935. Paris, Labor. de Chimie phys., Faculté des Sciences.) GOTTFRIED.

**G. G. Laemmlein**, *Experimentelles Hervorbringen von Vizinalen auf einem im Wachstum begriffenen Krystall*. Wird mit einer Nadel eine kaum wahrnehmbare Ritzung an einem aus übersätt. Lsg. gezüchteten Kaliumalaunkrystall beigebracht, so entsteht nach erneutem Eintauchen in die gesätt. Lsg. nach 2—3 sec an Stelle der Ritzung eine Menge feiner Vizinalen. Je größer die Dauer des Wachstums des durchritzten Krystalls ist, um so mehr nehmen die Vizinalen an Umfang zu, doch wird ihre Anzahl geringer, bis nur einige große Vizinale zurückbleiben, die in dünner Schicht den ganzen Krystall bedecken. Die Vizinalbildg. wird auch durch Trocknung des Krystalls oder seine Überführung in Lsgg. höherer Konz. hervorgerufen, wodurch eine örtliche Störung des Gitters in der Oberflächenschicht des Krystalles u. verstärktes Wachstum hervorgerufen wird. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R. Sser. A.] 2. 554—55. 1934. Leningrad, Lomonossow-Inst. für Geochem., Krystallographie u. Mineralogie.) KLEVER.

**G. H. de Vries**, *Einfluß des Grades der Übersättigung und der Temperatur auf die Anwachsgeschwindigkeit von Zuckerkristallen*. Aus den Verss. (Tabellen u. Kurven) folgt, daß die lineare Geschwindigkeit Krystall/Fl. innerhalb prakt. Normen von keinem oder jedenfalls geringem Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit ist, weiter, daß die Anwachsgeschwindigkeit unabhängig von der Größe des Krystalls ist. Für die Prodd. von Anwachsgeschwindigkeit u. Viscosität folgt ein linearer Zusammenhang mit dem Quadrat des im ungesätt. Zustande vorhandenen Zuckers. Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (Chem. Weckbl. 32. 361—66. 15/6. 1935. Madiocn, Niederl. Indien.) GROSZELD.

**B. W. Derjagin und W. P. Lasarew**, *Untersuchung über die äußere Reibung von kristallinen Oberflächen*. Vorl. Mitt. Zur Aufklärung der Frage über die Rolle des W. bei der Plastizität von Tonen wurde die „Schmierwrg.“ von W. auf Glimmeroberflächen untersucht. Der Koeff. der stat. Reibung für frische u. reine Glimmeroberflächen beträgt etwa 1,0, d. h. ist von derselben Größenordnung, wie für reine metall. oder Glasoberflächen. Bei abgenutzten (nach wiederholter Verwendung für die Reibungsverss.) Flächen ergibt sich eine Erniedrigung des Reibungskoeff. auf 0,4. Das Benetzen mit W. erniedrigt den Reibungskoeff. auf 0,2—0,15. Diese Erscheinung kann in Beziehung zur Rolle des W. bei der Tonplastizität gebracht werden. Bei längerer Einw. von Dampf oder W. auf zwei aufeinander gestellte Oberflächen ergab sich ein Anhaften der Flächen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 416—22. 1934. Moskau, Inst. für angew. Mineralogie.) KLEVER.

[russ.] **W. P. Shuse**, *Der schwere Wasserstoff*. Leningrad-Moskau: Glaw. red. obschtschechn. lit-ry 1935. (140 S.) Rbl. 1,75.

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

**Hans Thirring**, *Die physikalischen Entdeckungen der letzten drei Jahre*. Zusammenfassender Vortrag über die Entdeckung der Neutronen, Positronen u. Deutonen, sowie über den Stand der Atomzertrümmerungsverss. u. über die Ultrastrahlung. (Elektrotechn. u. Maschinenbau 53. 61—71. 10/2. 1935. Wien.) KLEVER.

**Enos E. Witmer**, *Die Energieterme des asymmetrischen Rotators in der neuen Quantentheorie*. Vf. zeigt, daß die Energieterme des asymm. Rotators nach der neuen Quantentheorie in der Form  $E = (\hbar^2/8\pi^2) j(j+1) [a + (c-a)\tau(s; n, j)]$  dargestellt werden können. Hierin bezeichnen  $a, b, c$  die reziproken Hauptträgheitsmomente,  $j$  u.  $n$  die innere bzw. 2. Quantenzahl u.  $\tau$  eine Funktion, die außer von  $n$  u.  $j$  nur von dem einen Parameter  $s = (b-c)/(a-c)$  abhängt, so daß diese Funktion tabelliert werden kann. Jene Beziehung ist einer bekannten Formel aus der alten Quantentheorie analog. (Physic. Rev. [2] 47. 340. 15/2. 1935. Univ. of Pennsylvania.) ZEISE.

**S. v. Friesen**, *Elektronenladung aus der de Broglie-Wellenlänge von Elektronen*. Vf. hat aus Elektronenbeugungsdiagrammen an Glimmer die DE BROGLIESCHE Wellenlänge der Elektronen möglichst genau bestimmt (Fehler kleiner als 0,1%). Durch Kombination der DE BROGLIESCHEN Beziehung mit dem Ausdruck für die RYDBERG-Konstante ergibt sich eine Möglichkeit zur genauen Best. der Elementarladung. Vorläufige Messungen ergaben:  $e = (4,796 \pm 0,010) \cdot 10^{-19}$  ESE. Vf. glaubt mit den nach dieser Methode gefundenen endgültigen Werten zwischen den nach der Öltröpfchen-

methode u. den aus Röntgenstrahlunterss. erhaltenen entscheiden zu können. (Nature, London **135**. 1035. 22/6. 1935. Uppsala, Phys. Inst. d. Univ.) KOLLATH.

**J. V. Hughes**, *Die Beugung von  $\beta$ -Strahlen. Eine Bestätigung der de Broglieschen Beziehung für sehr schnelle Elektronen.* Vf. bestätigt in den vorliegenden Experimenten die DE BROGLIESCHE Beziehung mit einer Genauigkeit von 5% für Elektronen mit Energien zwischen 250 u. 1000 kV. Diese  $\beta$ -Strahlen wurden in einem Magnetfeld homogenisiert u. gleichzeitig fokussiert. Damit ist die DE BROGLIESCHE Beziehung nunmehr für Elektronen von 50—100<sup>o</sup> Volt bestätigt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **19**. 129—45. Jan. 1935.) KOLLATH.

**H. Toeller**, *Hochspannungsmessungen mit Elektronenstrahlen.* Es werden folgende Verf. zur Messung hoher Spannungen zusammenfassend besprochen: Ausmessung des Röntgenspektrums, Ringdurchmessermessung bei Elektronenbeugung, Ablenkung mit der BRAUNSCHE Röhre, Bildeinstellung in einem elektronopt. Abbildungsinstrument. Es wird angeregt, diese Verf., die zum Teil den Charakter absol. Messungen besitzen, zur Kontrolle techn. Meßverff. heranzuziehen. (Elektrotechn. Z. **56**. 678—80. 13/6. 1935.) BRÜCHE.

**Ken'ichi Shinohara**, *Eine Bemerkung zur Elektronenbeugung an Einkristallen.* Es wird gezeigt, daß die dunklen u. hellen Parabeln, die bei der Elektronenbeugung auftreten, die Einhüllende einer Familie von Kikuchiliniën darstellen; der Kreis ist die Einhüllende einer Familie von Parabeln. Es wird erklärt, warum diese Einhüllenden auch ohne die erzeugenden Kikuchiliniën auftreten können. Der Kreis schließt ein Gebiet ein, in welchem Kikuchiliniën einer bestimmten Richtung nicht erscheinen. (Physic. Rev. [2] **47**. 730—35. 15/5. 1935. Tokio, Inst. of Phys. Chem. Res. Japan.) KOLLATH.

**Orazio Specchia** und **Nicola Dallaporta**, *Elektronenbeugung durch Einkristalle.* Vf. untersuchen die Elektronenbeugungsbilder von Einkristallen von NaCl, Glimmer, Gips u. Calcit, die neben leuchtenden Punkten (aus der Beugung an der Krystalloberfläche) eine große Anzahl von Linien u. Banden aufweisen. Die Auswertung der Bilder wird eingehend diskutiert. (Nuovo Cimento [N. S.] **12**. 4—14. 2 Tafeln, Jan. 1935. Catania, Univ. Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

**H. Gaertner**, *Elektronenbeugung an oxydbedeckten Drähten.* Die Oberflächen von Oxydkathoden, die mit BaCO<sub>3</sub>- u. SrCO<sub>3</sub>-Paste bedeckt waren, wurden mit Hilfe von Elektronenbeugung untersucht. Die frische Schicht gibt ziemlich diffuse DERVE-SCHERRER-Ringe, die aktivierte Schicht schärfere Ringe mit SrO-Struktur, die zeigt, daß der SrO-Anteil in der Oberflächenschicht durch die Aktivierung auf mindestens 90% angewachsen ist. Bei Unterbrechung des Aktivierungsprozesses zeigen sich Ringe, die teils den Ausgangscarbonaten, teils dem BaO zugeschrieben werden können. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **19**. 82—103. Jan. 1935.) KOLLATH.

**H. Ertel**, *Über das Massenverhältnis von Proton und Elektron.* Theoret. Interpretation des Massenverhältnisses von Proton u. Elektron u. Überführung in die EDDINGTONSCHE Gleichung. (Physik. Z. **36**. 464—65. 1/7. 1935. Berlin, Meteorologisches Institut der Universität.) G. SCHMIDT.

**G. Gamow**, *Das negative Proton.* Einleitend werden die Gründe zur Annahme negativer Protonen angeführt. Zuerst scheint es, als ob die negativen Protonen in gleicher Weise wie die positiven Elektronen in die DIRACSCHE Theorie eingeführt werden können. Die Betrachtungen zeigen aber, daß die Einführung negativer Protonen nicht zu einer Analogie mit der Theorie positiver Elektronen führen muß. Die Kräfte zwischen negativen Protonen u. anderen Teilchen können zum größten Teil aus Symmetriebetrachtungen erhalten werden. Die Wechselwrg. zwischen einem negativen Proton u. einem Neutron muß mit der Wechselwrg. zwischen einem positiven Proton u. Neutron, wie sie von HEISENBERG angenommen wird, ident. sein. Die Wechselwrg. zwischen zwei negativen Protonen ist hauptsächlich durch COULOMB-Kräfte bedingt. Bei der Behandlung der magnet. Momente schwerer Teilchen führen die Symmetriebetrachtungen zu der Annahme, dem negativen Proton ein magnet. Moment in derselben absoluten Größe aber mit entgegengesetztem Vorzeichen des Momentes eines positiven Protons zuzuordnen. Zusammenfassend kann aus den Betrachtungen gefolgert werden, daß viele Anzeichen für die Existenz von negativen Protonen vorliegen. (Nature, London **135**. 858—61. 25/5. 1935.) G. SCHMIDT.

**S. Flügge**, *Gibt es ein Neutron der Masse 2?* Vf. diskutiert die Frage nach der möglichen Existenz eines Neutrons der M. 2. Es werden eine größere Zahl von Indizien zusammengestellt, die dafür zu sprechen scheinen, daß ein Konglomerat von 2 Neutronen

mit antiparallel gerichteten Spinen im Kernaufbau eine wesentliche Rolle spielt. (Z. Physik 95. 312—18. 17/6. 1935. Frankfurt a. Main, Universität.) G. SCHMIDT.

S. Flüge und A. Krebs, *Treten Bineutronen bei Kernumwandlungen auf?* Im Anschluß an die in vorst. Arbeit ausgeführten Überlegungen über die Existenz des Bineutrons werden einige Verss. von HENDERSON, LIVINGSTON u. LAWRENCE (C. 1934. II. 717) gedeutet. Bei diesen Verss. wurde eine große Zahl von Elementen mit Deutonen beschossen u. anschließend das Auftreten von künstlicher Radioaktivität unter Positronenzerfall festgestellt. (Z. Physik 95. 319—20. 17/6. 1935. Frankfurt a.M., Universität.) G. SCHMIDT.

Bruno Pontecorvo, *Über die Eigenschaften der langsamen Neutronen.* Es werden Verss. beschrieben, in denen die Aktivität der von Neutronen beschossenen Stoffe untersucht wird für den Fall, daß die Neutronen vor dem Auftreffen durch Luft oder durch eine Substanz, die Wasserstoff enthielt, hindurchgegangen waren. Weiter wurde die Aktivität als Funktion der Entfernung von der Neutronenquelle untersucht, sowie Diffusionsverss. angestellt. Besonders wird darauf hingewiesen, daß das Bor, das ein sehr starkes Absorptionsvermögen für die langsamen Neutronen hat, kaum eine gesteigerte Aktivität zeigt. Ferner wurde das Verh. von Stoffen untersucht, die keinen Wasserstoff enthielten (Pb, SiO<sub>2</sub>, C, Fe). Die Zunahme der Aktivität von Stoffen, die von Neutronen getroffen wurden, die durch diese Stoffe hindurchgegangen waren, war etwa 2:5; unter denselben Versuchsbedingungen ist bei W. eine mehrere hundertfache Zunahme zu verzeichnen. (Nuovo Cimento [N. S.] 12. 211—22. April 1935.) GOTTFRIED.

M. Erenejew, I. Kurtschatow und G. Shchepkin, *Streuung langsamer Neutronen durch Wasserstoff.* Vff. beschreiben eine Methode zur Best. der mittleren freien Weglänge langsamer Neutronen in H<sub>2</sub>-haltigen Verb. Als Neutronenquelle wird ein Gemisch von Be u. RaEm in der Größenordnung von 100—200 Äquivalent Millicuries benutzt. Bei den Verss. wird eine Ag-Platte bestrahlt, deren  $\beta$ -Aktivität nach der Bestrahlung mit einem GEIGER-MÜLLER-Zähler gemessen wird. Wird die Anzahl der Ausschläge in Abhängigkeit der Dicke der W.-Schicht zwischen der Ag-Platte u. der Neutronenquelle aufgetragen, so zeigt sich, daß der Verlauf der Kurven der FERMISchen Annahme entspricht, nach der während der Bewegung der Neutronen in W. eine Streuverteilung infolge der elast. Zusammenstöße der Neutronen mit den Protonen einsetzt. Aus mehreren Versuchsreihen nach dieser Methode wird der effektive Stoßradius langsamer Neutronen mit Protonen zu  $2 \cdot 10^{-12}$  cm gefunden. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 267—73. 1935. Leningrad, Physiko-Techn. Institut.) G. SCHMIDT.

S. Flüge und A. Krebs, *Kernchemie.* Vff. geben einen systemat. Überblick über das Gesamtgebiet der mit dem Kernaufbau zusammenhängenden Erscheinungen. Behandelt werden die Gültigkeit von Energie- u. Impulssatz, die grundlegenden Vorstellungen über den Kernaufbau, die Neutronen, die Positronen sowie über das mechan. u. magnet. Kernmoment. Die zur Best. der Kernmomente benutzten Methoden (Opt. Methoden, STERN-GERLACH-Vers., Rotationswärme zweiatomiger Moleküle) werden angeführt. Die nach den verschiedenen Methoden bisher gewonnenen Ergebnisse werden tabellar. zusammengestellt. Nach Beschreibung der experimentellen Methoden werden die bisher bekannten Umwandlungsprozesse ausführlich in Form einer Tabelle angegeben. Der letzte Teil der Arbeit ist der künstlichen Radioaktivität gewidmet. Am Schluß der Arbeit findet sich ein ausführliches Literaturverzeichnis der auf den angeführten Gebieten erschienenen Abhandlungen vom Jahre 1921 bis zur Gegenwart. (Physik. Z. 36. 466—80. 1/7. 1935. Frankfurt a. M., Univ.) G. SCHMIDT.

T. I. Jefremenko, *Die Umwandlung der chemischen Elemente.* Aus der Betrachtung der bisherigen Vers.-Ergebnisse der Isotopenforschung, kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß von allen chem. Elementen Isotope vorhanden sein müssen. Durch Verallgemeinerung der Vers.-Ergebnisse von COCKROFT u. WALTON kommt Vf. zu folgender Gesetzmäßigkeit: Das beim künstlichen Umwandlungsprozeß erhaltene neue Element (Isotop) wird die Ordnungszahl  $Z-1$  besitzen u. das At.-Gew. den Wert  $A-3$  erhalten ( $Z$  — die Ordnungszahl u.  $A$  — das At.-Gew. des Ausgangselementes). Die theoret. Ergebnisse werden durch Vers.-Beispiele erläutert. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 8. 182—89. 1934.) KLEVER.

I. Kurtschatow, L. Mysovski, M. Erenejew und G. Shchepkin, *Die Energie der Neutronen und der Fermi-Effekt.* Vff. untersuchen die durch Neutronen aus F u. Be angeregte Radioaktivität des Al, Si, P, Fe, Br, Ag u. J. Sobald der Kern durch ein eingefangenes Neutron ohne Emission eines schweren Teilchens gebildet



wird, wird die Radioaktivität entweder durch erregende Neutronen aus Be oder aus F hervorgerufen. Ferner wird gezeigt, daß Neutronen aus F die Bldg. von Radio-P hervorrufen. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 257—61. 1935. Leningrad, Physiko-Techn. Inst. u. Radium-Inst.) G. SCHMIDT.

**I. Kurtschatow und G. Latishev**, *Einige Beobachtungen in der Wilsonkammer und der Fermi-Effekt*. Zur Erklärung einer Reihe von Problemen, die in Verb. mit Unterss. über die Neutronen u. den FERMI-Effekt auftreten, werden einige Beobachtungen in der WILSON-Kammer beschrieben. Zuerst wird die Anzahl der Positronen u. Elektronen, die bei dem Zerfall des radioakt. Br auftreten, bestimmt. Da, wie die Beobachtung zeigt, die Emission der Positronen sehr klein ist, wird angenommen, daß diese Emission mit der Bldg. von Paaren durch schnelle Elektronen aus dem radioakt. Kern verbunden ist. Bei den Verss. über den Durchgang der Neutronen durch H-haltige Verb. wird gefunden, daß, obgleich die Zahl der ausgel. Protonen stark abnimmt, sie dennoch beträchtlich ist, wenn eine W.-Schicht von 10 cm zwischen die Strahlenquelle u. die Kammer gebracht wird. Dieser Befund liefert einen direkten Beweis der Komplexität des Spektrums der Neutronen, die durch das Filter gehen. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 262—66. 1935. Leningrad, Physiko-Techn. Inst. u. Ukrain. Physiko-Techn. Inst.) G. SCHMIDT.

**Wenli Yeh**, *Über die durch Neutronen induzierte Radioaktivität*. Im Anschluß an die Verss. des Vf. über die Einw. der durch Neutronen erzeugten Radioelemente, aus denen sich ergab, daß die Halbwertszeiten ( $T$ ) dieser Radioelemente einem logarithm. Gesetz folgen, u. daß Neutronenschalen im Kern vorhanden sind, wird die Beziehung geprüft, welche die Halbwertszeiten mit der Anzahl der in den künstlichen Radioelementen enthaltenen Protonen verbindet. Hierbei wird angenommen, daß die Kerne durch Neutronen u. Protonen gebildet werden. Aus der photograph. Darst. der Ergebnisse geht hervor, daß 1. in jeder Schale die Werte  $10/\log T$  von einem Maximalwert bis zum Ende der Schalen abnehmen; 2. daß der Maximalwert ebenfalls abnimmt, wenn die Ordnungszahl der Schalen wächst. Der Fall des Deutons  $H_2^2$  wird näher untersucht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1404—06. 10/12. 1934. Paris.) G. SCHMIDT.

**Don M. Yost, L. N. Ridenour und K. Shinohara**, *Chemische Identifizierung der Radioelemente, die aus Kohlenstoff und Bor durch Deuteronbeschießung erzeugt worden sind*. (Vgl. C. 1935. I. 2941.) Die radioakt. Substanzen, die aus der Beschießung des C u. B durch Deutonen hervorgehen, werden chem. identifiziert. Die einzelnen Trennungsverf. werden ausführlich beschrieben. Die Verss. ergeben für C die Ausbeute von einem N-Isotop u. für B die Ausbeute von einem C-Isotop. Der so gebildete Radio N hat eine Halbwertszeit von 10,5 Min., während der bei der Beschießung des B mit  $\alpha$ -Teilchen erhaltene Radio N eine Halbwertszeit von 14 Min. hat (CURIE-JOLIOT). (J. chem. Physics 3. 133—36. März 1935. California Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

**Frédéric Joliot und Lew Kowarski**, *Über die Erzeugung einer Energiestrahlung, die mit der Energie der weichen Höhenstrahlen vergleichbar ist*. Bei der Erzeugung der Radioelemente mit Neutroneneinfang unter gleichzeitiger Emission eines anderen Teilchens führt das Einfangen zur Bldg. eines Isotops des bestrahlten Elementes; so z. B. wandelt sich das  $J^{127}$  in Radio  $J^{128}$  um. Unter der Annahme, daß der Massenunterschied zwischen den beiden Isotopen, von denen das eine radioakt. ist, bei 1 liegt, was auch bei stabilen Isotopen der Fall ist, wird beim Einfangen des Neutrons die Emission eines Quants mit einer Energie erwartet, die der Kondensation der M. des freien Neutrons zu der M., die es im Kern besitzt, entspricht. Zum Nachweis der Gw. dieser Quanten wurde gegen die Wand einer WILSON-Kammer ein Ag-Block gestellt, der von den Neutronen aus Po + Be bestrahlt wird. Bei den Verss. wurde eine große Anzahl von Elektronenbahnen festgestellt, die aus verschiedenen Stellen der Apparatur kamen. Den größten Teil bilden Sekundärstrahlen der Quanten, die von Po + Be gleichzeitig mit den Neutronen ausgesandt werden. Die Prüfung der längsten Bahnen der Elektronen zeigt, daß die kinet. Energie dieser Elektronen in der Größenordnung von  $20-30 \cdot 10^6$  eV liegt. Zur Kontrolle der Energiemessungen, die nach der Methode der magnet. Ablenkung durchgeführt wurden, wurden Absorptionsverss. mit den Elektronen unternommen. Insgesamt wurden die Bahnen von 2 Elektronen sehr großer Energie erhalten. Eine weitere Aufnahme zeigt die Spur dreier Elektronen. Die Energie der Strahlung, die für die Emission der beobachteten Elektronen verantwortlich ist, liegt im Bereich der Energie der weichen Komponente der Höhenstrahlen. Das gleichzeitige Auftreten mehrerer Elektronen großer Energie ähnelt der Erscheinung der Er-

zeugung von Schauern. Analoge Verss. mit J u. P zeigen ebenfalls die Ggw. von Elektronen großer Energie mit dem Unterschied, daß im Falle von Ag diese Elektronen nicht beobachtet werden nach Wegnahme der Neutronenquelle, während im Falle von P u. J sie auch bei Abwesenheit der Quelle beobachtet werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 824—27. 4/3. 1935. Paris.) G. SCHMIDT.

J. C. Street und R. T. Young, *Schauergruppen in der Höhenstrahlung*. Im Verlauf der Verss. über die Best. der Übergangseffekte wurden auch die Höhenstrahlungsschauer beobachtet. Diese zeigten sich als scharfe Anstiege, die der photograph. Spur des stetigen Ionisationsstromes, der in einer kleinen kugelförmigen Ionisationskammer hervorgerufen wurde, überlagert waren. In den Ergebnissen wird die Anzahl der Schauer für verschiedene Pb-Dicken über der Kammer in Vers.-Stationen verschiedener Höhe aufgezeichnet. Wird die Häufigkeit des Auftretens der Schauer pro Zeiteinheit in Abhängigkeit der Pb-Dicke über der Kammer für die Gruppe von 20—30 Strahlen aufgetragen, so zeigen alle in verschiedenen Höhen aufgenommenen Kurven ein Maximum bei etwa 1 cm Pb. Mit zunehmender Höhe wird das Maximum stärker ausgeprägt. Die Kurven für die anderen Gruppen besitzen die gleiche allgemeine Form u. zeigen die gleiche Veränderung mit der Höhe. (Physic. Rev. [2] 47. 572—73. 1/4. 1935. Harvard Univ.) G. SCHMIDT.

Ernst Lenz, *Die elektrische Ablenkung von Ultrastrahlungsteilchen*. Vf. beschreibt den Entwurf u. Bau einer Anlage zur elektr. Ablenkung von Ultrastrahlungsteilchen. Die wesentlichen Bestandteile sind ein Preßgaskondensator für 30 at u. eine Verstärkeranlage für Vierfach-Zählrohrkoinzidenzen. Mit dieser Anordnung werden bei seitlicher Verschiebung des untersten Zählrohres Messungen mit Feldstärken von 700 u. 70000 V/cm ausgeführt. Die weichen Teilchen sind positiv u. negativ u. zeigen eine mittlere Energie von etwa  $7,5 \cdot 10^8$  eV; für die weichsten mit  $5 \cdot 10^8$  eV ergibt sich ein spezif. Energieverlust von ungefähr  $10^6$  V beim Durchgang durch 1 cm Pb. Die harten Teilchen über  $10^9$  eV sind ebenfalls positiv u. negativ; ihre Zahl in der ungefilterten Ultrastrahlung wird mit etwa 30% berechnet. Das genaue Verhältnis dieser primären positiven u. negativen Teilchen, das vom Ost-Westeffekt beeinflußt sein sollte, kann wegen ihrer geringen Anzahl noch nicht beurteilt werden. Messungen in der Mittelstellung der Zählrohre in Abhängigkeit von der Feldstärke zeigen ebenfalls das Auftreten von weichen u. harten Teilchen. Die häufigsten harten Teilchen haben ein Durchdringungsvermögen von etwa 2,0 cm Pb ( $1 \cdot 10^9$  eV) u. entsprechen dem sogenannten Übergangseffekt. Für die härtesten vorhandenen primären Ultrastrahlungsteilchen wird ein Mindestwert des spezif. Energieverlustes von im Mittel  $40 \cdot 10^6$  eV/cm Pb bestimmt. (Ann. Physik [5] 23. 207—39. 1935. Stuttgart, Techn. H.) G. SCHMIDT.

S. Rosin, *Streuung von Alkaliatomen in verschiedenen Gasen*. (Vgl. ROSIN u. RABI, C. 1935. I. 3103.) Vf. hat seine Unterss. über die Streuung von Na- u. K-Atomen in den Gasen H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, He, Ne, Ar auf die übrigen Alkalimetalle ausgedehnt. Ablenkungen unter einem Streuwinkel von 1 Min. u. darüber können als „Zusammenstoß“ registriert werden. Unter dieser Bedingung werden für die Summe der Wirkungsradien beim Zusammenstoß folgende Werte in Å gemessen: Li gegen H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, He, Ne, Ar bzw. 6,21; 6,32; 5,82; 6,18; 9,83 — Rb gegen H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, He, Ne, Ar bzw. 7,38; 8,24; 6,96; 9,23; 13,5 — Cs gegen H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, He, Ne, Ar bzw. 7,54; 8,34; 7,18; 9,56; 13,45. Vf. schließt ferner daraus, daß der Strahl nach dem Durchgang durch das Gas in seiner Form gegen den ursprünglichen Strahl unverändert ist, daß der gesamte Stoßquerschnitt (Wirkungsquerschnitt) endlich ist, in Übereinstimmung mit der Quantenmechanik u. im Widerspruch zur klass. Voraussage. (Physic. Rev. [2] 47. 798. 15/5. 1935. Columbia Univ.) KOLLATH.

J. C. Mouzon und Newell H. Smith, *Ionisation von Neon und Argon durch einfach geladene Magnesiumionen*. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit durch einfache geladene Mg-Ionen in Ne u. Ar beträgt etwa 60% derjenigen der Na-Ionen in denselben Gasen. (Physic. Rev. [2] 47. 802. 15/5. 1935. Duke Univ.) KOLLATH.

S. Wawilow, *Dialektik der Lichterscheinungen*. Vortrag über die Lichttheorien. (Front Wiss. Technik [russ.: Front Nauki i Techniki] 1934. Nr. 9. 38—45.) KLEVER.

R. d'E. Atkinson, *Energie und Drehimpuls in einigen optischen Problemen*. Es wird gezeigt, daß ein schon sehr altes Experiment die Tatsache befestigt, daß zirkular polarisiertes Licht auf ein  $\frac{1}{2}$ -λ-Plättchen per Photon einen Drehimpuls von  $2h/2\pi$  ausübt. Eine vereinfachte Abänderung des Vers. wird angegeben. Es entstehen Interferenzstreifen, die sich bewegen. Eine allgemeine Bedingung für das Entstehen solcher Interferenzstreifen wird mitgeteilt u. auf weitere Probleme angewendet. So muß

sich für polarisiertes Licht, das von einem in seiner Ebene rotierenden Metallspiegel reflektiert wird, der Reflektionskoeff. proportional der Winkelgeschwindigkeit ändern, sollte weiter ein Beugungsgitter, das sich in seiner Ebene bewegt, wandernde Interferenzstreifen geben können u. wird die Ansicht gestützt, daß alle Photonen denselben Drehimpuls besitzen sollen, wobei dann der Polarisationszustand des Lichtes von ihrer statist. Verteilung abhängt. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 1. 11. 5/2. 1935. Rutgers Univ.)

WINKLER.

\*) **Dana T. Warren**, *Ultraviolette J<sub>2</sub>-Fluorescenz*. (Vgl. C. 1935. I. 2316.) Unter verschiedenen Bedingungen wurden ultraviolette J<sub>2</sub>-Fluorescenzspektren aufgenommen u. mikrophotometr. ausgemessen. Die Struktur der MACLENNAN-Banden (unterhalb 2400 Å) wurde analysiert. Anregung mit dem Hg-Bogen oder dem Al-Funken gab sehr ähnliche Spektren. Auch die beiden Serien der diffusen MACLENNAN-Banden wurden analysiert. Sie ändern sich übereinstimmend bei Anregungsänderungen. (Bull. Amer. phys. Soc. 10. Nr. 1. 15. 5/2. 1935. Yale Univ., U. S. A.)

WINKLER.

**Georges Blet**, *Untersuchung über den Starkeffekt auf die Absorptionsbanden von Stickoxyd*. Vf. untersucht die dem Übergang <sup>2</sup>I<sub>1</sub>—<sup>2</sup>Σ entsprechende Doppelbande von NO bei 2260 Å mit einem H<sub>2</sub>-Entladungsröhr als Lichtquelle in einem Absorptionsröhr von 40 cm Länge (mit Quarzfenstern). Der verwendete Spektrograph besitzt Quarzoptik u. im untersuchten Gebiete eine mittlere Dispersion von 3,76 Å/mm. Das Gas wird in 2 Küvetten von besonderer Konstruktion bei Drucken von etwas mehr als 1 at bzw. von 80—100 mm Hg u. Feldstärken von ca. 18 000 bzw. 2500 Volt/cm untersucht. Die Belichtungszeiten betragen 30—120 Min.; die Spaltbreite des Spektrographen bleibt konstant gleich ca. 30 μ. Ergebnis: Wenn unter den vorliegenden Bedingungen überhaupt ein Starkeffekt auftritt, dann ist er kleiner als das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrographen. Ebenso wird keine merkliche Verbreiterung der Linien in jenen Banden bei der Drucksteigerung festgestellt (die Linienverbreiterung beträgt bei der Feldstärke 18 000 Volt/cm höchstens 0,02 Å). Allerdings kann Vf. mit jener Dispersion nur die Rotationslinien in einem gewissen Abstand vom Bandenkopf beobachten. (Rev. Opt. théor. instrument. 14. 62—67. Febr. 1935. Paris, Ecole normale supérieure. Labor de Physique.)

ZEISE.

**Ernst Wilhelmy**, *Die Breite der K<sub>α</sub>-Linien von gasförmigem Krypton*. Das Spektrum von Kr-Gas wird durch einen mit einer magnet. Linse fokussiertem Elektronenstrahl in einem Röhr von 5 mm Durchmesser u. 25 mm Länge, das mit Kr von Atmosphärendruck gefüllt ist, derart erzeugt, daß der Elektronenstrahl senkrecht auf der Rohrachse steht. Das Röhr hat an dem einen Ende ein Glimmerfenster. Messungen mit einem Zweikrystallspektrometer ergeben für die natürliche Breite der K<sub>α</sub>-Linien an der Stelle des halben Maximums die Werte 4,86 ± 0,3 V für K<sub>α<sub>1</sub></sub> u. 4,15 ± 0,35 V für K<sub>α<sub>2</sub></sub> (ohne Korrektion bzgl. des endlichen Auflösungsvermögens der verwendeten Calcitkrystalle). Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus den ALLISONschen Messungen (C. 1933. II. 1476) interpolierten Linienbreiten überein (ebenfalls unkorrigiert). Hiernach besteht für Elemente in der Nachbarschaft der Ordnungszahl 36 innerhalb von ± 8% kein Unterschied zwischen den Breiten der K<sub>α</sub>-Linien im festen u. im Gaszustand. Bei 977,6 X-E. wird eine neue Kr-Linie (wahrscheinlich eine Funkenlinie) festgestellt. (Physic. Rev. [2] 47. 322. 15/2. 1935. Univ. of Chicago, RYERSON Physical Lab.)

ZEISE.

**A. Harvey und H. Bell**, *Das Bandenspektrum von Berylliummonoxyd*. Zur Vervollständigung der von anderen Autoren durchgeführten Teilanalyse des ultravioletten Bandensystems von BeO nimmt Vf. weitere ultraviolette Banden mit einer gewöhnlichen Funkenentladung zwischen Elektroden aus metall. Be in der 1. u. 2. Ordnung eines 21-Fußgitters auf. Zum Vergleich dient das Fe-Bogenspektrum. Eine Schwingungsanalyse ergibt für die Köpfe der bei 3364 Å einsetzenden u. nach der roten Seite verlaufenden Banden die Formel:

$$\nu = 29\,753,0 + 1083,1(v' + \frac{1}{2}) - 11,1(v' + \frac{1}{2})^2 - 1148,7(v'' + \frac{1}{2}) + 11,6(v'' + \frac{1}{2})^2 \text{ cm}^{-1}.$$

Wahrscheinlich ist der Endzustand dieser Banden ident. mit dem Anfangszustand des Bandensystems im nahen UR, das nach L. HERZBERG (C. 1934. II. 17) einem Übergang vom Typus <sup>1</sup>I<sub>1</sub>—<sup>1</sup>Σ entspricht. Die ultravioletten Bandensysteme sollen durch Übergänge vom Typus <sup>1</sup>I<sub>1</sub>—<sup>1</sup>I<sub>1</sub> entstehen u. den Endzustand <sup>1</sup>I<sub>1</sub> gemeinsam

\*) Spektrum organ. Verbb. vgl. S. 1335.

haben, wie Vf. aus einer (allerdings unvollständigen) Rotationsanalyse folgert. (Proc. phys. Soc. 47. 415—19. Mai 1935. Manchester, Univ., Phys. Dep.) ZEISE.

G. Bolla, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Ramanbanden des Wassers mit 510—780 cm<sup>-1</sup>*. Im Gegensatz zu MAGAT (C. 1934. II. 3907), der angibt, daß bei etwa 40° die Ramanbanden mit 510—780 cm<sup>-1</sup> verschwinden, findet der Vf., daß die Banden in dem Temperaturbereich von 28—92° auf den erhaltenen Photometerkurven stets vorhanden waren. Im übrigen wurde festgestellt, daß die Banden 3620 bis 3435 bis 3200 cm<sup>-1</sup> sich bei Temperaturänderung leicht ändern u. daß die Bande 172 cm<sup>-1</sup> mit ansteigender Temp. schwächer wird. (Nuovo Cimento [N. S.] 12. 243 bis 246. April 1935. Mailand, Physikal. Inst. „Aldo Pontremoli“, Univ.) GOTTFR.

David Bender, *Der Ramaneffekt von Wasserdampf*. Das Ramanspektrum von W.-Dampf wurde in einer zugeschmolzenen Quarzröhre bei 135° u. bei Erregung mit der Hg-Linie 2536 Å aufgenommen. Es besteht aus einer Ramanbande mit dem Maximum bei 3654,5 cm<sup>-1</sup> u. einer Ausdehnung von 5 cm<sup>-1</sup> auf jeder Seite vom Zentrum. Eine Andeutung für eine Verdopplung der Linie, wie sie RANK, LARSEN u. BORDNER (C. 1934. II. 2943) finden, wurde nicht beobachtet. Die Ramanverschiebung für W.-Dampf ist ca. 50 cm<sup>-1</sup> größer als bei der korrespondierenden Grundfrequenz im Ultrarot, ein Unterschied, der bei schwerem W. nicht beobachtet werden konnte (vgl. BONNER, C. 1934. II. 3903). Dieser Unterschied in den Eigg. der beiden W.-Arten wird zu erklären versucht. Reine Rotationslinien können nicht gefunden werden. (Physic. Rev. [2] 47. 252. 1/2. 1935. California, Inst. of Technology.) DADIEU.

K. W. Butkow und S. W. Boitsova, *Photodissoziation von polymerisierten Molekülen*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 446—55. 1934. Leningrad, Univ., Physikal. Inst. — C. 1934. II. 205.) KLEVER.

N. R. Dhar, A. K. Bhattacharya und B. L. Mukerji, *Die photochemische Reaktion zwischen Jod und Oxalat*. Die Rk. zwischen Jod u. überschüssigem Kaliumoxalat in Abwesenheit von KJ ist im Dunkeln monomolekular u. im Licht pseudomonomolekular. Je größer die durch Licht hervorgerufene Beschleunigung der Rk. ist, desto geringer ist der Temperaturkoeff. Die Rk.-Geschwindigkeit wird durch Zusatz von KJ verlangsamt, wobei der Temp.-Koeff. zwischen 22 u. 32° im Dunklen den Wert 8,84 hat. Ohne KJ beträgt er zwischen 15 u. 25° im Dunklen 4,64, bei Bestrahlung mit Licht von der Wellenlänge 8750 Å = 3,92, bei 8500 Å = 3,54, bei 3536 Å = 2,44, bei 3452 Å = 2,38, bei 3125 Å = 2,38, bei 3512 Å = 2,25 u. bei 3340 Å = 2,02. Das Verhältnis zwischen der Rk.-Geschwindigkeit u. der eingestrahelten Lichtintensität ist nicht konstant u. bewegt sich zwischen 1:3 u. 5:4, wobei mit steigender Beschleunigung der Rk. durch Licht dieses Verhältnis kleiner wird. Bei starkem Rühren des Rk.-Gemisches wird die Rk.-Geschwindigkeit im Licht besonders stark beschleunigt u. der Temp.-Koeff. verringert. Die kontinuierliche Absorption einer n. Oxalatlsg. beginnt bei 3000 Å, einer <sup>1</sup>/<sub>850</sub>-n. Jodlsg. bei 2700 Å, während diejenige des Gemisches beider Lsgg. bei 3826 Å anfängt. (J. Indian chem. Soc. 12. 151—60. März 1935. Allahabad, Chem. Lab. d. Univ.) VOSSEN.

Orazio Specchia und Nicola Dallaporta, *Kerreffekt bei polaren Molekülen*. Unters. der elektr. Doppelbrechung von Ricinusöl u. ihrer Änderung mit der Temp. Die KERR-Konstante  $\Gamma$  bei 21° wird zu  $-50,91$  für  $\Gamma_{CS_2} = 100$  (oder  $-1,54 \cdot 10^{-7}$  in absol. Werten) bestimmt. Ihre Temp.-Änderung folgt der Gleichung:

$$\Gamma = -11,15 \cdot 10^{-6} + (8,29 \cdot 10^{-4}/T) - (1,596 \cdot 10^{-1}/T^2).$$

(Nuovo Cimento [N. S.] 12. 15—25. Jan. 1935. Catania, Univ. Physik. Inst.) R. K. MÜ.

Hertha Sponer, *Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme*. 1. Tabellen. Berlin: J. Springer 1935. (VI, 154 S.) 8°. Struktur u. Eigenschaften d. Materie. 15. M. 16.—; Lw. M. 17.60.

Horst Teichmann, *Einführung in die Quantenphysik*. Leipzig u. Berlin: Teubner 1935. (VI, 93 S.) kl. 8°. Pp. M. 2.80.

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

\*) W. Sigrist, *Resonanzerscheinungen in ionisierten Gasen*. Es wird die Frequenzabhängigkeit der DE. im Ionenplasma eines Ar-Niedervoltbogens gemessen. Es zeigt sich, daß im Ionenplasma quasielast. gebundene Ladungen vorhanden sind, denen eine bestimmte Eigenfrequenz (Resonanzfrequenz) zugeschrieben werden kann. Es

\*) Elektr. Polarisation organ. Verbb. vgl. S. 1338.

läßt sich aus den Verss. nicht entscheiden, ob die quasielast. Bindung ihre Ursache in den Feldern der einzelnen Ionen hat oder in Effekten, wie sie durch die mittlere Verschiebung der Ladungsträger als ganzes gegeneinander entstehen. (Hely. physica Acta 8. 317—20. 1935. Zürich, Eidgenöss. Techn. Hochsch.) KOLLATH.

**A. M. Tyndall und A. F. Pearce**, *Die Änderung der Beweglichkeit von Gasionen mit der Temperatur. I. Positive Ionen in ihrem eigenen Gas.* Vff. haben eine Methode zur Best. des Temp.-Einflusses auf die Beweglichkeit positiver Ionen entwickelt, u. damit  $\text{He}^+$  in He sowie  $\text{N}_2^+$  in  $\text{N}_2$  im Temp.-Bereich von 20—480° K in He bzw. von 65—590° K in  $\text{N}_2$  untersucht. Auf die D.-Einheit bezogen, ist die Beweglichkeit in He prakt. unabhängig von der Temp. zwischen 480° K u. Zimmertemp. u. fällt mit weiter abnehmender Temp. ab. In  $\text{N}_2$  nimmt im ganzen untersuchten Temp.-Bereich mit abnehmender Temp. die Beweglichkeit gleichmäßig ab. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 149. 426—34. 10/4. 1935. Univ. of Bristol, H. H. WILLS Phys. Lab.) KOLL.

**Pierre Jolibois**, *Über das chemische Gleichgewicht in Röhren mit verdünnten Gasen in der Nähe der Kathode und in der positiven Säule.* In Fortsetzung der vorigen Arbeit (vgl. C. 1935. I. 1173) untersucht Vf. das chem. Gleichgewicht an den verschiedenen Stellen der Geißleröhre. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Die aus der Dissoziation des  $\text{CO}_2$  berechnete scheinbare Temp. des Funkens ist in der positiven Säule größer als an der Kathode. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 651—52. 18/2. 1935.) GAEDE.

**Mariano Pierucci**, *Funken zwischen Flammenelektroden.* Als Elektroden, an die verschiedene Spannungen gelegt werden konnten u. die gegenseitig verschoben werden konnten, dienten zwei Bunsenbrenner, die im stumpfen Winkel gegeneinander geneigt waren. Gespeist wurden die Brenner entweder mit gewöhnlichem Gas oder mit Gas, dem durch einen Beckmanzerstäuber Salzsgg. zugesetzt waren. Spektroskop. beobachtet wurden die in Luft zwischen den beiden Flammen überschlagenden Funken. Eine erste Unters. ergab, daß die Funken im allgemeinen Atomstrahlung u. keine Ionenstrahlung aussenden. Im übrigen wechselt das Bild bei Änderung der Spannung u. der übrigen experimentellen Bedingungen. (Nuovo Cimento [N. S.] 12. 240—42. April 1935.) GOTTFRIED.

**W. Krug**, *Eine neue Glimmentladungserscheinung und ihre Anwendungsmöglichkeit für Braunsche Röhren mit niedrigen Kathodenspannungen.* Vf. hat bei einem Druck von etwa 0,1 mm Hg eine neue Glimmentladungsform einer k. Hohlkathode erhalten, bei welcher der Kathodenstrahl nicht trichterförmig von der Kathodenöffnung ausgeht, sondern als gut gebündelter Kathodenstrahl. Der Strahlstrom erreichte Werte bis zu einigen mA bei 15—20 mA gesamten Kathodenstrom der Versuchsröhre. Bei Steigerung des Druckes oder der Stromstärke kippt der Achsenstrahl plötzlich in den Trichterstrahl um. (Naturwiss. 23. 355. 31/5. 1935. Freiburg i. Sa., Elektrotechn. Inst. d. Bergakad.) KOLLATH.

**W. Ch. van Geel**, *Die Sperrschichtgleichrichtung.* Vortrag über die Eigv. von Gleichrichtern u. die vom Vf. (C. 1934. II. 2371) entwickelte Theorie ihrer Wrkg. (Ingenieur [s-Gravenhage] 50. Nr. 2. E. 9—14. 11/1. 1935. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabr.) R. K. MÜLLER.

**St. v. Náray-Szabó und Zoltán Szabó**, *Zur Bestimmung von Ionenaktivitäten.* Vff. zeigen, daß zur Best. von Ionenaktivitätskoeff. aus Messungen der EK. von Ketten mit Überführung eine Meßgenauigkeit von wenigstens 0,1 mV nötig ist u. die Diffusionspotentiale berücksichtigt werden müssen. Unter Benutzung der Messungen von HASS u. JELLINEK (vgl. C. 1933. I. 387) führen Vff. entsprechende Rechnungen für KCl, NaCl,  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{CdCl}_2$ , aus. Über die Ergebnisse, die tabellar. wiedergegeben sind, wird diskutiert. (Z. physik. Chem. Abt. A. 173. 103—05. Mai 1935. Szeged, Inst. f. theoret. Physik d. Univ.) GAEDE.

**Yrjö Kauko und Julius Carlberg**, *Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure.* Für den Inhalt vorliegender Arbeit vgl. KAUKO (C. 1935. I. 2766, 2767) u. CARLBERG (C. 1935. II. 488). (Z. physik. Chem. Abt. A. 173. 141—49. Mai 1935.) GAEDE.

**St. v. Náray-Szabó und L. Szlatinay**, *Das elektrochemische Verhalten des Ammoniumamalgams unter Druck.* Es gelingt Vff., gut reproduzierbare Potentialmessungen an Ammoniumamalgam anzuführen, indem die große Zersetzlichkeit der Verb. einerseits durch Abkühlung, andererseits durch Druckerhöhung vermindert wird. Es wird dabei mit Drucken von 30—600 at bei 0° gearbeitet.  $\text{NH}_4$ -Amalgam wird durch

Elektrolyse aus Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{Br}$  mit Hg-Kathode dargestellt. Als Bezugs elektrode dient  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{NH}_4\text{Br}$ , dessen Potential sich gegen die Kalomel elektrode vollständig konstant u. reproduzierbar erweist. Bei der Potentialmessung des Amalgams wird die Elektrolyse auf  $\frac{1}{40}$  Sekunde unterbrochen. Es wird gefunden: 1. eine Abhängigkeit von der  $\text{NH}_4^+$ -Aktivität der Lsg., dagegen eine Unabhängigkeit vom  $\text{pH}$ , soweit letzteres nicht so groß ist, daß die Abscheidung unmöglich wird; 2. ein linearer Zusammenhang des Potentials mit den  $\log$  der Stromdichte  $\epsilon_H = a - b \log I/q$  ( $\epsilon_H$  Potential, bezogen auf die n-Wasserstoffelektrode,  $a$  u.  $b$  Konstanten,  $I$  Stromstärke,  $q$  Kathodenoberfläche). Es wird gefolgert, daß die Abscheidung der  $\text{NH}_4$ -Ionen ähnlich erfolgt, wie die der H-Ionen nach ERDEY-GRÚZ u. VOLMER, d. h. der potentialbestimmende, verzögerte Vorgang ist die Entladung der  $\text{NH}_4$ -Ionen. (Z. physik. Chem. Abt. A. 173. 89—102. Mai 1935.) GAEDE.

O. Jessin und E. Alfimowa, *Über die Stromverteilung an der Anode bei der elektrolitischen Natriumpersulfatbildung.* (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 480—87. 1934. Swerdlowsk. — C. 1934. I. 670.) KLEVER.

P. Lainé, *Untersuchungen über das Ozon und seine magnetischen Eigenschaften.* (Vgl. C. 1934. I. 3712.) Die Beeinflussung der Rk.-Geschwindigkeit zwischen paramagnet. Molekülen im Magnetfeld veränderlicher Stärke sollte an der therm. Zers. von  $\text{O}_3$  studiert werden. Hierzu war die Kenntnis der magnet. Suszeptibilität von  $\text{O}_3$  nötig. Da die vorliegenden Werte einander ziemlich widersprachen, unternahm Vf. eigene dahingehende Verss. Nach älteren Messungen an ozonisiertem  $\text{O}_2$  schien  $\text{O}_3$  eine Umwandlung aus einer schwach diamagnet. in eine stark paramagnet. Substanz durchzumachen. Vf. konnte diese Umwandlung selbst nicht bei Ggw. von Katalysatoren beobachten. Das  $\text{O}_3$ -haltige Gasgemisch wurde bei diesen Verss. aus getrocknetem  $\text{O}_2$  in BERTHELOT-Ozonisatoren erzeugt u. sofort in die Meßapparatur übergeführt. Die Suszeptibilität wurde nach der Methode von FARADAY gemessen. Die durch das Magnetfeld an einem leicht drehbar im zu untersuchenden Gase aufgehängten Systemchen erzeugte Verdrehung aus der Nulllage (ohne Magnetfeld) wurde durch Verdrehen der Aufhängevorr. kompensiert. Vf. arbeitete mit einer Feldstärke von 25 000 Gauss. — Da bei  $\text{O}_2$ - $\text{O}_3$ -Gemischen sich die Suszeptibilität des  $\text{O}_3$  wegen der großen Suszeptibilität des  $\text{O}_2$  nur schwierig bestimmen läßt, stellte Vf. auch Messungen an fl.  $\text{O}_3$  an. Bei der Best. der Suszeptibilität wurde die Steighöhenmethode angewendet. Vf. beschreibt ausführlich die Meßapparatur, die Herst. des fl.  $\text{O}_3$  über die stille elektr. Entladung in  $\text{O}_2$  u. die Elektrolyse von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , seine Reinigung, seine Gehaltsbest. aus Druckmessungen u. die Messung der Temp. u. Feldstärke. Nachdem Vf. anfänglich bei  $\text{O}_3$  auf einen schwachen Diamagnetismus glaubte schließen zu können, hat er auf Grund endgültiger Verss. einen — temperaturunempfindlichen — Paramagnetismus festgestellt. Es ergab sich  $\chi = +1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-7}$ . Weiter bestimmte Vf. die Löslichkeit von  $\text{O}_2$  in  $\text{O}_3$  u. gab eine Methode zur Reinigung von  $\text{O}_3$  an. Höhere Kondensationsprodd. des  $\text{O}_2$  konnten nicht festgestellt werden. (Ann. Physique [11] 3. 461—554. Mai-Juni 1935.) WINKLER.

A. R. Ubbelohde, *Die Wärmeleitfähigkeit mehratomiger Gase.* Der Transport von Schwingungsenergie in Gasen wird erörtert u. gezeigt, daß die Wärmeleitfähigkeit mehratomiger Gase sich mit dem Druck ändern sollte. Eine Berechnung wird für  $\text{CO}_2$  durchgeführt; die Ergebnisse lassen erwarten, daß ein Teil der spez. Wärme bei  $0^\circ$  eine Relaxationskonstante von weit unter  $10^6$  hat, wenn der Unterschied zwischen den experimentellen u. theoret. Wärmeleitfähigkeitswerten auf unvollständigen Energieaustausch zwischen den Molekülen zurückzuführen ist. Treten solche Effekte auf, so sind Bestst. unter Verwendung paralleler Platten verlässlicher als solche mit einem senkrechten Draht. (J. chem. Physics 3. 219—23. 362. April 1935. Oxford, CLARENDON Laboratory. Dep. of Thermodynamics.) WOITINEK.

W. S. Kimball und Max C. Wygant, *Entropie, „Spannung“ und die Bose-Einstein-Statistik.* Die C. 1929. II. 3113 entwickelte neue „geometr. Gewichtsmethode“ wird auf die BOSE-EINSTEIN-Statistik angewandt, die als Spezialfall einer allgemeinen Statistik erscheint. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 466—76. Febr. 1935. Michigan State College, East Lansing, Michigan.) WOITINEK.

J. N. Brønsted, *Zur Definition des Gibbschen Potentials.* Ergänzende Bemerkung zu C. 1933. II. 2652. (J. chem. Physics 3. 223. April 1935. Kopenhagen, Univ.) WOIT.

J. E. Verschaffelt, *Über das thermische Potential eines Gemisches.* Ist  $H^*_r = \partial H / \partial m_r$  das Potential eines  $r$ -ten Bestandteiles im Gemisch mit der M.  $m_r$ , dann ist

$dH = -SdT + vdp + \sum_1^n H'_v dm_v$ . Hieraus werden Gleichungen zur Berechnung des therm. Potentials  $H$  von Gemischen entwickelt. Die experimentelle Best. kann auf Grund der Gleichung  $H = H_{p'} + \int_{p'}^p v dp$  erfolgen, worin  $H_{p'}$  das Potential bei einem Standarddruck  $p'$  darstellt, das noch von der Temp. u. den Massen  $m_v$  abhängt. (Wis- en naturkund. Tijdschr. 7. 121—32. April 1935.) R. K. MÜLLER.

H. H. Jeffcott, *Der mittlere wirksame Druck bei Reversiermaschinen, vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie betrachtet.* (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 145—59. Jan. 1935.) WOITINEK.

N. A. Kolossowski, *Versuch zu einer thermodynamischen Theorie von Flüssigkeiten.* Ausführlichere Darst. der C. 1934. I. 351 referierten Arbeit. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisicheskoi Chimii] 5. 505—11. 1934. Taschkent, Mittelasiat. Univ.) KLEVER.

D. B. MacLeod, *Eine Bemerkung über die spezifische Wärme einer Flüssigkeit und ihres Dampfes. Anwendung auf die Reaktionswärmen in flüssigen Gemischen.* Die Energie, die zur Überwindung der inneren Kräfte in einer Fl. erforderlich ist, beträgt nur ca. 1% der spezif. Wärme. Die Differenz zwischen  $C_{p,fl.}$  u.  $C_{p,Dampf}$  muß also auf einer größeren Zahl von Freiheitsgraden für die Fl. beruhen.  $C_p$  für die Fl. u.  $C_v$  für den Dampf unterscheidet sich bei gleichen Temp. meist um 9—10 cal, 9—10 Freiheitsgraden entsprechend, von denen 3 leicht als Oszillationsenergie, wie bei Kristallen erklärt werden können. Die Zahl der Zusammenstöße ist in der Fl. etwa  $10^4$ -mal größer als im Dampf, der Spielraum ist so klein, daß man verzerrte Vibrationen (distortional vibrations) annehmen muß, die die restlichen 6 Freiheitsgrade liefern (3 kinet., 3 potentielle). Bei einer monatomen Fl. wie Hg fallen diese fort. Man muß bei nicht monatomen Fl. außer den Freiheitsgraden der Atome im Molekül 15 Freiheitsgrade annehmen. — Zeigt ein binäres Fl.-Gemisch positive Mischungswärme, so kann man oft das Auftreten einer Verb.  $A B$  annehmen, deren Bildungswärme meist 5—6 kcal beträgt. Der Verlust eines Freiheitsgrades liefert bei Zimmertemp. ca. 300 cal. Treten 2 Moleküle zu einer Verb. zusammen, so wird die Translations- u. Rotationsenergie halbiert, u. 9 Freiheitsgrade gehen verloren (2700 cal). Zweifelhaft ist es, ob auch die bleibenden 6 Freiheitsgrade halbiert werden. Dann würden insgesamt 4500 cal frei. Die Differenz gegen den meist beobachteten Wert (5000—6000 cal) würde als Änderung der potentiellen Energie zu erklären sein. Die Wärmetönung müßte auf Grund obiger Überlegungen mit der Temp. ansteigen, die eigentliche Rk.-Wärme klein sein. Man kennt aber den Anteil an der gebildeten Verb. nicht, auch sind Mischungswärmen selten über einen größeren Temp.-Bereich bestimmt worden. (Trans. Faraday Soc. 31. 746—48. Mai 1935. Neuseeland, Canterbury Coll., Phys. Dptmt.) W. A. ROTH.

N. A. Kolossowski, *Über die spezifische Wärme von Flüssigkeiten bei Siedetemperatur.* Es wird eine Beziehung für die molekulare spezif. Wärme  $Mc_{pe} = k_1 T_e^3$  (wo  $c_{pe}$  die spezif. Wärme bei der n. Siedetemp.  $T_e$  bedeutet) abgeleitet, nach der bei n. Kpp. das Verhältnis der molekularen spezif. Wärme von Fl. bei konstantem Druck zur dritten Potenz der Kpp.-absol. für eine gegebene homologe Reihe eine Konstante darstellt. Diese Beziehung wird an den Beispielen der arom. KW-stoffe ( $k_1 \cdot 10^{-6} = 0,82$ ) u. der Ester der gesätt. einbas. Säuren (1,04) erläutert. Für weitere homologe Reihen werden die entsprechenden Konstanten nur kurz angegeben. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4. (66). 269—72. 1934. Mittelasiat. Univ., Chem. Forsch.-Inst.) KLEVER.

J. Elston Ahlberg und Simon Freed, *Spezifische Wärme und elektronische Anregung in Kristallen.* Die spezif. Wärme von  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  wird im Temp.-Gebiet von 17—300° absol. gemessen. Ihr Unterschied gegen die des  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  — die spezif. Wärmen beider Salze sollten weitgehend übereinstimmen — ist auf elektron. Anregung des  $\text{Sm}^{++}$ -Ions bei steigender Temp. zurückzuführen. Messungen des Absorptionsspektrums von  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  bei der Temp. des fl. Stickstoffs durch SPEDDING u. BEAR (noch nicht veröffentlicht) lieferten für die Lage der drei Anregungszustände über dem Grundzustand  $160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $180 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $225 \text{ cm}^{-1}$ . Mittels dieser Daten nach der Methode der Zustandssumme berechnete Werte für den elektron. Anteil der spezif. Wärme von  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  stimmen mit den durch Differenzbildg. aus den spezif. Wärmen der beiden genannten Salze ermittelten hinreichend überein. (J. Amer. chem. Soc. 57. 431—37. März 1935. Berkeley, California.) WOITINEK.

\*) J. E. Verschaffelt, *Die analytische Fortsetzung der Dampfdruckkurve über den kritischen Punkt hinaus*. Ausführlichere Darst. der C. 1935. I. 1187 referierten Arbeit. (Wis- en natuurkund. Tijdschr. 7. 133—43. April 1935. Gent.) R. K. MÜLLER.

M. Jakob, *Über die Fortsetzung der Sättigungskurve des Wasserdampfes oberhalb des kritischen Punktes*. HAVLIČEK hat darauf hingewiesen, daß bei Wasserdampf die Bedingung eines Maximums der spezif. Wärme  $c_p$  bei veränderlicher Temp. oberhalb des krit. Punktes eine glatte Fortsetzung der Sättigungslinie bildet. Es wird gezeigt, daß diese entsprechend der Vermutung von TRAUTZ u. ADER (vgl. C. 1934. II. 1100) von der Isochore für das krit. Vol. nicht stark abweicht u. daß EUCKENS Annahme (vgl. C. 1934. II. 2811) einer Fortsetzung der Sättigungsgrenzlinie durch die Grenzlinie einer Phasenumwandlung höherer Ordnung im Sinne EHRENFESTS mit HAVLIČEKs Versuchskurven sehr gut verträglich ist. (Physik. Z. 36. 413—14. 1/6. 1935. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) WOITINEK.

L. Thompson, *Fortpflanzung von Explosionsverdichtung durch Luft*. (Physic. Rev. [2] 47. 811. 15/5. 1935. Naval Proving Ground.) GOTTFRIED.

A. F. Beljajew und J. B. Chariton, *Die Übertragungen von Detonationen in einem Vakuum*. Es wurde die Übertragung von Detonationen im Vakuum in Abhängigkeit von der Entfernung untersucht. Im Zentrum einer Glaskugel über einer 0,5 mm großen Öffnung einer Metallscheibe wurde der initiiierende Krystall (Pb-Azid) befestigt. Die Zündung erfolgte durch einen glühenden Draht. Der zur Explosion zu bringende (passive) Krystall dagegen befand sich unter der Scheibe auf einer Glimmerplatte, die im Falle der Detonation des passiven Krystalls durchgeschlagen wurde. Es zeigte sich, daß in Luft bei 1 at die Detonation bei einer Entfernung von maximal 1,5 cm weitergegeben wird. Im evakuierten Raum dagegen wird der Effekt noch bei einer Entfernung von 40—45 cm beobachtet. Die Menge der den passiven Krystall treffenden Teilchen ist in letzterem Falle nur gering. Ihre Energie entspricht etwa 500 Erg/qcm. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 166—67. 1934. Leningrad, Inst. für chem. Physik.) KLEVER.

Carlo Randaccio und Salvatore Bellavia, *Der Einfluß einiger Gase und Dämpfe auf die Explosivität der Gemische CS<sub>2</sub>-Luft*. Die zur Verhinderung der Zündung von CS<sub>2</sub>-Luftgemischen erforderliche Menge an zugesetztem Gemisch CO<sub>2</sub> + 4 N<sub>2</sub> („theoret. Verbrennungsgas“) nimmt mit steigendem CS<sub>2</sub>-Geh. im Gemisch zu, bis zu ca. 11 Vol.-% CS<sub>2</sub>, um dann wieder abzunehmen. Das gefährlichste Gemisch ist dasjenige mit 352 bis 378 g CS<sub>2</sub> pro cbm Luft, das einen Inertgaszusatz von 55% benötigt. Wird das Zusatzgas mit ca. 2% O<sub>2</sub> versetzt, dann ist ein wesentlich größerer Zusatz erforderlich. Zusätze mit NH<sub>3</sub> u. von SO<sub>2</sub> beeinflussen nicht die Explosionshemmung mit dem „theoret. Verbrennungsgas“, zur Hinderung der Explosion des oben genannten Gemisches sind 20% NH<sub>3</sub> oder 40% SO<sub>2</sub> nötig. Mit CS<sub>2</sub>-Dampf gleiche Voll. CCl<sub>4</sub>-Dampf wirken bei guter Durchmischung zuverlässig explosionshindernd; um die Dämpfe über der Fl. unentzündbar zu machen, muß man Gemische von 1 Vol. CS<sub>2</sub> mit 7 bis 9 Voll. CCl<sub>4</sub> anwenden, je nach der Temp. (Ann. Chim. applicata 25. 173—79. April 1935. Bologna, Höhere techn. Chemiainst.) R. K. MÜLLER.

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

F. L. Usher, *Lyophile Verhalten und Teilchengröße*. Lyophile Hydrosole erfordern zur Flockung größere Mengen von Na<sup>+</sup> u. Li<sup>+</sup> als von K<sup>+</sup>, hydrophobe erfordern gleiche Mengen. Vf. untersucht die Frage, ob die so erkennbare Lyophilie in Zusammenhang steht mit der Teilchengröße, indem er die zur Flockung homodisperser Au-Sole verschiedener Teilchengröße notwendigen Alkalichloridmengen bestimmt, wobei als gleicher Flockungsgrad das Erreichen eines bestimmten Farbtones angesehen wurde. Es ergibt sich, daß bei grobteiligen Solen (18 m $\mu$ ) das Verhältnis der zur Flockung erforderlichen K<sup>+</sup>:Na<sup>+</sup>:Li<sup>+</sup> gleich 1:1:1 ist, bei feinteiligen (2,2 m $\mu$ ) aber sich verschiebt auf z. B. 1:2,76:4,71. Dies Anwachsen der Hydrophilie mit abnehmender Teilchengröße bringt Vf. in Zusammenhang mit der bei der Teilchenverkleinerung statthabenden Steigerung der Konz. lyophiler (in diesem Falle ionogener) Gruppen an der Oberfläche der Teilchen. (Kolloid-Z. 71. 177—79. Mai 1935. Leeds.) LECKE.

J. W. Fodiman und W. A. Kargin, *Untersuchung von nach der Methode der Dampf-kondensation erhaltenen Kolloiden*. II. Organosole der Metalle der ersten und zweiten Gruppe. (I. vgl. C. 1931. I. 3339; 1932. II. 2609.) Die Unters. des Einflusses der Ver-

\*) Thermochem. Unterss. in der organ. Chemie vgl. S. 1338.



dünnung auf die Leitfähigkeit von *K-Solen* in *A.* zeigte, daß dieselbe fast proportional der Verdünnung ist. Die nach einer potentiometr. Methode ermittelte *K-Ionenkonz.* in den Organosolen ergab, daß die Menge der *K-Ionen* im Sol größer ist als in der interzellulären Fl. Ultramikroskop. Beobachtungen zeigten die Ggw. von Submikronen in den Organosolen. Die Unters. des Einflusses der DE. u. des Dipolmomentes auf die Stabilität der Sole durch Cyclohexanzusatz ergab, daß der Zusatz von Cyclohexan in einer Menge von 5% schon ausreicht, um die Stabilität des *K-Sols* zu stören. Ebenso wirken aber auch Substanzen mit hoher DE., wie Äthylamin. Die Vers. zur Herst. von Organosolen des Cd, Zn, Ca u. Mg führte zu keinem positiven Ergebnis u. bestätigten die Auffassung über die Metallorganosole als ionenstabilisierte Systeme. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 423—30, desgleichen 731—33. 1934. Moskau, Karpow-Inst. für physikal. Chem., Kolloidchem. Abt.) KLEVER.

**N. R. Dhar** und **R. N. Mitra**, *Herstellung und Eigenschaften hochkonzentrierter Sole*. Teil IV. *Thoriumhydroxydsol*. (III. vgl. C. 1933. I. 1912.) Frisch gefälltes  $\text{Th}(\text{OH})_4$  läßt sich mit wenig  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  peptisieren, das ursprünglich klare Sol wird bei Eindampfen opalescent. Durch Heißdialyse können Sole mit bis zu 428 g  $\text{ThO}_2$ /Liter gewonnen werden; das Mol.-Verhältnis  $\text{ThO}_2/\text{NO}_3$  (= Reinheit) wurde bis auf ca. 43 gesteigert. Die Stabilität der Sole gegenüber Elektrolyten wurde an aus vier verschiedenen reinen Solen durch Verd. hergestellten Lsgg. untersucht. Ein Sol der Reinheit 1,24 ist durch KCl nur in gesätt. Lsg. zu fällen; andere Elektrolyte ( $\text{KBrO}_3$ , H- u.  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) fallen in geringeren Konz. Reinere Sole sind empfindlicher, bei ihnen gilt im Gegensatz zu den unreinen Solen die Verdünnungsregel, wonach zur Fällung konzentrierterer Sole größere Mengen  $\text{KBrO}_3$  erforderlich sind. Die koagulierende Kraft einer Mischung von  $\text{KBrO}_3$  u.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  setzt sich additiv aus der der Komponenten zusammen. Reine u. deswegen empfindliche Sole werden durch  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  stabilisiert, wonach die Verd.-Regel nicht mehr gilt. — Je reiner das Sol, also je geringer die Ladung, desto mehr nähern sich die zur Flockung erforderlichen Konz. von 1-, 2- u. 3-wertigen Ionen dem Verhältnis  $1:1/2:1/3$ , ohne daß dies Verhältnis genau erreicht werden kann. Jodate u. Jodsäure besitzen eine größere Fällungskraft als KCl, weil sie sicher teilweise höherwertige Ionen enthalten. — Da mit abnehmender Ladung eine Zunahme der Hydratation der Teilchen eintritt, steigt die Viscosität der Sole, wenn sie gereinigt werden, was in Einklang mit früheren Befunden der Vff. steht; demgemäß bewirkt Elektrolytzusatz Erniedrigung der Viscosität (z. B. bei einem 1 Monat alten Sol [Reinheit 43] mit 140 g  $\text{ThO}_2$ /Liter bei Zusatz von 14 cem  $1/2$ -n.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ /Liter Sol von 843 auf 65; [W. = 1]). Beim Altern wachsen die elektr. Leitfähigkeit u. die Viscosität an; das oben genannte Sol hatte vor dem Altern die Viscosität 126. Bei verd. Solen kann die Viscosität jedoch beim Altern abnehmen, welche Erscheinungen Vff. damit deuten, daß in konz. Lsgg. die Abnahme der elektr. Ladung u. damit die Zunahme der Hydratation die Abnahme des Hydratationsvermögens beim Altern überwiegt, während in verd. Lsgg. der zweite Faktor ausschlaggebend sein soll. Die Log Viscosität/Konz.-Kurve ist eine Gerade, deren Steigung um so größer ist, je reiner das Sol ist. (Kolloid-Z. 71. 172—76. Mai 1935. Allahabad [Indien], Chem. Laborat. d. Allahabad-Univ.)

**H. G. Bungenberg de Jong**, **G. Verberg** und **R. F. Westerkamp**, *Über Herstellung von klaren Phosphatidsolen aus Phosphatidpräparaten des Handels*. Phosphatidpräparate des Handels lassen sich nicht leicht in typ. Hydrosol überführen; sobald Makrorenzflächen auftreten, entstehen sehr heterodisperse Gebilde, die sehr trübe u. kaum eigentliche Sole sind. Durch Vermischen von *A.*-Lsgg. der Phosphatide entstehen intermediär ebenfalls Grenzflächen, so daß als erstes (organ.) Lösungsm. ein wasserlöslicher Stoff gewählt u. beim Vermischen mit W. auf schnellste Durchmischung geachtet werden muß. Niedrige Konz. der ursprünglichen Lsg., höhere Temp. u., falls Alkohole als primäre Lösungsmm. verwendet werden, Anwendung der höheren Homologen, begünstigen die Bldg. klarer Sole, aus denen durch Dialyse (u. nicht durch Abdampfen) das (organ.) Lösungsm. entfernt wird. Die so erhaltenen Sole können noch Stoffe (Sensibilisatoren) enthalten, die das Sol empfindlich machen; mehrfaches Umfällen (z. B. aus *A.* + Aceton) entfernt häufig diese Begleitstoffe. So bereitete, desensibilisierte Sole von Ei- u. alkohollöslichem Sojabohnenlecithin werden weder durch  $\text{CaCl}_2$ , noch durch NaCl gefällt, Sole von alkoholunl. Pflanzenphosphatid fallen jedoch mit  $\text{CaCl}_2$ . Je nach dem Grade der Sensibilisation sind nichtdesensibilisierte Sole gegen diese Agenzien verschieden empfindlich. — Vff. beschreiben im einzelnen die Darst. von Solen aus alkohollöslichem Sojabohnenlecithin, alkoholunl. Pflanzen-

phosphatid, Eilecithin (Handelspräparat; gereinigt über eine doppelbrechende fl. Ausscheidung aus A. + Aceton + W. 1:1:1 u. über die CdCl<sub>2</sub>-Doppelverb.). Bei dieser Bereitungsweise müssen gewisse optimale Bedingungen innegehalten werden, da bei zwei gewissen A.-Konz.- u. Temp.-Bereichen Entmischungsgebiete auftreten, von denen das bei höheren A.-Gehh. gelegene durch die Reinigung verschwindet, aber durch Zusatz von Ölsäure oder Triolein wieder auftritt. Entmischte Systeme werden durch weiteren W.-Zusatz nicht wieder homogen. Innerhalb des Entmischungsgebietes bei niedriger A.-Konz. tritt ein „Schüttelungseffekt“ auf: trübe Sole werden durch Schütteln klar, die Trübung kehrt aber in der Ruhe wieder zurück. Vff. führen dies darauf zurück, daß die entmischten Systeme Tröpfchen enthalten, die durch Schütteln zu langen Schläuchen, deren Dicke in die kolloiden Dimensionen fällt, ausgereckt werden, wobei gelatinöse Zustände auftreten können. Gereinigtes (1 × aus A. + Aceton umgefälltes) Lecithin zeigt den Effekt nicht mehr, erst wieder nach Zusatz von Ölsäure oder Triolein. — Im Entmischungsgebiet tritt in der Ruhe u. bei Entfernen des organ. Lösungsm. Myelinbildung auf, sobald die Oberflächenspannung größer als ca. 50% der des W. ist. — Die im Entmischungsgebiet neu auftretende Phase besteht aus lecithinreichen, negativ geladenen Autokomplexkoazervattröpfchen, deren Bldg. für die Darst. klarer Sole vermieden werden muß. In Systemen mit A. oder CH<sub>3</sub>OH können sogar zwei koexistierende lecithinreiche Schichten auftreten, welche Verhältnisse zum Schluß ausführlich erörtert werden. (Kolloid-Z. 71. 184—94. Mai 1935. Leiden.) LECKE.

**H. G. Bungenberg de Jong, G. Verberg und R. F. Westerkamp**, *Orientierende Untersuchungen über die Hydrosole eines alkoholunlöslichen Pflanzenphosphatids* („Planticin ölfrei“). (Vgl. vorst. Ref.) Aus dem reichlich alkoholunl. Stoffe enthaltenden „Planticin ölfrei“ (RIEDEL-DE HAEN) ließ sich durch Einspritzen der A.-Lsg. in W. kein Sol herstellen, sondern nur, wenn als erstes Lösungsm. konz. (60%, ig.) wss. Resorcinlsg. oder Isopropylalkohol-W. 3:2 gewählt wurde. Die Lsg. in Resorcinlsg. geht nur dann leicht von statten, wenn das Phosphatid innig mit dem Resorcin gemischt ist (Abdampfen der gemeinsamen Ä.-Lsg.). Die Sole werden durch Dialyse von dem organ. Lösungsm. befreit. — Die Koagulation der Sole durch Salze wurde durch Messung der Trübung nach gleichen Zeiten bestimmt; Hexolnitrat, Luteokobaltchlorid, CaCl<sub>2</sub> fällen sowohl das ungereinigte, als auch das desensibilisierte Sol, NaCl dagegen nicht. Der Flockungsbereich mit Hexolnitrat ist sehr eng, bei den anderen breiter, die Umladung konnte durch kataphoret. Verss. festgestellt werden. Reinigung des Phosphatids erhöht den Umladungspunkt für CaCl<sub>2</sub>. — Weiter wurden die Umladungsgebiete für Ba-, Ca-, Sr- u. Mg-Chlorid bestimmt, deren Breite in der genannten Reihenfolge abnimmt. Solche anomalen, lyotropen Reihenfolgen sind auch bei anderen Phosphatiden gefunden worden. Ggw. von Neutralsalz mit einwertigem Kation vermag die Flockung mit CaCl<sub>2</sub> zu verhindern, um so stärker, je höherwertig das Anion ist; hat die Flockung jedoch stattgefunden, so ist sie durch Neutralsalzzusatz nicht wieder rückgängig zu machen, sondern das wasserarme Koazervat geht in ein wasserreicheres über. — Fraktionierung verschiebt den isoelekt. Punkt der Sole zu kleineren pH-Werten (unter 0,6). — Vff. schließen aus den Verss., daß das benutzte Planticin ein Gemisch verschiedener Phosphatide ist. (Kolloid-Z. 71. 194—98. Mai 1935. Leiden.) LECKE.

**W. A. Kargin und E. W. Fodiman**, *Über die Rotgrenze des Photoeffektes in Äthersolen des Kaliums*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 431—33. 1934. Moskau, Karpow-Inst. — C. 1935. I. 1673.) KLEVER.

**S. A. Schtschukarew und W. M. Wdowenko**, *Über den Wanderungsmechanismus der Chlor- und Wasserstoffionen in Gegenwart von Gelatine*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 512—20. 1934. Leningrad. — C. 1934. II. 734.) KLEV.

**Bunichi Tamamushi**, *Zur Deutung der exponentiellen Gleichung zwischen dem zweidimensionalen Druck und der Konzentration*. Sowohl die FREUNDLICHsche Beziehung zwischen der Erniedrigung der Oberflächenspannung durch capillarakt. Stoffe bzw. dem zweidimensionalen Druck u. der Konz., als auch die Adsorptionsgleichung folgen aus der zweidimensionalen Zustandsgleichung, aus deren Diskussion sich ergibt, daß die in den drei betrachteten Ausdrücken vorkommenden gebrochenen Exponenten temperatur- u. konzentrationsabhängig sein sollten, wie es bei Messungen über kleine Intervalle bereits festgestellt worden ist. Wegen der Wichtigkeit dieser Zusammenhänge für die Theorie der Adsorption bestimmt Vf. die Oberflächenspannung wss. Lsgg. von Fettsäuren (C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>) über ein sehr weites Konz.- u. für Essigsäure auch über ein großes Temp.-Gebiet. — Die log II/log Konz.-Kurven sind deutlich konkav gegen die Konz.-Achse. Die aus diesen Kurven graph. ermittelten Exponenten der Gleichungen

nähern sich für kleine Konz. dem Wert 1, wobei der Abfall von diesem Werte mit zunehmender Konz. um so steiler ist, je capillaraktiver die Säure. Ähnlich ist der Temp.-Einfluß; je capillaraktiver die Säure, desto rascher wird mit steigender Temp. der Wert 1 erreicht. Die „Konstante“  $S$  (Verteilungsfaktor) der genannten Gleichungen hängt ebenfalls von Temp. u. Konz. ab; mit steigender Temp. vermindert sie sich für die niederen Säuren (bis  $C_6$ ) u. wächst für die höheren, was sich aus der inneren Bedeutung von  $S$  voraussuchen läßt. — Zum Schluß diskutiert Vf. das Verhältnis zwischen Adsorption u. Verteilung, die als thermodynam. Folgerungen der idealen Zustandsgleichung der sich begrenzenden Phasen formal große Ähnlichkeiten besitzen. Der Unterschied rührt daher, daß für die adsorbierten Moleküle nicht die ideale Gasgleichung, sondern die zweidimensionale Virialgleichung maßgeblich ist. Vf. entwirft ein Schema des Adsorptionsvorganges, wie er sich unter Berücksichtigung des zweidimensionalen Druckes, der zweidimensionalen Gitterbldg., der Sperrwrkg. etc. ergibt, wobei der Ursprung u. die Wrkg. der einzelnen Kräfte untersucht werden. (Kolloid-Z. 71. 150—59. Mai 1935. Tokio, Chem. Laborat. d. Musashi Hochschule.) LECKE.

**Serg. Papkov**, *Über Oberflächenspannung und Lösungsaktivität organischer Flüssigkeiten*. Bei der spontanen Auflösung fester Stoffe zu (Organo-) Solen findet sicher eine Veränderung der Grenzflächenenergie an der Grenze Fl./fester Stoff statt. Daraus folgt nach Vf., daß das Resultat der Einw. der Fl. auf den festen Stoff in irgendeiner Beziehung zur Oberflächenspannung der Fl. stehen muß. Vergleicht man die Wrkg. organ. Lösungsm. auf Acetylcellulose (OSTWALD u. ORTLOFF, C. 1932. II. 30) mit der Oberflächenspannung, so findet man, daß aliph. Verbb. mit  $\sigma$ -Werten unter 21,7 u. über 29,3 u. cycl. Verbb. mit  $\sigma$ -Werten unter 37 keine lösende Wrkg. besitzen. Auch für Fl.-Gemische gilt bei Nitrocellulose diese Regel. (Kolloid-Z. 71. 204—06. Mai 1935. Moskau, Inst. f. Kunstseide.) LECKE.

**\*) Tetsuya Ishikawa und Toshitomo Baba**, *Eine Viscositätsformel für binäre Gemische unter Berücksichtigung des Assoziationsgrades der Bestandteile*. X. Die Viscosität wässriger Elektrolytlösungen. (IX. vgl. C. 1935. I. 1189.) Die bei Lsgg. von Cs-, Rb-, K- u. NH<sub>4</sub>-Salzen beobachtete Tatsache, daß konz. Lsgg. geringere Viscosität zeigen können, als reines W., sogenannte „negative Viscosität“, wird meist auf gegenseitige Einw. der Ionen oder auf Depolymerisation von Moll. des Lösungsm. zurückgeführt. Vf. zeigen, daß bei dieser Erscheinung durchgängig der gel. Stoff eine geringere Lösungsviscosität besitzt als W., u. daß damit eine bessere Erklärung als die frühere gefunden ist. Die von ISHIKAWA abgeleitete Formel für die Viscosität binärer Gemische ist auch für wss. Elektrolytlsgg. anwendbar u. kann dazu benutzt werden, die Hydrate in der Lsg. zu bestimmen. Für einige aus der Literatur bekannte Fälle wird das nach der Formel erhaltene Ergebnis in Tabellen mit der Beobachtung verglichen. (Bull. chem. Soc. Japan 10. 153—67. April 1935. Hongo, Tokyo, Inst. f. physikal. u. chem. Forschung. [Orig.: engl.]) R. K. MÜLLER.

**M. F. Taboury und R. Echard**, *Einfluß der Natur der Verunreinigungen auf die Bildung der Liesegang'schen Ringe in Silberchromatgelatine*. Vf. untersuchen den Einfluß von verschiedenen Verunreinigungen der Gelatine auf das Phänomen der LIESEGANG'SCHEN Ringe. Sie teilen diese Verunreinigungen ein in solche, die die Ringe in gewaschener Gelatine erzeugen, wenn innerhalb bestimmter Konz. Grenzen vorhanden (KCl, KBr, KCN), ferner in solche, die die Ringbldg. in nicht gewaschener Gelatine verhindern, wie Na-Hyposulfit u. KJ u. endlich in Verunreinigungen mit indifferenten Wrkgg. auf die Ringbldg., wie NaF. Die Ringbldg. ist von der Anwendung AgNO<sub>3</sub>-fällender Substanzen abhängig. Ihre Regelmäßigkeit hängt von der Natur der Verunreinigungen ab. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1525—31. Nov. 1934.) BACH.

**R. S. Burdon**, *Adsorption von Gasen an Quecksilber*. Vf. läßt eine Hg-Oberfläche in Luft, H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> entstehen u. pumpt das betreffende Gas nach einer gewissen Zeit wieder ab. Dann läßt Vf. das Hg wieder auslaufen, also die Oberfläche im Versuchsgefäß verschwinden. Hierbei wird Gas frei, wie Vf. mit einem MC LEOD feststellt. Der Grenzwert der abgegebenen Gasmenge entspricht einer unimolekularen Adsorptionsschicht, die beim Auspumpen des Gefäßes von der Hg-Oberfläche festgehalten wird. Wenn sich mehrere Adsorptionsschichten übereinander bilden, dann werden diese mit Ausnahme der untersten beim Auspumpen wieder abgegeben. Jene Adsorption wird nicht beobachtet, wenn das Gas mit einer Oberfläche in Berührung kommt, die

\*) Viscosität organ. Verbb. vgl. S. 1330.

sich bereits im Vakuum gebildet hat. Es ist wahrscheinlicher, daß dies auf irgendeiner Verunreinigung beruht, als daß durch eine dem Hg innewohnende Eig. eine Änderung der Übergangsschicht an der Oberfläche bewirkt wird. (Proc. phys. Soc. 47. 460—70. Mai 1935. Univ. of Adelaide.)

ZEISE.

**M. Demougin**, *Die Absorption aus Lösungen durch aktive Kohlen*. Vergleichende Unterss. an verschiedenen akt. Kohlen über die Messung der Absorptionsfähigkeit; die Prüfungen erstrecken sich auf die Absorption von J aus J-KJ-Lsg., von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus 1/10-n. Lsg. u. Methylenblau aus 1/250-mol. Lsg. Rücktitration in bekannter Weise. Best. des Methylenblauüberschusses colorimetr. oder mit Naphtholgelb-S. Die Prüfung mit Hilfe von J liefert die genauesten Ergebnisse. Sie besitzt aber keine Vorteile gegenüber der Messung der stat. Absorption von Ätherdampf, die ebenfalls schnell u. einfach durchführbar u. ebenso genau ist. Außerdem weist letztere den Vorzug auf, die beiden wesentlichen, den Wert einer Maskenkohlen bestimmenden Faktoren — das Absorptionsvermögen u. die Geschwindigkeit der Absorption — gleichzeitig erkennen zu lassen. (Mem. Poudres 26. 42—51. 1934/35. Paris.)

F. BECKER.

**Leo Friedman und Betty Brown**, *Die Kontraktion als Begleiterscheinung bei der Quellung der Gelatine*. Die totale Volumänderung (Kontraktion) durch Hydratation der Gelatine vom Unterschied von der bloßen W.-Absorption bei der Quellung wird mittels eines Dilatometers gemessen. Gelatinescheiben werden in CCl<sub>4</sub> suspendiert u. dann mittels eines Siebes in eine wss. Lsg. von bestimmtem p<sub>H</sub> verbracht. Nach 8 Stdn. ist die Kontraktion im Gleichgewicht. Sie ist minimal im isoelekt. Punkt u. zeigt Maxima nach der alkal. (p<sub>H</sub> = 8) u. sauren Seite (p<sub>H</sub> = 3,5). In stark saurer Lsg. wird ein zweites Maximum bei p<sub>H</sub> = 2,2 gefunden, während in stark alkal. Lsg. die Kontraktion stetig sinkt, um bei p<sub>H</sub> = 13 den Nullwert zu erreichen. Vf. diskutieren anderslautende Ergebnisse anderer Autoren u. begründen den Anstieg der Kontraktion nach Verlassen des isoelekt. Punktes mit einem erhöhten elektr. Feld in der Umgebung der kolloiden Micelle u. mit einer aus der W.-Dispersion im Gel herührenden Kompression u. somit Steigerung des inneren Druckes. (J. Amer. chem. Soc. 57. 508—10. März 1935.)

BACH.

**N. Fuchs**, *Über die Taubildung*. Nach der GIBBS-VOLMERSchen Kondensationstheorie (VOLMER, C. 1930. I. 3) sollte die Kondensation an nicht benetzbaren Oberflächen erst bei einer beträchtlichen Übersättigung stattfinden, was in Einklang mit Verss. von CANTOR (Wied. Ann. 56 [1895]. 492) ist, aber im Gegensatz zu der Tatsache steht, daß die Kondensation an polierten (nicht benetzbaren) Metallflächen genau am Taupunkt stattfindet. — Vf. stellt fest, daß wie zu erwarten an dem benetzbaren Glimmer die Kondensation genau am Taupunkt einsetzt, daß aber auch bei (nicht benetzbaren) Paraffinflächen die erforderliche Übersättigung nur sehr gering ist (erforderliche Unterkühlung 0,015—0,02°, d. h. Übersättigung von 0,1—0,2%). Die Kondensation findet bei solch geringen Übersättigungen nur an einigen bevorzugten Punkten („Kondensationszentren“) statt, deren Wirksamkeit mit der öfteren Wiederholung der Verss. geringer wird, aber durch Abspülen mit W. voll regeneriert werden kann. Auch in diesen Zentren sind die Tautropfen kugelförmig. Es handelt sich sicher nicht um Kondensation an Salzspuren oder Capillarrissen, sondern wahrscheinlich an durch Oxydation des Paraffins gebildeten hydrophilen Verunreinigungen, an denen das W. einen kleineren Randwinkel als an reinem Paraffin besitzt, was auch daraus hervorgeht, daß die Verschiebung von W.-Tröpfchen über die Paraffinfläche nicht überall gleich leicht vonstatten geht. Die Inaktivierung der Zentren beruht darauf, daß sich an den aktivsten W.-l. Substanzen sammeln, so daß diese noch aktiver werden u. die gesamte Kondensation an sich stattfinden lassen. Ähnlich verhält sich Piccin. — An Metallflächen findet die erste Kondensation bereits bei einer Übersättigung von 0,1% statt, spätere noch früher, wenn das Metall unedel ist, was auf die Ansammlung von Oxydationsprodd. zurückgeführt wird. — Reine Mineralöle verhalten sich wie Paraffin; Zusatz von Oleinsäure erhöht die Tropfenzahl. Feste capillarakt. Stoffe in den Ölen, wie Kolophonium oder natürliche Verharzungsprodd., bewirken dagegen eine starke Verlangsamung der Kondensation (Beginn der Kondensation bei 2—3% Unterkühlung in 5—10 Min.), was mit der Dicke der sich ausbildenden, die Kondensationszentren bedeckenden Oberflächenschicht zusammenhängt u. die Befunde CANTORS, der sicher mit solch unreinem Öl gearbeitet hat, erklärt. (Kolloid-Z. 71. 145—49. Mai 1935. Moskau, Laborat. f. Aerosole, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie.)

LECKE.

## B. Anorganische Chemie.

**John R. Ruhoff, Robert E. Burnett und E. Emmet Reid**, *Bromwasserstoff (wasserfrei)*. Die Vereinigung von  $H_2$  u.  $Br_2$  in einem App. (Zeichnung), der 300 g wasserfreies  $HBr$ -Gas pro Stde. herstellen kann, wird beschrieben (vgl. RUHOFF, BURNETT u. REID, C. 1935. I. 2665). (Organ. Syntheses 15. 35—38. 1935.) BEHRLE.

**J. Lange und R. Paris**, *Über die Darstellung des Trinatriumperjodates und der Perjodsäure*. I. *Trinatriumperjodat*,  $Na_3H_2JO_6$ : zu 50 g trockenem  $NaJ$ , gel. in 660 ccm  $NaOH$ -Lsg. (D. 1,332) u. W. ad 2 l, bei  $80^\circ$  allmählich 80 ccm  $Br$  geben, von dem auftretenden  $Nd.$  abgießen,  $Fl.$  weiter zum schwachen Sieden erhitzen, nach  $1/2$ — $3/4$  Stde.  $Nd.$  mit  $4 \times 50$  ccm  $W.$  gründlich ( $Br^-$  u.  $JO_3^-$ -frei) waschen u. trocknen. Ausbeute ca. 90%. — II. *Perjodsäure*,  $H_5JO_6$ : 15 g  $Na_3H_2JO_6$  in 175 ccm n.  $HNO_3$  lösen, 25 g  $AgNO_3$ , in 50 ccm  $W.$  gel., zusetzen,  $Nd.$  dunkel absetzen lassen, absaugen, mit wenigst  $W.$  fast säurefrei waschen, in 100 ccm  $W.$  suspendieren, Glaskugeln u. bei ca.  $70^\circ$  in kleinen Anteilen unter Schütteln 8 ccm  $Br$  zusetzen, filtern, waschen, aus dem Filtrat durch Luftstrom  $Br$  vertreiben, im Vakuumexsiccator über  $H_2SO_4$  u.  $NaOH$  eintrocknen, die erhaltenen, leicht gelblichen, sehr hygroskop. Kristalle zur Vertreibung der letzten  $Br$ -Spuren nochmals mit etwas  $W.$  eintrocknen wie oben. Ihre Lsg. setzt immer etwas (wahrscheinlich Spuren  $AgBr$ ) ab. Ausbeute ca. 93%. (J. Pharmac. Chim. [8] 21 (127). 403—05. 16/4. 1935. Paris, Pharmaz. Fak.) DEGNER.

**A. Sanfourche**, *Über die Oxydation von Silicium*. (Vgl. C. 1935. I. 1191.) Die Oxydationsfähigkeit des  $Si$  ist weitgehend von dem Zerteilungszustand abhängig; selbst bei Zimmertemp. ist eine Oxydation möglich. Als Oxydationsprodd. entstehen auf der Oberfläche niedrige Oxyde ( $SiO$ ,  $Si_2O_3$ ) u.  $SiO_2$ , die dann vor einer weiteren Oxydation schützen. Wird durch  $HF$  die Oxydschicht entfernt, so kann die Oxydation bei Temp.  $< 150$ — $200^\circ$  unter Erglühen vor sich gehen. — MOISSAN u. SIEMENS vermuteten eine in  $HF$  l. Modifikation des  $Si$ ; es wird jedoch nur die  $SiO_2$ - (bzw.  $SiO$ -) Schicht aufgel., eine  $H_2$ -Entw. war nicht zu beobachten. — Beim Erschmelzen von  $Si$ -Legierungen (z. B. *Alpa*) bewirken zugesetzte Alkalien eine Auflsg. der  $SiO_2$ -Schicht, so daß eine innige Mischung der Komponenten ermöglicht wird. Die chem. Widerstandsfähigkeit der  $Si$ -Legierungen (besonders des Ferrosiliciums) ist ebenfalls durch die schützenden Oxydschichten zu erklären. (Rév. Metallurgie 32. 182—88. April 1935.) REUSCH.

**Jean Bureau**, *Das Diagramm: Kaliumnitrit-Wasser. Das Hydrat  $KNO_2 \cdot 0,5 H_2O$* . (Vgl. C. 1934. II. 2946.) Vf. beobachtet, daß reines  $KNO_2$  vollkommen weiß ist. Das wasserfreie Salz hat eine D. von 1,926 bei  $0^\circ$ .  $F_{\text{korr.}}$  441°. Das System  $KNO_2 \cdot H_2O$  wird nach der früher beschriebenen Methode (vgl. l. c.) untersucht. Die gefundenen Werte stimmen annähernd mit den Werten von OSWALD (vgl. C. 1914. I. 1151) überein. Es wird festgestellt, daß der eutekt. Punkt  $B$  bei 64,9%  $KNO_2$  u. einer Temp. von  $-40^\circ$  liegt. Ein Umwandlungspunkt liegt bei 71,9%  $KNO_2$  u.  $-8,9^\circ$ . Längs des Kurvenzuges  $BC$  existiert die Verb.  $KNO_2 \cdot 0,5 H_2O$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 395—97. 28/1. 1935.) GAEDE.

**Aldo Maffei**, *Untersuchungen über das Natriumaluminat*. (Vgl. C. 1934. II. 898.) Der Gang der Lsg. von  $Al$  in  $NaOH$  wird durch potentiometr. Verfolgung der Änderung der  $OH^-$ -Konz. in Abhängigkeit von der in Lsg. gehenden  $Al$ -Menge bei  $27^\circ$  untersucht. Bei Anwendung verd.  $NaOH$  (0,1- u. 0,2-n.) nimmt die  $EK.$  mit der Auflsg. des  $Al$  zunächst regelmäßig ab, um sodann stehen zu bleiben, nachdem die Bldg. von  $NaAlO_2$  erreicht ist; man kann also auf diese Weise reine  $NaAlO_2$ -Lsg. ohne  $NaOH$ -Überschuß erhalten. In stärkerer  $NaOH$  (1-, 3-, 5-n.) nimmt die  $EK.$  regelmäßig ab, bis zu einem Minimum, das wieder der Bldg. von  $NaAlO_2$  entspricht; jedoch geht hier  $Al$  weiter in Lsg., während gleichzeitig unter Anstieg der  $EK.$  ein  $Nd.$  ausfällt. Das Hydrolyseprod. der Lsgg. ist weiß, sehr kompakt, hart u. glasig, in Alkalien fast unl., in Säuren wl. (in konz.  $HCl$  langsam nach längerem Kochen); aus dem Verh. beim Erhitzen ergibt sich, daß es aus  $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$  im Gemisch mit 9—10%  $Na_2O \cdot Al_2O_3$  besteht. (Gazz. chim. ital. 65. 108—16. Febr. 1935. Rom, Höh. Ing.-Schule, Lab. f. angew. u. techn. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**E. S. Kronmann, W. I. Bibikowa und M. A. Axenowa**, *Gewinnung von Rhenium aus Molybdänlanz*. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chinnii] 7. 47—50. 1934. Moskau, Inst. f. seltene Erden. — C. 1933. II. 2965.) KLEVER.

**Marcel Châtelet**, *Über eine Übergangsverbindung in der Komplexbildung des dreiwertigen Kobalts*. Eine Lsg. von  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in Glycerin wird mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt u. auf diese Weise eine gelblich-rosa Verb. erhalten, die filtriert u. bei Abwesenheit von Luft getrocknet werden kann. Nach Analysen u. Leitfähigkeitsunterss. handelt es sich um  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , das nur in einer mindestens 5-n.  $\text{NH}_3$ -Lsg. beständig ist. Wenn man auf das Rk.-Gemisch Luft einwirken läßt, entsteht eine braune Lsg., aus der mit A. die braune Verb. der Zus.  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{OCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  auszufallen ist. Mit W. findet Zers. statt u. zwar erhält man dabei die Hälfte des vorhandenen Co als zweiwertiges Hydroxyd. Mit HCl entsteht aus der Hälfte des  $\text{CoCl}_2$ ; es werden 6  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gebildet u. bei Anwendung der richtigen Menge HCl bleibt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OHCl}]\text{Cl}$  übrig. Zur Aufklärung der braunen Verb. werden Leitfähigkeitsmessungen in 1-n. ammoniakal. Lsg. vorgenommen. Sie zeigen an, daß drei oder vier Ionen vorliegen. Auf Grund der Ergebnisse wird es für wahrscheinlich gehalten, daß eine Konst. mit einem zwei- u. einem vierwertigen Co entsprechend der Formel  $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Co}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{OCl}_2]\}\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6[\text{Co}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{OCl}_2]\text{H}_2\text{O}\}\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  vorliegt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 461—64. 4/2. 1935.)

ELSTNER.

**Zina Soubarew-Chatelain**, *Über die Mannitdimolybdänsäure*.  $2 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u.  $1 \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$  werden in W. gel. u. gekocht; ein Überschuß von Molybdänsäure ist zu vermeiden, ein Überschuß von Mannit sowie Spuren HCl oder Soda begünstigen dagegen die Auflsg. der Molybdänsäure. Aus dieser klaren Lsg. kristallisieren in der Kälte weiße, seidenähnliche Nadeln der Verb.  $\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die sich bei  $120^\circ$  entwässern läßt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1942—44. 3/6. 1935.)

REUSCH.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Jiří Novák**, *Ein Beitrag zur Symmetrieverminderung der Korrosionsfiguren durch optisch-aktive Zusätze*. Durch Ätzverss. an frischen Kalkspatrhomboedern mit Eg., dem steigende Mengen opt.-akt. Äpfelsäure zugesetzt waren, wird gezeigt, daß schon durch Ggw. von Spuren der opt.-akt. Komponente die Symmetrie der Ätzfiguren geändert wird. Die Ätzfiguren wurden goniometr. vermessen u. gnomon. Reflexbilder der Figuren entworfen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 90. 385—91. Mai 1935. Brünn, Mineralog.-petrograph. Inst., Univ.)

GOTTFRIED.

**Jean Eck und Jean Menabrea**, *Über die Anordnung der durch Korrosion einer Quarzplatte erhaltenen Dreiecksflächen*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1610 bis 1611. 6/5. 1935.)

ENSZLIN.

**Evald von Zeipel**, *Die Gitterkonstante von Bleiglanz mit einem neuen Röntgenspektrometer*. Es wird ein neuer von ZEISS angefertigter Spektrograph beschrieben. Die Messungen erfolgen nach der sog. „Umlegemethode“. Zur Messung benutzt wurde ein Bleiglanzkrystall von Pribram in Böhmen mit  $D. 7,82 \pm 0,01$ . Strahlung war  $\text{Ag } K_{\alpha_1}$ . Als Mittel aus den  $2d$ -Werten der ersten vier Ordnungen ergab sich  $2d = 5923,34 \text{ X.-E.}$  Die Halbwertsbreite der  $K_{\alpha_1}$ -Linie wurde bestimmt zu  $5,6''$ . (Ark. Mat. Astron. Fysik. Ser. A. 25. Nr. 8. 18 Seiten. 1935. Uppsala, Physikal. Inst. Univ.)

GOTTFRIED.

**Willi Kleber und Robert Schroeder**, *Über die morphologischen und strukturellen Verhältnisse des Kuprit*. Aus dem vorhandenen morpholog. Material des Kuprits wurden die Persistenz- u. Häufigkeitszahlen für Flächen u. Kanten berechnet u. besprochen u. mit den strukturellen Eigg. des Kuprits verglichen. Die Plagiedrie des Minerals ist nach den Unterss. von MIERS, OEBICKE u. SCHRÖDER erwiesen, zumal da nachgewiesen wurde, daß die beobachteten Ätzfiguren, das Fehlen der opt. Aktivität u. der röntgenograph. Befund keine Entscheidung zulassen. Kuprit gehört darnach zur trioktaedr. Krystallklasse u. zu der Raumklasse  $O^2$ . (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 69. Beil.-Bd. 364—87. 17/5. 1935.)

ENSZLIN.

**Hakon Wadell**, *Größe, Aussehen und Rundung von Quarzkörnern*. (J. Geology 43. 250—80. April/Mai 1935.)

ENSZLIN.

**Karl Walther**, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Gelite und Klastogelite der Kreide und des Tertiärs in Uruguay*. (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. 69. Beil.-Bd. 478—99. 17/5. 1935.)

ENSZLIN.

## D. Organische Chemie.

D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Walter Hückel, Margarethe Sachs, Josef Yantschulewitsch und Friedrich Nerdel, *Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme*. XI. *Die Stereoisomerie des Hydrindans und seiner Derivate*. III. *Im Fünfring substituierte Hydrindane*. (X. [II.] vgl. C. 1935. I. 2973.) Verbrennungswärme (V.W.) des sorgfältig gereinigten *cis*-Hydrindans aus  $\alpha$ - $\beta$ -Oxyhydrinden (l. c.) 1347,5 kcal/Mol (konstantes Vol.). Unterschied gegenüber dem ringhomologen *cis*-Dekalin nur 152,4 kcal (n. Wert für eine CH<sub>2</sub>-Gruppe 157 bis 158 kcal!). V.W. des *trans*-Hydrindans aus *trans*- $\beta$ -Hydrindanon mit amalgamiertem Zn u. HCl nach CLEMMENSEN, ebenfalls sorgfältigst gereinigt, 1345,7 kcal. Unterschied gegenüber *trans*-Dekalin nur 149,5. Die Differenzen der V.W. der  $\beta$ -Hydrindanone u.  $\beta$ -Dekalone sind in der *cis*- wie in der *trans*-Reihe auffallenderweise n. — Das Oxim, F. 79—80°, des bisher aus *cis*- oder *trans*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen  $\alpha$ -Hydrindanons (Semicarbazon F. 214—215°), dessen (des Ketons) physikal. Konstanten einen überwiegenden Geh. an *cis*-Form vermuten lassen, ließ sich jetzt durch Auslesen von Kristallen beim fraktionierten Krystallisieren oder über die Benzoylverb. in zwei Komponenten, F. 100° u. 146° (Verhältnis ca. 10: 1), spalten. Oxim F. 100° gibt bei der katalyt. Hydrierung ein einheitliches Amin, Benzoylverb. F. 180°, bei der Red. mit Na u. A. ein Amingemisch, Benzoylverb. F. 180° u. 131°. Das Oxim F. 146° gibt durch Red. mit Na u. A. ein einheitliches Amin, Benzoylverb. F. 153°. Dasselbe stereomere Ketongemisch wird durch DIECKMANNsche Esterkondensation sowohl aus *cis*- wie aus *trans*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure erhalten, während bei den  $\alpha$ -Dekalonen das Gleichgewicht ganz zugunsten der *trans*-Form liegt. Best. des Energieunterschieds durch Best. der V.W. bei den  $\alpha$ -Ketonen vorläufig nicht möglich, da sie sich nicht ohne Umlagerung über Deriv. reinigen lassen. Bei Oxydationsverss. am  $\alpha$ -Hydrindanon wurden nur Bernstein- oder Oxalsäure erhalten, so daß auf diesem Wege kein Konfigurationsbeweis durch Oxydation zur *cis*- oder *trans*-Cyclohexan-1-essig-2-carbonsäure durchgeführt werden konnte, doch spricht außer den physikal. Konstanten u. dem chem. Verh. (siehe Original!) die Bldg. des  $\alpha$ -Hydrindanons mit dem Oxim F. 100° bei der vorsichtigen Oxydation der beiden bei der katalyt. Hydrierung nach ADAMS oder WILLSTÄTTER entstehenden  $\alpha$ -Hydrindanole für seine *cis*-Konfiguration. — Die katalyt. Hydrierung des  $\alpha$ -Hydrindans in A. mit Pt-Oxyd oder des *cis*- $\alpha$ -Hydrindanons liefert in überwiegender Menge ein *cis*- $\alpha$ -Hydrindanol F. 18°, saures Phthalat, F. 127°, neben einem fl. *cis*- $\alpha$ -Hydrindanol, Phthalat F. 140°. Die Red. von  $\alpha$ -Hydrindanon mit Na u. A. gibt umgekehrt hauptsächlich das fl. Isomere u. daneben das bei 18° schm., aber kein *trans*- $\alpha$ -Hydrindanol. Die katalyt. Hydrierung des  $\alpha$ -Hydrindanonoxims nach WILLSTÄTTER gibt die beiden *cis*-Amine, hauptsächlich das mit der Benzoylverb. F. 180°, daneben das mit der Benzoylverb. F. 131°. Diese beiden *cis*- $\alpha$ -Hydrindanylamine führen bei der Umsetzung mit salpetriger Säure zu dem fl. *cis*- $\alpha$ -Hydrindanol. — Bldg. der *cis*- $\beta$ -Hydrindanole durch katalyt. Hydrierung von  $\beta$ -Hydrindon nach ADAMS (vorteilhafter als nach WILLSTÄTTER oder SKITA). Die Hydrierung verläuft über die Zwischenstufe des  $\beta$ -Indanols, F. 70°. Trennung des bei der Perhydrierung hauptsächlich entstehenden Alkohols von dem Isomeren über saures Phthalat u. danach über das saure Succinat, F. dann + 5° (früher + 1°; C. 1927. I. 1017). Das zweite *cis*- $\beta$ -Hydrindanol, F. + 10°, wird durch Umsetzung eines der beiden *cis*- $\beta$ -Hydrindanylamine mit salpetriger Säure rein erhalten. — *cis*- $\beta$ -Hydrindanonoxim gibt bei der Red. mit Na u. A. ein Gemisch der stereomeren *cis*- $\beta$ -Hydrindanylamine mit den Benzoylverb. F. 144° u. 133°, ersteres hauptsächlich, u. dieses entsteht fast ausschließlich bei der katalyt. Hydrierung des Oxims. (Hieraus obiges *cis*- $\beta$ -Hydrindanol F. 10°.) — Wie zu erwarten, gibt es nur ein *trans*- $\beta$ -Hydrindanol, F. 23°, Kp.<sub>11</sub> 102°, sowohl bei der katalyt. Hydrierung des *trans*- $\beta$ -Hydrindanons nach WILLSTÄTTER oder nach SKITA, wie durch Red. mit Na u. A. u. bei der Umsetzung des *trans*- $\beta$ -Hydrindanylamins mit salpetriger Säure. Reinigung des Alkohols über das saure Succinat. Das *trans*- $\beta$ -Hydrindanol gibt mit Oxalylehlorid in Pyridin nur ein n. neutrales Oxalester, F. 70°, der vermutlich eine Mol.-Verb. aus meso- u. rac.-Form darstellt, da der Alkohol als rac.-Form mit Dicarbonsäuren zu zwei neutralen Ester bilden sollte (vgl. HÜCKEL, DANNEEL, GROSS, NAAB, C. 1933. II. 379). — *trans*- $\beta$ -Hydrindanon (aus *trans*-Cyclohexandiessigsäure mit Essigsäureanhydrid), V.W. (an zwei Präparaten bestimmt) 1243,8 u. 1244,0 kcal/Mol (vgl. C. 1927. I. 1017). — Opt.-akt. *trans*- $\beta$ -Hydrindanone,  $[\alpha]_D = -297,5^{\circ}$  (+ 297,7°), aus d(l)-Cyclohexan-

diessigsäure,  $[\alpha]_D = + (-)48,28^\circ$ . Geruch der opt. Antipoden des Ketons verschieden. — Ebenso wie in der Dekalinreihe sieden die Verb. der  $\beta$ -Reihe höher als die entsprechenden  $\alpha$ -Verb. (Abschirmung des Carbonyls bzw. Hydroxyls bei letzteren). Im Gegensatz zur Dekalinreihe sieden die sekundären cycl. Hydrindanole höher als die zugehörigen Ketone. Die AUWERS-SKITASche Regel ist für *cis*- u. *trans*-Hydrindan u. Deriv. durchweg erfüllt. Die Viscosität ist analog zur Dekalinreihe in der *cis*-Reihe größer als in der *trans*-Reihe.

Versuche. *cis*-Hydrindan durch katalyt. Hydrierung des  $\beta$ -Hydrindons (I) nach WILLSTÄTTER (a), nach SKITA (b), des  $\alpha$ - $\beta$ -Oxyhydrindons nach WILLSTÄTTER (II).  $D_4^{20}$  0,8872 (11,7°, Ia); 0,8849 (15,3°, Ib); 0,8815 (20,7°, II);  $n_D^{20} = 1,47500$  (12,0°, Ia); 1,47270 (16,8°, Ib); 1,47131 ( $n_{He}^{20,0}$ , II);  $M_D$  (ber. 39,36) = 39,41 (Ia); 39,31 (Ib); 39,35 (II). Viscosität von II:  $\eta_{20,0} = 2,22$  ( $H_2O = 1$ ), 0,02231 (absol.);  $\eta_{40,0} = 2,32$  ( $H_2O = 1$ ), 0,01523 (absol.);  $\eta_{60,0} = 2,37$  ( $H_2O = 1$ ), 0,01121 (absol.). — *trans*-Hydrindan, Kp.<sub>760</sub> 159°. Darst.: 120 g *trans*- $\beta$ -Hydrindanon mit 1 kg amalgamiertem Zn, 500 cem W. u. mindestens 500 cem konz. HCl 18 Stdn. gekocht, W.-Dampfdest., Dest. an WIDMER-Spirale. Reinigung: Kochen über Na, Dest., 4-maliges, je 2-std. Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$ , 2-maliges, je 5-std. Schütteln mit konz.  $H_2SO_4$  bei gewöhnlicher Temp., Schütteln mit Soda, 2-maliges Kochen über Na, gründliches Fraktionieren über Na.  $D_4^{20,2}$  0,8630,  $n_{He}^{20,0} = 1,46380$ ,  $M_{He} = 39,66$  (ber. 39,36). Viscosität:  $\eta_{20,0}^{40,0,60,0} = 1,61, 1,74, 1,84 \pm 0,02$  ( $H_2O = 1$ ), 0,01618, 0,01143, 0,0083 (absol.). —  $\alpha$ -Hydrindanon.  $\alpha$ - $\beta$ -Tetralol in Tetrachlorkohlenstoff mit NaOBr zu Hydrozimt-o-carbonsäure (dimorph: F. 167° u. 157—158°) oxydiert (5 g aus 15 g Tetralol). Diese nach SKITA in Eg. zu *cis*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, F. 103°, hydriert. Konstanten des Diäthylesters: Kp.<sub>13</sub> 168°,  $D_4^{20,5}$  1,0300,  $n_D^{20,5} = 1,45677$ ,  $M_D = 67,71$  (ber. 67,96). Umlagerung des *cis*- in die *trans*-Säure gelingt nur in geringem Maße. — 25 g des Esters (*cis*- oder *trans*-) werden mit 29 cem abs. A. u. 2,2 g Na 3 Stdn. auf dem W.-Bade erhitzt, das Na-Salz mit verd. Schwefelsäure zum  $\alpha$ -Hydrindanon- $\beta$ -carbonsäureester, Kp.<sub>18</sub> 175°, zers. Unmittelbar nach der Dest. 2,5% Enol, nach 36 Stdn. 8,5% Enol. Mit Hydrazinhydrat Pyrazolonderiv., F. 161°. Die Spaltung des Ketoesters mit 5- oder 10% ig. KOH bei 20° oder auf dem W.-Bade gibt das  $\alpha$ -Hydrindanon (Oxim F. roh 80°, rein 100°, aus PAe.) u. die *trans*-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure, F. 143°, daneben  $\alpha$ -Hydrindanon- $\beta$ -carbonsäure. Vollständige Trennung des *cis*- u. *trans*- $\alpha$ -Hydrindanonoxims,  $C_9H_{15}ON$ , durch Benzoylieren der Mutterlaugen vom *cis*-Oxim F. 100°. Trennung der Benzoylverb.,  $C_{16}H_{21}O_2N$ , zunächst aus PAe., dann die zwl. Fraktion (des Oxims F. 100°) aus Aceton + W., F. 96°, die swl. (des Oxims F. 146°) aus Methanol + Essigester, F. 153°. —  $\alpha$ -Hydrindanylamine durch Red. von 1,1 g Oxim mit 16 cem abs. A., 1,7 g Na. Aus *cis*-Oxim, F. 100°, Gemisch, Trennung über die Benzoylverb.,  $C_{16}H_{21}ON$ , aus Aceton bzw. Aceton + W., F. 180° (swl.; Acetylverb. F. 126°) u. 131° (ll.). Letztere aus Dioxan rein. Aus *trans*-Oxim F. 146°, einheitliches Amin, Benzoylverb. F. 153° (aus Aceton), Acetylverb. F. 110°. — *cis*- $\alpha$ -Hydrindanole. Inden mit trockenem HCl bei — 5 bis 0° sättigen, Kp.<sub>12</sub> des gebildeten  $\alpha$ -Chlorindans 90°, dieses in Eg. mit  $CrO_3$  bei 30—40° zu  $\alpha$ -Hydrindon oxydiert. 50—60 g wasserfreies (Krystallwasser!) Keton aus 80 g Inden, F. 41°, Kp.<sub>12</sub> 120°. Die Hydrierung (im ganzen über 30 Stdn.) des  $\alpha$ -Hydrindons nach ADAMS in A. verläuft über das  $\alpha$ -Indanol (nach 3 Stdn.), F. 55,5° (aus PAe.), Acetat fl., Kp.<sub>20</sub> 130°. Trennung der stereomeren *cis*- $\alpha$ -Hydrindanole zunächst über die Phthalate,  $C_{17}H_{20}O_4$  (aus hochsd. PAe.) F. 108—110° (hiervon ca. 90%, rein F. 127°, I) u. 138—140° (ca. 10%, rein 140°, II). Beide werden nach Verseifung in die Nitrobenzoate,  $C_{10}H_{20}O_4N$ , übergeführt; aus I: F. 45—46° (ll., III, rein 72°), daneben wenig von F. 89° (wl., IV, aus PAe.); aus II: F. 89° (IV, rein). III u. IV mit Pt-Oxyd zu den Aminoestern hydriert u. diese verseift. Alkohol aus IV fl., Phenylurethan,  $C_{16}H_{21}O_2N$ , F. 100°; aus III Gemisch, das über den sauren Bernsteinester,  $C_{13}H_{20}O_4$ , F. 63° aus PAe., gereinigt wird. Das hieraus regenerierte *cis*- $\alpha$ -Hydrindanol sd. bei 110°/18 mm, F. 18°, Phenylurethan F. 115°. Darst. des fl. *cis*- $\alpha$ -Hydrindanols (Kp.<sub>13</sub> 109°) besser durch  $CrO_3$ -Eg.-Oxydation des stereomeren *cis*- $\alpha$ -Hydrindanolgemisches zum  $\alpha$ -Hydrindanon u. Red. des letzteren mit Na u. A. Obige Reinigung dann leichter, aber auch noch notwendig. Beide *cis*-Hydrindanole geben bei der Oxydation dasselbe einheitliche  $\alpha$ -Hydrindanon, Oxim F. 100°. Dieses Keton mit Pt-Oxyd in Eg. hydriert, ergibt prakt. einheitliches *cis*- $\alpha$ -Hydrindanol F. 18°. Die beiden *cis*-Alkohole unterscheiden sich im Geruch u. in der Zähigkeit: *cis*- $\alpha$ -Hydrindanol F. 18°:  $\eta_{20,0}^{40,0,50,0} = 623,9, 107,5, 59,5$  ( $W. = 1$ ); 6,276, 0,706, 0,327 (absol.); *cis*- $\alpha$ -Hydrindanol, fl.: 210, 55,6, 38,5; 2,113, 0,365, 0,212. —



*cis-β-Hydrindanole*. Indenoxybromid aus Inden u. Brom-Bromkalium durch Schütteln in W. bei 90—95°. Hieraus mit Na-Methylat Indenglykolmonomethyläther, hieraus β-Hydrindon; dieses in verschiedenen Lösungsm. mit Pt-Mohr oder -Oxyd hydriert, am besten mit letzterem in A. (geringere KW-stoffbildg.) Zwischenprod. in jedem Falle β-Indanol, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O, F. 70° aus PAe., *Phthalat*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 133—134° aus PAe., *Acetat*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 32° aus PAe., *Phenylurethan*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 130° aus PAe. Aus dem Isomerenmisch der *cis-β-Hydrindanole* wird über das Phthalat, F. 110°, u. danach über das *Succinat*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 73° aus PAe., der eine *cis-Alkohol*, F. +5°, Kp.<sub>12</sub> 110°, rein erhalten. *p-Nitrobenzoat*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N, F. 115°, aus PAe., *neutraler Oxalester*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, F. 94° aus PAe. Darst. des zweiten *cis-β-Hydrindanols*, F. +10°, Kp.<sub>11</sub> 108°, aus *cis-β-Hydrindanylammin* (Benzoylverb. F. 144°, siehe weiter unten) mit salpetriger Säure u. Reinigung über das *Phthalat*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 103,5—105° (8-mal aus PAe.). *Succinat*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 65,5° aus PAe., *Phenylurethan*, F. 102° aus PAe. — *cis-β-Hydrindanylammine* als Gemisch durch Red. von *cis-β-Hydrindanonoxim* mit Na u. absol. A., Trennung über die *Benzoylverb.*, F. 144° u. 133° (bzw. letztere auch 139° infolge von Dimorphie), mit PAe. u. Ä. abwechselnd. Hydrierung des Oxims mit Pt-Mohr in Eg. gibt fast ausschließlich das *cis-β-Hydrindanylammin* mit der Benzoylverb. F. 144°. — *trans-β-Hydrindanol*; Derivv. *saurer Bernsteinsäureester*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 58° aus PAe., *saurer Phthalester*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 87°, *neutraler Oxalester*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, F. 70° aus PAe. — *trans-β-Hydrindanylammin*; Darst. aus *trans-β-Hydrindanonoxim*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 161° (Benzoylverb., C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, F. 123° aus wss. Aceton) durch Hydrierung mit Pt-Mohr in Eg. oder durch Red. mit Na u. absol. A. Derivv.: *Benzoylverb.*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON, F. 140°, *Acetylverb.*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 94°. Umsetzung des Amins mit salpetriger Säure bleibt unvollständig, neben *trans-β-Hydrindanol* entsteht wenig ungesätt. KW-stoff. — Hydrierung des β-Indanonoxims, F. 155°, mit Pt-Oxyd in A. führt unter NH<sub>3</sub>-Entw. zum sekundären *Diindanylammin*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N, F. 102°, aus 80%ig. Methanol; Mol.-Gew. in Campher 250 (ber. 249,2). — Die W.-Abspaltung aus *trans-β-Hydrindanol* mit Kaliumbisulfat (2 Stdn. bei 180°) führt zum *Hydrindanyläther*, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O, F. 38° aus A., daneben nur sehr wenig ungesätt. KW-stoff (4 g [8-mal über Na dest.] aus 43 g Hydrindanol), Kp. 154—155°. Dieser ist *trans-Hexahydrindolen* (bewiesen durch Oxidation zur *trans-Cyclohexan-1-essig-2-carbonsäure*). — Spaltung der d,l-*trans-Cyclohexan-1,2-dicessigsäure* in opt. Antipoden über das neutrale Cinchonidinsalz, Reinigung der aus den Mutterlagen gewonnenen l-Säure über das saure Brucinsalz. Drehung der Säuren: [α]<sub>D</sub><sup>19,5</sup> = + (–) 48,28 (0,5000 g in 10 cem absol. A.). Die opt.-akt. Säuren werden mit Essigsäureanhydrid bei 250° in die akt. *trans-β-Hydrindanone* übergeführt, diese über ihr Semicarbazon, F. 243° aus A., gereinigt u. mit 7%ig. Oxalsäure-Lsg. regeneriert u. dest. Kp.<sub>13</sub> 92° (aus d-Säure), Kp.<sub>11</sub> 88° (aus l-Säure), F. –9,5°. Drehung ohne Lösungsm. (D.<sup>18,5</sup> 0,9795): [α]<sub>C</sub><sup>18,5</sup> = –222,1° (aus d-Säure); + 222,1° (aus l-Säure); [α]<sub>D</sub><sup>18,5</sup> = –297,3° bzw. + 297,4°; [α]<sub>Hg</sub><sup>18,5</sup> = –371,8°; + 371,7°; [α]<sub>F</sub><sup>18,5</sup> = –540,6°; + 540,3°. Drehung in Bzl. (1,000 g in 10 cem) [α]<sub>C</sub><sup>18,5</sup> = 225,1°; [α]<sub>D</sub><sup>18,5</sup> = 301,2°; [α]<sub>Hg</sub><sup>18,5</sup> = 376,4°; [α]<sub>F</sub><sup>18,5</sup> = 546,0°. *trans-β-Hydrindanonoxim*, F. 160°, aus (+)-Säure: [α]<sub>D</sub><sup>16,7</sup> = –97,74° (0,9515 g in 25 cem absol. A.). Benzoyl-*trans-β-hydrindanonoxim*, F. 130° (inakt. Verb. F. 123°) aus (+)-Säure: [α]<sub>D</sub><sup>16,6</sup> = –60,50° (0,4066 g in 10 cem Aceton). (Liebigs Ann. Chem. 518. 155—83. 13/6. 1935. Göttingen, Freiburg i. Br., u. Greifswald, Univv.)

GELMROTH.

John W. C. Phillips und Stanley A. Mumford, *Die Dimorphie gewisser aliphatischer Verbindungen. V. Die normalen primären Alkohole und ihre Acetate*. (IV. vgl. C. 1933. II. 491.) Unters. der E.E. u. Polymorphie der Alkohole u. Acetate von Dodecyl bis Nonadecyl (mit Ausnahme von Tridecyl) ergab zusammen mit den Befunden anderer Autoren, daß bei den Alkoholen C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>·OH die α-E.-Kurve bei ungefähr C<sub>13</sub> die β-F.-Kurve schneidet. Dodecylalkohol erstarrt beim Abkühlen in der transparenten α-Form bei 21,6°, die beim Stehen oder Reiben monotrop in die opake β-Modifikation, E. 23,6°, F. 23,8°, übergeht. Tetradecylalkohol andererseits erstarrt wie die höheren Glieder der Reihe in der α-Form, geht aber beim Abkühlen enantiotrop in eine β-Form über. Die Umwandlungstemp. der höheren Alkohole (bestimmt aus den Abkühlungskurven) liegen bei den geraden Gliedern auf einer höheren Kurve als bei den ungeraden. Umwandlungshaltepunkte konnten in den Erhitzungskurven nur bei den geraden Alkoholen erhalten werden, u. diese schienen auf eine Verlängerung der β-F.-Kurve der niederen Alkohole zu fallen. Alle Alkohole von Tetradecyl bis Nonadecyl liegen bei ihrem F., der mit dem α-E. zusammenfällt, in der α-Form vor. Die Acetate der geraden Alkohole ähneln sehr den isomeren geraden Äthylestern (vgl. II. Mitt., C. 1932.

I. 3259), indem sie monotrope Dimorphie zeigen. Die  $\alpha$ -Formen der  $C_{18}$ - u.  $C_{16}$ -Glieder sind metastabil, doch erhältlich, während die  $C_{14}$ - u.  $C_{12}$ -Alkohole metastabil, aber nur durch Mischen erhältlich sind. Dagegen unterscheiden sich die Acetate der ungeraden Alkohole etwas von den isomeren ungeraden Äthylestern. Wie bei diesen geht die transparente  $\alpha$ -Form zunächst in eine opake ( $\beta$ -) Form über (monotrop bei den niederen Gliedern, enantiotrop bei den höheren Gliedern), aber diese  $\beta$ -Form wandelt sich beim Abkühlen langsam u. monotrop in eine weitere hochschm. ( $\beta_2$ -) Form um. Die  $\beta_2$ -F.F. der ungeraden Acetate befinden sich auf einer Kurve, die etwas oberhalb der  $\beta$ -F.-Kurve der geraden Acetate liegt. Die  $\alpha$ -E.E. sowohl der ungeraden als auch der geraden Acetate liegen auf einer Kurve, die von der  $\beta$ -F.-Kurve der ungeraden Glieder zwischen  $C_{15}$  u.  $C_{17}$  geschnitten wird, u. ferner von der  $\beta_2$ -F.-Kurve der ungeraden u. der fast damit zusammenfallenden  $\beta$ -F.-Kurve der geraden Acetate irgendwo oberhalb  $C_{20}$  geschnitten zu werden scheint. Richtungsänderungen in den Abkühlungskurven der  $\alpha$ -Formen der  $C_{15}$ ,  $C_{17}$ - u.  $C_{19}$ -Acetate bei ca.  $5^\circ$ ,  $15,3^\circ$  bzw.  $24,5^\circ$  zeigen möglicherweise weitere Umwandlungen an. Die ungeraden  $\beta_2$ -Acetate unterscheiden sich in der Wachstumsgeschwindigkeit beträchtlich von den geraden  $\beta$ -Acetaten. Während bei den letzteren beim Impfen der abgekühlten Ester mit einem  $\beta$ -Kristall schnelle Krystallisation eintritt u. die Temp. auf einen reproduzierbaren E. steigt, der dem  $\beta$ -F. nahekommt, benötigen die ungeraden Acetate (besonders den höheren) mehrere Stdn. zur vollständigen Krystallisation der  $\beta_2$ -Form, u. die dabei erreichte höchste Temp. liegt weit unter dem F. Unters. von Pentadecansäuremethylester zeigte, daß dieser Ester eine transparente  $\alpha$ -Form (E.  $16,1^\circ$ ) gibt, die monotrop in eine opake  $\beta$ -Form (E.  $18,65^\circ$ ) übergeht. — Ferner werden verschiedene, von anderen Autoren sowohl in der oben untersuchten als auch in anderen homologen Reihen ( $n$ -Paraffin,  $n$ . aliph. Methylester u. Äthylester) erhaltene Ergebnisse diskutiert. —  $n$ -Dodecylalkohol:  $\alpha$ -Form, E.  $21,6^\circ$ ;  $\beta$ -Form, E.  $23,6^\circ$ , F.  $23,8^\circ$ . Acetat:  $\alpha$ -Form, E.  $-16,7^\circ$  (extrapoliert);  $\beta_2$ -Form, F.  $+1,3^\circ$ . —  $n$ -Tetradecylalkohol:  $\alpha$ -Form, E.  $37,7^\circ$ . Acetat:  $\alpha$ -Form, E.  $3,3^\circ$  (extrapoliert);  $\beta_2$ -Form, F.  $14,0^\circ$ . —  $n$ -Pentadecylalkohol:  $\alpha$ -Form, E.  $43,9^\circ$ , F.  $44,0^\circ$ . Acetat:  $\alpha$ -Form, E.  $11,4^\circ$ ;  $\beta_1$ -Form, E.  $14,7^\circ$ , F.  $15,2^\circ$ ;  $\beta_2$ -Form, E.  $18,5^\circ$ , F.  $20,35^\circ$ . —  $n$ -Hexadecylalkohol:  $\alpha$ -Form, E.  $49,25^\circ$ . Acetat:  $\alpha$ -Form, E.  $18,5^\circ$ ;  $\beta$ -Form, F.  $24,2^\circ$ . —  $n$ -Heptadecylalkohol:  $\alpha$ -Form, E.  $53,9^\circ$ , F.  $54,0^\circ$ . Acetat:  $\alpha$ -Form, E.  $24,6^\circ$ ;  $\beta_2$ -Form, F.  $30,25^\circ$ . —  $n$ -Octadecylalkohol:  $\alpha$ -Form, E.  $57,95^\circ$ . Acetat:  $\alpha$ -Form, E.  $30,25^\circ$ ;  $\beta_2$ -Form, F.  $32,85^\circ$ . —  $n$ -Nonadecylalkohol:  $\alpha$ -Form, E.  $61,65^\circ$ , F.  $61,7^\circ$ . Acetat:  $\alpha$ -Form, E.  $35,35^\circ$ ;  $\beta_2$ -Form, F.  $37,6^\circ$ . — Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. London 1934. 1657—65. Nov.)

CORTE.

H. Staudinger und F. Staiger, *Über hochpolymere Verbindungen*. 111. Mitt. *Viscositätsmessungen an Paraffinen*. (110. vgl. C. 1935. II. 829.) In Fortsetzung der Arbeiten von STAUDINGER u. NODZU (C. 1930. I. 3191) u. STAUDINGER u. KERN (C. 1934. I. 1024) über die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bei Paraffinen wird die spezif. Viscosität von hochmolekularen Paraffinen unter verschiedenen Bedingungen untersucht. — Die Methodik der Messungen wird beschrieben: OSTWALDSches Viscosimeter mit Auslaufzeiten von 120—200 Sek., Temperaturkonstanz auf  $0,1^\circ$ , Capillarenlänge 9,5 cm, Capillarradius 0,17 mm; Durchflußzeit der Lsg. um mindestens 10 Sek. größer als die des Lösungsm.; die Messungen differieren um 0,2 Sek. — Wegen der Schwerlöslichkeit der  $n$ . Paraffine werden außer diesen besonders Paraffine mit Seitenketten untersucht:  $n$ -Pentatriacontan, 18-Äthyl- u. 18-Äthylidenpentatriacontan,  $n$ -Hentriacontan, 16-Äthyl- u. 16-Äthylidenhentriacontan,  $n$ -Heptacosan. Während die  $n$ . Paraffine in  $CCl_4$  u. Bzl. unl. u. in Dioxan, Essigester, Pyridin unl. sind, sind die Paraffine mit Seitenketten in  $CCl_4$ , Bzl., Dioxan, Essigester ll. in Pyridin l. — *Viscositätsmessungen*. Die spezif. Viscosität des 16-Äthylhentriacontans in  $CCl_4$  ist bis zu  $5\%$  Lsgg. proportional der Konz.; in  $8,4\%$  Lsg. machen sich die gegenseitigen Störungen der Fadenmoleküle bemerkbar. Aus der Länge dieser Moleküle errechnet sich eine Grenzkonz. (Übergang von Sol- in Gellsg.) von  $20\%$ . Die Viscositätsmessungen wurden deshalb in verdünnten Lsgg. vorgenommen. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Viscositätsgesetz (C. 1932. I. 2828):  $\eta_{sp}(1,4\%) = \gamma \cdot n$  ( $n$  = Anzahl der Kettenglieder im Molekül,  $\gamma$  = spezif. Viscosität eines Kettengliedes in  $1,4\%$  Lsg.). In  $CCl_4$  bei  $20^\circ$  wird  $\gamma$  übereinstimmend mit früheren Messungen (C. 1934. II. 3237) zu  $1,5 \cdot 10^{-4}$ , in Bzl. zu  $1,36 \cdot 10^{-4}$  gefunden. Die aus Messungen an Paraffinen erhaltenen Konstanten stehen in guter Übereinstimmung mit den bei Hochmolekularen

gefundenen. Die Temperaturabhängigkeit der spezif. Viscosität ist bei sauerstoffhaltigen Verbb. größer als bei den untersuchten Paraffinen; sie ist außerdem in  $\text{CCl}_4$  größer als in Bzl. — Das n-Hexacontan ist in Bzl. u.  $\text{CCl}_4$  zu wl.; deshalb werden Viscositätsmessungen in Chlorbenzol bei 60° ausgeführt, die mit dem Viscositätsgesetz in Einklang stehen. — Die Ergebnisse der Viscositätsmessungen von K. H. MEYER (C. 1935. I. 1853) an n. Paraffinen widersprechen nicht dem Viscositätsgesetz; die von diesem Autor gefundenen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß die untersuchten Substanzen zu niedermolekular sind; bei dem höchstmolekularen KW-stoff, dem Triacontan, stimmen die Konstanten mit den von den Vff. gefundenen überein. — Die spezif. Viscosität der gel. Paraffine hängt nicht nur von der Länge der Moleküle sondern auch vom Lösungsm. ab. Es werden Viscositätsmessungen in Dioxan,  $\text{CCl}_4$ , Pyridin, Cyclohexan, Chlorbenzol, Bzl., Chlf., Essigester, Methyläthylketon ausgeführt, ferner in Lösungsmittelgemischen: Bzl. u. Äthanol, Essigester u. Äthanol. — Kryoskop. Mol.-Gewichtsbestät. in Campher u. Naphthalin an Fraktionen eines Hartparaffins zeigen, daß dann Übereinstimmung mit dem Viscositätsgesetz gefunden wird, wenn möglichst einheitliche, gut fraktionierte Prodd. vorliegen.

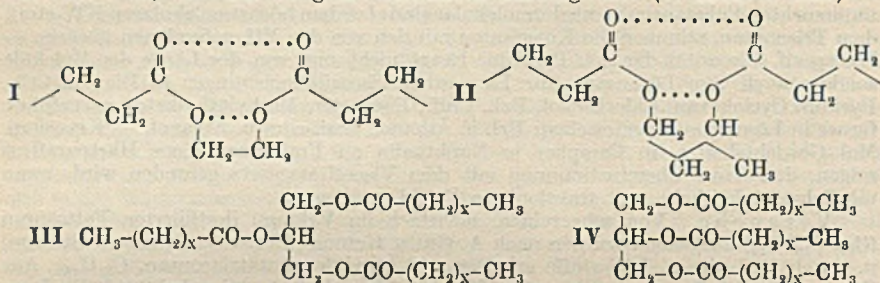
Versuche. Von sehr reinen, mehrfach im Vakuum destillierten Fettsäuren ( $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{18}$ ) ausgehend wurden nach A. GRÜN Ketone (Myriston, Palmiton, Stearon) u. durch Red. die n. KW-stoffe erhalten. 18-Äthylidenpentatriacontan,  $\text{C}_{37}\text{H}_{74}$ . Aus Stearon mit Äthylmagnesiumbromid (10-facher Überschuß) in Äther bei 8-std. Kochen; Dest. des tertiären Alkohols im Vakuum unter Zusatz von geringen Mengen K-Pyrosulfat. F. 21,5°. Konst.-Beweis durch Ozonisation, wobei Stearon u. Essigsäure erhalten wird. 18-Äthylpentatriacontan,  $\text{C}_{37}\text{H}_{76}$  aus 18-Äthylidenpentatriacontan durch katalyt. Red. F. 39°. 16-Äthylidenhentriacontan,  $\text{C}_{33}\text{H}_{66}$ , entsprechend aus Palmiton. F. 10°. 18-Äthylhentriacontan,  $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ , F. 32°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 707—26. 3/4. 1935. Freiburg i. B., Univ.)

KERN.

H. Staudinger und H. Schwalenstöcker, *Über hochpolymere Verbindungen.*

112. Mitt. *Bestimmung der Molekülgestalt durch Viscositätsmessungen.* (111. vgl. vorst. Ref.) Die Gestalt der Moleküle kann im festen Zustand durch röntgenograph. Unters., im gel. Zustand durch Viscositätsmessungen bestimmt werden. Es werden Laurin-, Myristin- u. Palmitinsäure u. ihre Anhydride, ferner deren Ester des Methylenglykols, Tetramethylenglykols, Äthylenglykols, 1,2-Propylenglykols, 1,3-Butylenglykols, Glykolmonobutyläthers u. Glycerins, ferner die Nonyl- u. Cetylester der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure u. Adipinsäure untersucht. Vff. versuchen, die physikal. Eigg. der Stoffe aus der Form der Moleküle zu deuten. — Die Fettsäuren zeigen in Lsg. ( $\text{CCl}_4$ , Bzl.) dieselbe Viscosität wie die Anhydride; die Moleküle der Anhydride müssen gestreckt angenommen werden, für die Fettsäuren gestreckte Doppelmoleküle (C. 1932. I. 1509). Die Schmelzpunkte der Säuren stimmen überein mit denen der entsprechenden Anhydride u. etwa auch mit denen der n. KW-stoffe der gleichen Kettenlänge. Wären die Säuren monomolekular oder die Anhydridmoleküle in der Mitte geknickt, so müßten die Schmelzpunkte tiefer liegen. Die koordinativen Doppelmoleküle der Fettsäuren sind auch bei höheren Temp. beständig, weil die Temp.-Abhängigkeit der spezif. Viscosität dieselbe ist wie bei den Anhydriden. — Das Methylenglykoldimyristat u. die Fettsäureester des Tetramethylenglykols zeigen in Lsg. eine spezif. Viscosität, die auf eine gestreckte Gestalt der Moleküle schließen läßt. Dagegen ist bei den Fettsäureestern des Äthylenglykols (I), des 1,2-Propylenglykols u. des 1,3-Butylenglykols (II) die spezif. Viscosität etwas geringer, als der völlig gestreckten Form entspricht. (Vff. nehmen deshalb im Hinblick auf die ebenfalls aus Viscositätsmessungen erkannte (C. 1932. II. 1906) u. durch röntgenograph. Unters. bestätigte (E. SAUTER, C. 1934. I. 1025) Mäandermolekülgestalt des Polyäthylenoxyds für die Moleküle dieser Ester z. B. die Formen I u. II an. Unter der Annahme solcher Molekülformen erhalten Vff. Übereinstimmung der berechneten u. gefundenen spezif. Viscosität. Die Schmelzpunkte der Ester des Äthylenglykols liegen etwas höher, als ihrer Kettenlänge entspricht; die Schmelzpunkte der Ester des Propylen- u. Butylenglykols liegen entsprechend dem durch die Seitenketten bedingten unregelmäßigen Bau der Moleküle tiefer u. ihre Löslichkeit ist größer als bei den Estern des Äthylenglykols. Die Moleküle der Fettsäureester des Glykolmonobutyläthers besitzen gestreckte Gestalt. — Die Nonyl- u. Cetylester der Oxalsäure, Bernsteinsäure u. Adipinsäure geben in Lsg. die ihrer Moleküllänge entsprechende Viscosität; ihre Moleküle sind also gestreckt. Die Ester der Malonsäure zeigen eine geringe Abweichung. Die Schmelzpunkte der Dicarbonsäureester fallen mit zunehmender Kettenlänge der Dicarbonsäure. Die Löslich-

keit steigt von den KW-stoffen über die Monocarbonsäureester zu den Dicarbonsäureestern gleicher Kettenlänge, während der Schmelzpunkt fällt. — Die Glycerinester der Fettsäuren haben nach den Viscositätsmessungen in Lsg. eine gestreckte Gestalt (III), wie sie von CLARKSON u. MALKIN (C. 1934. II. 1910) röntgenograph. festgestellt worden ist; Moleküle der Form IV würden in Lsg. nur etwa die Hälfte der gefundenen spezif. Viscosität zeigen. Daß die gefundene spezif. Viscosität größer als die nach III berechnete ist, wird auf die große Seitenkette zurückgeführt (C. 1934. I. 1024).



**Versuche.** Methylenglykoldimyristinat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{O}_4$ . Aus Myristinsäureanhydrid u. überschüssigem Paraformaldehyd (unter Zugabe einer Spur  $\text{ZnCl}_2$ ) bei  $100^\circ$ . Umkrystallisation aus Aceton, F.  $49,5^\circ$ . — Dio folgenden Ester wurden aus äquivalenten Mengen Säurechlorid u. Glykol in Pyridin dargestellt: Tetramethylenglykoldilaurinat,  $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_4$ , F.  $45,5^\circ$ . Tetramethylenglykoldimyristinat,  $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_4$ , F.  $55,0^\circ$ . Tetramethylenglykoldipalmitat,  $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4$ , F.  $63,0^\circ$ . 1,2-Propylenglykoldilaurinat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_4$ , F.  $35,0^\circ$ . 1,2-Propylenglykoldimyristinat,  $\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{O}_4$ , F.  $41,5^\circ$ . 1,2-Propylenglykoldipalmitat,  $\text{C}_{35}\text{H}_{68}\text{O}_4$ , F.  $52,5-54,5^\circ$ . 1,3-Butylenglykoldilaurinat,  $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_4$ , F. etwa  $16,5^\circ$ . 1,3-Butylenglykoldimyristinat,  $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_4$ , F.  $29,5-31,0^\circ$ . 1,3-Butylenglykoldipalmitat,  $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4$ , F.  $39,0-40,0^\circ$ . Glykolmono-n-butylätherlaurinat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$ , F.  $-4$  bis  $-3^\circ$ . Glykolmono-n-butyläthermyristinat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_3$ , F. ca.  $7^\circ$ . Glykolmono-n-butylätherpalmitat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_3$ , F.  $18,5^\circ$ . Die folgenden Ester wurden aus Nonyl- bzw. Cetylalkohol mit den berechneten Mengen des Dicarbonsäurechlorides dargestellt: Nonyloxalat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$ , F.  $25,5^\circ$ . Cetyloxalat,  $\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{O}_4$ , F.  $56-57^\circ$ . Nonylmalonat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , F.  $0,5-1,5^\circ$ . Cetylmalonat,  $\text{C}_{35}\text{H}_{68}\text{O}_4$ , F.  $50,5^\circ$ . Nonylsuccinat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$ , F.  $21-21,5^\circ$ . Kp.<sub>0,14</sub>  $176^\circ$ . Cetylsuccinat, F.  $55,5-56^\circ$ . Nonyladipinat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_4$ , F.  $17-18,5^\circ$ . Cetyladiipinat,  $\text{C}_{38}\text{H}_{74}\text{O}_4$ , F.  $53^\circ$ . Die Ester des Glycerins wurden synthet. wie die Glykolester dargestellt. (Ber. dtsh. chem. Ges. **68**. 727-49. 3/4. 1935. Freiburg i. Br., Univ.)

KERN.

**R. Signer**, Über das Verhalten höher- und höchstmolekularer Verbindungen in Lösung. Gegenüberstellung der ultrazentrifugalen Messungen des Vf. (C. 1934. II. 1436. I. 2410. 3576. 1935. I. 3531) an Polystyrolen u. den Dampfdruckmessungen von K. H. MEYER u. R. LÜHDEMANN (C. 1935. I. 3410) an Lsgg. von Ölsäureoleylester u. Thapsiasäure-dioleylester. Es zeigt sich, daß das osmot. Verh. der sehr langen Fadenmoleküle der Polystyrole u. der kurzen Fadenmoleküle der von K. H. MEYER untersuchten Ester analog ist, wenn man die Raumbeanspruchung dieser Fadenmoleküle berücksichtigt. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die „freie Beweglichkeit“ entsprechend der Moleküllänge bei ganz verschiedenen Konz. in eine „zunehmend gehemmt“ übergeht. Dies muß bei der Best. der osmot. Mol.-Gewichte nach einer direkten oder indirekten Methode berücksichtigt werden. (Helv. chim. Acta **18**. 701-03. 2/5. 1935. Bern, Univ.)

KERN.

**I. Sakurada**, Vergleich der Viscositätseigenschaften von synthetischen und natürlichen hochpolymeren Verbindungen (Bemerkung zu Abhandlungen von H. Staudinger über den Aufbau der Hochmolekularen und über das Viscositätsgesetz). 1. Die Ansicht H. STAUDINGERS (C. 1934. II. 3238) über die Nichtübertragbarkeit der Viscositätsmessungen von gereinigten synthet. Hochpolymeren auf polymere Naturstoffe wird hervorgehoben. — Die von STAUDINGER festgestellte neue Konstante  $K_{st}$  der Gleichung  $\log \eta_{sp}/c = K_{st} \times c + [\log \eta_{sp}/c]c \rightarrow 0$ , die für jedes Polystyrol, annähernd unabhängig vom Lösungsm. u. der Temp., den gleichen Wert besitzen soll, wird aus der FIKENTSCHE-MARK-SAKURADASCHEN Gleichung  $c/\eta_{sp} = i/a \times \psi_m - c/a$  als  $\psi_m/2,302$  (wobei  $\psi_m$  = grundmolekulares Volumen in Litern) erkannt. An den experimentellen

Daten STAUDINGERS an Polystyrolen wird gezeigt, daß die nach den beiden Gleichungen erhaltenen  $K_{st}$ -Werte annähernd übereinstimmen. Ferner ergibt sich:

$$[\eta]_{sp}/c \longrightarrow 0,2,302 K_{st} = a,$$

wodurch Vf. den experimentell gefundenen Konstanten seine physiko-chem. Bedeutung gibt ( $a = \text{Form-Ladungsfaktor}$ ). 3. Gegenüber STAUDINGER haben OSTWALD u. ORTLOFF, MC BAIN u. Vf. festgestellt, daß die spezif. Viscosität von Cellulose-derivv. in besseren Lösungsm. kleiner ist als in schlechteren. Diese Tatsache kann durch die Annahme der Verschiedenheit der Solvation allein nicht erklärt werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 998—1000. 8/5. 1935. Kioto, Inst. f. techn. Chemie d. Kaisersl. Univ.)

STENZEL.

**A. Smakula**, *Bestimmung der Molekulargewichte von Polystyrolen*. Vf. stellt fest, daß er für die C. 1935. I. 1690 referierte Arbeit allein verantwortlich ist. (Angew. Chem. 48. 114. 9/2. 1935.)

VOSSEN.

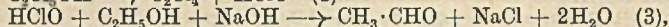
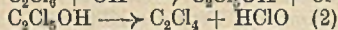
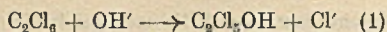
**W. Schneider**, *Bemerkungen zur Arbeit A. Smakula: Zur Bestimmung der Molekulargewichte von Polystyrolen*. Vf. beweist, daß die Ergebnisse der Arbeit von SMAKULA (C. 1935. I. 1690) auf einem Fehlschluß beruhen. (Angew. Chem. 47. 832. 22/12. 1934. Mannheim.)

VOSSEN.

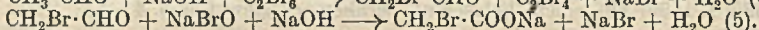
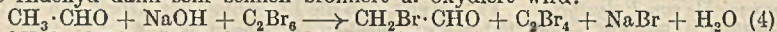
**M. W. Krause, M. S. Nenzow und E. A. Ssoskina**, *Die Kinetik der Äthylenpolymerisation*. Die Verss., die in einer isotherm. Bombe ausgeführt wurden, ergaben folgendes: 1. Bei hohen Äthylenkonz. u. Tempp. von mehr als 300° wurde keine katalyt. Wrkg. metall. Oberflächen von Fe, Ni, Cu, Cr, sowie von ZnO u. aktivierter Kohle beobachtet, u. es findet prakt. nur eine homogene Rk. statt. 2. Die kinet. Ordnung der Rk. entspricht einer bimolekularen Rk., doch wurde eine leichte Abnahme der Konstante mit steigender Anfangskonz. des Äthylens beobachtet. 3. Der Einfluß der Temp. auf die Rk.-Geschwindigkeit wird durch die Gleichung  $\log K = 10,85 - (8400/T)$  u. durch die Aktivierungsenergie  $K = 37700 \pm 200 \text{ cal}$  wiedergegeben. 4. Vergleich der experimentell erhaltenen Werte für die Rk.-Geschwindigkeitskonstante mit den theoret. berechneten zeigt, daß von 400 akt. Kontakten nur einer zu einer Rk. führt. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R.] 2. 301—06. 1934. Leningrad, State Institute of High Pressures.)

CORTE.

**W. Taylor und A. M. Ward**, *Die Kinetik der Reaktionen zwischen Natriumhydroxyd und Penta- bzw. Hexachlor- und -bromäthanen in wässriger äthylalkoholischer Lösung*. Nach WARD (C. 1931. I. 51) findet bei der Einw. von NaOH auf symm. Tetrachlor- oder -bromäthan in äthylalkoh. Lsg. fast sofortige Eliminierung eines Moleküls Halogenwasserstoff statt. Vff. fanden nun, daß sich die Pentahalogenverbb. ähnlich verhalten, obwohl sie in Abwesenheit von Alkali stabil sind. Von diesen vier Eliminierungsrrkk. verläuft die beim symm. Tetrachloräthan am langsamsten, doch ist sie bereits in weniger als 2 Sek. vollständig. Unter der Annahme, daß die Rkk. dieser 4 Verbb. mit NaOH von derselben Ordnung sind, wurden die relativen Geschwindigkeitskoeff. mit Hilfe von Konkurrenzrrkk. zwischen den 4 Verbb. bestimmt, indem sie mit einer beschränkten Menge NaOH in äthylalkoh. Lsg. bei 20° umgesetzt wurden:  $k_{C_2H_2Br_4}/k_{C_2H_2Cl_4} = 10,8$ ,  $k_{C_2H_2Br_4}/k_{C_2HCl_5} = 2,2$  u.  $k_{C_2HBr_5}/k_{C_2H_2Cl_4} = 17,3$ ,  $k_{C_2HBr_5}/k_{C_2HCl_5} = 3,5$ ; aus beiden folgt  $k_{C_2HCl_5}/k_{C_2H_2Cl_4} = 4,9$ . Unter ähnlichen Bedingungen wird aus Hexabromäthan Halogen nur langsam entfernt, noch langsamer aus Hexachloräthan, wobei sich nur die entsprechenden Tetrahalogenäthylene bilden, die so langsam mit NaOH weiterreagieren, daß die kinet. Messungen nicht wesentlich beeinflußt werden. Da aus den Verbb.  $C_2X_6$  u.  $C_2X_4$  bei diesen Verss. 2 Halogenatome abgespalten werden, muß Oxydation des Lösungsm.-Alkohols eintreten. Obwohl Hexachloräthan u. äthylalkoh. NaOH Aldehydharz gibt, entsteht aus Na-Hypochlorit u. äthylalkoh. NaOH-Lsgg. kein Aldehydharz, sondern es tritt Chlorierung des Acetaldehyds ein. Unter der Annahme des Gleichgewichts  $NaClO + NaCl + H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + Cl_2$  ist die Chlorierung dem freien  $Cl_2$  zuzuschreiben, während die Oxydation durch das Hypochlorition bewirkt wird. Ist wie bei der Hexachloräthanrkk. die Konz. an Hypochlorition zu jeder Zeit äußerst klein u. die an OH-Ionen relativ groß, so ist das Gleichgewicht nach links verschoben u. es tritt daher Oxydation des Alkohols u. damit Bldg. von Aldehydharz ein. Beim kontinuierlichen Einleiten sehr geringer Mengen  $Cl_2$  in eine konz. alkoh. NaOH-Lsg. wurde in Übereinstimmung mit dieser Annahme ebenfalls Harz gebildet. Die Geschwindigkeit der Halogenentfernung aus Hexachloräthan wurde in äthylalkoh. Lsg. für  $1/10$  u.  $1/100$ -molare Lsgg. bestimmt. Der folgende Mechanismus entspricht den gefundenen Ergebnissen:



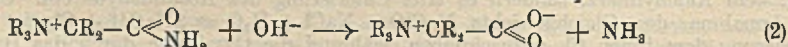
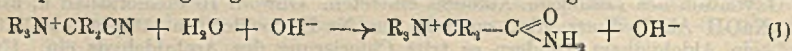
der Aldehyd erleidet dann in Ggw. von OH-Ionen langsame Verharzung. Stufe (1) bestimmt die Geschwindigkeit der Rk. u. (2) u. (3) verlaufen schnell. In den Anfangsstadien der Rk. nimmt die Harzmenge allmählich zu u. es erfolgt eine allmähliche Abnahme der *k*-Werte. Dann tritt Koagulation des Harzes ein u. damit wieder allmähliche Zunahme der *k*-Werte. Die Änderung der *k*-Werte ist nicht auf eine Änderung der Viscosität der Fl. zurückzuführen. Das Harz scheint ein negatives Koll. zu sein, Na-Ionen koagulieren es langsam, H-Ionen schnell. Hexabromäthan reagiert im Gegensatz zu Hexachloräthan u. Tetrachlor- u. -bromäthylen sofort mit Acetaldehyd in Ggw. von NaOH. Es entsteht kein Harz, obwohl ein solches glatt aus Na-Hypobromit u. alkoh. NaOH erhalten wird. Die Verss. stützen die Annahme, daß die Rk. zwischen Hexabromäthan u. OH-Ionen wie beim Hexachloräthan verläuft, daß aber der gebildete Aldehyd dann sehr schnell bromiert u. oxydiert wird:



Die Rk.-Stufe (4) läßt vermuten, daß sich Acetaldehyd in alkoh. als auch in saurer Lsg. im tautomeren Gleichgewicht mit seiner Enolform befindet. Da nun andererseits Hexabromäthan mit NaOH nur sehr langsam reagiert, so scheint es ein ausgezeichnetes Reagens zu sein zur direkten Feststellung der katalyt. Wirksamkeit der OH-Ionen bei keto-enoltautomeren Umwandlungen. Rk.-Stufe (4) ist danach aufzulösen in:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$  (schnell);  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} + \text{C}_2\text{Br}_6 \cdot \text{Br} \longrightarrow \text{CH}_2(\text{C}_2\text{Br}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{OH}$  (schnell)  $\longrightarrow \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHO} + \text{C}_2\text{Br}_4 + \text{HBr}$ . Propionaldehyd reagiert in ähnlicher Weise mit Hexabromäthan. Aceton u. Acetessigester reagieren ebenfalls sofort, entfernen aber ungefähr 3 u. 2 Mol. NaOH gegenüber 1 Mol bei den Aldehyden. Die Tatsache, daß  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{Br}_4$  u.  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  langsam u. daß  $\text{C}_2\text{HBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H} \cdot \text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  schnell mit NaOH in alkoh. Lsg. reagieren, läßt vermuten, daß hier 2 verschiedene Mechanismen vorliegen. Vff. nehmen an, daß bei den langsam reagierenden Verbb. das OH-Ion das C-Atom angreift, während es bei den schnell reagierenden Verbb. das H-Atom angreift. Bzgl. Einzelheiten der kinet. Messungen muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. London 1934. 2003—10. Dez. London, Sir JOHN CASS Technical Inst.)

CORTE.

**Daniel B. Luten jr. und T. D. Stewart, Die Kinetik der alkalischen Hydrolyse der Betainamide.** Während STEWART u. KORPI (C. 1933. I. 209) annehmen, daß bei der Hydrolyse von Betainnitrilen zu den entsprechenden Betainen die Rk. (1) die langsamere verlaufende ist, fanden Vff., daß von den beiden Rkk. (1) bei weitem schneller verläuft. Der Beweis dafür, daß die Hydrolyse in 2 Stufen stattfindet, von denen die 1., die zur Amidbildg. führt, die schnellere ist, gründet sich auf folgende Tatsachen: In sehr verd. Alkali reagiert das Nitril mit W. unter Bldg. des Amids, wie sich aus der Analyse, dem F. u. Misch-F. sowie aus dem Brechungsindex der entstehenden Lsg. ergibt. Das auf anderem Wege dargestellte Amid wird unter Bldg. von  $\text{NH}_3$  mit derselben Geschwindigkeit hydrolysiert wie das Nitril. Ferner ergab sich aus kinet. Messungen, daß die einfacheren Betainamide nach komplexen Geschwindigkeitsgesetzen mit gebrochenen Exponenten hydrolysiert werden. Die komplizierteren, weniger reaktionsfähigen Derivv. werden mit einer Geschwindigkeit hydrolysiert, die hinsichtlich jedes Rk.-Partners nahezu 1. Ordnung ist. Änderung der Ionenstärke u. Temp. hatte nur geringen Einfluß auf die Geschwindigkeitsfunktionen. Für die



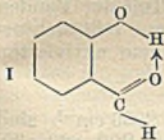
Rk. (2) wird ein Mechanismus diskutiert, der den erhaltenen Ergebnissen hinreichend Rechnung trägt. Untersucht wurde die Hydrolyse folgender Verbb.:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ + \text{CH}_2\text{CNJ}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ + \text{CH}_2\text{CNJ}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ + \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CNJ}^-$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ + \text{CH}_2\text{CONH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ + \text{CH}_2\text{CONH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ + \text{CH}_2\text{CONH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+ + \text{CH}_2\text{CONH}_2$ ,  $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ + \text{CH}_2\text{CONH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ + \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ + \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ + \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CONH}_2$ . — *Trimethylbetainamidjodid*,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{J}$ , aus Trimethylamin u. Jodacetamid, F. 196°. — *Triäthylbetainamidjodid*,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{J}$ , analog aus Triäthylamin, F. 150,5—152,5°. Die FF. sind stark von der Erhitzungsdauer abhängig, da sich die Verbb.

in der Gegend des F. zers. — Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2151—58. 1934. Berkeley, Univ. of California.) CORTE.

**A. A. Balandin und J. K. Jurjew**, *Kinetik der katalytischen Dehydrierung von Dimethylcyclohexan*. (Vgl. C. 1934. I. 2086.) In Fortsetzung der Unters.-Reihe über die katalyt. Dehydrierung der Homologe des Cyclohexans wurde die Kinetik der Dehydrierung eines Gemisches von Dimethylcyclohexanen mit vorwiegend 1,3-Dimethylcyclohexan zu Xylol (vorwiegend 1,3-Xylol) in Ggw. von Ni auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Temp. u. eines Xylolzusatzes (vorwiegend der 1,3-Form) untersucht. Es ergab sich eine Aktivierungsenergie von 14 700 cal/Mol für Gemische von 20—100% Dimethylcyclohexan. Diese Geschwindigkeit liegt nahe der Dehydrierungsgeschwindigkeit des Cyclohexans, sie überschreitet letztere nur wenig. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 393—406. 1934. Moskau, Univ., Lab. für organ. Chem.) KLEVER.

**J. M. Slobodin**, *Isomerisation von Allenkohlenwasserstoffen durch Silicate*. I. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1934. II. 3741) wurde gefunden, daß *unsymm. Dimethylallen* bei 215° unter dem Einfluß von *Floridin* zu *Isopren* u. *Isopropylacetylen* isomerisiert wird. Bei 280° steigt die Menge an *Isopren* bis auf 20% u. bleibt selbst bei 334° in dieser Größenordnung, da unter diesen Bedingungen Bildungsgeschwindigkeit = Polymerisationsgeschwindigkeit ist. Der Prozeß ist augenscheinlich nicht umkehrbar. Die Menge an *Isopropylacetylen* steigt bei Temp.-Erhöhung bis zu 60% (334°). Dieser Prozeß ist umkehrbar. Unter dem Einfluß von *Floridin* findet eine teilweise Polymerisation der KW-stoffe statt, wobei hauptsächlich Dimere des Isoprens entstehen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 778—82. 1934.) BERSIN.

**Jacques Errera und Pol Mollet**, *Intramolekulare Isomerien und infrarote Absorptionsspektren*. Die Ultrarotspektren von *Phenol*, *Salicylaldehyd*, *m*- u. *p*-*Oxybenzaldehyd*, sowie von *o*-*Chlorphenol* werden bei 60 u. 120° aufgenommen. *Phenol* liefert die OH-Bande bei 1,54 μ (60°) bzw. bei 1,49 μ (120°), während *Salicylaldehyd* eine solche OH-Bande nicht aufweist. Das steht in Übereinstimmung mit der von *SIDGWICK* angenommenen inneren Ringbildg. nach Formel I. Ein weiterer Beweis für diese Annahme liegt in der Tatsache, daß bei den untersuchten *o*- u. *p*-Derivv., bei denen infolge der größeren Entfernung der OH- von der Aldehydgruppe diese Ringbildg. erschwert ist, die OH-Bande im Spektrum wieder auftritt. *SIDGWICK* hält weiter eine innere Ringbildg. auch



beim *o*-*Chlorphenol* für möglich, allerdings nicht für wahrscheinlich. Das Auftreten einer OH-Bande im Ultrarotspektrum dieses Körpers beweist, daß eine solche Ringbildg. hier nicht eintritt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 814—17. 4/3. 1935.) DAD.

**E. Eastwood und C. P. Snow**, *Elektronenspektren vielatomiger Moleküle*. I. *Gesättigte Aldehyde*. Die ultravioletten Absorptionsspektren der Dämpfe von *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd*, *Butyraldehyd*, *Isobutyraldehyd*, *Isovaleraldehyd*, *Heptaldehyd*, *Aceton* u. *Methyläthylketon* werden aufgenommen. Die Schwingungsanalyse der Spektren läßt auf den Grundzustand u. den 1. angeregten Zustand des Mol. schließen, wobei diese Zustände Eigg. der Elektronenstruktur des >C=O sind. Diese Elektronenanordnung soll analog der des >C=O im Formaldehyd sein, u. zwar so, daß der für die Bande bei 2900 Å verantwortliche Übergang  $(y - y)^2 \rightarrow (y - y)(z - z)$  ist (bzgl. dieser Schreibweise vgl. *MULLIKEN*, C. 1933. I. 378). Dieser Übergang ist nicht in der Doppelbindung lokalisiert, sondern betrifft die dem C der Doppelbindung anhaftenden Atome. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 149. 434—46. 10/4. 1935. Cambridge, Lab. f. Physical Chemistry.) DADIEU.

**E. Eastwood und C. P. Snow**, *Elektronenspektren vielatomiger Moleküle*. II. *Acrolein*. (I. vgl. vorst. Ref.) Um den Effekt der Konjugation zweier Doppelbindungen zu untersuchen, wurde das konjugierte System >C=C—C=O im *Acrolein*-dampf aufgenommen, u. zwar wurde die ultraviolette Absorption im Gebiete von 3250 bis 3900 Å mit den *HILGERSCHEN* Quarzspektrographen E<sub>37</sub>, E<sub>1</sub>, sowie mit einem *ROWLANDSCHEN* Konkavgitter (21 Fuß, 2. Ordnung, Dispersion 1,2 Å/mm) studiert. Das Spektrum hat eine Feinstruktur, die sich wesentlich von der aller bis jetzt studierten Moll. unterscheidet. 9 Banden wurden in Serien von Rotationslinien aufgel., wobei jede Serie durch eine einfache Parabelformel darzustellen ist (*R*-Ast); das Fehlen eines entsprechenden *P*-Astes ist sehr überraschend. Eine befriedigende Erklärung dieser Feinstruktur konnte nicht gegeben werden. Die Schwingungsanalyse führt für den an-

geregten Zustand zu den Frequenzen 1270  $\text{cm}^{-1}$  u. 500  $\text{cm}^{-1}$ . Durch Vergleich mit dem Spektrum des *Crotonaldehyds*, das ebenfalls aufgenommen wurde, ergab sich, daß die Frequenz 500  $\text{cm}^{-1}$  einer Schwingung der Methylengruppe gegen die C=C-Bindung zuzuschreiben ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 149. 446—66. 10/4. 1935. Cambridge, Lab. of Physical Chemistry.)

DADIEU.

**A. Ionesco**, *Über die Struktur der Absorptionsbanden des Acetylens im Ultraviolett*. Mit einem Quarzspektrographen hoher Dispersion (0,6  $\text{\AA}/\text{mm}$ ) wird das Absorptionsspektrum des *Acetylens* bei 500—760 mm Hg-Druck aufgenommen; die Struktur des Spektrums ist einfach u. die Banden zeigen die alternierenden Intensitäten des  $\text{H}_2$ -Mol. Neben anderen wird auch die Bande bei 44 309  $\text{cm}^{-1}$  der Serie *a* (vgl. C. 1934. II. 1267) analysiert. Sie hat den Grundzustand der Schwingung 00 000. Die Molekülkonstanten, welche sich aus dieser Analyse ergeben, sind etwas von denen nach HEDFELD-MECKE (C. 1930. II. 3372) verschieden, was auf eine Wechselwrkg. zwischen Schwingung u. Rotation des Mol. zurückgeführt wird. Weiter wird die HUNDsche Theorie für die Blög. 2-atomiger Moll. auf den Fall des  $\text{C}_2\text{H}_2$  angewendet. Das ist möglich, wenn man die CH-Gruppen als einzelne Atome auffaßt, u. die HUNDsche Hypothese in erster Näherung für gültig ansieht. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich als mögliche Übergänge für das Acetylen  $\Sigma^1 \rightarrow \Sigma^1$ ,  $\Sigma^1 \rightarrow \Pi^1$  oder  $\Sigma^1 \rightarrow \Sigma^3$ . Bei Berücksichtigung des beobachteten Bandenaufbaues dürfte der Übergang  $\Sigma^1 - \Sigma^1$  der wahrscheinlichste sein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 817—19. 4/3. 1935.)

DADIEU.

**Victor Henri und Wladimir Lasareff**, *Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Methylamins*. Mit 4 verschiedenen Quarzspektrographen (HILGER  $E_1$ ,  $E_{283}$ ,  $E_2$ ,  $E_{31}$ ) wird das ultraviolette Absorptionsspektrum des  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  im Gebiet von 1986—2529  $\text{\AA}$  bei verschiedenen Schichtdicken, Drucken u. Temp. aufgenommen; als Lichtquelle diente eine Wasserstoffröhre. Die Spektren wurden mikrophotometr. ausgewertet u. analysiert. Das Gesamtspektrum besteht aus 45, im Mittel 60  $\text{cm}^{-1}$  breiten Banden mit charakterist. Struktur; ein Teil der Banden enthält 4—5 Komponenten mit einem Maximum in der Mitte, ein anderer Teil besteht aus 3—4 Komponenten mit einer scharfen Kante auf der langwelligen Seite. Mit steigender Temp. nimmt ein Teil der Banden in ihrer Intensität stark zu, während andere schwächer werden. Daraus läßt sich ermitteln, welche Banden dem Normalzustand zugehören, u. welche dem aktivierten Zustand. Die Formel für das Spektrum ist folgende:

$$1/\gamma = 42\,968 + 1000\nu' - 650\nu_1'' - 2050\nu_2'',$$

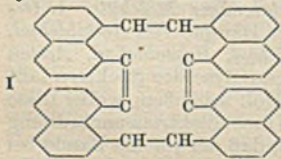
wobei  $\nu_1' = 0, 1, 2$ ;  $\nu_1'' = 0, 1, 2$  u.  $\nu_2'' = 0, 1$ ; 650  $\text{cm}^{-1}$  u. 2050  $\text{cm}^{-1}$  sind Frequenzen des Mol. im Normalzustand. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 829—30. 4/3. 1935.)

DADIEU.

**Marja Makowiecka**, *Über die Fluoreszenz und die Dauer der Emission des Fluorocyclens*. Es wurden die Fluoreszenzspektren des *Fluorocyclens* (I) in verschiedenen Lösungsm. (A., A. + Bzl., Bzl., o., m-, p-Xylol, Isoamylalkohol u. Aceton) aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Fluoreszenz nur wenig von der Natur des Lösungsm. abhängt, u. daß die Intensitätsverteilung im Spektrum von der erregenden Wellenlänge unabhängig ist. Auch die Polarisationsverhältnisse im Fluoreszenzspektrum werden studiert (besonders eingehend u. in Abhängigkeit von der Temp. an Acetonlsgg., die Cellulose gel. enthielten), u. gefunden, daß alle 4 Fluoreszenzbanden den gleichen Polarisationsgrad aufweisen. Die mittlere Dauer der Fluoreszenz wird zu  $2,9 \cdot 10^{-7}$  sec bestimmt, unabhängig von der Temp. u. der Viscosität der Lsgg. Mit abnehmender Temp. werden die Fluoreszenzbanden schmaler u. die Maxima verschieben sich etwas nach längeren Wellen. (Acta physico. polon. 2. 357 bis 369. 1934. Varsovie, Inst. de Physique Experimentale de l'Univ.)

DADIEU.

**N. Prileshajewa**, *Über die Anti-Stokessche Fluoreszenz des Anilindampfes*. Die ultraviolette Fluoreszenzbande des Anilindampfes (2850—4000  $\text{\AA}$ ) läßt sich mit sichtbarem Licht mit Glasoptik anregen, wobei sie allerdings ca. 1000-mal schwächer ist als bei STOKESScher Anregung (2500—2900  $\text{\AA}$ ). Es wird gezeigt, daß sich ihr Anregungsgebiet von etwa 2900—3900  $\text{\AA}$  erstreckt mit einem schwachen Maximum bei 3600 bis 3700  $\text{\AA}$ . Ihre Intensität ist der des anregenden Lichtes proportional, bei Erhöhung der Temp. nimmt sie ab. Der Energieunterschied zwischen der langwelligen Grenze ihres Anregungsgebietes u. ihrer kurzwelligen Grenze beträgt ca. 1 V u. kann nicht durch therm. Energie gedeckt werden. Zur Deutung der ultravioletten Fluoreszenzbande wird die Anregung eines Anilinsmol. vorgeschlagen, das sich inmitten eines schwach gebundenen



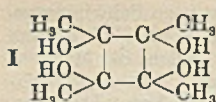


Mol.-Komplexes befindet; hierbei könnte eventuell ein Teil der gesamten Schwingungsenergie des Komplexes zur Fluoreszenzanregung verbraucht werden. Schließlich werden einige Verss. im Gemisch von Anilin- mit Indigodampf beschrieben, welche die Möglichkeit einer sensibilisierten antistokesschen Fluoreszenz nachweisen. (Acta physico-chimica U. R. S. S. 1. 785—94. 1935. Leningrad, Opt. Inst., Photochem. Lab.) DADIEU.

**B. Twarowskaja**, *Auslöschung der Fluoreszenz einer Lösung von Biacen in p-Dichlorbenzol bei der Temperatur —180°*. Mit der früher (C. 1935. II. 346) beschriebenen Anordnung wird die Fluoreszenz von Biacenaphthyliden ( $C_{24}H_{16}$ ) in p-Dichlorbenzol durch eine Woodsche Hg-Lampe angeregt u. untersucht. Hierzu wird das Gemisch beider Substanzen geschmolzen, dann die fl. Lsg. auf Zimmertemp. abgekühlt u. in den App. gebracht. Das Fluoreszenzspektrum besteht aus breiten, diffusen Banden mit Maxima bei 4200, 4370 u. 4630 Å. Mit sinkender Temp. werden die Banden schwächer u. bei —180° sind sie völlig ausgelöscht. In den anderen früher untersuchten Lösungsm. war die Fluoreszenz bei —180° viel intensiver als bei Zimmertemp. Dies erscheint überraschend, da bei den tieferen Temp. die Dichteschwankungen ebenso wie die Beweglichkeit der Moll. geringer werden. Deutung: Im Falle einer festen Lsg. muß das Fluoreszenzvermögen erhalten bleiben, denn hier sind die fluoreszierenden Moll. durch Lösungsm.-Moll. voneinander isoliert. Wenn aber die gel. Substanz u. das Lösungsm. bei der Abkühlung des Gemisches getrennt auskristallisieren, dann ist keine feste Lsg. mehr vorhanden; vielmehr bilden dann die Moll. der gel. Verb. eigene Krystalle, die an sich nicht fluoreszieren. Daß dieser 2. Fall bei dem hier untersuchten Biacen in p-Dichlorbenzol tatsächlich realisiert ist, weist Vf. durch Aufnahmen mit dem Polarisationsmikroskop nach. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1934. 242—45. Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Univ.) ZEISE.

**W. C. G. Baldwin, M. L. Wolfrom und T. M. Lowry**, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. 25. Mitt. *Derivate der Arabinose, Fructose und Fucose mit offener Kette. Optische Annullierung bei der Tetraacetyl- $\mu$ -fructose*. (24. vgl. C. 1934. II. 271.) Früher (C. 1934. I. 2891) wurde festgestellt, daß, obwohl die asymm. C-Atome der Tetraacetyl- $\mu$ -glucose u. Tetraacetyl- $\mu$ -galaktose einen positiven Beitrag zur opt. Drehung bei hohen Frequenzen liefern, der entsprechende Term bei der Tetraacetyl- $\mu$ -arabinose verschwindet. Dieselbe opt. Annullierung tritt auch bei der *Pentaacetyl- $\mu$ -fructose* (I), auf, bei der die 3 asymm. C-Atome dieselbe relative Konfiguration, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, besitzen. *Tetraacetyl- $\mu$ -fucose* (II) verhält sich ähnlich wie *Pentaacetyl- $\mu$ -galaktose*. Spezif. Drehung: I 1. Maximum +500° bei 3020 Å, Wendepunkt 2830 Å, 2. Maximum —500° bei 2580 Å; II 1. Maximum +1130° bei 3150 Å, Wendepunkt 2980 Å, 2. Maximum —1755° bei 2702 Å. Absorption ( $\log \epsilon_{\max}$ ): I 1,591 bei 2830 Å, II 1,380 bei 2935 Å. Zirkulardichroismus ( $[\epsilon_r - \epsilon_l]_{\max}$ ): I 1,00 bei 2800 Å, II 2,15 bei 2924 Å. Die Rotationsdispersion von I kann bis 4107 Å durch eine DRUDESche Gleichung mit einem einzigen Ausdruck wiedergegeben werden, mit drei Konstanten kommt man bis 3594 Å, darüber hinaus scheint eine vierte Konstante notwendig zu sein. Die Rotationsdispersion von II kann durch eine DRUDESche Gleichung mit 3 Konstanten bis 3547 Å wiedergegeben werden. Weiter wurden noch eine Reihe von Derivv. ohne CO-Gruppe untersucht: *Tetraacetyl-l-arabonitril*, *l-Arabinose-äthylmercaptal*, *Tetraacetyl- $\mu$ -l-arabinoseäthylmercaptal* u. *Pentaacetyl- $\mu$ -d-fructoseäthylmercaptal*, die aber nur Allgemeinabsorption im zugänglichen Ultraviolett zeigen. Ob opt. Annullierung auftritt oder nicht, läßt sich deshalb nicht entscheiden, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß sie hier nicht auftritt. Die Rotationsdispersion läßt sich bei allen diesen Derivv. jeweils durch einen einzigen Ausdruck in der DRUDESchen Gleichung wiedergeben. (J. chem. Soc. London 1935. 696—704. Mai. Cambridge, Univ.) THEILACKER.

**T. M. Lowry und W. C. G. Baldwin**, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. 26. Mitt. *Acetoin*. (25. vgl. vorst. Ref.) *Acetoin* konnte als gelbliche, opt.-akt. Fl. vom Kp.<sub>760</sub> 142,7—143,2° u. der spezif. Drehung  $[\alpha]_{5461} = -6,60^\circ$  u. als feste, weiße, opt.-inakt. Substanz von doppeltem Mol.-Gew. (F. 101—102° bei langsamem, 126° bei raschem Erhitzen) erhalten werden. Die spezif. Drehung der fl. Form konnte durch fraktionierte Dest. auf  $[\alpha]_{5461} = -8,04^\circ$  erhöht werden; die fl. Form zeigt sowohl in W., Cyclohexan u. Essigester gel., wie auch in reinem Zustand die Ketonbande. Die Rotationsdispersion wurde zwischen 6708 u. 3395 Å gemessen, sie läßt sich durch eine DRUDESche Gleichung mit 3 Konstanten wiedergeben. Die feste Form bildet sich langsam durch Polymerisation aus der fl. Form, die spezif. Drehung der letzteren nimmt dabei einen konstanten Wert an, da sich die feste Form aus der gesätt. Lsg. in der fl. Form



ausscheidet. Da die feste Form opt.-inakt. ist u. im Gegensatz zu DIRSCHERL u. BRAUN (C. 1930. I. 1763) in Essigesterlsg. keine Spur von selektiver Absorption zeigt, schreiben Vff. ihr die Formel I zu. Acetylierung liefert bei der fl. wie bei der festen Form ein monomeres *Acetat*, dessen maximaler Extinktionskoeff. um 30% höher ist als der des Acetoin. Löst man die opt.-akt. fl. Form in Essigsäureanhydrid, so steigt die Drehung rasch auf den doppelten Wert u. sinkt dann langsam auf Null ab. (J. chem. Soc. London 1935. 704—08. Mai. Cambridge, Univ.) THEIL.

T. M. Lowry und R. E. Lishmund, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. 27. Mitt. *Menthon und Carvomenthon*. (26. vgl. vorst. Ref.) *Menthon* (I) u. *Carvomenthon* (II) wurden daraufhin untersucht, ob sie dieselbe Anomalie wie Campher u. Campher- $\beta$ -sulfonsäure, d. h. einen Zirkulardichroismus, der auf die langwelligere Seite der Ketonabsorptionsbande beschränkt ist, u. damit eine zusammengesetzte Absorptionsbande zeigen. Absorption ( $\log \epsilon_{\max}$ ): I in A. 23,8 bei 2867 Å, in Cyclohexan 20,3 bei 2920 Å; II in A. 22,3 bei 2840 Å, in Cyclohexan 19,5 bei 2886 Å. Der Zirkulardichroismus von I ist für eine genaue Messung zu klein, der von II besitzt ein Maximum bei 2995 Å, es tritt also gegenüber dem Maximum der Absorptionsbande genau wie beim Campher eine Verschiebung um 110 Å gegen die langwelligere Seite ein. I u. II zeigen anomale Rotationsdispersion im Gebiet der Absorption, bei II ist eine negative anomale Drehung im Umfang von 2000° von einer positiven Restdrehung von hohen Frequenzen her überlagert, bei I dagegen ist eine negative anomale Drehung im Umfang von weniger als 200° von einer negativen Restdrehung überlagert, die mit abnehmender Wellenlänge steil ansteigt u. wahrscheinlich zusammengesetzten Charakter besitzt. (J. chem. Soc. London 1935. 709—13. Mai. Cambridge, Univ.) THEILACKER.

A. Pospelov und I. Shilenkow, *Über die Messungen der Dielektrizitätskonstante und des Dipolmoments von Flüssigkeiten in den Grenzen von  $\epsilon = 2$  bis  $\epsilon = 88$* . Ausführlichere Wiedergabe der C. 1934. I. 3035 referierten Arbeit. Ergänzend werden noch Messungen der DEE. von *Chlf.* ( $\epsilon = 5,4$ ), *Aceton* (20,5), *Amylalkohol* (14,1) u. A. (27,5) angegeben. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 473—79. 1934. Woronesh, Physik. Abt. d. Kolloidchem. Inst.) KLEVER.

H. O. Jenkins und L. E. Sutton, *Die elektrische Polarisation konzentrierter Nitrobenzollösungen, mit besonderer Hinsicht auf die Gültigkeit der Sugden-Beziehung*. (Vgl. auch JENKINS, C. 1934. II. 1899.) Es wird die elektr. Polarisation des Nitrobenzols in *n. Hexan*, *Cyclohexan*, *BzL*, *CS<sub>2</sub>*, u. *CCl<sub>4</sub>* bei 25,0° gemessen. Trägt man die Polarisation in Abhängigkeit vom Molenbruch auf, so erhält man Kurven von *n. Typ*, die in der Reihenfolge der DEE. aufeinanderfolgen. Die von DAVY u. SIDGWICK (C. 1933. II. 509) aufgefundene Beziehung zwischen dem Kryoskop. festgestellten Assoziationsgrad des Nitrobenzols in *BzL*-Lsg. u. der elektr. Polarisation gilt für Cyclohexanlsgg. nicht, denn hier werden kryoskop. anormal hohe Assoziationsgrade erhalten, während die Polarisationskurve *n.* verläuft. Bei der Prüfung der SUGDENSchen Beziehung (C. 1934. I. 3035; Trans. Faraday Soc. 30 [1934]. 720):

$$tP_2 = \alpha + \frac{G}{T}P_2 - \frac{G}{O}P_2 \cdot (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2),$$

worin  $\alpha$  eine Konstante,  $tP_2$  die Gesamtpolarisation des gel. Stoffes,  $\frac{G}{T}P_2$  seine Gesamtpolarisation u.  $\frac{G}{O}P_2$  seine Orientierungspolarisation im Gaszustand ist, ergibt sich folgendes: Die SUGDENSche Gleichung gibt den Verlauf der  $tP_2 - (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ -Kurven angenähert, aber nicht genau in der richtigen Form wieder. Die Konstante  $\alpha$  ist abhängig vom gel. Stoff, vom Lösungsm. u. von der Temp., sie kann von 1—30 cem für verschiedene Stoffe in ein u. demselben Lösungsm. u. von 30—60 cem für einen bestimmten Stoff in verschiedenen Lösungsmm. variieren. Die Neigung der  $tP_2 - (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ -Geraden für denselben Stoff bei einer bestimmten Temp. ist abhängig vom Lösungsm., sie ist im allgemeinen nicht gleich  $\frac{G}{O}P_2$ , obwohl in einigen Fällen gute Übereinstimmung besteht. Die Gleichung ist deshalb nicht allgemein für die Best. von Dipolmomenten (vgl. FAIRBROTHER, C. 1935. I. 1342. 2319) brauchbar. Das Gleiche gilt für die GOSSSche Gleichung (Trans. Faraday Soc. 30 [1934]. 751). (J. chem. Soc. London 1935. 609—15. Mai. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) THEIL.

G. B. Kistiakowsky, John R. Ruhoff, Hilton A. Smith und W. E. Vaughan, *Wärmetönung von organischen Reaktionen*. II. *Hydrierung einiger einfacherer olefinischer Kohlenwasserstoffe*. (I. vgl. C. 1935. I. 2153.) Vff. untersuchen *Propylen*, *cis*- u. *trans*-*Buten-2*, *Buten-1* u. *Isobuten*. Das Calorimeter wird nach u. vor jedem Vers. elektr.

geeicht. Ob die Hydrierung vollständig ist, wird im Kondensat mit Br<sub>2</sub>-Lsg. in CCl<sub>4</sub> geprobt; es wird fast vollständige Hydrierung festgestellt. Durch besondere Verss. wird gezeigt, daß keine Nebenrkk. auftreten. — Die Herst. der Präparate wird ausführlich beschrieben (s. Original). *Propylen*: Kp.<sub>755</sub> —47,91°, bzw. —47,64 bei 764 mm. — Die *Dampfdrucke* von *cis*- u. *trans*-Buten-2 werden zwischen 195 u. 298° K bestimmt u. die *Verdampfungswärme* berechnet. Kpp. +3,73 bzw. +0,96°, FF. —105,8 bzw. —139,3°. — *Buten-1*: Kp.<sub>755</sub> —6,67 ± 0,01° bzw. 6,70°. — *Isobuten*: F. —140,7°, Kp.<sub>770</sub> —6,67°. Gefrierverss. mit u. ohne Zusatz von Verunreinigungen ergaben, daß nie mehr als 1/100 Verunreinigung anwesend war. — Die *Hydrierungswärmen* werden auf die gemeinsame Temp. 83° umgerechnet. Die Werte dürften um höchstens ±60 cal pro Mol unsicher sein. Propylen 30,115, Buten-1 30,341, Buten-2(niedrigsd.) 27,621, hochsd. 28,570, Isobuten 28,389 kcal; die Werte bei 25° dürften um ca. 250 cal anders sein; sie sind sicherer als die aus Verbrennungswärmen abgeleiteten. Die Hydrierungswärmen sind jedenfalls nicht konstant. Die niederen Homologe sind instabiler als die höheren, wie bei den Alkoholen, im Gegensatz zu den KW-stoffen. (J. Amer. chem. Soc. 57. 876—82. 8/5. 1935. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt chem. Lab.)

W. A. ROTH.

**Paul Goldfinger, Wladimir Lasareff und Morice Letort**, *Thermochemische Betrachtungen über die Carbonylgruppe*. Die Carbonylgruppe u. das (CO)-Molekül in aktiviertem *a*<sup>3</sup>II-Zustande haben gleiche Frequenzen. Auch aus thermochem. Betrachtungen folgt, daß die CO-Gruppe aktiviert ist. Die Aktivierungswärme der Gruppe berechnet sich für H<sub>2</sub>CO zu 6,15 V, während für den *a*<sup>3</sup>II-Zustand von (CO) zu 5,98 V angegeben ist; für komplizierte Verbb. hat A\* andere Werte. Die Abweichungen Δ für 36 andere R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CO-Verbb. gruppieren sich deutlich nach dem chem. Charakter; man kann sie nach diesem Charakter in die Inkremente δ<sub>1</sub> u. δ<sub>2</sub> für R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> zerlegen. Nur für Chlor- u. Phenylderivv. gelingt das nicht. Einige δ-Werte werden angegeben (H —0,5, Alkylgruppen 0,3, C<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2n-1</sub>, Phenyl, Cinnamyl 0,8, OH u. NH<sub>2</sub> 1,2). Mit steigendem δ<sub>2</sub>, der größeren Abweichung, fällt die Vibrationsfrequenz der CO-Gruppe regelmäßig ab. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1593—95. 6/5. 1935.) W. A. ROTH.

**Evald L. Skau**, *Reinigung und physikalische Eigenschaften von organischen Verbindungen. VI. Einige Anwendungen und Nachahmungen der Methode der spezifischen Wärme als ein „nicht vergleichbares Kriterium der Reinheit“*. (Vgl. C. 1935. I. 31. 2342. 3378; 6., 7. u. 8. Mitt.) Auch wenn c<sub>p</sub> fest linear mit der Temp. ansteigt u. kleiner bleibt als c<sub>p</sub> fl., ist man bei der Beurteilung der Reinheit Täuschungen ausgesetzt, nämlich falls das Eutektikum von Lösungsm. u. Verunreinigung vorliegt. Das wird an dem Fall Bzl.-Naphthalin an Hand einer Kurve diskutiert. Literaturbeispiel: Cerotinsäure (GARNER u. KING, C. 1930. I. 21). Das Auftreten eines Eutektikums kann auch einen Umwandlungspunkt vortäuschen. (J. phys. Chem. 39. 541—44. April 1935. Hartford, Conn., Trinity Coll., Dep. of Chem.)

W. A. ROTH.

**Gunther Lock und Günther Nottes**, *Zur Identifizierung organischer Substanzen durch den Mischschmelzpunkt*. LOCK (C. 1933. I. 2679) hat gefunden, daß 2,6-Dichlor-4-brom-3-oxylbenzaldehyd (I) u. 4,6-Dibrom-2-chlor-3-oxylbenzaldehyd (II) denselben F. 104 bis 105° besitzen u. in verschiedenen Mischverhältnissen (1:1, 1:3, 3:1) keine oder eine sehr geringe F.-Erniedrigung zeigen, u. ferner daß auch ihre *Methyläther*, F. 82° bzw. 100°, keine Depression, sondern den Misch-F. 85—90° zeigen. Vff. haben auch bei noch extremen Mischverhältnissen (1:5, 1:10, 1:20) von I u. II keine merkbaren F.-Depressionen (bis ca. 1°) beobachtet. Für die *Äthyläther* u. deren *Anile*, *Oxime* u. *Phenylhydrazone* gilt dasselbe wie für die *Methyläther*, desgleichen für die den Äthyläthern entsprechenden *Benzoessäuren*. — Es ist auffällig, daß es sich in diesen u. in anderen, bereits bekannten Fällen immer um ähnlich gebaute Verbb. handelt, z. B. höhere Fettsäuren, Pikrate von KW-stoffen u. besonders um verschiedene substituierte aromat. Halogenderivv. 2,1,6-Trichlor- u. 2,4,6-Tribrombenzol, F. 64,5° u. 120°, weisen dieselbe Erscheinung auf: bei 1:1 F. 75°, bei 10:1 F. 65,5—66°. — Die Mischprobe ist bei solchen Substanzen demnach nur dann eindeutig, wenn deutliche Depression auftritt, besonders bei extremen Mischverhältnissen. Es ist unerläßlich, nicht nur beliebige, sondern auch bestimmte extreme Mischverhältnisse zu untersuchen.

Versuche. Best. der FF. im offenen Röhrechen mit auf halbe Grade geeichtem Thermometer im LANDSIEDL-App. — 2,6-Dichlor-4-brom-3-äthoxybenzaldehyd, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br. I mit NaHCO<sub>3</sub> in W. gel., mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf W.-Bad geschüttelt, mehr NaHCO<sub>3</sub> zugesetzt. Aus verd. A. Krystalle, F. 66,5°, mit A.-Dämpfen flüchtig. — Anil, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONCl<sub>2</sub>Br. Mit Anilin auf W.-Bad. Aus A. fettglänzende Krystalle, F. 59°. —

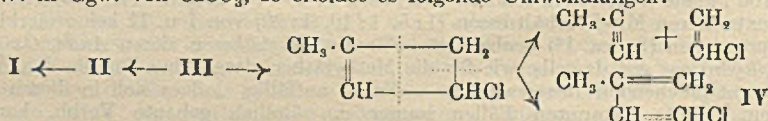
*Oxim*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>Br, aus verd. A. Nadeln, F. 128,5<sup>0</sup>. — *Phenylhydrazone*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br, aus A. gelbliche, körnige Krystalle, F. 122<sup>0</sup>. — *2,6-Dichlor-4-brom-3-äthoxybenzoesäure*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Br. Durch Erwärmen des Aldehyds in Eg. mit CrO<sub>3</sub>. F. (korr.) 148<sup>0</sup>. — *4,6-Dibrom-2-chlor-3-äthoxybenzaldehyd*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>. Aus II wie oben. Schwach rosafarbige Krystalle, F. 81,5<sup>0</sup>. — *Anil*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ONClBr<sub>2</sub>, gelbliche Krystalle, F. 63,5<sup>0</sup>. — *Oxim*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NClBr<sub>2</sub>, aus verd. A., F. 152<sup>0</sup>. — *Phenylhydrazone*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>, bräunliche Krystalle, F. 113,5<sup>0</sup>. — *4,6-Dibrom-2-chlor-3-äthoxybenzoesäure*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>ClBr<sub>2</sub>, F. (korr.) 167<sup>0</sup>. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1200—04. 12/6. 1935. Wien, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

### D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

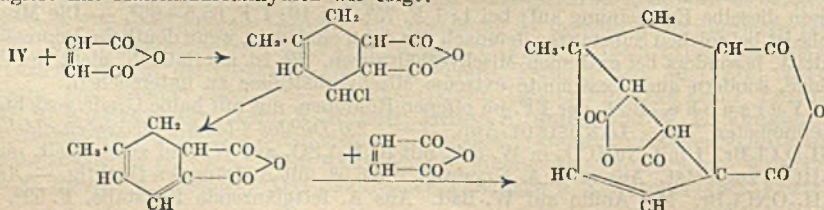
**René Dubrisay und Guy Emschwiller**, *Die Oxydation von Jodoformlösungen*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1932. II. 3696. 1934. II. 2914 referierten Arbeiten. In dem Ref. C. 1934. II. 2914 muß es, wie sich aus der neuen Veröffentlichung ergibt, „Bzl.“ statt „Bzn.“ heißen. (Bull. Soc. chim. France [5.] 2. 127—41. Jan. 1935.) R. K. MÜLLER.

**A. A. Balandin, J. T. Eiduss und N. G. Salogin**, *Über die Bildung von Butadien und Acetylen bei der Einwirkung einer Hochfrequenzentladung auf Äthylen*. Im geschlossenen System kondensiert sich C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei 20° innerhalb 10 Stdn. unter der Einw. von Hochfrequenzentladungen (Spannungsamplitude 15 KV, Entladungsleistung 5—8 W, Frequenz 780 Kilocyclen) zu 100%. Die Gasphase besteht aus 67% H<sub>2</sub> + 20% gesätt. KW-stoffe, davon 5,3% CH<sub>4</sub>. Acetylen wurde nicht gefunden. Das dunkle ölige Kondensationsprod. zeigte ein Jahr nach der Gewinnung ein Mol.-Gew. von 500. Es wurde eine Induktionsperiode beobachtet. — Im Zirkulationssystem wurde die Bldg. von *Butadien* (I) beobachtet. Bei Erhöhung der Umlaufgeschwindigkeit steigt die Menge des letzteren. Bei Erhöhung des H<sub>2</sub>-Partialdruckes im Ausgangsgemisch steigt zunächst die Ausbeute an I, um später zu fallen. Maximal wurden 6,4% des in Rk. getretenen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in I verwandelt. Acetylen wurde ebenfalls gebildet, wobei sich eine ähnliche Abhängigkeit der Ausbeute vom H<sub>2</sub>-Druck zeigte wie bei I. — Für die Umsetzung des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei der Entladung wird eine Kettenrk. angenommen. Die intermediäre Bldg. von atomarem Wasserstoff konnte durch Bläuung von MoO<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Für die Bldg. freier KW-stoffradikale spricht die Entstehung ungeradzahligter Moleküle aus geradzahigen. Zum Schluß wird ein Schema der Umsetzungen gegeben. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. 4. 132—35. 21/10. 1934. Moskau, Staats-Univ.) BERSIN.

**Al. Favorsky und Tatiana Favorskaja**, *Stufenweise molekulare Acetylen-Allen-Dien-Umlagerung der Halogenhydrine*. Durch Einw. von HCl in Ggw. von CuCl<sub>2</sub> u. NH<sub>4</sub>Cl auf *Dimethyläthylcarbinol* oder *2-Methylbutin-(3)-ol-(2)* (I), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·C:CH, entsteht *2-Methyl-2-chlorbutin-(3)* (II), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl·C:CH, Kp. 76°, D. 0,9061; gibt mit ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. weißen Nd. II bildet sich auch, wenn man das CuCl<sub>2</sub> durch Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ersetzt, aber dann nur bei kurzer Einw. Bei längerer Rk.-Dauer isomerisiert sich II zum *2-Methyl-4-chlorbutadien-(2,3)* (III), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C:CHCl, Kp. 102 bis 103°, D. 0,9515; gibt mit ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. keinen Nd., wird durch KMnO<sub>4</sub> zur *α-Oxyisobuttersäure* oxydiert u. liefert durch Hydratisierung *Aceton*. Erhitzt man III mit W. in Ggw. von CaCO<sub>3</sub>, so erleidet es folgende Umwandlungen:

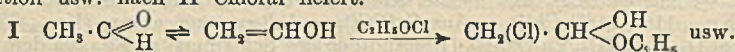


*2-Methyl-4-chlorbutadien-(1,3)* oder *α-Chlorisopren* (IV), Kp. 99—100°, D. 0,9543, reagiert mit Maleinsäureanhydrid wie folgt:

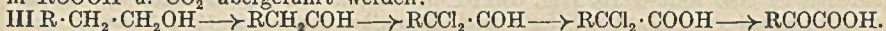


Die Rk., welche von starker HCl-Entw. begleitet ist, lieferte 2 Dicarbonsäuren, FF. 210 bis 211° u. 239—241°, u. 2 Tetracarbonensäuren, FF. 298—299° u. 352—353°. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 200. 839—40. 4/3. 1935.) LINDENBAUM.

J. Ssuknewitsch und A. Tschilingarjan, *Über die Einwirkung von Calciumhypochlorit auf organische Verbindungen mit Hydroxyl- und Carbonylgruppen*. I. Mitt. *Calciumhypochlorit und die höheren primären Alkohole*. Wie Vff. früher (vgl. C. 1933. II. 1170) zeigten, entsteht bei der Einw. von Ca-Hypochlorit auf A. als erste Phase der Rk. Äthylhypochlorit. Zum Beweis dieser Ansicht wurde die Einw. von NaOCl auf A. in Ggw. von Na-Salzen der Öl-, Undecylen- u. Zimtsäure untersucht, wobei in allen Fällen viel weniger Chlf. erhalten wurde als in den Kontrollvers. bei Abwesenheit der ungesätt. Säuren. Im Rk.-Prod. mit Ölsäure konnte in der Fettsäureschicht Äthoxyl u. Cl<sub>2</sub> nachgewiesen werden, was auf Anlagerung des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCl an die Ölsäure hinweist. Zimtsaures Na lieferte in Abwesenheit von A. mit wss. NaOCl Benzoesäure, in Ggw. von A. dagegen Chlorstyrol. Auf diese Weise kann mit Hilfe verschiedener Rkk. ungesätt. Verbb. die Bldg. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCl aus A. u. ebenso anderer Hypochlorite aus den entsprechenden Alkoholen bewiesen werden. Unter Abspaltung von HCl geht C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCl dann in Acetaldehyd über, der in alkal. Lsg. zu Vinylalkohol enolisiert wird. An diesen kann sich dann einerseits das Alkylhypochlorit anlagern, wonach das gebildete Halbacetal nach I in Chloracetaldehyd, Dichloracetaldehyd u. Chloral umgewandelt wird, andererseits kann aus dem Vinylalkohol selbst das Hypochlorit gebildet werden, welches nach Isomerisierung zum Chloracetaldehyd, durch Enolisation usw. nach II Chloral liefert.



Die Rk. verläuft wahrscheinlich vorwiegend nach I, denn Propion- u. Isobutyraldehyd liefern mit Ca-Hypochlorit kein Chlf., sondern nur die entsprechenden Säuren u. ebenso liefert Methanol nur HCO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>OCl. Leitet man jedoch die Rk. dieser Aldehyde mit Ca-Hypochlorit in Methanol ein, so entsteht reichlich Chlf., bedingt durch das Eingreifen des CH<sub>3</sub>OCl in die Rk., das entsprechend I zur α-Chlorisobuttersäure führt. Wie direkte Verss. zeigten, gibt diese u. ebenso das Chloracetaldehydhalbacetal mit Hypochlorit Chlf., während das keine OH-Gruppe enthaltende, zur Enolisation unfähige Diäthylacetal kein Chlf. liefert. Die Ausbeute an Chlf. aus Acetaldehyd u. Ca-Hypochlorit wird durch A. ebenfalls erhöht. Chloral liefert mit Ca-Hypochlorit Trichloressigsäure u. aus dieser entsteht bei der gewöhnlichen Herst. des Chlf. aus A. beim Erwärmen des Kalk enthaltenden Rk.-Gemisches zweifellos ein Teil des gebildeten CaCO<sub>3</sub>. Aus den höheren prim. Alkoholen (Propyl-, Butyl-, Isoamylalkohol usw.) sollten nach III Ketonsäuren entstehen, die durch weitere Oxydation in RCOOH u. CO<sub>2</sub> übergeführt werden:



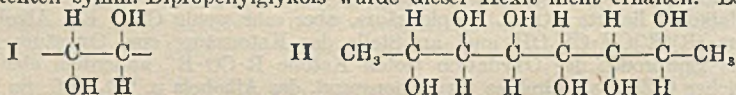
Aus den Alkoholen, bzw. ihren Aldehyden, entstehen daneben Säuren mit der gleichen Zahl an C-Atomen. Im Falle des n-Propylalkohols konnten die aus Brenztraubensäure zu erwartenden Prodd., Eg., CO<sub>2</sub>, Oxalsäure u. Chlf., tatsächlich nachgewiesen werden; n-Butylalkohol lieferte CO<sub>2</sub> u. Propionsäure, aber sehr wenig Chlf. Ein Alkohol der Struktur (R)(R')CH·CH<sub>2</sub>OH muß an Stelle der Ketonsäure eine Oxyssäure liefern, d. h. als Endprodd. der Oxydation treten Ketone R·CO·R', außerdem eine Säure mit gleicher C-Zahl als direktes Oxydationsprod. des Alkohols u. CO<sub>2</sub> auf. So lieferte Isobutylalkohol mit Ca-Hypochlorit Isobuttersäure, CO<sub>2</sub>, Eg. u. Chlf. (die beiden letzteren aus dem intermediär gebildeten Aceton). Aus sek. Butylcarbinol entstanden Methyläthyllessigsäure, Propionsäure, Eg. (sehr wenig), CO<sub>2</sub> u. Chlf.; die gleichen Prodd. (mit Ausnahme des ersten) wurden aus Methyläthylketon erhalten. Aldehyde, bei denen alle H-Atome des der CHO-Gruppe benachbarten C-Atoms substituiert sind (Chloral, Trimethylacetaldehyd usw.) werden durch Ca-Hypochlorit zu Säuren oxydiert; die Bldg. von Eg. u. Chlf. aus den Salzen der α-Chlorisobuttersäure erfolgt wahrscheinlich über die α-Oxyisobuttersäure. Tertiäre Alkohole liefern mit Ca-Hypochlorit nur geringe Mengen der entsprechenden Alkylhypochlorite. Mit wachsender C-Kette des primären Alkohols nimmt die Menge der entstehenden Säure mit der gleichen Zahl von C-Atomen zu, was offenbar durch die zunehmende Trägheit des entsprechenden Aldehyds zur Enolisation bedingt ist.

Versuche. NaOCl u. A. in Ggw. ungesättigter Verbb. a) In Ggw. von ölsäurem Na aus A. keine Chlf.-Bldg.; Nachweis von Cl- u. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen in der mit HCl ab-

geschiedenen öligen M. nach Behandeln mit konz.  $H_2SO_4$  durch Fällung mit  $AgNO_3$  (aus den entstehenden Gasen) bzw. durch Bldg. von A.; b) in Ggw. von Undecylen-säure aus Methanol weit geringere Chlf.-Bldg., als in Abwesenheit der Säure; c) aus zimtsaurem Na u. A.: aus dem Destillat Chlf. u. Chlorstyrol, aus dem Rückstand (nach Zusatz von  $Br_2$  in Chlf.) Dibromchlorphenyläthan (F. 32°) u. Benzoesäure (F. 121 bis 122°); in Abwesenheit von A. entstand kein Chlorstyrol. —  $Ca(OCl)_2$  und  $\alpha$ -Chlor-diäthyläther (durch Chlorieren von Diäthyläther, Kp. 105—107°,  $d_{20}^{20} = 1,057$ ): Chlf. —  $Ca(OCl)_2$  und *Monochloracetal* (durch Chlorieren von absol. A.) lieferten kein Chlf. — Aus  $Ca(OCl)_2$  und *Chloralhydrat*: Trichloroessigsäure, F. 57°; Amid, aus W. F. 141°. — Aus  $Ca(OCl)_2$  und *Propion- oder Isobutyraldehyd* in Ggw. von Methanol Chlf.; aus Methanol bzw. den Aldehyden allein kein Chlf. — Aus  $Ca(OCl)_2$  und *n-Propylalkohol* (Kp. 96—97°): aus dem Destillat Chlf. (in den Abgasen Alkylhypochlorit), aus dem Schlamm  $CaCO_3$ , Spuren  $Ca(OH)_2$  u. Ca-Oxalat (identifiziert als Phenylhydrazinsalz), aus dem Filtrat vom Schlamm Eg. u. Propionsäure (identifiziert als Anilide, FF. 112 bzw. 103°). — Aus  $Ca(OCl)_2$  und *Isobutylalkohol*: Chlf., Alkylhypochlorit u. Aldehyd (qualitativ nachgewiesen), Eg. u. Isobuttersäure (Anilide, FF. 113 bis 114° bzw. 101—104°); daneben in geringer Menge Stoffe unbekannter Natur (z. B. ein Anilid vom F. 117—118°). — Aus  $Ca(OCl)_2$  und *n-Butylalkohol*: Chlf., Propionsäure u. n-Buttersäure (Anilide, FF. 104—105 bzw. 92—96°); im Schlamm  $CaCO_3$  u.  $Ca(OH)_2$ . — Aus  $Ca(OCl)_2$  und *sek. Butylcarbinol* [aus  $CH_2O$  u.  $Mg(Br) \cdot CH(CH_3) \cdot (C_2H_5)_2$ ]: Propionsäure (Anilid), Chlf. u. Methyläthyllessigsäure (Anilid, F. 105,5 bis 106,5°). — Aus  $Ca(OCl)_2$  und  $\alpha$ -Chlorisobuttersäure (durch Chlorieren von Isobuttersäure, Kp.<sub>50</sub> 116—118°) Chlf. — Aus  $Ca(OCl)_2$  und *Brenztraubensäure* (Kp.<sub>25</sub> 75—80°): Chlf.,  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ , Ca-Oxalat (Bestandteile des Schlamms) u. Eg. aus dem Filtrat vom Schlamm (Anilid F. 111—114°). — Aus  $Ca(OCl)_2$  und *Methyläthylketon* (Kp. 79 bis 79,5°): Chlf., Propionsäure u. wenig Eg. (Anilide); in geringer Menge p-Dichlorxylochinon (?), F. 163—175°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1210—16. 12/6. 1935. Leningrad, Inst. für angewandte Chemie.)

SCHICKE.

**Joseph Wiemann**, *Synthese eines Methyl- und eines Dimethylhexits*. (Vgl. LESPIEAU u. Vf., C. 1932. II. 2952. 1933. I. 1760.) Die Übertragung des l. c. beschriebenen Oxydationsverf., wobei zweckmäßig in sehr verd. Lsg. (8 g pro l) gearbeitet wird, auf *Vinylpropenylglykol* (dieses vgl. C. 1933. I. 1759) ergab mit 20% Ausbeute einen *Methylhexit*,  $C_7H_{16}O_6 = CH_3 \cdot [CH \cdot OH]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ , F. 190°, welcher mit Acetanhydrid (140°, 6 Stdn.) ein *Hexaacetylderiv.*,  $C_{18}H_{28}O_{12}$ , F. 142°, lieferte. Bzgl. der räumlichen Konst. desselben läßt sich bereits sagen, daß die beiden ersten OH-Gruppen Lage I einnehmen. Denn sie entstammen einer durch  $AgClO_3 \cdot OsO_4$  bewirkten Addition von 2 OH an den Crotonaldehyd; nach MILAS u. TERRY (C. 1925. II. 1269) u. BRAUN (C. 1929. I. 1324) tritt hierbei cis-Addition ein, u. der Crotonaldehyd ist eine trans-Verb. (vgl. GREY u. PIAUX, C. 1935. I. 1040). — Das *Dipropenylglykol* von CHARON lieferte nach demselben Verf. mit 12% Ausbeute einen *Dimethylhexit*,  $C_8H_{18}O_6$ , F. (bloc) 250° (Zers.) oder 245° im Röhren. *Hexaacetylderiv.*,  $C_{20}H_{30}O_{12}$ , F. 160°. Durch Oxydation des vor einiger Zeit (C. 1934. I. 1301) dargestellten symm. Dipropenylglykols wurde dieser Hexit nicht erhalten. Letzterer

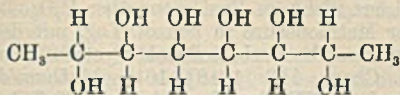


muß sich also vom rac. Dipropenylglykol ableiten, womit die relative Stellung der beiden zentralen OH-Gruppen gegeben ist. Die relative Lage der äußeren Hydroxyle ist dieselbe, u. auch aus denselben Gründen, wie im Falle des Vinylpropenylglykols. Da ferner bei den früheren Synthesen des d,l-Mannits u. Alloodulcits 2 der neuen Hydroxyle auf derselben Seite wie die schon anwesenden Hydroxyle gebunden worden sind, so ergibt sich für obiges Dimethylhexit die Konfigurationsformel II als die wahrscheinlichste; dasselbe wäre ein rac. Gemisch der beiden opt. Antipoden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 840—42. 4/3. 1935.)

LINDENBAUM.

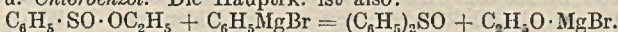
**Joseph Wiemann**, *Synthese und Konstitution eines Dimethylhexits*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat auch das symm. *Dipropenylglykol* (dieses vgl. C. 1934. I. 1301) mit  $AgClO_3 \cdot OsO_4$  oxydiert. Da dasselbe 2 trans-Doppelbindungen enthält, an welchen cis-Addition erfolgt (vgl. dazu vorst. Ref.), so ist die relative Lage der 4 äußeren OH gegeben. Da man ferner erfahrungsgemäß annehmen darf, daß sich die beiden ursprünglich vorhandenen OH auf derselben Seite finden werden wie die ihnen benach-

barten OH, so dürfte der neue *Dimethylhexit* (I), C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, F. 161—162°, nebenst. Konst.-Formel besitzen. Diese wird durch den Vergleich der physikal. Eig. seiner Derivv. mit denen des Allodulcits (C. 1933. I. 1760) bestätigt: 1. *Dibenzylidenallodulcit* (l. c.) schm. bei 249—250° (bloc),

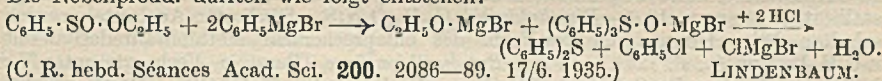


d. h. ca. 30° höher als die Acetale der bekannten Hexite. *Dibenzyliden-I*, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, hat F. (bloc) 242°, im Röhrchen 237—238°, schm. also fast ebenso hoch. — 2. *Hexaacetylallodulcit*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>, F. 61°, schm. viel niedriger als alle bekannten Hexaacetylhexite. *Hexaacetyl-I*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>, F. 108,5°, schm. immer noch niedriger als die anderen Hexaacetylhexite; die Differenz ist allerdings weniger stark. Hier ist zu bemerken, daß die FF. des Allodulcits (149—150°) u. des I (161—162°) nur um ca. 12° differieren, dagegen die des symm. Divinyglykols (18°) u. des symm. Dipropenyglykols (48°) um 30°. — 3. Nach den Darst.-Bedingungen des I könnte man noch 2 Isomere erwarten, welche sich zu I verhalten würden wie Talit u. Dulcit zum Allodulcit. Tatsächlich hat Vf. neben I sehr geringe Mengen eines Gemisches von 2 Verbb. erhalten, deren eine ca. 30° niedriger, die andere ca. 30° höher schm. als I. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 2021—23. 12/6. 1935.) LINDENBAUM.

**Pierre Carré und David Libermann**, *Über die Alkyl- und Arylsulfinsäureester*. Die *Alkylsulfinsäureester*, R·SO·OR', sind sehr unbeständig u. bisher nur in 2 Vertretern bekannt (vgl. v. BRAUN u. WEISZBACH, C. 1931. I. 51). Von den beständigeren *Arylsulfinsäureestern* sind mehrere dargestellt worden, aber nach umständlichen Verff. Vf. haben gefunden, daß man diese Ester sehr einfach durch Umsetzung der leicht zugänglichen Alkylchlorsulfite (C. 1934. I. 1029) mit RMgX-Verbb. darstellen kann: RMgX + Cl·SO·OR' = MgXCl + R·SO·OR'. Man löst 1 Mol. Alkylchlorsulfit in 3 Voll. absol. Ä., kühlt auf 0°, tropft 1,2 Mol. RMgX-Lsg. ein (starke Erwärmung), zers. mit eiskalter NH<sub>4</sub>Cl-Lsg., wäscht die äth. Schicht mit W., trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. dest. Die ersten Glieder der Alkylsulfinsäureester sind im Vakuum unzers. destillierbar. Ausbeuten 40—60%, bei dem ersten Ester jedoch nur 15—20%. — *Äthylsulfinsäureäthylester*, Kp.<sub>16</sub> 60°. *Äthylsulfinsäure-n-butylester*, Kp.<sub>13</sub> 90—92°. *n-Propylsulfinsäureäthylester*, Kp.<sub>13</sub> 69—71°. *n-Butylsulfinsäureäthylester*, Kp.<sub>18</sub> 89—91°. *n-Butylsulfinsäure-n-butylester*, Kp.<sub>13</sub> 112°. *n-Octylsulfinsäure-n-butylester*, Kp.<sub>30</sub> 167—172° unter teilweiser Zers. Diese Ester sind farblose, stark, etwas knoblauchartig, aber nicht unangenehm riechende, luftbeständige Fl. Die von v. BRAUN u. WEISZBACH angegebene Oxydabilität wurde nicht beobachtet. — Die Arylsulfinsäureester können nicht unzers. dest. u. daher nicht rein erhalten werden. Daß aus Äthylchlorsulfit u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr wie oben der schon bekannte *Phenylsulfinsäureäthylester* entsteht, läßt sich beweisen, indem man 2 weitere Moll. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr zugibt, nach 2 Stdn. mit HCl zers. u. die äth. Lsg. fraktioniert. Man erhält ca. 2/3 *Diphenylsulfoxyd*, ferner wenig *Diphenylsulfid* u. *Chlorbenzol*. Die Haupttrk. ist also:



Die Nebenprod. dürften wie folgt entstehen:



(C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 2086—89. 17/6. 1935.) LINDENBAUM.

**G. Klaver**, *Derivate der Methionsäuren*. Es werden Amide der Methionsäure u. ihrer Homologen beschrieben. Dabei wurden die Methoden zur Einführung der Radikale am C-Atom der Methionsäure studiert. (Einzelheiten in der Dissertation des Vf. über Methionsäuren, Groningen 1933.)

Versuche. I. *Derivate der Methionsäure* (vgl. BACKER, C. 1929. II. 2034): *Diphenylester*, CH<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, F. 83°. — *Monamid*, CH<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)·SO<sub>2</sub>H, Darst. aus vorst. Ester u. wasserfreiem NH<sub>3</sub> im Bombenrohr bei 140° u. Hydrolyse des zuerst entstehenden Monamidmonoesters. Die folgenden Ba.-Salze wurden isoliert: NH·SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>C—SO<sub>2</sub>·O—Ba·2H<sub>2</sub>O u. [CH<sub>2</sub>·(SO<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>)·SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ba·H<sub>2</sub>O, von denen das erstere mit HCl (Phenolphthalein als Indicator) titrierbar ist. — *Bis-tert.-butylamid*, CH<sub>2</sub>·[SO<sub>2</sub>·NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Aus dem Phenylester u. dem Amin in wenig Bzl. im Einschlußrohr bei 160°. F. 175°. — *Monoanilidmonophenylester*, CH<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>·NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Wie vorst. mittels Anilin in Toluol. Aus A. Krystalle, F. 152°. — II. *Methylmethionsäure*, CH<sub>3</sub>·CH(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. Darst. aus dem Bisäthylanilid CH<sub>3</sub>·CH[SO<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (vgl. Liebigs Ann. Chem. 418 [1918]. 228) durch Hydrolyse mittels HCl im Bom-

benrohr (4 Stdn. bei 220°). Aus dem zuerst abgeschiedenen Ba-Salz wird die Säure durch  $H_2SO_4$  in Freiheit gesetzt. Sie krystallisiert nicht im Exsiccator über  $P_2O_5$ . — *Diphenylester*, Darst. aus dem Phenylester der Methionsäure in benzol. Lsg. mit der berechneten Menge Na u.  $(CH_3)_2SO_4$  durch Erhitzen. Die Verb. ließ sich krystallisieren, F. etwa 52° (vgl. SCHROETER, Liebigs Ann. Chem. 418 [1918]. 161). — *Diamid*,  $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot NH_2)_2$ , aus vorst. Ester in Toluol u.  $NH_3$  im Einschlußrohr (3 Stdn. bei 130°); glänzende Flitter, F. 165°. — *Monamidmonophenylester*,  $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot NH_2)SO_2 \cdot C_6H_5$ , aus dem Diphenylester durch Rk. mit  $NH_3$ , F. 69—70°. — Die aus vorst. Amidester durch Behandlung mit Barytwasser entstehende *Methylmethiononamidsäure* konnte nicht krystallin. erhalten werden; sie bildet (wie oben) das neutrale (primäre) Ba-Salz  $C_8H_{12}O_{16}N_2S_3Ba \cdot H_2O$  aus neutraler Lsg. u. das bas. (sekundäre)  $C_2H_5O_5NS_2Ba \cdot 3 H_2O$  aus alk. Lsg. Auch ein krystallin. Brucinsalz wurde erhalten; es hydrolysiert leicht, seine Zerlegung in die opt. Antipoden gelang nicht. — *Methylmethionsäurebis-tert.-butylamid*,  $C_{15}H_{24}O_4N_2S_2$ . Darst. wie bei der Methionsäure durch 4-std. Erhitzen auf 220° im Einschlußrohr. Aus verd. A. Nadelchen, F. 152°. — *Dianilid*,  $CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . Aus dem Phenylester u. Anilin im Einschlußrohr (4 Stdn. bei 185°), F. 168°. — *Bisäthylanilid*,  $CH_3 \cdot CH[SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5]_2$ . Aus dem Na-Deriv. des Methionsäurebisäthylanilids u.  $CH_3J$ . Aus A. Krystalle, F. 150°. — III. *Äthylmethionsäure*,  $C_2H_5 \cdot CH(SO_3H)_2$ . Darst. durch Hydrolyse des Phenylesters mittels Barytwasser oder des Bisäthylanilids (vgl. unten) mittels HCl. Sie krystallisiert nicht. *Ba-Salz*, Krystalle mit 3 Mol  $H_2O$ . — *Diphenylester*, aus dem entsprechenden Methionsäureester (Na-Verb.) u. Äthylsulfat. Gelbes Öl, Kp. 0,005 200°. — *Diamid*,  $C_8H_{10}O_4N_2S_2$ . Darst. wie oben aus dem Diphenylester, F. 169—170°. Daneben entsteht der *Monamidmonophenylester*,  $C_9H_{13}O_5S_2N$ , aus Bzl. Krystalle, F. 104°, aus dem durch Hydrolyse die Äthylmethiononamidsäure entsteht; ihr neutrales Ba-Salz  $C_8H_{16}O_{10}S_4N_2Ba \cdot H_2O$  krystallisiert mit 1 Mol  $H_2O$ . — *Äthylmethionsäurebis-tert.-butylamid*,  $C_{11}H_{20}O_4N_2S_2$ . Aus dem Diphenylester u. dem Amin in Bzl. bei 200°. Aus Ä. Flitter vom F. 133°. — *Dianilid*,  $C_{15}H_{16}O_4N_2S_2$ . Darst. wie oben im Einschlußrohr bei 200°. Nach Reinigung aus A. Krystalle, F. 152°. — *Bisäthylanilid*, vgl. SCHROETER, Liebigs Ann. Chem. 418 [1918]. 230; aus A. Krystalle, F. 127—128°. — IV. Die *Dimethyl-* u. *Methyläthylmethionsäuren*. Zur Darst. ihrer Diphenylester vgl. SCHROETER (l. c.). Die Prodd. lassen sich nicht versoifen, sie reagieren auch nicht mit den Aminen. Der erstere Ester wurde schon beschrieben (F. 96°); der zweite wurde als gelbes Öl erhalten, das nur teilweise krystallisierte. Nadeln, F. etwa 60°. — V. *n-Propylmethionsäure*,  $C_3H_7 \cdot CH(SO_3H)_2$ . Durch Hydrolyse des Bisäthylanilids (vgl. unten) mittels HCl im Bombenrohr bei 200°. *Ba-Salz*,  $C_4H_8O_6S_2Ba \cdot 2 H_2O$ . Die freie Säure krystallisiert sehr schwer. — *Diphenylester*,  $C_{16}H_{18}O_6S_2$ . Die sonst angewandten Methoden zur Darst. versagen. Folgende Methode ist geeignet: Man erhitzt 0,2 Mol des Na-Deriv. vom Methionsäurediphenylester mit 0,2 Mol Toluolsulfonsäurepropylester in 200 cm Bzl. unter beständigem Rühren 15 Stdn. lang, filtriert, behandelt mit verd. NaOH, löst die untere der sich bildenden 3 Schichten in kochender NaOH, filtriert, leitet  $CO_2$  hindurch u. trocknet das sich abscheidende Öl in Ä. Krystallisation gelang nicht. — *Bisäthylanilid*,  $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2$ . Die besten Ausbeuten werden erhalten beim Umsatz der Na-Verb. des entsprechenden Methionsäurederiv. mit  $n-C_3H_7J$ . Aus A., F. 124°. — VI. *n-Butylmethionsäure*. Darst. u. Verh. wie unter V.; bildet ebenfalls *Ba-Salz* (mit 2  $H_2O$ ). — *Diphenylester*,  $C_{17}H_{20}O_6S_2$ . Darst. wie bei der *n-Propylmethionsäure*. — *Bisäthylanilid*,  $C_{21}H_{30}O_4N_2S_2$ . Darst. ebenfalls wie oben; schlechte Ausbeute. Aus A. Krystalle, F. 84°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 208—15. 15/2. 1935. Groningen, Univ.) PANGRITZ.

**H. J. Backer**, Die tertiäre *Pentansulfonsäure*. Die Säure wurde durch Oxydation des Mercaptans dargestellt u. durch zahlreiche Salze charakterisiert. Im Gegensatz zur entsprechenden Butansulfonsäure (vgl. BACKER u. STEDEHOUDER, C. 1933. II. 1985) ist sie sehr hygroskopisch.

Versuche. *tert. Pentanthiol*,  $C_5H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot SH$ , Kp. 97°, ergibt bei Oxydation mit  $H_2O_2$  in essigsaurer Lsg. u. Abscheidung mittels Barytwasser das Ba-Salz der Säure, daraus mit  $H_2SO_4$  die freie *tert. Pentansulfonsäure*,  $C_5H_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_3H \cdot H_2O$ , sehr hygroskop. Krystalle vom F. 62—65°, die sich beim Trocknen über  $P_2O_5$  unter W.-Verlust verflüssigen. — *Na-Salz*,  $C_5H_{11}O_3SNa \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ , aus A. glänzende Blättchen; *K-Salz*, mit 1  $H_2O$ , glänzende Blättchen; *Tl-Salz*, mit  $\frac{1}{2} H_2O$ ; *Ba-Salz*,  $C_{10}H_{22}O_6S_2Ba \cdot 2 H_2O$ ; *Cu-Salz*, mit 5  $H_2O$ , Blättchen von schwachblauer Farbe; *Pb-Salz*, mit 3  $H_2O$ , glimmerartige Blättchen; *Anilinsalz*,  $C_5H_{12}O_3S \cdot C_6H_7N$ , F. 214—217°; *Strychninsalz*,



$C_5H_{12}O_3S \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot 2 H_2O$ ; *Brucinsalz*,  $C_5H_{12}O_3S \cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$ , Krystalle aus Methylalkohol-Ä. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 215—18. 15/2. 1935. Groningen, Univ.) PANGRITZ.

**Melvin S. Newman**, *Eine Untersuchung über Säureabbau*. Beim CURTIUSschen Abbau von Mono- u. Dialkylbromessigsäureaziden (I) erhält man über die Rk.-Stufen II u. III Aldehyde oder Ketone IV (vgl. auch v. BRAUN, C. 1934. I. 1800). Die Bldg. der Azide aus den Säurechloriden u.  $NaN_3$  wird durch die Aktivität des  $NaN_3$ , die Natur des Säurechlorids u. die Rk.-Bedingungen stark beeinflusst. Die Chloride der monosubstituierten Bromessigsäuren reagieren in Bzl. oder Eg. oder ohne Lösungsm. glatt mit  $NaN_3$ ; in Eg. läßt sich auch Azid verwenden, das in Bzl. nicht reagiert. Die Dialkylbromessigsäurechloride setzen sich in Bzl. sehr langsam um; das Azid wirkt hauptsächlich auf das Br ein; man arbeitet besser in Pyridin oder ohne Lösungsm. Aus Chloriden V spaltet Pyridin HBr ab; die hierbei entstehenden ungesätt. Chloride VI gehen über VII u. VIII ebenfalls in Ketone  $R \cdot CH_2 \cdot COR'$  über. — Die Azide I wurden nicht isoliert, sondern direkt weiterverarbeitet. Das als Zwischenprod. des Azidabbaus anzunehmende Isocyanat II wurde beim Abbau des  $\alpha$ -Bromphenylacetylchlorids nachgewiesen durch Hydrolyse mit verd. Säure (Bldg. von  $CO_2$  u.  $C_6H_5 \cdot CHO$ ) u. durch Umsetzung mit A. (Bldg. von  $C_6H_5 \cdot CHO$  u. Benzaldiurethan). — Bei den Umsetzungen von  $\alpha$ -Bromcyclopentylessigsäurechlorid u.  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzoylchlorid erfolgt keine Ringumlagerung; man erhält Cyclopentylaldehyd u. Cyclohexanon. I RR'CBR·CON<sub>3</sub> II RR'CBR·NCO III RR'CBR·NH<sub>2</sub> IV R·CO·R' V R·CH<sub>2</sub>·CR'(R')·COCl VI R·CH:CR'·COCl VII R·CH:CR'·CON<sub>3</sub> VIII R·CH:CR'·NCO

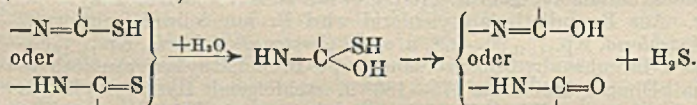
Versuche.  $\alpha$ -Bromcyclopentylessigsäure, durch Bromierung von Cyclopentylmalonsäure (aus Cyclopentylidencyanessigester über Cyclopentylcyanessigester) in trockenem Ä. u.  $CO_2$ -Abspaltung. F. 48—50°, Kp.<sub>3-4</sub> 128—130°. Die übrigen bromierten Säuren wurden nach HELL, VOLHARD u. ZELINSKY dargestellt; Überführung in die Chloride durch Umsetzung mit  $SOCl_2$ .  $\alpha$ -Bromphenylessigsäurechlorid, Kp.<sub>17-18</sub> 123—126°.  $\alpha$ -Bromcyclopentylessigsäurechlorid, Kp.<sub>12-13</sub> 98—100°.  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzoesäure, F. 58—59°, Kp.<sub>3-4</sub> 130—132°. Chlorid, Kp.<sub>3-4</sub> 95—96°.  $\alpha$ -Brompalmitinsäure, F. 50—51°. Chlorid, Kp.<sub>3-4</sub> 165—168°.  $\alpha$ -Brom-n-heptylsäure, Kp.<sub>3-4</sub> 130 bis 132°. Chlorid, Kp.<sub>3-4</sub> 80—82°.  $\alpha$ -Bromdiäthylessigsäure, Kp.<sub>3-4</sub> 68—72°. Chlorid, Kp.<sub>10-12</sub> 68—72°. — Darst. von  $NaN_3$  aus Äthyl-, Isopropyl- oder Isoamylnitrit u. Hydrazin +  $NaOCH_3$  in Ä. bei —5 bis —10° (vgl. THIELE, Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 2681); das so erhaltene Azid bleibt, trocken aufbewahrt, monatelang gleich wirksam. Nach NELLES (C. 1932. II. 2956) aktiviertes Azid zeigt schwankende Wirksamkeit. — Aus den oben erwähnten bromierten Säurechloriden wurden durch Umsetzung mit  $NaN_3$  (ohne Lösungsm. oder in Eg., Bzl., Toluol, Aceton, Pyridin) auf dem Wasserbad erhalten: Benzaldehyd (Phenylhydrazon, F. 156°), Cyclopentylformaldehyd (Dimedonverb.  $C_{22}H_{32}O_4$ , Tafeln aus verd. A., F. 162—163°; Anhydrid,  $C_{22}H_{30}O_3$ , F. 157—158°), Cyclohexanon (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 157—158°), Pentadecanal (2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{21}H_{34}O_4N_4$ , gelbe Prismen aus Pyridin + A., F. 106—107°), Hexanal (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 106—107°) u. Diäthylketon (Semicarbazon, F. 137—138°). — Cyclopentylformaldehyd, durch Umsetzung von Cyclopentanon mit Chloroessigsäureäthylester, Verseifung des entstandenen Glycidesters  $C_5H_{14}O_3$  (Kp.<sub>3-4</sub> 90—95°) u. Dampfdest. der zugehörigen Säure. Kp. 135—136°. Ausbeute gering. — Bei der Einw. von Pyridin auf  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzoylchlorid wird Br größtenteils eliminiert; das Rk.-Prod. gibt mit A. fast reinen Hexahydrobenzoesäureäthylester. Aus Bromdiäthylacetylchlorid wird Br nur teilweise entfernt. — Tetrahydrobenzoylchlorid, Kp.<sub>14-15</sub> 90—92° u.  $\alpha$ -Äthylcrotonsäurechlorid, Kp.<sub>14-15</sub> 54—57° (freie Säuren aus  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzoesäure- u.  $\alpha$ -Bromdiäthylessigsäureäthylester durch Erhitzen mit Dimethylanilin auf 175—180° u. nachfolgende Hydrolyse) liefern mit  $NaN_3$  in Bzl. Cyclohexanon u. Diäthylketon. — Das bei kurzem Erhitzen von  $\alpha$ -Bromphenylacetylchlorid mit  $NaN_3$  in Bzl. entstehende, größtenteils aus  $\alpha$ -Brombenzylisocyanat bestehende Prod. (Kp.<sub>16-19</sub> 114—116°) liefert bei der Hydrolyse mit verd. Säuren Benzaldehyd, bei der Einw. auf absol. A. Benzaldiurethan,  $C_{13}H_{18}O_4N_2$ , Krystalle aus verd. A., F. 179—180°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 732—35. April 1935. New York, Columbia Univ.) OSTERTAG.

**René Rambaud**, *Wirkung des Natriumäthylats auf die  $\gamma$ -Halogenocrotonsäureester*. Läßt man  $C_2H_5ONa$  in A.-Ä. oder Bzl. auf  $\gamma$ -Chlorcrotonsäureester,  $CH_2Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2C_2H_5$ , einwirken, so wird nicht das Cl gegen  $OC_2H_5$  ausgetauscht, sondern die Doppelbindung durch  $C_2H_5OH$  abgesättigt. Man erhält mit 25% Ausbeute einen

*Äthoxy-γ-chlorbuttersäureäthylester* (I; zweifellos β-Äthoxy-), C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>20</sub> 108 bis 108,5°, D.<sup>17,5</sup> 1,078, n<sub>D</sub><sup>17,5</sup> = 1,436, M<sub>D</sub> = 47,17 (ber. 47,32). Durch Verseifung desselben mit NaOH entsteht ein *Äthoxybutyrolacton* (zweifellos β-Äthoxy-), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>20</sub> 131,5°, D.<sup>18</sup> 1,115, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,443, M<sub>D</sub> = 30,91 (ber. 31,01). — *γ-Bromcrotonsäureester* reagiert ganz anders, denn das einzige, durch Dest. rein isolierbare Prod. (Ausbeute 25%) ist eine wohlriechende, sehr bewegliche, Br-freie Fl. (II) von Kp.<sub>18</sub> 82°, D.<sup>17</sup> 0,994, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,429, M<sub>D</sub> = 40,98. CH-Best., OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Best. u. VZ. stimmen zwar auf C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·[C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, aber die Konstanten sind verschieden von denen des bekannten γ-Äthoxycrotonsäureesters u. entsprechen auch nur annähernd einem Stellungsisomeren desselben (ber. M<sub>D</sub> = 41,87). II absorbiert zwar in Chf. ca. 2 Br (Bromid ölig, nicht unzers. destillierbar) u. reagiert auch energ. mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton, aber es ließ sich auf keine Weise hydrieren (auch nicht die zugehörige Säure) u. reagiert äußerst schwach mit Ozon. Eine Doppelbindung scheint also nicht vorhanden zu sein. Die Best. des RAMAN-Spektrums hat denn auch mit Sicherheit ergeben, daß II kein Äthylenderiv. ist. Als einzige mögliche Hypothese verbleibt somit, daß II ein Cyclopropanderiv. ist, u. zwar sehr wahrscheinlich *2-Äthoxycyclopropan-1-carbonsäureäthylester*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·CH·CH<sub>2</sub>·CH·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; ber. M<sub>D</sub> = 40,26. Dessen Bldg. wäre so zu erklären, daß sich zuerst das I analoge Additionsprod. bildet; dieses, weniger beständig als I (jedoch entstehen auch neben I ca. 4% II), spaltet spontan HBr ab u. cyclisiert sich. — Man erhält II auch durch Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa auf γ-Bromcrotonsäurepropylester, indem C<sub>2</sub>H<sub>7</sub> durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> substituiert wird. Aber aus γ-Bromcrotonsäuremethylester u. CH<sub>3</sub>ONa entsteht *2-Methoxycyclopropan-1-carbonsäuremethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>16</sub> 61—62°, D.<sup>17</sup> 1,059, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,433, M<sub>D</sub> = 31,91 (ber. 31,02), nicht ganz rein erhalten. — Über die RAMAN-Spektren von Cyclopropan-KW-stoffen vgl. LESPIEAU u. Mitarbeiter (C. 1932. II. 3058). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 2089 bis 2091. 17/6. 1935.) LINDENBAUM.

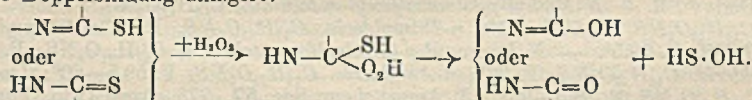
**Matsuo Tokuoka**, *Darstellung des Harnstoffes aus Kohlensäure und Ammoniak*. III. (II. vgl. C. 1935. II. 503.) Vf. bestimmt die Gleichgewichtskonstante der Rk. Harnstoff  $\rightleftharpoons$  NH<sub>4</sub>-Carbamat bei verschiedenen Temp., berechnet daraus die Rk.-Wärme bei der Harnstoffbldg. u. mißt den Gleichgewichtsdruck. A. enthaltendes NH<sub>4</sub>-Carbamat kann ohne weiteres zur Harnstoffdarst. benutzt werden. Wesentlich für die Harnstoffdarst. aus NH<sub>4</sub>-Carbamat oder direkt aus CO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub> ist, daß die Temp. des Heizraumes, bei möglichst homogener Heizung, über dem F. des NH<sub>4</sub>-Carbamats liegt, aber nicht 190° übersteigt; die Ausbeute ist um so besser, je größer die Füllung ist. Anwendung von Katalysatoren ist nicht notwendig; Beimischung von W. bis zu 2% wirkt nicht nachteilig, sondern reaktionsbeschleunigend. Unter diesen Bedingungen wird in 30 Min. leicht eine Umsetzung von über 35% erzielt. Anwendung von NH<sub>4</sub>-Bicarbonat an Stelle von NH<sub>4</sub>-Carbamat bringt keine Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit mit sich. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 41—44. März 1935. Taihoku, Taiwan, Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) SCHICKE.

**Ryoiti Kitamura**, *Über die Reaktion zwischen organischen Schwefelverbindungen und Wasserstoffsuperoxyd*. III. *Über den Reaktionsmechanismus*. (I. vgl. C. 1934. I. 3891.) Vf. hat sich mit dem Rk.-Mechanismus der früher beschriebenen Rk. eingehend beschäftigt. — 1. Die Tatsache, daß das mit dem S verbundene C-Atom doppelt gebunden sein muß, damit die Rk. zustande kommt, läßt vermuten, daß es sich um eine Additionsrk. handelt, z. B.:

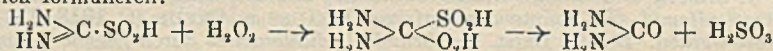


Der H<sub>2</sub>S wird sodann durch das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert. Bei Einw. von 1—4 Moll. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 1 Mol. S-Verb. in Ggw. von 1—3 Moll. Alkali bei Raumtemp. bilden sich immer SO<sub>2</sub> u. SO<sub>4</sub>“, falls weniger als 3 Moll. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorhanden sind. Dabei ist die Rk. auf H<sub>2</sub>S positiv oder negativ. Bei über 4 Moll. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht nur SO<sub>4</sub>“. — 2. Auch Mercaptane mit der Gruppe  $\gg$ C·SH u. Thioketone sind der Rk. zugänglich. Desgleichen werden *N,N'*-Dialkyl-*N,N'*-diphenylthioharnstoffe, obwohl sie keine tautomeren Formen bilden können, in die entsprechenden Harnstoffe übergeführt. — 3. Im Gegensatz zu den Mercaptanen vom Typus  $\gg$ C·SH werden die gewöhnlichen Mercaptane zu den Disulfiden oxydiert. — 4. Die Typen —N:C·SH,  $\gg$ N·C·S, O:C·SH, —O·C·S,

HS·C:S u. >C:S unterliegen der Rk. Über den Typus —C:C—S— wird später berichtet. — 5. Die Rk. erfolgt nur in alkal. Lsg. In neutraler u. saurer Lsg. entstehen bei Raumtemp. meist S-haltige Oxydationsprodd., selten die entsprechenden O-Verbb. infolge sekundärer Zers. Z. B. wird *Thioharnstoff* in alkal. Lsg. glatt zu *Harnstoff*, in neutraler Lsg. fast quantitativ zum *Aminoiminomethansulfinsäurebetain*,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{NH}_2^+)\cdot\text{SO}_2^-$ , Zers. 128°, u. in saurer Lsg. zum *Disulfid* oxydiert. Analog verhält sich *Allylthioharnstoff*. *Thiobenzamid* liefert in neutraler Lsg. als Hauptprod. eine gelbe Substanz von F. 128—129°, daneben etwas *3,5-Diphenyl-1,2,4-thiadiazol*, aber kein *Benzamid*, wie in alkal. Lsg. *Thiocumazon* verbraucht in alkal. Lsg. bei Raumtemp. nur 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. liefert *Oxocumazon* u. freien S, aber kein  $\text{SO}_4^{--}$ . — 6. Die Rk.  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{OC}(\text{NH}_2)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  vollzieht sich unter folgenden Bedingungen (Standardverf.) in 40 Min.: 1 Mol.  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , 4 Moll. KOH, 10 Moll.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Temp. 20°, Konz. 0,01 Mol.  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  in der Gesamtlsg. Ohne KOH unter sonst gleichen Bedingungen bildet sich in 35—40 Min. obiges Betain, welches durch k. alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  glatt zu  $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$  u.  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{SO}_4^{--}$  oxydiert wird. Verss. haben gezeigt, daß die Bldg. der Sulfinsäure (bzw. ihres Betains) keine allgemeine Rk. ist, sondern von der Konst. der S-Verb. abhängt; daß bei Veränderung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge obige beiden Rk.-Zeiten nicht mehr übereinstimmen; daß die Sulfinsäure bei alkal. Rk. nicht als Zwischenprod. entsteht. — 7. Das Alkali wirkt nicht nur als Neutralisationsmittel, sondern steht irgendwie in besonderer Beziehung zur Rk. Carbonat, Phosphat, Borax,  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. stärkere organ. Basen, z. B.  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , wirken ähnlich wie Alkalihydrat, aber die Rk.-Geschwindigkeit ist um so größer, je höher die  $[\text{OH}^-]$  ist. Bei dem Standardverf. wirken 2 Moll.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zwar ebenso gut wie 4 Moll. NaOH; verwendet man aber nur 2,5 Moll. NaOH u. 1,25 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so ist die Rk. mit NaOH auch nach 40 Min. vollendet, dagegen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 1 Stde. erst zu 90% u. auch nach längerer Zeit unvollständig. — 8. Bei weiteren Verss. wurden die 10 Moll.  $\text{H}_2\text{O}_2$  des Standardverf. durch 10 Moll.  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ersetzt. Dadurch wurde die Rk. sehr stark verzögert; sie war z. B. beim Thioharnstoff erst nach 6 Stdn. (sonst 0,5 Stde.), beim Thiobenzamid erst nach 28 Stdn. (sonst 0,85 Stde.) vollendet. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als bei freiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Alkalimenge auf 24 Moll. NaOH oder KOH erhöht wurde, d. h. auf dieselbe Alkalinität wie bei 10  $\text{Na}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH}$ . Für den Eintritt der Rk. ist also höchstwahrscheinlich freies  $\text{H}_2\text{O}_2$  erforderlich;  $\text{Na}_2\text{O}_2$  kann die Rk. nicht bewirken, sondern muß zunächst zu  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  hydrolysiert werden. Ist diese Annahme richtig, so muß die Rk.-Geschwindigkeit bis zu einem gewissen Grade der Alkalimenge umgekehrt proportional sein, u. ferner muß sie bei schwächeren Alkalien, z. B. Carbonaten, welche keine Superoxydsalze zu bilden vermögen, von der Alkalimenge unabhängig sein. Beides hat sich als zutreffend erwiesen. Es kommt auch vor, daß bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  die der S-Verb. entsprechende O-Verb. gar nicht entsteht. — 9. Vf. hat zu Anfang angenommen, daß sich  $\text{H}_2\text{O}$  an die Doppelbindung addiert. Da aber die Rk. nur unter der Wrkg. von alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  regelrecht verläuft, darf man vielleicht annehmen, daß sich das  $\text{H}_2\text{O}_2$  selbst zu  $\text{H} + \text{O}_2\text{H}'$  dissoziiert u. an die Doppelbindung anlagert:

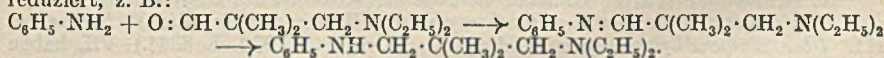


Die Oxydation der Aminoiminomethansulfinsäure mit alkal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  läßt sich ganz ähnlich formulieren:



(J. pharmac. Soc. Japan 55. 72—82. April 1935. Osaka, Kitamura-Inst. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

**Hans Wojahn**, *Aminoalkylaminoderivate der carbocyclischen Reihe*. Es ist Vf. gelungen, auf folgende einfache Weise [Aminoalkyl]-amine der carbocycl. Reihe zu synthetisieren: Einige der von MANNICH u. Mitarbeitern (C. 1932. I. 2010. 2011) beschriebenen  $\beta$ -Aminoaldehyde, welche leicht darzustellen u. gut haltbar sind, werden mit arom. oder arom.-aliph. Aminen zu SCHIFFSchen Basen kondensiert u. diese katalyt. reduziert, z. B.:



Versuche. Gemisch von 1 Mol. Amin u. 1,2 Mol.  $\beta$ -Aminoaldehyd 10 Min. auf 40—50° erwärmen, in A. lösen, nach Zusatz von Pd-BaSO<sub>4</sub> mit H schütteln, nach schneller Aufnahme von 1 H<sub>2</sub> filtrieren, A. verdampfen, i. V. dest. — *N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylpropyl]-anilin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Aus Anilin u.  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylpropionaldehyd. Kp.<sub>17</sub> 152°, gelbliches Öl. Mit gesätt. alkoh. Pikrinsäurelsg. das Dipikrat, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 150°. — *N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylpropyl]-benzylamin, Kp.<sub>17</sub> 150°, gelbes Öl. Dipikrat, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, aus A., F. 138°. — *N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylpropyl]- $\beta$ -phenyläthylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>17</sub> 160°, farbloses Öl. Dipikrat, C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, aus A., F. 170°. — *N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylpropyl]-*o*-anisidin, Kp.<sub>17</sub> 173°, farbloses Öl. In A. mit alkoh. HCl + Aceton das Dihydrochlorid, aus A. + Aceton Krystalle, F. 192—193°. Dipikrat, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>N<sub>8</sub>, aus A., F. 138—140°. — *N*-[ $\gamma$ -Methylamino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylpropyl]-*o*-anisidin, CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·CH<sub>3</sub>. Aus *o*-Anisidin u.  $\beta$ -[Methylamino]- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylpropionaldehyd. Kp.<sub>17</sub> 170°, farbloses Öl. Dihydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A. + Aceton Krystalle, F. 190°. — *N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino- $\beta$ -äthylpropyl]-*o*-anisidin, CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Mit  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -äthylpropionaldehyd. Kp.<sub>17</sub> 180—182°, farbloses Öl. Dipikrat, C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>N<sub>8</sub>, aus A., F. 106°. — *N*-[ $\gamma$ -Diäthylamino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylpropyl]-*p*-anisidin. Mit  $\beta$ -Diäthylamino- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylpropionaldehyd. Kp.<sub>17</sub> 198°, gelbes Öl. In Aceton mit alkoh. HCl das Dihydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A. + Aceton Krystalle, F. 178°. — *N*-[ $\gamma$ -Diäthylamino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylpropyl]-*p*-aminophenol. Nach der Red. sofort alkoh. HCl zugesetzt, filtriert, verdampft, mit absol. A. aufgenommen. Dihydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus wss. A. + Essigester Krystalle, F. 238 bis 240°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273. 77—83. Febr. 1935. Kiel, Univ.)

LINDENBAUM.

Dino Bigiavi und Corrado Albanese, Über die Oxydation der Acetylderivate der aromatischen Amine mit Peressigsäure. Acetanilid in Essigsäure wird unter Zusatz von Perhydrol auf dem sd. W.-Bad erhitzt, indem von Zeit zu Zeit die Probe auf die Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gemacht wird. Nach einer halben Stde. wird die Lsg. orangerot, nach 24 Stdn. dunkelrot, nach 150 Stdn. fast schwarz u. riecht stark nach Nitrobenzol. Bei der Destillation geht Nitrobenzol über. Analog entsteht aus *p*-Nitroacetanilid *p*-Dinitrobenzol. Als Rückstand bei der Dest. bleibt unveränderte Ausgangssubstanz, u. in den Mutterlaugen werden Spuren von Nitrophenol nachgewiesen. *p*-Bromacetanilid liefert bei der Oxydation mit Peressigsäure *p*-Bromnitrobenzol vom F. 124—126°. *p*-Acetotoluidin ergibt analog *p*-Nitrotoluol, F. 53—54°. Acetylseuodocumidin in Essigsäure liefert beim Erhitzen auf dem sd. W.-Bad in Ggw. von Perhydrol hellgelbe Nadeln, die bei 65° erweichen, bei 69—71° schmelzen u. sich als 1,2,5-Trimethyl-4-nitrobenzol erweisen. (Gazz. chim. ital. 65. 249—52. März 1935. Florenz, Univ.) FIEDLER.

George H. Young, Die Darstellung gewisser stickstoffsubstituierter Sulfon-*m*-toluide und Sulfon-*p*-toluide. (Vgl. C. 1935. I. 552 u. 2974.) Die *m*-Sulfontoluide entstanden mit 80—90%<sub>0</sub>, die *p*-Isomeren mit 60—91%<sub>0</sub> Ausbeute; sie wurden aus Methanol zu Nadeln oder dicken Prismen umgel.; unl. in W., wl. in Ä., in organ. Mitteln, besonders die *m*-Derivv., ll. — *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonyl-*m*-toluidid, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 63°; Äthylderiv. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 60,5—61°; *n*-Propylderiv. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 51°; Isoamylderiv. C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 76,5°. — *N*-Isopropyl-*p*-toluolsulfonyl-*p*-toluidid, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 107°; Isobutylderiv. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 73°; *n*-Amylderiv. C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 59,5—60°; Isoamylderiv. C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 89,5—90°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 773. April 1935. Pennsylvania, State College.) KRÖHNKE.

I. G. Silberg, Dichloramin B, seine Gewinnung und der Mechanismus seiner Bildung aus Benzolsulfamid. Es konnte das Verf. von KRAUSS u. CREDE (C. 1918. II. 189) verbessert werden. Bei der Darst. des Benzolsulfodichloramins durch Einleiten von Cl<sub>2</sub> in die alkal. Lsg. von Benzolsulfamid genügen auf 1 Mol Amid 2,25—2,5 Mol NaOH u. ca. 2 Mol Cl<sub>2</sub>. Die W.-Menge kann um 20—30%<sub>0</sub> verringert werden. Ein zu großer Überschub an Alkali erniedrigt die Ausbeute. Durch Einleiten von nur 1 Mol Cl<sub>2</sub> konnte ein Prod. der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>N < <sup>Na</sup>Cl·3H<sub>2</sub>O erhalten werden, so daß vermutlich die Bldg. des Dichloramins über das Monochloramin geht. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitsheskaja Promyshlennost] 1934. Nr. 5. 16—18.) BERSIN.

K. Brand und Walter Bausch, Beiträge zur Kenntnis des Einflusses von Alkyl- und Alkylmercaptogruppen auf die therapeutische Wirkung organischer Verbindungen. III. Über einige Allylmercaptoverbindungen. (II. vgl. C. 1934. I. 3344.) Vff. haben

nach dem bekannten Verf. von BRAND 2- u. 4-Aminophenylallylsulfid (I u. II), NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·S·CH<sub>2</sub>·CH:CH<sub>2</sub>, dargestellt, auf deren Reinsolierung zwar vorläufig verzichtet, dieselben aber durch einige Salze u. Deriv. gekennzeichnet. Mittels I u. II wurden wie früher (I. Mitt.) 8- u. 6-[Allylmercapto]-atophan synthetisiert. Neben der 6-Verb. entstand wieder ein Pyrrolidinderiv. (analog III in der I. Mitt.), neben der 8-Verb. nicht. Über die wenig charakterist. pharmakolog. Eig. dieser Atophane u. einiger der unten beschriebenen Verb. vgl. Original.

Versuche. 2-Nitrophenylallylsulfid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS. In sd. alkoh. Lsg. von 1 Mol. 2,2'-Dinitrodiphenylsulfid allmählich was. Lsg. von 0,55 Mol. Na<sub>2</sub>S u. 2 Moll. NaOH eingetragen, rotbraune Lsg. von 2-Nitrophenylmercaptannatrium entweder mit W. verd., filtriert u. mit 1 Mol. Allylbromid 2 Stdn. geschüttelt oder sd. Lsg. durch den Kühler mit 1 Mol. Allylbromid versetzt u. 2—3 Stdn. gekocht, nach Abkühlen mit Eis verd. Aus A. + W. gelbe Tafeln, F. 38—39°, während FOSTER u. REID (C. 1924. II. 1685) Nadeln, F. 54°, angeben. — 2-Aminophenylallylsulfid (I). Aus vorigem analog II (vgl. unten). Dunkles Öl, unter at-Druck nicht unzers. destillierbar. — Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NCIS. Öl in w. verd. HCl gel., Filtrat stark einget. Aus Essigester Nadelchen, bei 138° sinternd, F. 143,5—144°. — Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S. Durch Erhitzen mit k. gesätt. Pikrinsäurelsg. Aus W. gelbe Nadeln, F. 137,5°. — Verss., I zu acetylieren, ergaben ein Öl von der annähernden Zus. eines Diacetylderiv. — 2-[Allylmercapto]-phenylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S. 1 Mol. rohes I mit 1,1 Mol. 25%ig. HCl versetzt, Hydrochlorid in W. gel., zum Filtrat festes Na-Acetat bis zur Trübung gegeben, auf 0° gekühlt, Lsg. von 2 Moll. K-Cyanat zugefügt, erstarrtes Prod. mit W. gewaschen. Aus Bzl. Blättchen, F. 139—139,5°, geschmacklos. — 8-[Allylmercapto]-2-phenylchinolinincarbonsäure-(4) oder 8-[Allylmercapto]-atophan, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NS. Sd. absol. alkoh. Lsg. von je 1 Mol. Benzaldehyd u. Brenztraubensäure allmählich mit alkoh. Lsg. von 1 Mol. rohem I versetzt, noch 5 Stdn. gekocht, A. abdest. Dunkelbraune Schmiere lieferte aus Eg. gelbe Nadelchen, F. 212°. Ausbeute nur 16%.

4-Nitrophenylallylsulfid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS. Analog dem 2-Isomeren. Aus A. gelbe Nadeln, F. 41°. FOSTER u. REID (l. c.) geben 38—39° an. — 4-Aminophenylallylsulfid (II). Voriges mit W. u. wenig CuCl<sub>2</sub> erwärmt, abwechselnd Fe-Pulver u. 25%ig. HCl zugegeben, nach beendeter Red. Lsg. mit NaOH übersätt., mit W.-Dampf dest., Destillat mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gesätt. u. ausgeäthert. Gelbbraunes Öl. — Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NCIS. aus wenig W., A. + A., viel Essigester Blättchen, bei 180° sinternd, F. 193°. — Sulfat, (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NS)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rohes II mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (geringer Überschub) versetzt, h. W. bis zur Lsg. zugefügt. Aus W. Blättchen, F. 233—234°. — Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S, aus W. gelbe Nadelchen, F. 144—146°. — 4-[Allylmercapto]-acetanilid, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ONS. Durch kurzes Erhitzen des rohen II mit Acetanhydrid. Aus W. Plättchen, F. 121°. — 4-[β,γ-Dibrompropylmercapto]-acetanilid, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ONBr<sub>2</sub>S. Aus vorigem in Chlf. mit Br; mit PAc. bis zur Trübung versetzt. Aus Chlf. + PAc. Blättchen, F. 111°. — 4-[Allylmercapto]-phenylharnstoff, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S. Wie oben. Aus W. Blättchen, F. 93,5°, geschmacklos. — 6-[Allylmercapto]-2-phenylchinolinincarbonsäure-(4) oder 6-[Allylmercapto]-atophan, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS. Mit II wie oben; hier schied das alkoh. Rk.-Gemisch nach Erkalten Kristalle (A) aus, welche abgesaugt wurden; braune Schmiere wiederholt mit h. verd. NaOH ausgezogen, filtrierten Auszug mit Essigsäure gefällt. Aus A. lange, wollige, gelbe Nadeln, bei einigen Verss. kleine, prismat., wesentlich hellere Blättchen, beide F. u. Misch-F. 168° u. durch Impfen der gesätt. alkoh. Lsgg. ineinander überführbar. Beide zerliefen, mit Glasstab verrieben, zu schmieriger, rötlicher M. Ausbeute nur ca. 10%. — Obige Kristalle A waren 1-[p-(Allylmercapto)-phenyl]-2-phenyl-4,5-dioxopyrrolidin-4-[p-(allylmercapto)-anil], C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus viel A. farblose Nadelchen, F. 138—139°, unl. in verd. Laugen. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273. 65—76. Febr. 1935. MARGUT, Univ.)

LINDENBAUM.

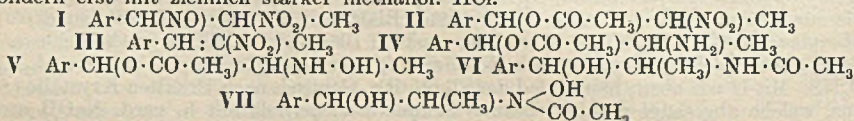
F. B. Dains und Floyd Eberly, p-Jodphenol. Diazotierung von p-Aminophenol u. Behandlung des entstandenen HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>H mit KJ (+ Cu-Bronze) führt in 69—72% Ausbeute zu aus Lg. umkrystallisiertem p-Jodphenol, F. 94°. (Organ. Synthesen 15. 39—40. 1935.)

BEHRLE.

W. W. Hartman und J. B. Dickey, 2,6-Dibrom-4-nitrophenol. Behandlung von 2 Mol p-Nitrophenol mit 4,7 Mol Br in Eg. u. nachfolgendes 1-std. Erwärmen auf ca. 85° liefert 96—98% an 2,6-Dibrom-4-nitrophenol. (Organ. Synthesen 15. 6—7. 1935.) BEHR.

Viktor Bruckner, Über die Verwendung der Pseudonitrosite propenylhaltiger Phenoläther zur Synthese von α-arylierten β-Hydroxylamino- und β-Aminopropanolen. Neue Beiträge zur Kenntnis der Acylwanderungen. Methylisoeugenol- und Isosafrolterivate.

(Vgl. C. 1934. I. 1190.) *Isoeugenolmethylätherpseudonitrosit* (I, Ar = 3,4-Dimethoxyphenyl) wird durch Acetanhydrid + Spur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — analog einem von WIELAND (Liebigs Ann. Chem. 329 [1903]. 225) beschriebenen Beispiel — glatt in II umgewandelt, welches schon unter der Einw. von k. verd. Alkalien in III übergeht; das Acetyl ist also — wie bei dem entsprechenden Asaronderiv. (l. c.) — sehr locker gebunden. — Die elektrolyt. Red. des II in einem salzsauren Medium ergab zunächst ein Gemisch der Hydrochloride von IV u. V, aber die Red. konnte derart geregelt werden, daß entweder IV- oder V-Hydrochlorid vorwiegend entstand. Die aus der Red.-Lsg. mit Alkali abgeschiedene Base entsprach zwar nach ihrer Zus. der Formel IV, aber nicht nach ihren Eig., da sie weder mit CH<sub>3</sub>J noch mit Säurechloriden reagierte, kein Pikrat oder Tartrat bildete u. durch sd. alkoh. KOH nicht angegriffen wurde. Es ließ sich beweisen, daß die isomere N-Acetylverb. VI vorliegt, denn die Verb. konnte durch POCl<sub>3</sub> glatt zum 1,3-Dimethyl-6,7-dimethoxyisochinolin kondensiert werden. Demgleichen wurde an Stelle der erwarteten Base V die isomere Verb. VII erhalten, denn diese wird durch alkoh. KOH nicht verseift, reagiert nicht mit H·CHO u. löst sich momentan in verd. Laugen, aber nicht in verd. Mineralsäuren. — Die Acylverschiebung ist in beiden Fällen umkehrbar. Die freien Basen IV u. V sind nicht existenzfähig, sondern lagern sich im Augenblick ihrer Bldg. in VI u. VII um, aber ihre Salze sind ganz beständig. Denn VI liefert mit methanol. HCl ein Hydrochlorid, welches sich nicht in obiges Isochinolinderiv. überführen läßt u. nach allen Eig. das IV-Hydrochlorid darstellt. Macht man die wss. Lsg. desselben alkal., so wird VI sofort zurückgebildet. Analoge Verhältnisse liegen bei V ⇌ VII vor. VII löst sich in verd. wss. HCl allmählich ganz auf, u. diese Lsg. reduziert k. FEHLINGSche oder auch CuSO<sub>4</sub>-Lsg. (freie NH·OH-Gruppe). Das V-Hydrochlorid konnte auch isoliert werden. Aus seiner wss. Lsg. scheidet sich nach Zusatz von Soda VII allmählich ab, aber die reduzierende Wrkg. gegen k. FEHLINGSche Lsg. hält noch längere Zeit an; die O → N-Acylwanderung verläuft hier dennach nicht momentan. Aus diesen Befunden folgt zweifellos, daß die Acylverschiebung von O zu N erst nach dem Freiwerden der Basen einsetzt. — Die bei VI festgestellte Acylwanderung läßt sich auch präparativ auswerten. VI wird nämlich durch h. methanol. HCl leicht zum Hydrochlorid des freien Aminoalkohols entacetyliert. Die Ausbeute ist jedoch nicht gut, da sich auch der Methyläther des Aminoalkohols bildet. — Folgende Rk. zeigt abermals, daß sich die Umlagerung V → VII nicht momentan vollzieht: Versetzt man eine H·CHO-haltige wss. Lsg. des V-Hydrochlorids mit der berechneten Menge Soda, so fällt allmählich das *Methylennitron* des V aus. — Die Übertragung obiger Rkk. auf das *Isosafrolpseudonitrosit* (I, Ar = 3,4-Methylenedioxyphenyl) führte im wesentlichen zu ganz analogen Ergebnissen. Die Umlagerung VII → V vollzieht sich hier nicht schon mit wss., sondern erst mit ziemlich starker methanol. HCl.



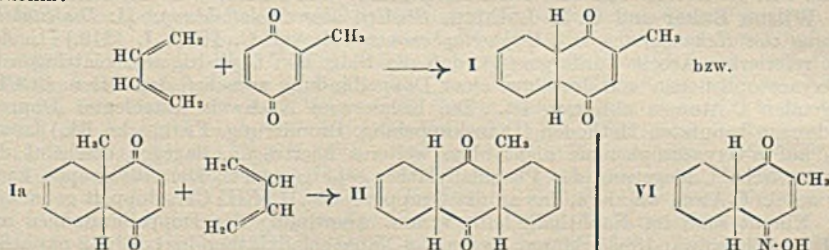
Versuche. Bessere Darst. von I (Ar = 3,4-Dimethoxyphenyl): Konz. wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. mit äth. Lsg. von Isoeugenolmethyläther überschichtet, langsam 20%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetropft, Nd. mit W., A., Ä. gewaschen. — α-[3,4-Dimethoxyphenyl]-α-acetoxy-β-nitropropan (II), C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N. 23 g I in 65 ccm Acetanhydrid suspendiert, unter gelinder Kühlung Gemisch von 2 ccm Acetanhydrid u. 2 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt, Lsg. mit viel W. turbiniert, Prod. mit wenig Ä. digeriert. Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 98°. — β-Nitroisoeugenolmethyläther (III), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. II in verd. alkoh. oder wss. KOH gel., mit Säure gefällt. Aus CH<sub>3</sub>OH grünlichgelbe Krystalle, F. 74°. Addiert in CS<sub>2</sub> kein Br., entfärbt aber KMnO<sub>4</sub> in Aceton sofort. — α-[3,4-Dimethoxyphenyl]-β-acetaminopropanol (VI), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. 15,5 g II in 100 ccm Eg., 200 ccm A. u. 13 ccm konz. HCl elektrolysiert; Kathode aus techn. Pb, elektrolyt. mit dünner Schicht von reinem Pb überzogen; als Anolyt 20%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,07 Amp./qcm; 50–60°. Nach beendeter Red. Lsg. mit 12 g Na-Acetat in wenig W. versetzt, im Vakuum bei höchstens 55° auf 50 ccm eingengt, mit 100 ccm W. verd., in Eis gekühlt, von etwa gebildetem V filtriert, feste Soda u. verd. NaOH zugefügt, lauwarmer Lsg. mit h. Chlf. wiederholt ausgeschüttelt. Fast sofort Krystalle eines Chlf.-Adduktes, welche schon bei Raumtemp. verwittern. Aus Chlf. oder Chlf.-Bzl. (1:2) Blättchen, F. 130–131°, zl. in W. Bzl.-Addukt, (C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, ziemlich beständig. — 1,3-Dimethyl-6,7-dimethoxy-

*isochinolin*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. VI in Chlf. mit POCl<sub>3</sub> 3 Stdn. gekocht, in h. W. gegossen u. mit 10%ig. NaOH gefällt. Aus Lg. Nadeln, F. 121,5°. —  $\alpha$ -[3,4-Dimethoxyphenyl]- $\alpha$ -acetoxy- $\beta$ -aminopropanhydrochlorid (nach IV), C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>NCl. VI in ca. 5%ig. methanol. HCl gel., über CaCl<sub>2</sub> u. KOH im Vakuum eingedunstet. Aus A.-Ä. (2:1) oder Chlf.-Bzl. (1:4) weiße Nadeln, F. 174–175° (Zers.), ll. in W., A., Chlf. Mit Pikrinsäure gelber Nd. —  $\alpha$ -[3,4-Dimethoxyphenyl]- $\beta$ -aminopropanolhydrochlorid, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NCl. VI mit 1%ig. methanol. HCl 1 Stde. gekocht, im Vakuum verdampft, in wenig w. CH<sub>3</sub>OH gel., w. Ä. bis zur Trübung zugefügt u. im Eisschrank stehen gelassen. Aus A.-Ä. Nadeln, F. 184° (Zers.). — *Benzoylderiv. des Methyläthers*, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N. Wie vorst.; amorphes Rohprod. mit 10%ig. KOH u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl geschüttelt, Nd. in Ä. gel., mit Soda gewaschen. Aus wss. A. Nadeln, F. 121°. —  $\alpha$ -[3,4-Dimethoxyphenyl]- $\beta$ -[N-acetylhydroxylamino]-propanol (VII), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N. II wie oben elektrolyt. reduziert, aber an einer mit Elektrolytkupfer überzogenen Cu-Kathode; 0,04 Amp./qem; höchstens 30°; dann wie oben; nach Einengen u. Zusatz von W. fiel VII aus. Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 176° (Zers.). Reduziert sd. FEHLINGSsche u. ammoniakal. Ag-Lsg. —  $\alpha$ -[3,4-Dimethoxyphenyl]- $\alpha$ -acetoxy- $\beta$ -hydroxylaminopropanhydrochlorid (nach V), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>NCl. VII in n. methanol. HCl bei Raumtemp. gel., im Vakuum verdampft. Aus Chlf.-Bzn. (1:1) sternförmig gruppierte Nadeln, F. 138°. — *Methylennitron von V*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N. Voriges in W. mit 40%ig. Formalin, dann n. Sodalsg. versetzt u. in Eis gestellt. Aus CH<sub>3</sub>OH oder A. Prismen, F. 197° (Zers.), unl. in wss. Alkalien u. Säuren.

(Mit V. Kardos.) Darst. von I (Ar = 3,4-Methylenedioxyphenyl) u. den folgenden Verb. analog den obigen. —  $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- $\alpha$ -acetoxy- $\beta$ -nitropropan (II), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N, aus CH<sub>3</sub>OH oder A. Prismen, F. 85°. —  $\beta$ -Nitroisosafröl (III), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, aus A. gelbe Prismen, F. 103–104°. —  $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- $\beta$ -aminopropanhydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl. Durch elektrolyt. Red. des III analog dem Asaronderiv. (l. c.). Aus A.-Ä. (1:1) Blättchen, F. 188°. Liefert gelbes Pikrat. —  $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- $\beta$ -[N-acetylhydroxylamino]-propanol (VII), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, aus A. Nadeln, F. 162°. —  $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- $\alpha$ -acetoxy- $\beta$ -hydroxylaminopropanhydrochlorid (nach V), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>NCl, aus A.-Ä. Nadeln, F. 159°. — *Methylenitron von V*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N, aus A. seidige Nadeln, F. unscharf 218°. —  $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- $\beta$ -acetaminopropanol (VI), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, aus Bzl., dann Chlf.-Bzl. (1:15) Nadeln, F. 124°, in verd. HCl sehr langsam l. —  $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- $\alpha$ -acetoxy- $\beta$ -aminopropanhydrochlorid (nach IV), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NCl. Mit 8%ig. methanol. HCl. Aus A.-Ä. Nadeln, F. 176°. — *1,3-Dimethyl-6,7-methylenedioxyisochinolin*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus wss. CH<sub>3</sub>OH, dann Lg. weiße Nadeln, F. 147°. —  $\alpha$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- $\beta$ -aminopropanol, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. VI mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im W.-Bad erhitzt, stark alkalisiert, mit Chlf. extrahiert. Aus Bzl., dann viel Bzn. Nadeln, F. 96,5°, sl. in verd. HCl, fast unl. in k. W. *Hydrochlorid*, aus A.-Ä. Nadeln, F. 195–196° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 518. 226–44. 13/6. 1935. Szeged [Ungarn], Univ.)

LINDENBAUM.

**Chang-Kong Chuang und Chin-Tsien Han**, *Kondensation von Butadien mit Alkylbenzochinonen*. Unter Anwendung der DIELS-ALDERSchen Diensynthese (vgl. C. 1923. I. 1187) haben Vff. den Aufbau von Ringsystemen versucht, die eine anguläre Alkylgruppe enthalten. Bei der Kondensation von Butadien mit Toluchinon nach dem Schema:



müßte Monobutadienoltoluchinon (I bzw. Ia) u. bei weitergehender Kondensation Bisbutadienoltoluchinon (II) entstehen. Erhalten wurde eine krystalline Substanz vom F. 79 bis 81°. Wiederholungen der Kondensationsrk. unter verschiedenen Bedingungen ergaben weder die zweite mögliche Mono-, noch die Bisverb. II. Dies läßt sich durch ster. Hinderung der im Toluchinon vorhandenen CH<sub>3</sub>-Gruppe erklären. Der erhaltenen Substanz kommt die Struktur I zu, denn sie lagert sich mittels einer Spur HBr, analog

dem Butadienchinon (vgl. ALDER u. STEIN, C. 1929. II. 2454), in ein Hydrochinon III um, dessen Struktur festgestellt wurde durch die Leichtigkeit, mit der es sich in Alkalien löst, ferner durch die Bldg. eines Diacetats u. die Unfähigkeit, ein Oxim zu bilden. Eine solche Tautomerisierung wäre unmöglich, wenn das Monobutadienoluchinon die Struktur Ia hätte. Im Vers.-Teil werden weitere Umsetzungen von I u. III beschrieben. — Verss. zur Kondensation von Xylochinon mit Butadien haben — vermutlich ebenfalls aus ster. Gründen — zu keinem Erfolg geführt.

**Versuche.** *Butadienoluchinon*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (I). Darst. durch Erhitzen von 1,2 g Toluchinon u. 2,2 g Butadien in 5 g Bzl. 5 Stdn. im Einschlußrohr auf 110°. Aus Ä.-Pae. Nadeln vom F. 79—81°. Bildet ein *Monoxim*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (IV), aus A. gelbe Nadeln, die von 150° ab dunkel werden u. bei 155° schm.; ferner ein *Diacetat*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (V), aus A. oder Essigsäure Nadeln, F. 103—104°, bei dessen Hydrolyse mit alkoh. Kali das *5,8-Dihydro-2-methylnaphthohydrochinon-(1,4)*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (III), entsteht, aus Ä.-Pae. Nadeln, die sich von 165° an dunkel färben, bei 170° schm. III bildet sich bei der Tautomerisierung von I in wenig Eg. bei Zusatz eines Tropfens wss. HBr-Lsg. unter heftiger Rk. — III reagiert mit Essigsäureanhydrid ebenfalls unter Bldg. des (unter I) beschriebenen *Diacetats* V. Ein *Oxim* wurde nicht erhalten (Abwesenheit von CO-Gruppen). — *5,6,7,8-Tetrahydro-2-methylnaphthohydrochinon-(1,4)*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (VI), Darst. aus III durch katalyt. Hydrierung mittels Pt.-Mohr in alkoh. Lsg. Aus Ä.-Pae. Nadeln, F. 163—165°. Bildet ein *Diacetat*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (VII), aus verd. A. Krystalle, F. 100—102°, das auch bei der katalyt. Hydrierung von V entsteht. — *5,6,7,8-Tetrahydro-2-methylnaphthochinon-(1,4)*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Darst. aus VI durch Oxydation mittels FeCl<sub>3</sub> u. Dest.; aus Pae. gelbe Nadeln, F. 50—52°. Durch Red. mit Zn-Staub + Essigsäure geht es wieder in VI über. — *Dihydrobutadienoluchinon*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Darst. aus I in Eg. durch Red. mit Zn. Aus Pae. Nadeln, F. 85—86°. Bei Behandlung seiner essigsauren Lsg. mit K-Acetat u. Hydroxylaminhydrochlorid entsteht das *Dioxim*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Ä. Krystalle, F. 235—237°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 876—82. 8/5. 1935. Shanghai, China, National Research Inst. of Chemistry, Academia Sinica.) PANGRITZ.

**Dattatraya Balkrishna Limaye**, *Synthese des γ-Resorcyaldehyddimethyläthers*. Der Verlauf dieser Synthese wird durch folgende Formeln wiedergegeben:

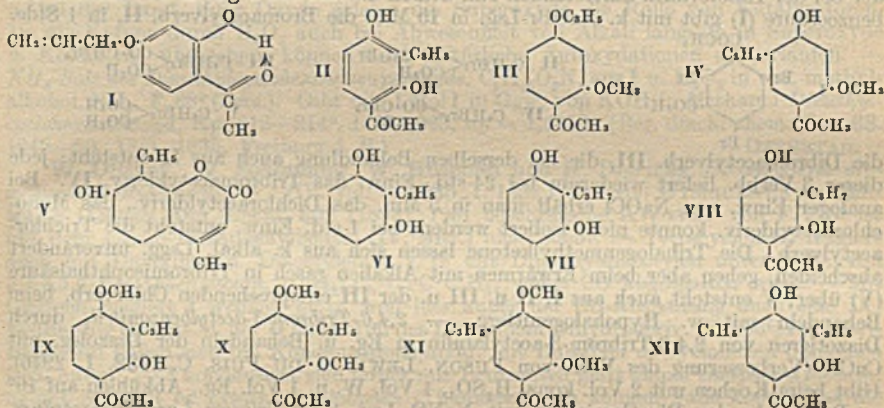
$$2^6(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}.$$

*2,6-Dimethoxyphenylglyoxylsäure*. 2,6-Dioxyacetophenon (F. 157°) zu 2,6-Dimethoxyacetophenon (F. 73°) methyliert, dieses mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert. F. 98°. — *γ-Resorcyaldehyddimethyläther*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. 1 g der vorigen mit 1 cem Anilin 3—5 Min. auf 180° erhitzt (CO<sub>2</sub>-Entw.), mit sd. W. in Dest.-Kolben gespült, 1 g NaOH zugesetzt, Anilin mit W.-Dampf entfernt, h. durch Baumwolle filtriert, öligen Rückstand mit h. W. extrahiert, Filtrate stark eingengt. Weiße Nadeln, aus W., F. 98—99°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. orangerot. Wird durch sd. konz. HCl verharzt. *Semicarbazon*, F. 190°. — *2,6-Dimethoxyzimtsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Aus vorigem mit Malonsäure in Pyridin. F. 146—147°. — Durch 2-std. Erhitzen des Aldehyds mit AlCl<sub>3</sub> in Bzl. wurde infolge Abspaltung der Aldehydgruppe Resorcin gebildet. Unter gewissen Bedingungen entstand aber eine Fl., welche braunschwarze Färbung mit FeCl<sub>3</sub> gab, in NaOH ll. war u. mit Semicarbazidacetat reagierte. Hier lag offenbar der entmethylierte Aldehyd vor. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. A. 163—65. 1934. Poona, Rasayana Nidhi.) LINDENBAUM.

**Wilson Baker und O. M. Lothian**, *Studien über Chelatbildung. II. Die Stabilisierung von Kekuléformen in o-Oxyacetophenonen*. (I. vgl. C. 1935. I. 1219.) In der l. c. referierten Arbeit wurde gezeigt, daß die Bldg. von 6-gliedrigen Chelatringen in o-Oxyacetophenonen von der Ggw. einer Doppelbindung zwischen den OH u. COCH<sub>3</sub> tragenden C-Atomen abhängig ist. Die bisher zum Nachweis festgelegter Doppelbindungen benutzten Methoden (Diazokuppelung, Bromierung, FRIESSCHE Rk.) lassen sich auf o-Oxyacetophenone nicht ohne weiteres übertragen, dagegen erscheint die CLAISENSCHE Umlagerung der Phenolallyläther sehr geeignet. Die Allylgruppe kann nur an ein C-Atom wandern, das an die Gruppe C·O·CH<sub>2</sub>·CH:CH<sub>2</sub> doppelt gebunden ist. Nimmt man im Naphthalin eine symm. Anordnung der Doppelbindungen an, so läßt sich einwandfrei erklären, warum β-Naphtholallyläther in 1-Allyl-2-naphthol übergeht u. warum 1-Allyl-2-naphtholallyläther sich überhaupt nicht umlagert; ohne Annahme einer Beteiligung der Doppelbindung läßt sich die Umlagerung der Phenolallyläther überhaupt nicht erklären. Die Rk. hat den großen Vorteil, daß sie ohne Katalysatoren u. Lösungsm. verläuft, die die Chelatbildg. beeinflussen könnten; außerdem liefert sie gute Ausbeuten; die hohe Rk.-Temp. (>200°) scheint nicht nachteilig zu sein, da verschiedene Beobachtungen vorliegen, wonach die Chelatbildg. durch



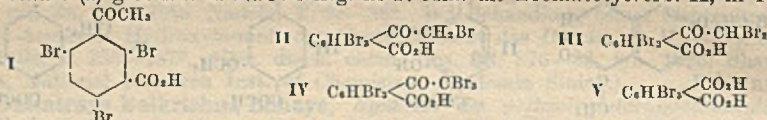
die Temp. nicht beeinflusst wird. — 4-O-Allylresacetophenon muß infolge Chelatbildg. zwischen OH u. COCH<sub>3</sub> die in I wiedergegebene Verteilung der Doppelbindungen aufweisen, die Allylgruppe muß unter Bldg. von II nach der 3-Stellung wandern. Dies ist in der Tat der Fall; I gibt 85% II, andere Rk.-Prodd. sind nicht isolierbar. Dagegen ist bei 2-O-Methyl-4-O-allylresacetophenon (III) keine Chelatbildg. u. keine Fixierung der Doppelbindung mehr möglich, die Umlagerung führt erwartungsgemäß zu dem symm. gebauten 5-Allylresacetophenon-2-methyläther (IV). Der elektromere Effekt in der Gruppierung CH<sub>3</sub>O·C : C·C : O ist offenbar zu gering, um die Wanderung des Allyls in die 5-Stellung zu verhindern. — I wurde durch Allylierung von Resacetophenon dargestellt u. durch Methylierung in III übergeführt; III entsteht auch beim Allylieren von Isopäonol. II liefert mit H<sub>2</sub> + Pd VIII, das vom 7-Oxy-4-methylcumarin aus durch C-Allylierung zu V, Verseifung zu VI, Hydrierung u. Umsetzung des entstandenen VII mit CH<sub>3</sub>·CN nach HOESCH synthetisiert wurde. Infolge der Rk.-Fähigkeit des Allyls ist es nicht möglich, VI nach HOESCH oder NENCKI direkt in II zu verwandeln. VI u. VII unterscheiden sich stark von den bekannten 4-Allyl- u. 4-Propylresorcinen. II liefert mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter gewöhnlichen Bedingungen hauptsächlich IX, in Acetonlsg. X. IV gibt das isomere XI; aus der Verschiedenheit dieser Verb. ergibt sich die Stellung des Allyls in IV. — Der Allyläther von II lagert sich langsam um, die Rk. ist nicht exotherm u. liefert ca. 20% XII. Der Allyläther von IV lagert sich in schwach exothermer Rk. in den 2-Methyläther von XII um. Das Verh. der Allyläther von II u. IV zeigt, daß die Festlegung der KEKULÉschen Formen durch Chelatbildg. bei den o-Oxyacetophenonen nicht vollständig ist, wenn sie auch bei I in einem beträchtlichen Umfang stattfindet.



Versuche. 4-O-Allylresacetophenon, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (I), aus Resacetophenon, Allylbromid u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sd. Aceton. Gelbliche Fl., Kp.<sub>9</sub> 166–157°, gibt braune FeCl<sub>3</sub>-Rk. — 2-O-Methyl-4-O-allylresacetophenon, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (III), aus I mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. verd. KOH in sd. Aceton oder aus Isopäonol, Allylbromid u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sd. Aceton. Krystalle aus PAe., F. 31°. — 3-Allylresacetophenon, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (II), durch Erhitzen von I auf 210 bis 215°. Prismen aus Bzl., F. 133°. Gibt eine stumpf violette FeCl<sub>3</sub>-Rk. — 3-Allylresacetophenon-4-methyläther, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (IX), aus II mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 10%ig. KOH, erst bei 30°, dann auf dem Wasserbad. Tafeln aus Essigsäure, F. 61°, l. in verd. NaOH gelblich, gibt in A. rötlichviolette FeCl<sub>3</sub>-Rk. — 3-Allylresacetophenon-2-methyläther, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (X), aus II, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 20%ig. KOH in Aceton. Kp.<sub>15</sub> 169–170°. — 7-Allyloxy-4-methylcumarin, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus 7-Oxy-4-methylcumarin, Allylbromid u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sd. Aceton. Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 101°. Geht beim Erhitzen bis auf 240° über in 7-Oxy-4-methyl-8-allylcumarin, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (V), Krystalle aus A., F. 193 bis 194°, gibt keine FeCl<sub>3</sub>-Rk., l. in A. mit schwacher, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit starker blauer Fluorescenz. 2-Allylresorcin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (VI), durch Erhitzen von V mit 20%ig. NaOH auf dem Wasserbad. Nadeln aus PAe., F. 53°, Kp.<sub>11</sub> 155–160°, gibt mit FeCl<sub>3</sub> in A. keine, in W. eine schwach indigoblaue, beim Erwärmen verschwindende Färbung. — 2-Propylresorcin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (VII), aus VI u. H<sub>2</sub> + Pd in A. Prismen aus Bzl., F. 106°; verhält sich gegen FeCl<sub>3</sub> wie die vorige Verb., liefert bei der Fluoresceinrk. eine kirschrote, schwach grün fluoreszierende Lsg. — 3-Propylresacetophenon, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (VIII),

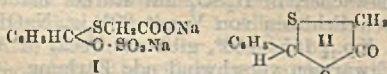
aus VII durch Einw. von Acetonitril u. HCl-Gas u. Verseifung des Ketiminhydrochlorids oder aus VI u. H<sub>2</sub> + Pd in A. Nadeln aus PAe., Tafeln aus 50%ig. A., F. 127—128°. Gibt rötlichbraune FeCl<sub>3</sub>-Rk. — 5-*Allylresacetophenon-2-methyläther*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (IV), durch Erhitzen von III bis auf 218°. Prismen aus Bzl., F. 136°, gibt keine FeCl<sub>3</sub>-Rk. *Dimethyläther*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (XI), aus IV, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. verd. KOH. Prismen aus PAe., F. 88—89°. — 3-*Allylresacetophenon-4-allyläther*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus II, Allylbromid u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sd. Aceton. Nadeln aus PAe., F. 34,5°. Gibt violettrote FeCl<sub>3</sub>-Rk. Gibt bei 210° (6 Stdn.) 3,5-*Diallylresacetophenon*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (XII), Prismen aus PAe., F. 89—90°. — 5-*Allylresacetophenon-2-methyläther-4-allyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus IV, Allylbromid u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sd. Aceton, Nadeln aus A., F. 79°. — 3,5-*Diallylresacetophenon-dimethyläther*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, durch Erhitzen der vorigen Verb. auf 210° u. Methylierung des Rk.-Prod. oder aus XII, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Alkali in Aceton. Kp.<sub>13</sub> 178—179°. *Semicarbazon*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus Bzl., F. 135—136°. (J. chem. Soc. London 1935. 628—33. Mai. Oxford, Dyson Perrins Labor.) OSTERTAG.

**Benton A. Bull, Wm. E. Ross und Reynold C. Fuson**, *Die Haloformreaktion. XV. Stufenweise Halogenierung.* (XIII. vgl. C. 1934. II. 1920; vgl. auch C. 1935. I. 3655). Nach den bisherigen Annahmen verläuft die Haloformrk. stufenweise unter Bldg. von Mono-, Di- u. Trihalogenderiv. u. nachfolgender Abspaltung von Haloform. Durch Einführung ster. hindernder Gruppen sowie durch Anwendung von in Alkali l. Ketonen ist es in vielen Fällen möglich gewesen, die Trihalogenmethylketone zu isolieren; auch ein Monohalogenderiv. konnte auf diese Weise isoliert werden. Durch eine Kombination dieser Methoden ist es nunmehr gelungen, eine vollständige Reihe der bei der Haloformrk. auftretenden Rk.-Stufen darzustellen. 2,4,6-Tribrom-3-acetylbenzoesäure (I) gibt mit k. NaOBr-Lsg. in 15 Min. die Bromacetylverb. II, in 1 Stde.



die Dibromacetylverb. III, die bei derselben Behandlung auch aus II entsteht; jede dieser 3 Verbb. liefert wiederum bei 24-std. Einw. das Tribromacetylderiv. IV. Bei analoger Einw. von NaOCl erhält man in 5 Min. das Dichloracetylderiv., das Monochloracetylderiv. konnte nicht isoliert werden; bei 1-std. Einw. entsteht die Trichloracetylverb. Die Trihalogenmethylketone lassen sich aus k. alkal. Lsgg. unverändert abscheiden, gehen aber beim Erwärmen mit Alkalien rasch in Tribromisophthalsäure (V) über; V entsteht auch aus I, II u. III u. der III entsprechenden Chlorverb. beim Behandeln mit w. Hypohalogenitlsgg. — 2,4,6-Tribrom-3-acetylbenzonitril, durch Diazotieren von 2,4,6-Tribrom-3-acetylanilin in Eg. u. Behandeln der Diazolsg. mit CuCN (Verbesserung des Verf. von FUSON, LEWIS u. DU PUIS, C. 1932. I. 2946). Gibt beim Kochen mit 2 Vol. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Vol. W. u. 1 Vol. Eg., Abkühlen auf 10° u. Behandeln des Rk.-Gemisches mit NaNO<sub>2</sub>-Lsg. 2,4,6-Tribrom-3-acetylbenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> (I), gelblichbraune Krystalle aus Methanol, F. 192—193° (Zers.). 2,4,6-Tribrom-3-bromacetylbenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>4</sub> (II), Krystalle aus Ä.-PAe., F. 178—179° (Zers.). 2,4,6-Tribrom-3-dibromacetylbenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>5</sub> (III), Krystalle aus Ä.-PAe., F. 187—188° (Zers.). 2,4,6-Tribrom-3-tribromacetylbenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>6</sub> (IV), Krystalle aus Ä.-PAe., F. 196° (Zers.). — 2,4,6-Tribrom-3-dichloracetylbenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> (analog III), Krystalle aus Ä.-PAe., F. 180—181° (Zers.). 2,4,6-Tribrom-3-trichloracetylbenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> (analog IV), Krystalle aus Chlf.-PAe., F. 182 bis 183°. — 2,4,6-Tribromisophthalsäure, C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> (V), Krystalle aus Chlf.-PAe., F. 275—277°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 764—65. April 1935. Urbana, Univ. of Illinois.) OSTERTAG.

**Bror Holmberg**, *Die Persulfatoxydation der Benzaldehydmercaptopallessigsäure*. Bei der Einw. von *K*-Persulfat in neutraler Lsg. auf Benzaldehydmercaptopalacetat (vgl. C. 1932. II. 3696) entsteht, vermutlich über I, durch Abspaltung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Phenylloxthiophanon II. Gegen Alkali zeigte sich die Verb. ziemlich beständig. Durch W.-Dampfdest. konnte Spaltung in Benzaldehyd + Benzaldehydmercaptopallessigsäure bewirkt werden. Die letztere Verb. entstand auch aus II u. Thioglykolsäure, wobei beim Vermischen zunächst Abkühlung, dann Erwärmung beobachtet wurde. Die Oxydation von Benzaldehydmercaptopallessigsäure mittels *Jod* lieferte, vermutlich über α-Jod-



*benzylthioglykolsäure* ebenfalls II:  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SCH_2 \cdot COONa \rightarrow NaJ + II$ . JÖNSSON (Diss. Lund 1929) hat durch Erhitzen der *Chlorthiodiglykolsäure* unter Abspaltung von HCl *Oxthiophanoncarbonsäure* erhalten. *2-Phenyl-1,3-oxthiophanon-5*,  $C_9H_9O_2S$  (II). F. 57—58°. Aus Bzl. mit PAc. in nadelförmigen Prismen. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. 12. Nr. 2. 4 Seiten. 1935.) BERSIN.

**W. Treibs**, *Über die Autoxydation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone*. VIII. Mitt. *Die Rolle der Superoxyde als Zwischenprodukte*. (VII. vgl. C. 1933. II. 3269.) Die Autoxydation  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Ketone in alkoh. Alkali verläuft derart, daß aus dem primären  $O_2$ -Additionsprod. des Ketons  $H_2O_2$  abgespalten wird, das unverändertes Keton in die Ketoxydverb. überführt. Es ist bisher nicht gelungen, die in geringer Menge festgestellten Superoxyde zu isolieren, weil sie sich durch Alkali in die Ketoxyde umlagern; ein früher (C. 1933. I. 3191) erwähntes Superoxyd  $C_{10}H_{10}O_2$  aus Piperiton erwies sich als Gemisch von viel Ketoxyd mit wenig Superoxyd. Vf. erhielt nun die  $NH_3$ -Verb. eines Ketonsuperoxyds durch Einw. von  $H_2O_2$  auf 3,5-Dimethylcyclohexanon (I) in alkohol.  $NH_3$ . Diese Verb. ist bei Abwesenheit von W. beständig; beide angelagerten O-Atome sind mit KJ titrierbar. Es geht bei 88° unter  $NH_3$ -Entw. in ein hochsd. Prod. über. Beim Erhitzen mit W. geht die eine Hälfte in Ketoxyd, die andere in ein hochsd.

Prod. über. Bei Einw. von 1 Mol. des Salzes auf 1 Mol. I in alkohol. Alkali erfolgt eine Oxydoreduktion, bei der 2 Mol. Ketoxyd entstehen. Analog wirkt das Superoxyd auf andere ungesätt. Ketone ein. Das freie Superoxyd ist gegen Br gesätt. u. hat wohl die Konst. II. Bei der Autoxydation der  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Ketone u. bei der Darst. ihrer Oxyde spielen die Superoxyde die Rolle von Katalysatoren. Da die Ketone durch  $H_2O_2$  auch bei Abwesenheit von Alkali langsam in Superoxyde u. Ketoxyde übergehen, können auch natürliche Autoxydationen so verlaufen. —  *$NH_3$ -Salz des Dimethylcyclohexenonsuperoxyds*,  $C_8H_{15}O_2N$ , aus I u.  $H_2O_2$  in wss.-methylalkohol.  $NH_3$ , F. 88° (Zers.). Gibt mit 1 Mol I in Ggw. von KOH in Methanol *Dimethylcyclohexenonoxyd*, Kp. 212—214°,  $D_{20}^{20} 1,023$ ,  $n_D = 1,4650$ . (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1049—50. 12/5. 1935. Freiburg i. B.) OSTERTAG.

**W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen und H. Dierichs**, *Hocharylierte aromatische Verbindungen*. V. (IV. vgl. C. 1935. I. 1232.) Der von WISLICENUS u. LEHMANN (Liebigs Ann. Chem. 302 [1898]. 196) beschriebene KW-stoff von F. 278° ist mit dem 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol (IV. Mitt.) nicht ident. — Tetracyclon (I) reagiert auch mit Diolefinen u. Diacetylenen, z. B. mit Diphenyldiacetylen unter Bldg. von 2,3,4,5,6-Pentaphenyltolan,  $(C_6H_5)_2C_6H_2 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$ , wobei CO abgespalten wird. — Mit Olefinen reagiert I weniger glatt, weil hier außer der CO-Abspaltung auch eine Dehydrierung eintritt u. der H einen Teil des I zu seinem Dihydroderiv. (F. 163°) reduziert. Immerhin ließen sich die Kondensationsprodd. mit Butadien u. Cyclohexen darstellen (vgl. unten). — I kondensiert sich ferner mit Benzonnitril glatt zum *Pentaphenylpyridin*, u. mit S liefert es *Tetraphenylthiophen* (Thionessal). In keinem Falle konnte das die CO-Brücke enthaltende Zwischenprod. gefaßt werden.

**Versuche**. 2,3,4,5,6-Pentaphenyltolan,  $C_{44}H_{30}$ . I im N-Strom auf 240—250° erhitzt, Diphenyldiacetylen eingetragener, mit Eg. ausgekocht. Aus Acetanhydrid farblose Nadeln, F. 258°. Entfärbt Br langsam. — 2,3,4,5,6-Pentaphenylbenzil,  $C_{44}H_{30}O_2$ . Aus vorigem in h. Eg. mit  $CrO_3$ . Aus Eg. gelbe Blättchen, F. 276—277°, unl. in k. konz.  $H_2SO_4$ . — 2,3,4,5,2',3',4',5'-Octaphenyldiphenyl,  $C_{60}H_{42} = (C_6H_5)_4C_6H \cdot C_6H(C_6H_5)_4$ . Durch Einleiten von Butadien-(1,3) in auf 260—290° erhitztes I u. Ausziehen mit w. Bzl. Aus Acetanhydrid Krystalle, F. 318—319°, gesätt. gegen Br. — 5,6,7,8-Tetraphenyltetralin,  $C_{34}H_{28}$ . I u. Cyclohexen im Rohr 10—12 Stdn. auf 280° erhitzt, Rohprod. aus Chlf. +  $CH_3OH$  umgefällt. Aus Eg., dann Bzl. (wiederholt) weiße Krystalle, F. 271 bis 272°. — *Pentaphenylbrombenzol*,  $C_{36}H_{25}Br$ . Gemisch von I u.  $\omega$ -Bromphenylacetylen im N-Strom in Bad von 160° getaucht, während der CO-Entw. herausgenommen, mit wenig Bzl. ausgekocht. Aus Lg., F. 281—282°. — *Pentaphenylpyridin*,  $C_{35}H_{25}N$ . I u. Benzonnitril im Rohr 6 Stdn. auf 275—300° erhitzt, in wenig Toluol gel. Mit 70%/ig.  $HClO_4$  das *Perchlorat*, aus 80%/ig. A. (im Soxhlet) Nadeln, F. 299°. Daraus die Base, F. 241—242°. Vgl. C. 1923. I. 1231. — *Tetraphenylthiophen*,  $C_{28}H_{20}S$ . 5 g I mit 1 g S bis auf ca. 350° erhitzt; ab 270° CO-Entw. Aus Bzl. farblose Krystalle, F. 184 bis 185°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1159—62. 12/6. 1935. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

**John T. Scanlan**, *Die Fuchsinreihe*. I. *Darstellung und spektrophotometrische Untersuchung der niedrigeren basischen Glieder*. Für biolog. Zwecke werden die Salze

des Pararosanilins, Rosanilins, Neufuchsins u. des 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminofuchsonimoniums in reiner Form dargestellt. Der Reinheitsgrad wurde mittels der Absorptionskurven der Farbstoffe u. des N<sub>2</sub>-Geh. der Carbinole kontrolliert. Bei den Darst.-Vers. erwies sich das Nitrobenzolverf. als brauchbar, während das Formaldehydverf. die erwarteten einheitlichen Prodd. nicht lieferte, sobald der dritte hinzutretende Kern von den beiden im Diphenylmethan bereits vorhandenen verschieden war. Vf. ist bemüht, für diese Anomalie des Rk.-Verlaufs, die im Widerspruch zu den Angaben der Literatur steht, eine Deutung zu geben. (J. Amer. chem. Soc. 57. 887—92. 8/5. 1935. Washington.)

MAURACH.

**W. E. Bachmann**, *Die Spaltung von unsymmetrischen Ketonen durch Kaliumhydroxyd*. I. Ein Keton R·CO·R' kann durch KOH in R·CO<sub>2</sub>H u. R'H oder in RH u. R'·CO<sub>2</sub>H gespalten werden; aus dem Verhältnis von R·CO<sub>2</sub>H zu R'·CO<sub>2</sub>H ergibt sich die relative Haftfestigkeit der Radikale R u. R' gegenüber dem Carbonyl. Die durch Kalischmelze von Phenyl-o-, -m- u. -p-tolylketon, Phenyl-, o-, m- u. p-Tolyl-p-diphenylketon u. Phenyl-1-, -2-, -3- u. -9-phenanthrylketon ermittelten Haftfestigkeiten betragen für p-Tolyl 1,38, m-Tolyl 1,08, Diphenyl 1,04, Phenyl 1, 2-Phenanthryl 0,79, o-Tolyl 0,22, 9-Phenanthryl 0,05, 1-Phenanthryl 0,04. — Zur Spaltung erhitzt man 0,005 Mol Keton mit 1,5 g 85%ig. KOH über freier Flamme u. bestimmt die Säuren in der Schmelze nach dem von BACHMANN u. MOSER (C. 1932. I. 2321. II. 533) benutzten Verf. Die Kalischmelze bietet verschiedene Vorteile gegenüber der von SCHÖNBERG (Liebigs Ann. Chem. 436 [1924]. 205) benutzten Spaltung mit NaNH<sub>2</sub> u. liefert reproduzierbare Resultate. (J. Amer. chem. Soc. 57. 737—38. April 1935. Ann Arbor [Michigan], Univ.)

OSTERTAG.

**K. v. Auwers und H. Wunderling**, *Weiteres über die Oxydation des Benzophennoxims*. Der bei der Einw. von Ferricyankalium auf Benzophennoxim in wss. KOH bei tiefer Temp. entstehende blaue Körper, für den die Formeln (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:N·O— oder (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:N:O in Betracht gezogen wurden (vgl. C. 1933. I. 3711), wird näher untersucht, ohne daß für seine Konst. ein sicherer Beweis erbracht werden konnte. — Während bei seiner Darst. in wss. KOH nur 60% der zur vollständigen Oxydation erforderlichen Menge an Ferrisalz verbraucht wird, werden in alkoh.-wss. Lsg. mit 50%ig. NaOH bei —8° 92% der theoret. erforderlichen Menge Ferricyankalium verbraucht (vgl. HUNTER u. DYER, C. 1934. I. 1191). — Ist eine der obigen Formulierungen richtig, so müßte Einw. von J auf das Na-Salz des Benzophennoxims die gleiche Verb. ergeben. HUNTER u. DYER (l. c.) erhielten dabei neben teerigen Massen nur Benzophenon; einmal beobachteten sie grünlich-blaue Färbung, die rasch in gelb überging. Vf. erhielten auch hauptsächlich Benzophenon, daneben meist Diphenylketazinoxid (vgl. C. 1934. I. 3853). — Das Oxydationsprod. aus dem Na-Salz unterscheidet sich von dem mit Ferricyankalium erhaltenen nicht nur durch fehlende Färbung, sondern auch dadurch, daß es längeres Erwärmen verträgt, ohne sich wesentlich zu verändern, gleicht ihm aber in anderen Beziehungen u. macht auch ähnliche Mengen Jod frei wie dieses. Vielleicht entstehen danach aus dem Benzophennoxim 2 verschiedene Oxydationsprodd.: ein unbeständiges, blau gefärbtes u. ein beständiges, farbloses. Bei Behandlung des Oxims mit Ferricyankalium würde ein Gemisch von beiden gebildet werden. — In einem vereinzolten Fall wurde aus dem Na-Salz + J ein Prod. erhalten, das keine oxydierende Wrkg. besaß.

**Versuche**. Die oxydierende Wrkg. der blauen Substanz wurde in äth. Lsg. + angesäuertes KJ-Lsg. u. Titrieren des freigemachten J mit Na-Thiosulfat bestimmt. Die erhaltenen Werte schwankten zwischen 45 u. 57% der Menge, die sich berechnet, wenn die fragile Substanz ein Atom O abgibt u. dadurch 2 Mol. HJ oxydiert; Hauptgrund des Fehlbetrages dürfte sofortige Zers. des Oxydationsprod. sein. — Vers. zur Darst. von Anlagerungsprodd. an das Oxydationsprod. mit Triphenylmethyl, Diazomethan, Stickoxyd, Stickstoffdioxid usw. gelangen nicht. Mit Triphenylmethyl entstand Triphenylcarbinol, mit Diazomethan entstand hauptsächlich Benzophenon, mit Stickoxyd geringe Mengen Diphenylketazinoxid, hauptsächlich Benzophenon. Wurde bei einem Vers. der O nicht sorgfältig ausgeschlossen, entstand salpetersaures Benzophenonimid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, das auch mit NO<sub>2</sub> entsteht; F. 167—168°; erweicht früher. — Mit Zn-Staub u. Eg. wird der blaue Körper in das Oxim zurückverwandelt neben Bldg. von Benzophenon u. Diphenylketazinoxid. — Bei der Red. mit H<sub>2</sub>S entsteht u. a. Thiobenzophenon + Benzophenon; vielleicht ist ersteres aus intermediär gebildetem Benzophenonimid entstanden. Im Destillat des Rohprod. wurde Tetraphenyläthylen

gefunden. — Freie Halogene u. Halogenwasserstoffsäuren verwandeln den blauen Körper rasch in ein Gemisch, dessen Hauptbestandteile *Benzophenon* u. die betreffenden Salze des *Benzophenonimids* sind; auch kann Diphenylketazinoxid beigemengt sein. — *Benzophenonimid*, *HBr-Salz*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NBr, aus Chlf. + PAc., F. 285°. — Eine durch Schütteln mit HCl entfärbte äth. Lsg. des Oxydationsprod. macht aus angesäuerter KJ-Lsg. ungefähr ebenso viel J frei wie die ursprüngliche Lsg. Während die blauen Lsgg. durch HCl schnell entfärbt werden, verschwindet die Farbe beim Schütteln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst nach 1/2 Stde. — Auch andere Monoxime geben in alkal. Lsg. mit Ferricyankalium bei tiefer Temp. mehr oder weniger stark gefärbte Prodd., die aus angesäuerter KJ-Lsg. J in Freiheit setzen, so *p-Methylbenzophenonoxim*, intensiv blau; *o-Methylbenzophenonoxim*, Rohprod. grünlich, l. in Ä. mit rötlicher Farbe; *p-Chlorbenzophenonoxim*, gelb; *Acetophenonoxim*, grünlich; *tert.-Butylphenylketoxim*, Farbe ebenso; *Dibenzylketoxim*, Farbe ebenso. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1072—78. 12/6. 1935. Marburg, Chem. Inst.) BUSCH.

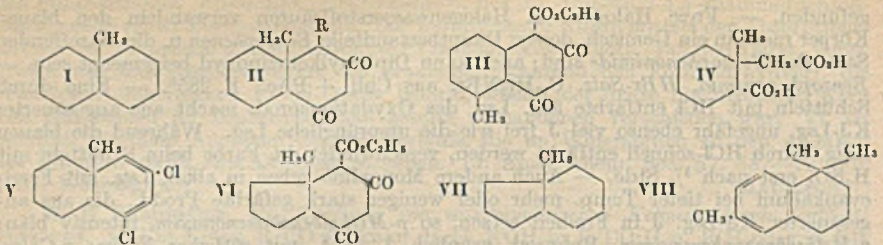
**Konomu Matsumura**, *Das Verhalten von β-p-Dimethylaminobenzoin gegen alkoholische Salzsäure*. β-p-Dimethylaminobenzoin (I) gibt mit alkohol. HCl mit oder ohne Zusatz von CuSO<sub>4</sub> *p-Dimethylaminobenzil*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (II); gelbe Prismen aus A., F. 115  
 I (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    II (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 III (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

bis 116°), u. α-p-Dimethylaminodesoxybenzoin, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON (III; Nadeln aus A., F. 126 bis 127°); III entsteht auch bei der Red. von II mit Zn u. konz. HCl in A. bei Ggw. von CuSO<sub>4</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 57. 955. 8/5. 1935.) OSTERTAG.

**Konomu Matsumura**, *Oxim des β-p-Dimethylaminobenzoins*. BUCK u. IDE (C. 1931. II. 433) erhielten aus dem Keton I (s. vorst. Ref.) u. NH<sub>2</sub>·OH in alkohol. NaOH das Oxim vom F. 140°, das bei der BECKMANNschen Umlagerung Benzaldehyd u. p-Dimethylaminobenzoisonitril liefert u. faßten ihr Oxim als syn-Form auf. Durch Umsetzung von I mit NH<sub>2</sub>·OH, HCl u. Na-Acetat in sd. A. erhielt Vf. ein stereoisomeres *Oxim*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Prismen aus A., F. 184°, das bei der BECKMANNschen Umlagerung (mit SOCl<sub>2</sub> in Chlf.) Benzaldehyd (Phenylhydrazon, F. 155—156°) u. p-Dimethylaminobenzonitril, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (F. 75—76° aus Ä.) liefert. Diese Rk. bestätigt die von BUCK u. IDE aufgestellte Konst. von I. — *p-Dimethylaminobenzoesäure*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem Nitril u. wss.-alkohol. KOH. Nadeln aus A., F. 235° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 57. 955—56. 8/5. 1935. Tokyo, Kitasato Inst.) OSTERTAG.

**J. Salkind**, *Über die Einwirkung von Magnesium auf die Bromderivate des Naphthalins*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 807—16. 1934. — C. 1934. II. 1299.) BERSIN.

**George R. Clemon** und **Haydn G. Dickenson**, *Einwirkung von Selen auf Verbindungen, welche anguläre Methylgruppen enthalten*. Als erstes Beispiel einer solchen Verb. wurde *9-Methyldekalin* (I) gewählt. RUZICKA u. Mitarbeiter (C. 1931. II. 3341) haben eine Synthese des trans-I beschrieben, aber keinen Konst.-Beweis geführt. Es wäre möglich, daß die Doppelbindung im 1-Methyl-2-acetylcyclohexen-(1) vor der MICHAEL-Addition gewandert ist; dann würde statt des Esters II (R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) der Ester III u. aus diesem schließlich 1-Methyldekalin erhalten werden. Vf. haben die Synthese wiederholt u. die Verb. II (R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. H) kristallisiert erhalten. In dem stark sauren Diketon (R = H) ließen sich mit Piperonal, Semicarbazid oder o-Aminobenzaldehyd keine reaktiven CO- oder CH<sub>2</sub>-Gruppen nachweisen. II (R = H) wurde zur Säure IV oxydiert, welche bei langem Erhitzen mit Se bis auf 330° nicht dehydriert, sondern als Anhydrid zurückgewonnen wurde. — Der nach RUZICKA erhaltene KW-stoff hatte einen charakterist. Geruch, ganz verschieden von dem des 1-Methyldekalins. Er wurde nach 100-std. Erhitzen mit Se auf 280—330° unverändert zurückgewonnen; daneben wurde sehr wenig eines KW-stoffes C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> isoliert, welcher kein 9,10-Octalin war. Auch mit Pt nach EHRENSTEIN (C. 1931. I. 3565) konnte keine Dehydrierung erzielt werden. — II (R = H) wurde mit PCl<sub>5</sub> in V (?) umgewandelt, welches, mit Se auf 280—300° erhitzt, *1-Methylnaphthalin* lieferte. Ob das CH<sub>3</sub> bei der Darst. von V oder beim Erhitzen mit Se in den ungesätt. Ring wandert, ist unbekannt. — Aus diesen Resultaten folgt, daß die Formeln II u. I richtig sind. — Auch das analog synthetisierte *8-Methylhydrindan* (VII) wurde nach dem Erhitzen mit Se unverändert zurückgewonnen. Die V entsprechende Dichlorverb. wurde beim Erhitzen mit Se stark zers. u. gab kein definiertes Prod. — Das lange bekannte *1,1,6-Trimethyltetralin* (VIII) lieferte, mit Se auf 290—310° erhitzt, reichlich *1,6-Dimethylnaphthalin* (Pikrat, orangene Nadeln, F. 110—111°); vgl. RUZICKA u. RUDOLPH (C. 1928. I. 689).



Versuche. *2,4-Diketo-9-methyldecalin-1-carbonsäureäthylester* (II, R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Nach RUZICKA; äth. Extrakt mit Sodalsg. extrahiert, diese mit Säure gefällt; erstarrendes Öl. Aus verd. A. Prismen, F. 127—129°. — *2,4-Diketo-9-methyldecalin* (II, R = H), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Vorigen mit 20%ig. alkoh. KOH 8 Stdn. gekocht, mit W. verd., A. entfernt, mit HCl angesäuert u. ausgeäthert. Kp.<sub>0,3</sub> 155°, glasiges Harz, aus PAc. - Bzl. winzige Prismen, F. 129—130°. — *KW-stoff* C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, Kp.<sub>18</sub> 82—84°. — Verb. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub> (V ?). II (R = H) in Chlf. mit PCl<sub>5</sub>-Überschuß 2—3 Stdn. gekocht, W. zugefügt usw. Kp.<sub>13</sub> 150—155°. — *1-Methylnaphthalin*, Kp.<sub>12</sub> ca. 110°. *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 140—141°. — *2-Carboxy-1-methylcyclohexan-1-essigsäure* (IV), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Aus II (R = H) mit NaOBr (vgl. l. c.). Aus W. Prismen, F. 172—173°. — *1-Methyl-2-acetylcyclopenten-(1)*. Darst. analog dem Cyclohexenderiv. (l. c.). Kp.<sub>760</sub> 191°. — *2,4-Diketo-8-methylhydrindan-1-carbonsäureäthylester* (VI). Aus vorigem analog dem Ester II. Kp.<sub>0,3</sub> 150—160°, gelbliches, glasiges Harz. — *2,4-Diketo-8-methylhydrindan*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Aus VI wie oben. Kp.<sub>0,3</sub> 143°, aus PAc. Prismen, F. 91—92°. — *8-Methyl-trans-hydrindan* (VII), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Durch CLEMMENSEN-Red. des vorigen; über K fraktioniert. Kp.<sub>760</sub> 159—160°, terpenartig riechend. — Verb. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus vorvorigem mit PCl<sub>5</sub>. Kp.<sub>12</sub> 109—110°. (J. chem. Soc. London 1935. 735—38. Juni. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.)

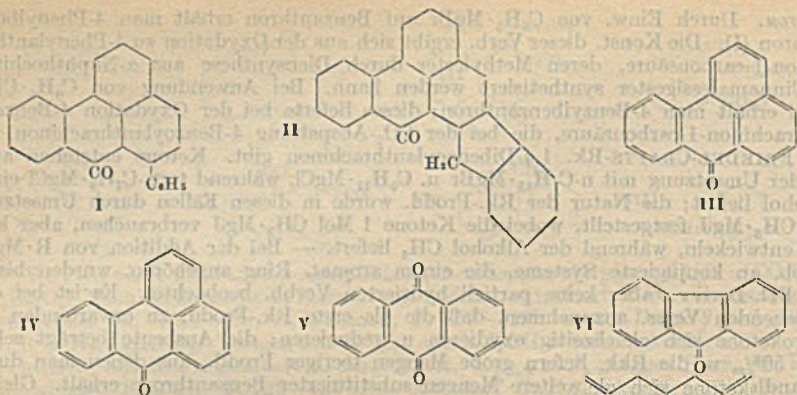
LINDENBAUM.

Martin Battagay und Eugène Riesz, *Die Dianthrachinonylguanidine*. (Vgl. C. 1932. I. 1901.) Vff. wollen frühere Unterss. über die Dianthrachinonylharnstoffe (C. 1924. I. 1802) auf die Guanidinreihe ausdehnen. — I. Durch Kondensation von β-Anthrachinonylguanidin (l. c.) mit α-Chloranthrachinon in sd. Nitrobenzol in Ggw. von wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na-Acetat u. etwas Cu-Pulver wurde ein Prod. erhalten, welches nach Zus. u. Eigg. das aus dem Dianthrachinonylguanidin durch Ringschluß unter H<sub>2</sub>O-Verlust gebildete *Py-C-[β-Anthrachinonylamino]-1,9-pyrimidinanthron*, C<sub>29</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, war. Orangen, meist wl., aus Eg., F. 340°, resistant gegen HNO<sub>2</sub> u. verd. Mineralsäuren. Hydrosulfitküpe rot, färbt Baumwolle goldgelb u. echt. — Durch Kondensation des Py-C-Amino-1,9-pyrimidinanthrons (l. c.) mit α-Chloranthrachinon unter denselben Bedingungen entsteht das isomere *Py-C-[α-Anthrachinonylamino]-1,9-pyrimidinanthron*, C<sub>29</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, etwas mehr orange, sonst wie obiges. Rote Küpe färbt Baumwolle orange u. echt. — II. Wird Bromcyan mit β-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol im Rohr auf 170° erhitzt, so bildet sich ein Nd. von *Di-β-anthrachinonylguanidinhydrobromid*, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, gelblich, kaum l. in W., durch h. W. teilweise dissoziiert. Mit verd. NH<sub>4</sub>OH *Di-β-anthrachinonylguanidin*, C<sub>28</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, orangegelb, l. in h. Nitrobenzol u. Xylol, nach wiederholtem Umfällen aus Eg. F. 260°. Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange, mit W. Nd. eines gelblichen Sulfats. Rote Küpe färbt Baumwolle orange; mit verd. Säuren Umschlag nach hellgelb. Das Guanidin liefert mit HNO<sub>2</sub> den entsprechenden Harnstoff (l. c.) u. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COCl ein *Mono-* u. ein *Tribenzoylderiv.*; nur das Monoderiv. färbt Baumwolle aus der Küpe gelb, völlig echt u. passiv gegen verd. Säuren. — Außer obigem Hydrobromid entsteht in fast gleicher Menge ein anderes, orangenes Prod., welches im Nitrobenzol gel. bleibt u. nach Entfernung des letzteren durch Dampfdest. isoliert wird. Aus Bzl., F. 215°, schwach bas.; enthält 25,4% Br u. 7,7% N. Ist vermutlich durch Bromierung u. Polymerisierung von primär gebildetem β-Anthrachinonylcyanamid entstanden u. sollte demnach ein *Tribromtri-β-anthrachinonylisomelamin* sein. Rote Küpe färbt Baumwolle orangegelb, weniger empfindlich gegen Säuren wie bei obigem Guanidin. — BrCN reagiert mit α-Aminoanthrachinon ähnlich; hier scheinen aber hauptsächlich Isomelaminderivv. zu entstehen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 2019—21. 12/6. 1935.) LB.

C. F. H. Allen und S. C. Overbaugh, *Die Anwendung des Grignardreagens zur Ortsbestimmung gewisser Doppelbindungen in mehrkernigen Ringsystemen*. I. Benz-

*anthracn.* Durch Einw. von  $C_6H_5 \cdot MgBr$  auf Benzanthron erhält man 4-Phenylbenzanthron (I). Die Konst. dieser Verb. ergibt sich aus der Oxydation zu 4-Phenylanthrachinon-1-carbonsäure, deren Methyl ester durch Diensynthese aus  $\alpha$ -Naphthochinon u. Cinnamalessigester synthetisiert werden kann. Bei Anwendung von  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$  erhält man 4-Benzylbenzanthron; dieses liefert bei der Oxydation 4-Benzoylanthrachinon-1-carbonsäure, die bei der  $CO_2$ -Abspaltung 4-Benzoylanthrachinon, bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. 1,4-Dibenzoylanthrachinon gibt. Ketone entstehen auch bei der Umsetzung mit  $n-C_4H_9 \cdot MgBr$  u.  $C_6H_{11} \cdot MgCl$ , während  $tert.-C_4H_9 \cdot MgCl$  einen Alkohol liefert; die Natur der Rk.-Prodd. wurde in diesen Fällen durch Umsetzung mit  $CH_3 \cdot MgJ$  festgestellt, wobei die Ketone 1 Mol  $CH_3 \cdot MgJ$  verbrauchen, aber kein Gas entwickeln, während der Alkohol  $CH_4$  liefert. — Bei der Addition von  $R \cdot MgX$ -Verbb. an konjugierte Systeme, die einem aromat. Ring angehören, wurden bisher nur Bzl.-Derivv., aber keine partiell hydrierten Verbb. beobachtet. Es ist bei den vorliegenden Verss. anzunehmen, daß die als erste Rk.-Prodd. zu erwartenden Dihydroketone sich gleichzeitig oxydieren u. reduzieren; die Ausbeute beträgt selten über 50%, u. die Rkk. liefern große Mengen teurer Prodd., aus denen man durch Behandlung mit Chinon weitere Mengen substituierter Benzanthrone erhält. Gleichzeitige Bldg. von 1,2-Additionsprodd. erscheint nicht ausgeschlossen. — Verss., die bei der Einw. von  $R \cdot MgX$ -Verbb. auf 4-Phenyl- u. 4-Benzylbenzanthron entstehenden Verbb. zu isolieren, waren erfolglos. — Nach CLAR (C. 1932. I. 3436) u. NAKANISHI (C. 1934. II. 2218) entsteht aus Benzanthron u.  $C_6H_5 \cdot MgBr$  Bz-3-Phenylbenzanthron, das bei der Oxydation mit  $CrO_3$  Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure liefert. Nach der vorliegenden Unters. ist dies unrichtig; der Irrtum der genannten Autoren ist dadurch verursacht, daß die bei der Oxydation von I mit  $CrO_3$  entstehende Säure sich beim Erhitzen ebenso verhält wie Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure; die Methyl ester sind indessen deutlich verschieden. Die Verschiedenheit der mit  $CrO_3$  erhaltenen Säure von Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure ist schon von CHARRIER u. GHIGI (C. 1933. I. 1778) festgestellt worden. Die von CLAR u. NAKANISHI angenommene 1,6-Addition ist somit widerlegt. 1,6-Addition ist von CLAR auch bei der Einw. von  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$  auf Benzanthron angenommen worden; hierbei soll 2-Benzylbenzanthron entstehen; diese Konst. ist angenommen worden, weil beim Erhitzen mit Pt-Kohle ein mehrkerniges Keton entsteht; diesem Keton wurde die Struktur einer von DZIEWONSKI u. MOSZEW (C. 1931. I. 2875) auf anderem Wege erhaltenen Verb. zugeschrieben. Nachdem Vf. die Bldg. von 4-Benzylbenzanthron aus Benzanthron u.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$  nachgewiesen hat, ist dieses Keton wahrscheinlich als 3,4-Indenobenzanthron (II) aufzufassen. — CHARRIER u. GHIGI (l. c.) haben festgestellt, daß bei der Einw. von  $CH_3 \cdot MgJ$  auf Benzanthron 1,2- u. 1,4-Addition erfolgt u. haben festgestellt, daß mit  $C_2H_5 \cdot MgBr$  nur ein Keton (1,4-Additionsprod.) entsteht; ein Keton erhielt NAKANISHI bei der Einw. von  $n-C_4H_9 \cdot MgBr$ . Man kann nach den bisherigen Vers.-Ergebnissen annehmen, daß die Ketone stets aus der 1,4-Addition hervorgehen u. die Alkylgruppe in 4-Stellung enthalten. Die unter Carbinobldg. verlaufende 1,2-Addition ist ebenfalls möglich, dagegen erscheint 1,6-Addition ausgeschlossen. Dieses Verh. des Benzanthrons steht im Gegensatz zu dem des Anthrons, Anthrachinons u. Fluorenons, muß also auf verschiedener Lage der Doppelbindungen beruhen. Wahrscheinlich ist Benzanthron als III (vielleicht auch IV), Anthrachinon als V, Fluorenon als VI zu formulieren.

Versuche. 4-Phenylbenzanthron  $C_{23}H_{14}O$  (I), aus Benzanthron u. der 3-fachen berechneten Menge  $C_6H_5 \cdot MgBr$  in Ä. Ausbeute 42%. Prismen aus Eg., F. 186°. Addiert 1 Mol  $CH_3 \cdot MgJ$ . L. in  $H_2SO_4$  rot. 4-Benzylbenzanthron,  $C_{23}H_{16}O$ , analog mit  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ . Ausbeute 22%. Nadeln aus Eg., F. 135°. L. in  $H_2SO_4$  rot. 4-n-Heptylbenzanthron,  $C_{24}H_{24}O$ , mit  $n-C_7H_{15} \cdot MgBr$ . Ausbeute 61%. Nadeln aus A., F. 77—78°. L. in  $H_2SO_4$  orange. 4-Cyclohexylbenzanthron,  $C_{23}H_{20}O$ , mit  $C_6H_{11} \cdot MgCl$ . Ausbeute 15%. Nadeln aus A., F. 138°. L. in  $H_2SO_4$  orange. 10-Oxy-10-tert.-butylbenzanthron,  $C_{21}H_{20}O$ , aus Benzanthron u.  $tert.-C_4H_9 \cdot MgCl$ . Ausbeute 20%. Tafeln aus A., F. 140°. Entwickelt mit  $CH_3 \cdot MgJ$  1 Mol  $CH_4$ . Gibt mit  $CrO_3$  Anthrachinon-1-carbonsäure (F. 286—288° [Zers.], Methyl ester, F. 183—185°). — 4-Phenylanthrachinon-1-carbonsäure, aus I u.  $KMnO_4$  in sd. alkal. Lsg. F. 288—290° (Zers.). Gibt eine rote Hydro-sulfidküpe, die an der Luft wieder farblos wird. Methyl ester,  $C_{22}H_{14}O_4$ , aus dem Ag-Salz u.  $CH_3J$  oder aus Cinnamalessigsäuremethyl ester u.  $\alpha$ -Naphthochinon bei 180—190°. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 197—198°. Als Nebenprod. der Diensynthese entsteht 4-Phenyltetrahydroanthrachinon-1-carbonsäuremethyl ester,  $C_{22}H_{16}O_4$ , broncefarbige Tafeln aus Eg., F. 164—165°. — 1-Phenylanthrachinon, aus 4-Phenylanthrachinon-1-carbon-



säure beim Erhitzen mit Chinolin u. etwas Cu-Pulver auf 140—160°. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 176—178°. — Säure  $C_{21}H_{12}O_4$ , durch Oxydation von I mit  $CrO_3$  in sd. Eg. Fast farblos, F. 286—288° (Zers.), gibt mit  $Na_2S_2O_4$  oder mit Zn-Staub u. Alkali keine Küpe u. ist wahrscheinlich kein Anthrachinonderiv. Methyl ester,  $C_{22}H_{14}O_4$ , Nadeln aus Chlf. + Methanol, F. 216—217°. — 4-Benzoylanthrachinon-1-carbonsäure,  $C_{22}H_{12}O_5$ , aus 4-Benzylbenzanthron u.  $CrO_3$  in Eg. Nadeln aus Aceton oder Eg., F. 275—278° (Zers.), l. in  $H_2SO_4$  gelb, auf Zusatz von Cu-Pulver grün. Methyl ester,  $C_{23}H_{14}O_5$ , mit  $(CH_3)_2SO_2$  u. KOH dargestellt, gelbliche Tafeln aus Chlf. + Methanol, F. 184—185°. 1-Benzoylanthrachinon, aus 4-Benzoylanthrachinon durch  $CO_2$ -Abspaltung, F. 224 bis 227°. 1,4-Dibenzoylanthrachinon, aus 4-Benzoylanthrachinon-1-carbonsäurechlorid u. Bzl. in Ggw. von  $FeCl_3$  beim Kochen. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 225—226°. — 10-Äthoxy-10-tert-butylbenzanthron,  $C_{23}H_{24}O$ , aus der Oxyverb. u. alkoh. HCl. Nadeln aus A., F. 159—160°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 740—44. April 1935. Montreal [Kanada], McGill Univ.)

OSTERTAG.

Henry Gilman, Nathaniel O. Calloway und Robert R. Burtner, Orientierung in der Furanreihe. IX. Die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit 2-Furfurol. (VIII. vgl. C. 1934. II. 441.) Die FRIEDEL-CRAFTSSCHE Rk. mit Furfurol u. Isopropylchlorid ergibt I. Diese anomale Rk. ist anscheinend der erste unzweideutige Beweis für eine  $\beta$ -Substitution im Furankern trotz freier  $\alpha$ -Stellung. — 4-Isopropyl-2-furfurol (I),  $C_8H_{10}O_2$  (Methodik vgl. C. 1934. I. 3589). — 4-Isopropyl-5-brom-2-furan-carbonsäure (II)  $C_8H_9O_3Br$ , erhalten 1. aus I durch Oxydation u. Bromierung, 2. aus 5-Brom-2-furfurol über sein 4-Isopropylderiv. durch Oxydation (mit  $Ag_2O$ ) u. 3. durch Hydrolyse des 4-Isopropyl-5-brom-2-furan-carbonsäureäthylesters mit alkoh. KOH. Letzterer, dargestellt nach FRIEDEL-CRAFTS, hatte  $Kp_{17} 141-144^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,5072$ . — II wurde in das Chlorid,  $C_8H_9O_3ClBr$ , übergeführt ( $Kp_{15} 129-131^\circ$ ). Oxydation des  $(CH_3)_2CH-$  zu  $COOH-$  [durch folgende Kombination: a) Bromierung, b) Hydrolyse, c) Oxydation mit  $Ag_2O$  u. d) mit  $K_3Fe(CN)_6$ ] ergab 5-Brom-2,4-furandicarbonsäure (Identifizierung). — 3-Isopropylfuran, durch Decarboxylierung von 4-Isopropyl-2-furan-carbonsäure nach JOHNSON (Erhitzen mit Chinolin u. Cu-Bronze),  $Kp. 111-112^\circ$ ,  $d_{20}^{20} = 0,8929$ ,  $n_D^{20} = 1,4369$ . Mercurierung in der üblichen Weise ergab 3-Isopropyl-2-furylmercurichlorid,  $C_7H_9OClHg$ , aus A.-W. Krystalle, F. 90°. Das isomere 4-Isopropyl-2-furylmercurichlorid, aus 4-Isopropyl-2-furan-carbonsäure nach der C. 1933. II. 3850 beschriebenen Methode dargestellt, schm. bei 119—120°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 906—07. 8/5. 1935. Ames, Iowa State College.)

PANGRITZ.

Henry Gilman, R. R. Burtner, N. O. Calloway und J. A. V. Turck jr., Die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Nitroverbindungen. 3,4-Furandicarbonsäuredimethylester, der einer Kernsubstitution ziemlich widersteht, konnte mittels Essigsäureanhydrid u.  $SnCl_4$  in thiophenfreiem Bzl. acetyliert werden zu 2-Aceto-3,4-furandicarbonsäuredimethylester,  $C_{10}H_{10}O_6$ , F. 108°. — 2-Nitrofuran, Propionylchlorid u.  $TiCl_3$  (in  $CS_2$ ) gaben 5-Chlor-2-furylalkylketon,  $C_7H_7O_2Cl$ , aus wss. A. Krystalle, F. 55° (ident. mit der aus 2-Chlorfuran, Propionsäureanhydrid u.  $SnCl_4$  in Bzl. erhaltenen Verb.). — Wird Nitrobenzol mit Isopropylbromid (oder Isobutylbromid) u.  $AlCl_3$  reagieren gelassen (30 Tage bei Raumtemp.; beim Isobutylbromid durch Erhitzen in kurzer Zeit;  $CH_3Br$  u.  $C_2H_5Br$  sind wirkungslos), so findet Red. u. Chlorierung statt, es ent-

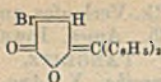


stehen zu etwa gleichen Teilen *o*- u. *p*-Chloranilin. Diskussion des Rk.-Verlaufes an Hand der Literatur. (J. Amer. chem. Soc. 57. 907—08. 8/5. 1935. Ames, Iowa State College.) PANGRITZ.

**Henry Gilman und Robert R. Burtner, Orientierung in der Furanreihe. X. Anomale Friedel-Crafts'sche Reaktionen.** (IX. vgl. vorverst. Ref.) 2-Furfurol wird bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. mit Butyl- u. Amylhaliden im Gegensatz zu Isopropylchlorid (l. c.) in 5-Stellung alkyliert, u. zwar geben im Falle des Butylchlorids sowohl *n*- als auch Isobutylchlorid wie das tert. Isomere stets 5-tert.-Butyl-2-furfurol (vgl. C. 1934. I. 862). Eine Erklärung für dieses Verh. fehlt; eine Umlagerung von 4- in 5-Stellung oder umgekehrt kommt jedenfalls unter den Bedingungen dieser Rk. nicht in Frage. Alkylierung von Benzaldehyd mittels Isopropyl- bzw. tert.-Butylchlorid erfolgt in meta-Stellung. — 5-Brom-2-furancarbonsäureäthylester ergibt mit *n*- bzw. Iso- bzw. tert. Butylhalid stets 4-tert.-Butyl-5-brom-2-furancarbonsäureäthylester. Dasselbe Prod. wird erhalten, wenn statt der Butylchloride *n*-Amyl-, *n*-Hexyl- bzw. (wie J. A. V. TURCK JR., festgestellt hat) *n*-Octadecylhalogenid verwendet wird. Unter Aufspaltung geben alle diese Alkyle die tert. Butylgruppe.

Versuche. 5-Isopropyl-2-furfurol (dargestellt aus der entsprechenden Säure),  $Kp_{11} 91^{\circ}$ ;  $n_D^{25} = 1,5085$ ;  $d_{25}^{25} = 1,0330$ ; Semicarbazon,  $C_9H_{13}O_2N_3$ , aus wss. A. Krystalle, F.  $159^{\circ}$ . Der Aldehyd ergab bei Rk. mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  kein 4-Isomeres. — 5-tert.-Butyl-2-furfurol, Darst. vgl. oben,  $Kp_{13} 93-95^{\circ}$ ;  $n_D^{25} = 1,5001$ ;  $d_{25}^{25} = 1,001$ ; Semicarbazon,  $C_{10}H_{15}O_2N_3$ , F.  $205^{\circ}$ . Die aus den verschiedenen Butylchloriden erhaltenen Verbb. wurden eingehend identifiziert: Die durch Oxydation mittels  $Ag_2O$  erhaltenen Säuren ergaben das gleiche Amid,  $C_9H_{13}O_2N$ , aus wss. A., dann PAe. Krystalle vom F.  $121^{\circ}$ ; Decarboxylierung der Säuren führte stets zum 2-tert.-Butylfuran, dessen Mercurierung zum 5-tert.-Butyl-2-furylmercurichlorid,  $C_9H_{11}OCHg$ , F.  $174-175^{\circ}$ . — 4-tert.-Butyl-2-furfurol, Darst. aus 5-Brom-2-furancarbonsäureäthylester, und mit tert.-Butylchlorid die zugehörige 4-tert.-Butylverb.,  $Kp_{13} 148-152^{\circ}$ , u. bei Hydrolyse die freie 4-tert.-Butyl-5-brom-2-furancarbonsäure,  $C_9H_{11}O_3Br$ , aus PAe., dann wss. A. Krystalle vom F.  $164^{\circ}$ , ergab. Über die 4-tert.-Butyl-2-furancarbonsäure (durch Red. mit Zn-Staub) u. deren Chlorid wurde obiger Aldehyd erhalten,  $Kp_{13} 93-95^{\circ}$ ; Semicarbazon,  $C_{10}H_{15}O_2N_3$ , F.  $187^{\circ}$ . Der Aldehyd wurde bei Behandlung mit  $AlCl_3$  (wie oben), nicht in das 5-tert.-Butylisomere umgelagert. — 5-Amyl-2-furfurol, Darst. siehe oben,  $Kp_{15} 95-98^{\circ}$ ;  $n_D^{25} = 1,4870$ ;  $d_{25}^{25} = 0,9204$ ; Semicarbazon,  $C_{11}H_{17}O_2N_3$ , F.  $196^{\circ}$ .  $Ag_2O$ -Oxydation des Aldehyds zu 5-Amyl-2-furancarbonsäure (nicht krystallisierbar), diese wurde als  $\alpha$ -Naphthalid,  $C_{20}H_{21}O_2N$ , F.  $201^{\circ}$ , identifiziert. Das Amylradikal in allen diesen Deriv. ist, auf Grund der Tendenz der verschiedenen Butylradikale, tert.-Butylderiv. zu geben, mit großer Wahrscheinlichkeit tert. — Anisaldehyd u. Isopropylchlorid ergaben in Ggw. von  $AlCl_3$  in  $CS_2$  3-Isopropyl-4-methoxybenzaldehyd,  $C_{11}H_{14}O_2$ ,  $Kp_{16} 146-150^{\circ}$ ;  $n_D^{25} = 1,5491$ ;  $d_{25}^{25} = 1,054$ . — Die Rk. zwischen Benzaldehyd u. Isopropylchlorid führte zu *m*-Isopropylbenzaldehyd (Semicarbazon  $C_{11}H_{15}ON_3$ , F.  $172^{\circ}$ ), die entsprechende mit tert.-Butylchlorid zu *m*-tert.-Butylbenzaldehyd. — Beim Erhitzen von Bzl. mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von  $SnCl_4$  8 Tage lang auf  $60^{\circ}$  findet in geringem Maße Bldg. von Acetophenon statt (N. O. CALLOWAY). — Furan kondensiert sich mit Propionylchlorid unter Bldg. von 2-Furyläthylketon in Ggw. von Zn, Sn,  $TiCl_4$  oder  $HgCl_2$ . Aus Furan u. Chloracetylchlorid (+  $AlCl_3$ ) entstand 2-Furylchlormethylketon,  $C_6H_5O_2Cl$ ,  $Kp_{27} 127-129^{\circ}$ ;  $n_D^{25} = 1,5091$ ;  $d_{25}^{25} = 1,340$ . Die Verb. reizt stark zu Tränen u. bewirkt Hautverbrennungen ohne Blasenbildung. Bei der Acylierung von Furanen scheinen die Katalysatoren in der Reihenfolge:  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ , bei Alkylierung in der Reihenfolge:  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $SnCl_4$  wirksam zu sein (N. O. CALLOWAY). — 5-Brom-2-furancarbonsäureäthylester u. *n*-Amylchlorid (bzw. *n*-Hexylbromid) ergaben nach FRIEDEL-CRAFTS in beiden Fällen 4-tert.-Butyl-5-brom-2-furancarbonsäureäthylester,  $Kp_{13} 152-155^{\circ}$  (Identifizierung). (J. Amer. chem. Soc. 57. 909—12. 8/5. 1935. Ames, Iowa.) PANGRITZ.

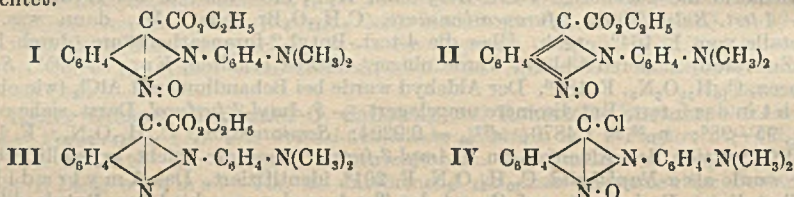
**Henry Gilman, Robert J. Vanderwal, Raymond A. Franz und Ellis V. Brown, Orientierung in der Furanreihe. Hills 3,5-Dibrom-2-furancarbonsäure.** Die von HILL u. SANGER (Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 21 [1885]. 135) beschriebene „3,5-Dibrom-2-furancarbonsäure“ ist in Wirklichkeit die 4,5-Dibrom-2-furancarbonsäure, denn die durch Ersatz des  $\alpha$ -Br-Atoms durch H erhaltene  $\beta$ -Brom-2-furancarbonsäure lieferte über die Nitrosäure (dargestellt mit  $KCN + CuCN$ ) durch Verseifung die 2,4-Furandicarbonsäure. Das aus der Dibromfurancarbonsäure durch Decarboxylierung erhaltene Dibromfuran gab in analoger Rk. die 2,3-Furandicarbonsäure. Aus dem



Äthylester der Dibromfuranocarbonsäure entstand mit  $C_6H_5MgBr$  nebenstehendes Bromcrotonlacton, das mit verd.  $NaOH$   $\alpha, \alpha$ -Diphenylacetone lieferte. Auch die von HILL angegebene Konst. für die 3-Sulfo-5-brom-, 3-Sulfo-5-chlor- u. 3,5-Dichlor-2-furanocarbonsäure scheint revisionsbedürftig zu sein. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1146. 7/6. 1935. Ames, Iowa State College.)

SCHICKE.

**I. Tanasescu und E. Tanasescu, Über die Indazole. 2-[p-Dimethylaminophenyl]-3-carbäthoxyindazol-1-oxyl.** Da das  $CH_2$  des o-Nitrophenylessigesters nach den Unters. von BORSCHÉ (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 3596) ziemlich reaktionsfähig ist, wollten Vff. den Ester zum o-Nitrophenylglyoxylsäureester oxydieren, um dann durch Verseifung u. Decarboxylierung zum o-Nitrobenzaldehyd zu gelangen. Die Oxydation wurde mit nitrosen Dämpfen in äth. Lsg. versucht, aber der Ester wurde überhaupt nicht angegriffen. Sodann wurde versucht, den Ester mit p-Nitrosodimethylanilin zum Azomethin zu kondensieren, dessen Hydrolyse den o-Nitrophenylglyoxylsäureester liefern mußte. Diese Kondensation, welche in schwach alkal. Medium ausgeführt wurde, nahm jedoch infolge der Reaktivität der  $NO_2$ -Gruppe einen unerwarteten Verlauf, denn sie ergab als Hauptprod. eine gelbe, bas. Substanz von der Bruttoformel  $C_{18}H_{19}O_3N_3$ , welche auf Grund ihrer Bldg. u. ihres chem. Verh. als ein Indazolderiv. von der Konst. I oder II erkannt wurde; Vff. bevorzugen Formel I. Die Verb. löst sich in  $HCl$  mit intensiv roter Farbe, welche nach einigen Stunden verschwindet, aber auf Zusatz von A. in intensiv blau übergeht. Diese Rk. ist charakterist. u. allgemein für Alkohole: mit  $CH_3OH$  oder Glycerin blau; mit prim. Amyl-, Benzyl-, Phenyläthylalkohol, Sorbit usw. amethystviolett; mit tertiären Alkoholen, Ketonen, Acetessigestern, Acetylacetone usw. rotviolett. — I wird durch  $Zn$ -Staub zu dem ausgesprochen bas. III reduziert u. durch sd. konz.  $HCl$  in IV umgewandelt. — SECAREANU u. LUPAS (C. 1935. II. 353 u. früher) haben über eine ganz analoge Bldg. solcher Indazol-N-oxylde berichtet.



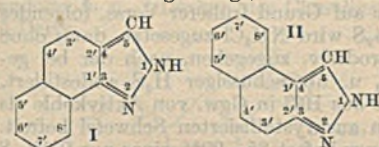
**Versuche.** 2-[p-Dimethylaminophenyl]-3-carbäthoxyindazol-1-oxyl (I),  $C_{18}H_{19}O_3N_3$ . 8,3 g o-Nitrophenylessigestern, 7 g p-Nitrosodimethylanilin u. 12 g  $Na_2CO_3$ -Pulver (oder  $Na_2PO_4$ ) in 40 cm A. 5 Stdn. gekocht, nach Erkalten Nd. abfiltriert u. gründlich mit sd. W. gewaschen. Aus Bzl. oder A. gelb, F. 212°. — 2-[p-Dimethylaminophenyl]-3-carbäthoxyindazol (III),  $C_{18}H_{19}O_2N_3$ . I mit  $Zn$ -Staub u. wenig  $CaCl_2$  in W.-A. (1:1)  $1\frac{1}{2}$  Stde. u. nach Zusatz von mehr A. noch  $\frac{1}{3}$  Stde. gekocht, sd. filtriert. Aus A. gelbgrün, F. 143°. Hydrochlorid, weiß, aus W., F. 197°. — 2-[p-Dimethylaminophenyl]-3-chlorindazol-1-oxyl (IV),  $C_{15}H_{14}ON_3Cl$ . I mit konz.  $HCl$  15 Min. gekocht, in W. gegossen, mit  $NaOH$  alkalisiert. Aus A. hellgelb, F. 167°, ll. in Mineralsäuren. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 1016—20. Juni 1935. Cluj [Rum.], Univ.) LINDENBAUM.

**Henry Wenker, Die Synthese von  $\Delta^2$ -Oxazolinen und  $\Delta^2$ -Thiazolinen aus N-Acyl-2-aminoäthanol.** Vf. überträgt die von BERGMANN u. BRAND (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 56 [1923]. 1280) beschriebene Darst. eines  $\Delta^2$ -Oxazolins aus einem N-Acyl-2-aminoalkohol auf die Formyl-, Acetyl-, Propionyl- u. Benzoylderiv. des 2-Aminoäthanol; diese wurden aus den Säuren u. 2-Aminoäthanol bei 200° erhalten. Die Cyclisierung zu den entsprechenden  $\Delta^2$ -Oxazolinen erfolgte beim Acetyl- u. Propionylderiv. durch therm. Zers., beim Benzoylderiv. durch  $P_2O_5$ ; das Formylderiv. wurde unter Abspaltung von  $CO_2$  u. Regeneration des 2-Aminoäthanol zers. Mit  $P_2S_5$  lieferten alle N-Acylderiv. die entsprechenden  $\Delta^2$ -Thiazoline.

**Versuche.** Darst. der N-Acyl-2-aminoäthanol, aus äquimol. Mengen der Säure u. des Alkohols bei 200°: Formylderiv.,  $C_3H_7O_2N$ , Kp.<sub>10</sub> 191—193°; Acetylderiv.,  $C_5H_9O_2N$ , Kp.<sub>10</sub> 195—196°; Propionylderiv.,  $C_7H_{11}O_2N$ , Kp.<sub>10</sub> 201—203°; Benzoylderiv.,  $C_9H_{11}O_2N$ , Kp.<sub>10</sub> 230—231° (wurde im Gegensatz zu Literaturangaben nicht kristallisiert erhalten). — Darst. der  $\Delta^2$ -Oxazoline: 2-Methyl- $\Delta^2$ -oxazolin, aus obigem Acetylderiv. bei 260—280°, Kp. 110—111° (Pikrat, F. 163°); 2-Äthyl- $\Delta^2$ -oxazolin, aus dem

Propionylderiv. wie voriges, Kp. 124—125° (Pikrat, F. 154°); 2-Phenyl- $\Delta^2$ -oxazolin, aus dem Benzoylderiv. mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei gewöhnlicher Temp. (Pikrat, F. 177°). — Darst. der  $\Delta^2$ -Thiazoline, durch Erhitzen der N-Acyl-2-aminoäthanoole mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>;  $\Delta^2$ -Thiazolin, Kp. 139—140° (Pikrat, F. 150—151°); 2-Methyl- $\Delta^2$ -thiazolin, Kp. 144° (Pikrat, F. 171°); 2-Äthyl- $\Delta^2$ -thiazolin, Kp. 162° (Pikrat, F. 138°); 2-Phenyl- $\Delta^2$ -thiazolin, Kp. 276—277° (Pikrat, F. 172°). (J. Amer. chem. Soc. 57. 1079—80. 7/6. 1935. Elizabeth, N. J.) SCHICKE.

V. Veselý, A. Medvedeva und E. Müller, Über die Naphthopyrazole. Beim Verkochen des diazotierten 1-Amino-2-methyl-4-nitro- (bzw. -5-brom)-naphthalins mit A. wurden früher (vgl. VESELÝ u. KAPP, C. 1926. I. 87) außer dem 2-Methyl-4-nitro- (bzw. -5-brom)-naphthalin Verb. unbekannter Konst. isoliert. Vff. machten nun die gleiche Beobachtung im Falle des diazotierten 1-Amino-2-methyl-8-chlornaphthalins u. stellten fest, daß in allen diesen Fällen Deriv. des Naphthopyrazols (I, in 4': NO<sub>2</sub>, in 5': Br bzw. in 8': Cl) entstanden. Es handelt sich hier um ein von WITT, NOELTING u. GRANDMOUGIN (Ber. dtsh. chem. Ges. 23 [1890]. 3635) beschriebenen Zers. des diazotierten p-Nitro-o-toluidins zu einem nitrierten Indazol analoge Rk. Zur Darst. von 2,8-Dimethylnaphthalin über das 1-Amino-2-methyl-8-chlor- u. 2-Methyl-8-chlornaphthalin chlorierten Vff. 2-Methyl-1-nitronaphthalin in Ggw. von FeCl<sub>3</sub> u. stellten fest, daß auch hier — wie beim 1-Nitronaphthalin — Substitution durch Cl in der 8-Stellung erfolgt, doch ist die Ausbeute schlechter als beim nichtmethylierten

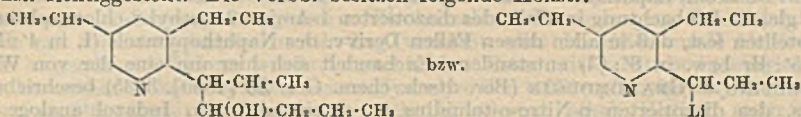


Prod. Die 8-Stellung des Cl-Atoms wurde bestätigt durch Ersatz der NH<sub>2</sub>-Gruppe im 1-Nitro-2-methyl-8-aminonaphthalin durch Cl, die zu dem gleichen Prod. führte. Nach JACOBSON u. HUBER (Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 660), durch Überführung eines o-methylierten Acylamins in das N-Nitroso-deriv. u. Verkochen des letzteren in Bzl., erhielten Vff. sowohl die Muttersubstanz der obigen Naphthopyrazole, das Naphtho-[1',2':3,4]-pyrazol (I), als auch das Naphtho-[1',2':4,3]-pyrazol (II).

Versuche. 1-Nitro-2-methyl-8-chlornaphthalin, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl, 1. durch Chlorieren von 1-Nitro-2-methylnaphthalin in Acetylentetrachlorid (+ FeCl<sub>3</sub>), 2. aus diazotiertem 1-Nitro-2-methyl-8-aminonaphthalin (+ CuCl), gelbe Krystalle aus A. oder Essigsäureanhydrid, F. 114°. — 1-Amino-2-methyl-8-chlornaphthalin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NCl, durch allmähliches Zugeben einer alkohol. Lsg. des vorigen zu Fe-Feilicht in h. W. (+ Essigsäureanhydrid), Nadelchen aus A., F. 89°; Acetylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ONCl, Nadelrosetten aus A., F. 214—215°. — 8'-Chlornaphtho-[1',2':3,4]-pyrazol, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl, 1. durch Verkochen der Diazolsg. aus dem Hydrochlorid des vorigen in A., 2. aus 1-Acetamino-2-methyl-8-chlornaphthalin in Essigsäureanhydrid u. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Erhitzen der Nitroverb. in Bzl., aus A., Bzl. oder Essigsäureanhydrid, F. 159°; Acetylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Cl, Nadeln aus A., F. 196°. — 4'-Nitronaphtho-[1',2':3,4]-pyrazol, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch Verkochen der Diazolsg. aus dem Sulfat des 1-Amino-2-methyl-4-nitronaphthalins in A., Herauslösen des 2-Methyl-4-nitronaphthalins aus dem Rk.-Gemisch mit A. u. Krystallisieren des Rückstandes aus Essigsäureanhydrid, gelbe Nadeln, F. 304—305°; Acetylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, verfilzte Nadeln aus A., F. 196—197°. — 5'-Bromnaphtho-[1',2':3,4]-pyrazol, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Br, aus dem Sulfat des 1-Amino-2-methyl-5-bromnaphthalins wie voriges (Trennung vom 2-Methyl-5-bromnaphthalin durch W.-Dampfdest.), aus A., dann Essigsäureanhydrid bräunliche Nadeln, F. 249—250°, beim Fällen aus alkohol. Lsg. mit W., F. 202—204°; Acetylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Br, perlmutterglänzende Nadeln aus A., F. 168°. — N-Nitroso-1-acetamino-2-methylnaphthalin, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 1-Acetamino-2-methylnaphthalin in Eg. ausfrieren u. die feinkrystallisierte M. mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> behandeln, aus Essigsäureanhydrid, F. 82° (Zers.); bei sehr langsamem Erhitzen in dünner Schicht ohne Schmelzen Übergang in Naphthopyrazol, beim Erhitzen in dicker Schicht Selbstzers. bei 50—60°. — Naphtho-[1',2':3,4]-pyrazol, C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, durch Kochen des vorigen in Bzl. oder Toluol, aus Bzl. oder A. gelbliche Krystalle, F. 158°; Pikrat, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orange Krystalle aus A., F. 193°; Acetylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 108—109°. — 1-Methyl-2-aminonaphthalin, aus 1-Methyl-2-naphthol (durch Red. von 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthylmethan nach FRIESE u. HÜBNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 441) nach BUCHERER mit NH<sub>3</sub>-Sulfit-NH<sub>3</sub> bei 163—165°, F. 50—51°; Acetylderiv., F. 188°. — N-Nitroso-2-acetamino-1-methylnaphthalin, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Nitrosierung des vorigen Acetylderiv. wie oben, gelbe Krystalle aus Essigsäureanhydrid, F. 91° (Zers.); beim Schmelzen Übergang in das Naphthopyrazol. — Naphtho-[1',2':4,3]-

pyrazol, durch Kochen des vorigen in Xylol, Bzl. oder PAc., gelbe Krystalle aus A., Bzl. oder Xylol, F. 231°; *Pikrat*, gelbe Krystalle, F. 217—218°; *Ag-Salz*,  $C_{11}H_8N_2Ag$ , mit ammoniakal.  $AgNO_3$ ; *Acetylderiv.*, Krystalle aus A., F. 116,5°. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 7. 228—38. April/Mai 1935. Brünn [Tschech.], Techn. Hochschule.)

**Ernst Bergmann**, *Die Tschitschibabinsche Kondensation des Butyraldehyds mit Ammoniak*. Die in der gleichlautenden Arbeit von HASKELBERG (vgl. C. 1935. I. 3791) für das Kondensationsprod. aus 2-Propyl-3,5-diäthylpyridin mit Butyraldehyd u. für die Li-Verb. des 2-Propyl-3,5-diäthylpyridins wiedergegebenen Formelbilder werden richtiggestellt. Die Verb. besitzen folgende Konst.:



(J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 534—35. 31/5. 1935. Rehovoth, Palestine, The Daniel Sieff Res. Inst.)

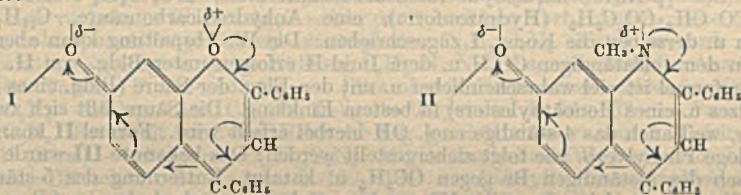
**I. T. Strukow**, *Gewinnung von 6-Methoxy-8-aminochinolin*. Nachdem sich Schwierigkeiten bei der techn. Darst. der obigen Verb. durch Red. des 6-Methoxy-8-nitrochinolins mittels  $Fe + HCl$  gezeigt hatten, wurde auf Grund früherer Verss. folgendes Verf. ausgearbeitet: Zu einer alkoh. Lsg. von  $Na_2S$  wird  $NH_4Cl$  zugesetzt, dann ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene  $NaCl$  das Nitroderiv. zugegeben, nach der bei gewöhnlicher Temp. erfolgten Red., der A.,  $NH_3$  u. überschüssiger  $H_2S$  abdestilliert, der Rückstand mit W. von  $NaCl$  befreit, die Base aus  $HCl$  in Ggw. von Aktivkohle als Hydrochlorid krystallisiert u. so gleichzeitig vom auskrystallisierten Schwefel befreit. Die Zers. des Hydrochlorids mit 20%ig. Natronlauge liefert 85—90% eines nur 0,3% S enthaltenden Prod. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewticheskaja Promyshlennost] 1934. Nr. 5. 19—21.)

**Ernst Koenigs und Maria von Loesch**, *Über 4-Hydrazinochinaldine*. Vff. haben beim Erhitzen von 4-Chlorchinaldinen mit Hydrazinhydrat in A. auf dem Wasserbad Prodd. erhalten, die sich in ihren Eigg. wesentlich von den von MARCKWALD u. CHAIN (vgl. C. 1900. II. 339) dargestellten Verb. unterscheiden. Die so erhaltenen Prodd. geben beim Behandeln mit  $CuSO_4$  in saurer Lg. Stickstoff ab. Sie lassen sich glatt zu den entsprechenden Aminen reduzieren u. liefern bei der Einw. von salpetriger Säure Azide. Dadurch sind sie als echte Hydrazine charakterisiert. Im Gegensatz dazu geben die von MARCKWALD u. CHAIN beschriebenen Substanzen mit  $CuSO_4$  eine Doppelverb., aus der unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden kann. Mit salpetriger Säure resultieren 2 isomere Verb. unbekannter Konst. — 4-Hydrazinochinaldin  $C_{10}H_{11}N_3$ , Nadeln, F. 200° (Zers.). *Sulfat*, Nadeln, F. 234—285° (Zers.), *Hydrochlorid*, Prismen, F. 306° (Zers.). *Pikrat*, gelbe Prismen aus A., F. 204° (Zers.). — 4-Chinaldylazid,  $C_{10}H_9N_4 \cdot 2H_2O$ , Nadeln, F. 78°. *Pikrat*, F. 181° (Zers.). — 4-Hydrazino-6-methoxychinaldin,  $C_{10}H_{13}ON_3$ , aus h. W. Prismen, F. 208°. *Sulfat*, gelbliche Prismen, F. 310° (Zers.). *Pikrat*, Zers. bei 191°. — 6-Methoxy-4-chinaldylazid,  $C_{11}H_{10}ON_4 \cdot H_2O$ , Nadeln, F. 106—107°. *Hydrochlorid*,  $C_{11}H_{11}ON_4Cl$ , gelbe Nadeln, Zers. bei 195°. — 4-Amino-6-methoxychinaldin,  $C_{11}H_{12}ON_2$ , Prismen, F. 211 bis 213°. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 250° (Zers.). — 4-Hydrazino-6-äthoxychinaldin,  $C_{12}H_{15}ON_3 \cdot H_2O$ , grünliche Nadeln, F. 180°. *Sulfat*, bräunliche Prismen, F. 276° (Zers.). *Hydrochlorid*,  $C_{12}H_{17}ON_3Cl_2$ , braungelbe Nadeln, Zers. bei 300°. *Pikrat*, Zers. bei 193°. — 6-Äthoxy-4-chinaldylazid,  $C_{12}H_{12}ON_4$ , aus W. Nadeln, aus wenig A. Pyramiden, F. 108°. *Pikrat*,  $C_{12}H_{15}O_2N_4$ , gelbe Nadeln, Zers. bei 183°. Durch Einw. von salpetriger Säure auf das Diaminochinaldin nach MARCKWALD u. CHAIN entstehen: *Prod. I*,  $C_{10}H_8N_4$ , aus W. Nadeln, F. 126°. *Prod. II*,  $C_{10}H_8N_4$ , aus h. Eg. gelbliche Nadeln, F. 342°. (*Hydrochlorid*,  $C_{10}H_9N_4Cl$ , gelbliche Nadeln.) — 6-Methoxydiaminochinaldin nach MARCKWALD,  $C_{11}H_{13}ON_3$ , aus W. Nadeln, F. 100—103°. *Hydrochlorid*, Spieße, Zers. bei 270°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 202° (Zers.). — Durch Einw. von salpetriger Säure auf das 6-Methoxydiamin entstehen: *Prod. I*,  $C_{11}H_{10}ON_4$ , aus Eg. Nadeln, F. 186°. *Prod. II*,  $C_{11}H_{10}ON_4$ , aus A. Nadeln, F. 305°. — 6-Äthoxydiaminochinaldin nach MARCKWALD,  $C_{12}H_{15}ON_3$ , aus W. Nadeln, F. 116—117°. *Pikrat*, gelbe Prismen aus A., F. 200° (Zers.). Durch Einw. von salpetriger Säure auf das 6-Äthoxydiamin entstehen: *Prod. I*,  $C_{12}H_{12}ON_4$ , aus Eg. glänzende Blättchen, F. 212°. *Prod. II*,  $C_{12}H_{12}ON_4$ , aus Eg. grüngelbliche Prismen, Zers. oberhalb 292°. *Hydro-*

chlorid, gelbe Nadeln, Zers. bei 265°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 143. 59—69. 25/5. 1935.)

BORCHERT.)

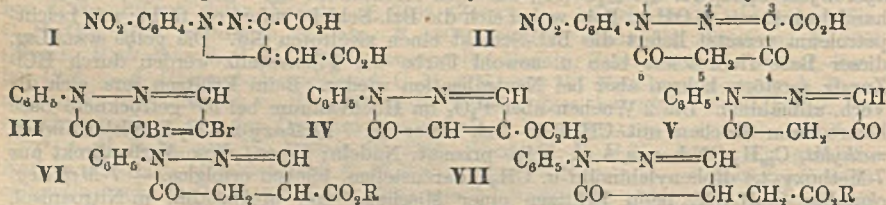
H. Lempert und Robert Robinson, *Ein Beispiel von Anhydroniumbasenbildung in der Chinolinreihe*. Vff. untersuchten, ob die Analogie, die sich zwischen Pyron u. Pyridon findet, auch zwischen Benzopyrylium- u. Chinolinderiv. besteht. Hierzu wurde das Verh. der Methoxyhydroxyde von 7-Oxychinolin untersucht. Weder 7-Oxychinolin- noch 7-Oxy-2,4-dimethylchinolinmethosalze ließen beim Behandeln mit Alkalien die Bldg. äth. oder benzollöslicher Basen erkennen, während 7-Oxy-2,4-diphenylchinolinmethosulfat eine Base (II) lieferte, die mit Bzl. eine rote Lsg. gab u. durch  $\text{CH}_3\text{J}$  in 7-Methoxy-2,4-diphenylchinolinjodmethylat übergeführt wurde. Demnach ist diese Anhydroniumbase ein Analogon zu I (vgl. ARMIT u. ROBINSON, J. chem. Soc. London 127 [1925]. 1604) bzgl. Eigg. u. Rkk. Scheinbar wird die Tendenz zur Bldg. der chinoiden Struktur in den nichtarylierten 7-Oxychinolinen durch die große Affinität des N zu seiner Ladung unterdrückt. Diese Affinität wird durch Phenylsubstitution vermindert. — m-Anisidin lieferte bei der SKRAUPschen Synthese 7-Methoxychinolin, dessen Konst. durch Überführung in 7-Oxychinolinjodmethylat bewiesen wurde. Beim Ringschluß des Anils aus m-Anisidin u. Acetylaceton mit Phosphorylchlorid entstanden 2 Verb., von denen die höherschmelzende (die in weit größerer Menge entstand) als die 7-Verb. aufzufassen ist, wie sich aus dem Vergleich der FF. anderer 5- u. 7-Deriv. des Chinolins ergibt. Die andere Verb. ist wahrscheinlich das 5-Deriv.



Versuche. m-Anisidin, aus m-Nitroanisol in A. mit konz.  $\text{HCl}$  u. Fe-Spänen; Kp.<sub>13</sub> 125°. — Phenyl- $[\beta$ -m-methoxyanilinostryryl]-keton,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , aus Dibenzoylmethan, m-Anisidin u. Essigsäure beim Kochen (10 Min.) u. anschließendem Aufbewahren (4 Tage); fraktionierte Dest. des Rk.-Prod. lieferte ein rötlichbraunes Öl (Kp.<sub>1-2</sub> 250—258°), das beim Aufbewahren teilweise kristallisierte; aus h.  $\text{CH}_3\text{OH}$  schieden sich 2 Schichten ab, von denen die untere endlich zu einer gelben M. kristallisierte, die aus A.-Leichtpetroleum hellgelbe Nadeln bildete, F. 75—76°. — 7-Methoxy-2,4-diphenylchinolin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ON}$ , aus vorigem in Essigsäure mit trockenem  $\text{HCl}$  bei 0°, Ausfällen des Hydrochlorids mit A. u. anschließende Behandlung mit wss.  $\text{NH}_3$ ; beim schnellen Verdampfen der benzol. Lsg. wurden Platten erhalten, F. 102°. Die neutralen Lsgg. dieser Base zeigten violette Fluoreszenz u. die gelbe Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (blaue Fluoreszenz) scheidet auf Zusatz von W. das swl. Sulfat ab. Pikrat, aus Aceton gelbe Prismen, F. 200°. Methosulfat,  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{NS}$ , aus Aceton faserige Nadeln, F. 230—235°. — 7-Oxy-2,4-diphenylchinolin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}$ , aus m-Aminophenol u. Dibenzoylmethan über das Anil (F. 172°); F. 272°. — Anhydroniumbase des 7-Oxy-2,4-diphenylchinolinmethoxyhydroxyds,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ON} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  (II), aus dem Methosulfat der vorigen Verb. beim Behandeln mit wss.  $\text{KOH}$  u. Bzl., wobei sich die Bzl.-Schicht sofort rot färbt; mit Leichtpetroleum versetzt liefert die Bzl.-Schicht einen ziegelroten Nd. Die gelbe wss. Lsg. dieser Base fluoresciert blau u. sowohl Farbe wie Fluoreszenz werden durch  $\text{HCl}$ -Zusatz zerstört, kehren aber bei Neutralisation wieder. Beim Erhitzen zers. sich die Verb. allmählich. Die 2 Wochen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Hochvakuum bei 50° getrocknete Base liefert beim Kochen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in Bzl. unter  $\text{N}_2$  7-Methoxy-2,4-diphenylchinolinjodmethylat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ONJ}$ , aus A.-Ä. gelbe prismat. Nadeln; Vers., diese Verb. direkt aus 7-Methoxy-2,4-diphenylchinolin u.  $\text{CH}_3\text{J}$  darzustellen, blieben erfolglos. — 7-Methoxychinolin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ , beim Erhitzen einer Mischung von m-Anisidin, m-Nitroanisol, trockenem Glycerin u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 150—158°; die Base wurde über das Chromat gereinigt, Kp.<sub>12</sub> 145—147°. Platinichlorid, braungelber Nd. Pikrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ , aus A. gelbe prismat. Nadeln, F. 216°. Jodmethylat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ONJ}$ , aus A. glänzendgelbe Nadeln, die bei 190° dunkeln u. bei 204° unter Zers. schmelzen. Beim Erhitzen mit  $\text{HJ}$  u. Phenol entstand 7-Oxychinolinjodmethylat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ONJ}$  (d. Ref.; im Original  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ONJ}$ ), aus A. hellgelbe flache Nadeln, F. 245° (Zers.). — Methyl- $\beta$ -m-methoxyanilino- $\alpha$ -propenyl]-keton (III),  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , beim Erhitzen einer Mischung von m-Anisidin,

Acetylaceton u. wasserfreiem CaCl<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub> auf ca. 140° (70 Min.); hellgelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 170—178°. — 7-Methoxy-2,4-dimethylchinolin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON, aus vorigem mit HCl in Essigsäurelsg. bei 0° über das Hydrochlorid (C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON, HCl); gelbes, dickes Öl, Kp.<sub>25</sub> 180—185°. Pikrat, F. 215°. Jodmethylat, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>ONJ, aus A. gelbe Nadeln, F. 238° (Zers. u. Dunkelfärbung); Entmethylierung lieferte 7-Oxy-2,4-dimethylchinolin-jodmethylat, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ONJ, aus A. bräunlichgelbe, federartige Nadeln, F. 265° (Zers.). Dunkelfärbung von 256° an; Einw. von Alkali auf dieses Salz in wss. Lsg. lieferte keine benzol- oder ätherlösliche Verb., sondern nur das quaternäre Hydroxyd oder Oxydationsprodd. — Wurde III mit Phosphorylchlorid gekocht, so entstand beim Behandeln des Rk.-Prod. mit verd. wss. NH<sub>3</sub> ein Basengemisch (Kp.<sub>10</sub> 135—160°), das nicht direkt in die Komponenten zerlegt werden konnte. Das aus dem Öl erhaltene Gemisch der Jodmethylate hinterließ beim Behandeln mit w. A. einen Rückstand, aus dem nach Umkrystallisieren lange gelbe Nadeln, F. 230° (Zers.), erhalten wurden, die aus nahezu reinem 7-Methoxy-2,4-dimethylchinolinjodmethylat bestanden. Aus dem alkoh. Filtrat wurden kleine, bräunlichgelbe Nadeln isoliert, die bei 160° sintern, bei 165° dunkel werden u. bei 180° unter Zers. schmelzen. Diese Verb. ist höchstwahrscheinlich 5-Methoxy-2,4-dimethylchinolinjodmethylat. (J. chem. Soc. London 1934. 1419—22. Manchester, Univ., Oxford, Univ., The Dyson Perrins Lab.) CORTE.

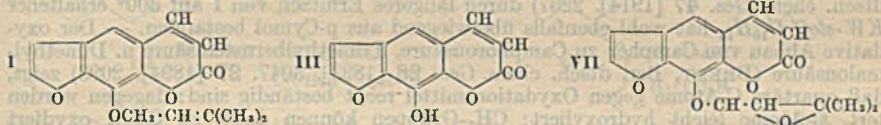
**Adolf Sonn**, *Zur Kenntnis der Ringbildung bei heterocyclischen Verbindungen*. BÜLOW u. HÖPFNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 71) haben durch alkal. Verseifung des [p-Nitrobenzolazo]-acetondicarbonsäureesters, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·N:C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Hydrazonform), eine Anhydroadicarbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, erhalten u. derselben die Konst. I zugeschrieben. Die W.-Abspaltung kann aber auch zwischen dem endständigen CO<sub>2</sub>H u. dem Imid-H erfolgen unter Bldg. von II. Diese Sechsringsformel ist viel wahrscheinlicher u. mit den Eigg. der Säure (Bldg. eines Monon-H<sub>4</sub>-salzes u. eines Monoäthylesters) in bestem Einklang. Die Säure läßt sich zweibas. titrieren, weil auch das 4-ständige enol. OH hierbei erfaßt wird. Formel II konnte für die analoge Phenylverb. wie folgt sichergestellt werden: Das bekannte III wurde durch Austausch des 4-ständigen Br gegen OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. katalyt. Entfernung des 5-ständigen Br in IV umgewandelt. Dasselbe IV wurde aus dem Anhydroderiv. der [Benzolazo]-acetondicarbonsäure durch Decarboxylierung u. Äthylierung erhalten, woraus sich für das Decarboxylierungsprod. der Säure Formel V ergibt. Ferner konnte obige 4-Aethoxy-5-bromverb. durch Erhitzen mit HJ direkt in V übergeführt werden. — Vers., den [Benzolazo]-diäthylacetondicarbonsäureester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·N:C(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO·C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, in analoger Weise zu cyclisieren, waren erfolglos. — (Mit W. LITTEN.) WISLICENUS u. Mitarbeiter (Liebigs Ann. Chem. 363 [1908]. 354) haben den Formylbernsteinsäureester mit Phenylhydrazin kondensiert u. die Frage offen gelassen, in welcher Weise der Ringschluß erfolgt; sie halten aber die Pyridazinonformel VI für wahrscheinlich. Vff. haben die Kondensation wiederholt u. bewiesen, daß nicht VI, sondern 1-Phenylpyrazolon-(5)-essigsäureester-(4) (VII) vorliegt, denn sie haben die freie Säure durch Lösen von 1-Phenylpyrazolon-(5) in 1 Mol. verd. Lauge u. Erwärmen mit Na-Chloracetat erhalten. Durch Oxydation dieser Säure mit KMnO<sub>4</sub> (WISLICENUS) oder HNO<sub>2</sub> (Vff.) werden 2 Moll. unter Eliminierung von 2 H verkettet. — Auch die von V. ROTHENBURG (J. prakt. Chem. [2] 51 [1895]. 140) durch Kondensation des Formylbernsteinsäureesters mit Hydrazin dargestellte Verb. ist kein Pyridazinon-, sondern ein Pyrazolonderiv.



Versuche. (Mit H. Laurien, K. Schützler u. W. Meyer.) 1-Phenylpyridazinon-(4,6)-carbonsäure-(3) (analog II), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Acetondicarbonsäureester mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N:N·Cl gekuppelt, direkt u. durch Ausäthern isoliertes Öl in verd. NaOH gel., nach 2 Stdn. mit Säure gefällt. Aus A. gelbliche Krystalle, F. 244—255° unter CO<sub>2</sub>-Verlust. — Äthylester, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Entstand als Nebenprod. bei dem Vers., den [Benzolazo]-acetondicarbonsäureester mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa zu äthylieren. Aus Lg. (Kohle) Nadelbüschel, F. 121—122°. — Methylester, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus der Säure in CH<sub>3</sub>OH

mit HCl-Gas. Aus A., F. 138°. — *Anilid*, aus Lg. Blättchen, F. 177—178°. — *1-Phenyl-4-methoxy-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-methylester*,  $C_{13}H_{12}O_4N_2$ . Aus obiger Säure mit äth.  $CH_2N_2$ . Aus verd. A., F. 154°. — *1-Phenylpyridazindion-(4,6)* (V),  $C_{10}H_8O_2N_2$ . Obige Säure bis zur beendeten  $CO_2$ -Entw. über den F. oder in konz.  $H_2SO_4$  auf 240° erhitzt, in diesem Falle auf Eis gegossen, mit Soda neutralisiert u. ausgeäthert. F. 221 bis 222°. — *1-Phenyl-5-äthylpyridazindion-(4,6)-carbonsäure-(3)*. Wie oben mit Äthylacetondicarbonsäureester. Zers. 250°. — *1-Phenyl-4-äthoxy-5-brompyridazon-(6)*,  $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$ . 1-Phenyl-4,5-dibrompyridazon-(6) (III; BISTRZYCKI u. SIMONIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 32 [1899], 534) in A. mit 1 Mol.  $C_2H_5OK$  oder KOH 3 Stdn. gekocht, mit W. bis zur Trübung verd. Aus A., F. 135°. — *1-Phenyl-4-methoxy-5-brompyridazon-(6)*,  $C_{11}H_9O_2N_2Br$ . Analog. — *1-Phenyl-4-äthoxy-pyridazon-(6)* (IV),  $C_{12}H_{12}O_2N_2$ . 1. Durch katalyt. Red. des vorvorigen. 2. V in A. mit Überschuß von  $C_2H_5Br$  u.  $C_2H_5ONa$  neutral gekocht, im Vakuum stark eingengt, mit W. verd. Aus Lg. Nadeln, F. 124—125°. — *1-Phenyl-5-brompyridazindion-(4,6)*,  $C_{10}H_7O_2N_2Br$ . Durch längeres Kochen von III in A. mit verd. NaOH. F. 270°, ll. in Alkali. — *1-Phenyl-4-[methyldamino]-5-brompyridazon-(6)*,  $C_{11}H_{10}ON_3Br$ . III u.  $CH_3 \cdot NH_2$  in absol. A. 5 Stdn. auf 105—110° erhitzt, A. abdest. Aus verd. A., F. 158—159°. — *4-[Benzylamino]-verb.*,  $C_{11}H_{14}ON_3Br$ , aus A. Prismen, F. 203°. — *4-[Diäthylamino]-verb.*,  $C_{11}H_{16}ON_3Br$ , aus A. rhomb. Tafeln, F. 92—93°. — *4-[Dimethylamino]-verb.*,  $C_{12}H_{12}ON_3Br$ , aus A. Nadeln, F. 116°. — *Quartäres Salz*  $C_{13}H_{18}ON_3Br_2$ . Aus A. (fraktioniert) blätterige Krystalle. Daneben vorige Verb. — *Pikrat des Trimethylammoniumacetaldehydphenylhydrazons* (?),  $C_{17}H_{22}O_8N_2$ . Aus vorigem in W. mit  $Ag_2O$  neben der vorvorigen Verb. Aus A., Zers. > 280°. — *[Benzolazo]-oxaldiäthylacetessigsäureäthylester*,  $C_{20}H_{26}O_6N_2$ . Ester in verd. A. gel., Na-Acetatlg. zugefügt u. unter Kühlung  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ -Lsg. eingetroppt. Aus  $CH_3OH$  hellgelbe Tafeln, F. 112—112,5°. — *[Benzolazo]-diäthylacetondicarbonsäureäthylester*,  $C_{19}H_{20}O_5N_2$ . Analog. Aus  $CH_3OH$  hellgelbe Krystalle, F. 76—77°. — *Freie Säure*,  $C_{15}H_{18}O_5N_2$ . Ester mit verd. NaOH bis zur Lsg. geschüttelt usw. Aus A. Tafeln, F. 150 bis 151° (Zers.). — *Anhydrid*,  $C_{15}H_{16}O_4N_2$ . Mit Acetanhydrid (W.-Bad). Aus Lg. goldglänzende Blättchen oder Nadeln, F. 159—160°. — *Diäthylbrenztraubenaldehydphenylhydrazon*,  $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$ . Alkal. Lsg. obiger Säure auf W.-Bad erwärmt, Öl ausgeäthert. Aus  $CH_3OH$  große Krystalle, F. 78—79°. —  *$\alpha$ -Diäthyloxalaldehydphenylhydrazon*,  $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . Dieselbe Säure in A. erhitzt. Aus  $CH_3OH$  oder A. gelbe Nadeln, F. 68 bis 69° (Liebigs Ann. Chem. 518. 290—98. 13/6. 1935. Königsberg, Univ.) Lb.

**Ernst Späth** und **Herbert Holzen**, XV. Mitteilung über natürliche Cumarine: *Teilsynthese des Imperatorins und Darstellung des Oxyimperatorins*. (XIV. Mitt. vgl. C. 1935. II. 386.) *Xanthotoxol* (III) gibt in absol. Ä. mit Na-Methylat das Na-Salz, dieses mit  $\gamma, \gamma$ -Dimethylallylbromid (*Isoprenhydrobromid*) beim Kochen bis zur neutralen Rk. *Imperatorin*,  $C_{16}H_{14}O_4$  (I); F. 101°; gibt, wie das natürliche Prod., bei 1 mm u.



190° u. Sublimation im Hochvakuum bei 200° das isomere *Alloimperatorin*. — In methylalkoh. Lsg. wird die Bldg. von I nicht erreicht. — Vielleicht erzeugt die Pflanze zunächst Xanthotoxol, u. führt dies erst sekundär in I über; indem sich Isopren an III unter Verschwinden der einen Doppelbindung u. Wanderung der zweiten in die 2,3-Stellung anlagert. — Bei der Einw. von Benzopersäure auf Imperatorin I in Chlf. bei 20° entsteht das I entsprechende *Oxyimperatorin*,  $C_{16}H_{14}O_5$  (VII); aus Chlf.-Ä., F. 115—116°; geht im Hochvakuum bei 190—200° Luftbadtemp. über u. zeigt dann denselben F. — Ist wahrscheinlich auch in der Meisterwurz vorhanden, obgleich seine Isolierung noch nicht gelungen ist. (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 1123—25. 12/6. 1935. Wien, Univ.)

BUSCH.

**Ernst Späth** und **Friedrich Kuffner**, *Bemerkungen zu Mitteilungen von J. P. Wibaut, M. Ehrenstein, K. Kindler, W. M. McCord, G. Schroeter, J. N. Ráy und deren Mitarbeitern*. Zu WIBAUT (C. 1935. II. 54) bemerkten Vff., daß es ihnen leid tut, seine Enters. nicht zitiert zu haben; als Mangel der Arbeiten von WIBAUT wird festgestellt, daß ihm die katalyt. Hydrierung des *Nicotyrins* zum *Nicotin* nicht gelungen ist. — EHRENSTEIN u. a. (C. 1934. I. 2739 u. früher) haben nicht die von SPÄTH u. a.

(C. 1930. I. 1621 u. früher) vorgenommenen *Dehydrierungen hydrierter Isochinoline* genannt. — KINDLER u. PESCHKE (C. 1934. I. 3346) haben die Arbeit von SPÄTH u. BERGER (C. 1930. II. 2783) über den Aufbau des *Tetrahydropapaverins* überschauen u. erwähnen nicht, daß von SPÄTH u. BURGER (C. 1927. I. 2832) schon die katalyt. Dehydrierung von *Dihydro-* u. *Tetrahydropapaverin* zu *Papaverin* beschrieben wurde. — Unrichtig ist die Angabe von MC CORD (C. 1932. I. 217) über geringe Ausbeute von *Syringaldehyd* aus *Carbäthoxysyringensäure* nach SPÄTH (C. 1921. III. 346); sie ist ähnlich der nach der Methode von jenem erhaltenen. — SCHROETER u. a. (C. 1932. I. 2183) geben nicht an, daß SPÄTH u. KOLLER (C. 1924. I. 336. 1926. I. 672) lange vor ihnen zwei Synthesen des *Ricinins* durchgeführt haben. — Während MOHUNTA u. RAY (C. 1934. II. 2531) angeben, daß die Konst. des *Corydalins* noch nicht vorher durch Synthese bestätigt wurde, haben SPÄTH u. DOBROWSKY (C. 1925. II. 1165) schon früher eine Synthese des *Corydalins* u. ähnlicher Verb. beschrieben. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1125—27. 12/6. 1935. Wien, Univ.)

BUSCH.

G. Menschikow, I. Lossik und A. Orechow, *Über die Alkaloide der Anabasis Aphylla. Oxydation des Benzoylanabasins mittels Kaliumpermanganat.* (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 6. 7—8. — C. 1934. II. 1628.)

BERSIN.

A. P. Orechow und N. F. Proskurnina, *Die Untersuchung der Alkaloide von Salsola Richteri.* II. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 5. 5—10. — C. 1934. II. 252.)

BERSIN.

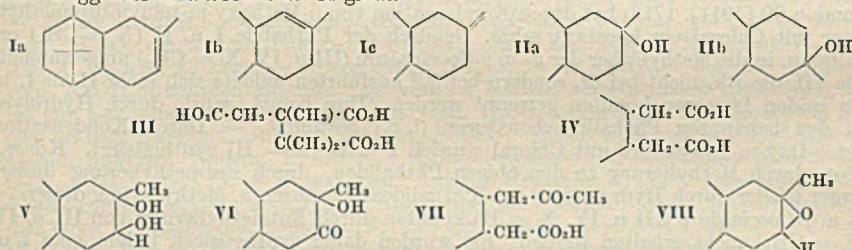
D. H. Peacock und J. C. Chowdhury, *Ein neues Alkaloid aus der Rinde von Holarrhena antidysenterica.* In der unter dem Namen „lettöl“ in Burma als Heilmittel verwendeten Rinde von *Holarrhena antidysenterica* wurde ein Gesamtalkaloidgeh. von 1,2—1,36% u. in einer Menge von weniger als 0,1% ein von den bisher darin festgestellten verschiedenen Alkaloid *Lettocin*,  $C_{17}H_{25}O_2N$ , hellbraunes Pulver (aus Chlf.-P.Ae.), F. 350—352°, l. in A. u. Chlf., wl. in A. u. P.Ae., mittels seines in W. wl. Hydrochlorids ermittelt. *Hydrojodid*,  $C_{17}H_{25}O_2N \cdot HJ$ , gelblichbraunes Pulver (aus A.), F. 256° Zers. *Pikrat*, Krystalle (aus A.), F. 198°. *Jodmethylat*,  $C_{18}H_{28}O_2NJ$ , Krystalle (aus Methylalkohol), F. 235°. (J. chem. Soc. London 1935. 734—35. Juni. Rangoon, Univ. Coll.)

BEHRLE.

W. Treibs, *Konstitutionsaufklärung einiger Sesquiterpene durch starken oxydativen Abbau.* I. Mitt. *Cedren* und *Cedrol*. Über die Konst. des tricycl. Sesquiterpens *Cedren* (I) u. des zugehörigen tert. Alkohols *Cedrol* (II) ist bisher nur wenig bekannt, weil gelinde Oxydation ausschließlich an einem Ring angreift, während der Rest des Moleküls unberührt bleibt. Die Dehydrierung mit S liefert keinen Naphthalin-KW-stoff. Vf. erhielt nun beim Leiten von I über Ni-Bimsstein bei 420—450° bei 30% p-Cymol; die Refraktion des anscheinend unveränderten Anteils deutet auf intermediäre Bldg. von Isoamylcymol, das weiter in Cymol u. Amylen zerfällt. Ein von SEMMLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 47 [1914]. 2257) durch längeres Erhitzen von I auf 300° erhaltener KW-stoff  $C_{16}H_{16}$  hat wohl ebenfalls überwiegend aus p-Cymol bestanden. — Der oxydative Abbau von Campher zu Camphoronsäure, Trimethylbernsteinsäure u. Dimethylmalonsäure (BREDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 26 [1893]. 3047. 27 [1894]. 2093) zeigt, daß quartäre C-Atome gegen Oxydationsmittel recht beständig sind; dagegen werden tert. C-Atome leicht hydroxyliert;  $CH_3$ -Gruppen können dabei zu  $CO_2H$  oxydiert werden. Wenn die  $(CH_3)_2CH$ -Gruppe des p-Cymols beim therm. Abbau von I aus einem quartären C-Atom durch Lösen einer Haftstelle neu entsteht, müßten bei starkem oxydativem Abbau von I Säuren erhalten werden, die die quartäre Gruppierung noch enthalten. Vf. oxydierte natürliches u. künstliches Cedren mit  $KMnO_4$  in wss. Aceton. Das künstliche Cedren läßt sich leichter u. vollständiger in Säuren überführen als das natürliche; von den Abbauprodd. konnten das Keton  $C_{14}H_{24}O$  u. das Diketou  $C_{15}H_{24}O_2$  bisher nur aus natürlichem Cedren erhalten werden. Bei weiterer Behandlung der Oxydationsprodd. mit  $KMnO_4$  in wss. Lsg. bis zur Wasserlöslichkeit der Säuren erhielt Vf. reichliche Mengen Dimethylmalonsäure u. etwas asym. Dimethylbernsteinsäure. Größere Bruckstücke erhielt Vf. aus dem chem. einheitlicheren künstlichen Cedren durch Oxydation in Acetonlsg. u. Abbau der Oxydationsprodd. mit  $HNO_3$  (D. 1,4); hierbei entstand neben wenig Dimethylmalonsäure, Trimethylbernsteinsäure u. Bernsteinsäure ein Gemisch von Tricarbonsäuren  $C_9H_{14}O_6$ , aus dem Camphoronsäure (III) krystallin. erhalten wurde. Beide Abbauarten beweisen, daß das bei gelinder Oxydation nicht angreifbare bicycl. Ringsystem des Cedrens die gleiche Struktur wie Campher besitzt. Cedrol hat die Konst. IIa oder IIb; eine Entscheidung läßt sich



nur durch Synthese treffen. Beim Übergang von Cedrol in Cedren kann W. in 3 Richtungen entsprechend Ia, Ib u. Ic abgespalten werden. Ia ist zweifellos der Hauptbestandteil des künstlichen Cedrens, da für die daraus gewonnene Cedrendicarbonsäure die Konst. IV bewiesen ist; im natürlichen Cedren ist Ia nur in geringer Menge enthalten. Das Glykol C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (V) ist gegen KMnO<sub>4</sub> sehr beständig, wird aber durch CrO<sub>3</sub> leicht in ein Oxyketon VI, bei stärkerer Oxydation in eine Ketosäure C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> übergeführt, die sich weiter zur Cedrendicarbonsäure abbauen läßt. Die Ketosäure (VII) ist wohl ident. mit einer von SEMMLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 1553 u. früher) bei der Ozonisation von Cedren erhaltenen, offenbar infolge von Beimengungen nicht krystallisierenden Säure. Damit ist für das Glykol die Formel V festgestellt. Wasserentziehende Mittel führen V nicht in ein Keton, sondern anscheinend in ein Oxyd (VIII) über. — SEMMLER erhielt beim Abbau des Cedrens 2 Cedrenketosäuren C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, die sich durch die FF. der Semicarbazone unterscheiden u. in 2 Cedrendicarbonsäuren C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> übergehen. Die eine Ketosäure (Semicarbazone, F. 245°) entstand aus natürlichem Cedren mit KMnO<sub>4</sub> u. gab eine fl. Dicarbonsäure, die andere (Semicarbazone, F. 195°) entstand bei der Ozonisierung u. gab die bekannte krystallisierte Dicarbonsäure (F. 182°). Bei der Nachprüfung dieser Angaben erhielt Vf. entgegen SEMMLER bei der KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von natürlichem Cedren aus den wl. Semicarbazonen eine fl. Ketosäure u. daraus eine krystallin. Dicarbonsäure, F. 210°, während die aus den ll. Semicarbazonen abgetrennte Ketosäure zur Dicarbonsäure vom F. 182° abgebaut werden konnte. SEMMLER hatte demnach ein Gemisch der beiden Ketosäuren in Händen. Die beiden Ketosäuren dürften cis-trans-isomere sein. Das höher schm. Isomere entsteht auch bei langer Einw. von h. HNO<sub>3</sub> auf natürliches u. künstliches Cedren. — Während V u. die beiden Ketosäuren VI aus natürlichem u. künstlichem Cedren erhalten werden können, entsteht das Diketone C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> nur aus dem natürlichen Cedren, bildet sich also aus einem nur in diesem in größerer Menge vorhandenen KW-stoff. DaB das natürliche Cedren einen im künstlichen nicht oder nur in geringer Menge vorkommenden Bestandteil enthalten muß, geht noch deutlicher aus dem Verh. gegen k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hervor. Künstliches Cedren wird dabei unter Racemisierung zu 75% in ein unl., stärker gesätt. u. sehr beständiges, zu 6% in ein l., sehr autoxydables Isomeres mit 2 Doppelbindungen umgewandelt; natürliches Cedren geht zur Hälfte in ein polymeres Prod. über u. liefert 36% des unl. u. 12% des l. Isomeren. Der in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unl. Anteil besitzt noch eine Doppelbindung, die aber mit Br nicht, mit KMnO<sub>4</sub> äußerst schwierig reagiert; beim l. Isomeren kann die 2., durch Br-Titration nachweisbare Doppelbindung nur durch Ringaufspaltung entstanden sein. Eigg. der Rk.-Prodd. s. Original.



**Versuche.** Das angewandte natürliche Cedren hatte  $\alpha_D = -67$  u.  $-60^\circ$ . Künstliches Cedren, aus Cedrol u. h. Ameisensäure,  $\alpha_D = -82^\circ$ . — *p*-Cymol, bei wiederholtem Leiten von Cedren über Ni-Bimsstein bei  $420-450^\circ$  unter Abtrennung der niedrigsd. Anteile. Gibt mit h. konz. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. *p*-Oxyisopropylbenzoesäure (F. 162°) u. Terephthalsäure (Dimethylester, F. 141°). — Dimethylmalonsäure, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus natürlichem oder künstlichem Cedren durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in k. wss. Aceton u. Weiteroxydation der alkalilöslichen Bestandteile mit KMnO<sub>4</sub> erst in k., dann in sd. W. Blättchen aus Chf. + PAc., F. 190°. Dimethylester, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kp. 178—181°,  $n_D = 1,4148$ . — Camphoronsäure (III), neben Dimethylmalonsäure, Bernsteinsäure u. Trimethylbernsteinsäure u. (nicht isolierten) Isomeren bei der Oxydation von künstlichem Aceton mit KMnO<sub>4</sub> in k. wss. Aceton u. Behandlung der entstandenen Säuren mit HNO<sub>3</sub> (D. 1.4) in h.Eg. Nadeln aus Essigester + PAe., F. 155—160° (Zers.). — Oxyketone C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (VI), aus dem Glykol V u. CrO<sub>3</sub> (entsprechend 1 Atom O) in Eg. + W. Kp.<sub>17</sub> 180—185°, D.<sub>15</sub> 1,049,  $n_D = 1,50435$ . Cedrenketosäure, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (VII), aus V

säure, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, aus W. silberige Nadeln, bei 105° sinternd, F. 187° (Schäumen). Mit FeCl<sub>3</sub> violett. — *Anhydrid*, C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Bei 200°. Aus A. Krytsalle, F. 272°.

C. *3-Methoxy-5-methyl-2-[β,β-dichloräthyl]-benzoesäure*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus II (X = CH<sub>3</sub>) wie oben. Aus Eg. Krystalle, F. 174°. — *2-Methoxy-4-methyl-6-carboxyphenylessigsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Aus voriger wie oben. Körnige Krystalle, F. 209°. Bei 200° im Vakuum das Anhydrid, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus Bzl. Krystalle, F. 160°. Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub> gab *Methyläther-γ-coccinsäure* (IV, X = CH<sub>3</sub>), F. 200—201°. — *3-Methyl-5-methoxy-6-[carboxymethyl]-α-[trichlormethyl]-phthalid* (V), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>. 13 g der vorigen, 8 g Chloralhydrat u. 50 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermischt, nach 24 Stdn. mit W. verd. Aus Eg. Platten, F. 241°. — *2-Methoxy-4-methyl-5-[β,β-dichloräthyl]-6-carboxyphenylessigsäure* (VI), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>. V in Eg. mit Zn-Staub 4 Stdn. geschüttelt, dabei gelegentlich erwärmt, Filtrat mit Soda fast neutralisiert, stark eingengt u. ausgeäthert. Aus Bzl. Platten, F. 145°. — Darst der folgenden 4 Verbb. analog. — *5-Methoxy-3-methyl-2-[β,β-dichloräthyl]-benzoesäure*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus I (X = CH<sub>3</sub>). F. 143°. — *2-Methyl-4-methoxy-6-carboxyphenylessigsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, aus W. körnige Krystalle, F. 180°. *Anhydrid*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus Bzl. Krystalle, F. 134°. Oxydation lieferte *Methyläther-β-coccinsäure* (III, X = CH<sub>3</sub>). — *3-Methoxy-5-methyl-6-[carboxymethyl]-α-[trichlormethyl]-phthalid*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Platten, F. 221°. — *2-Methyl-4-methoxy-5-[β,β-dichloräthyl]-6-carboxyphenylessigsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, aus verd. Eg. Nadelbüschel, F. 136°. — *2-Carboxy-4-methyl-6-methoxyphenylen-1,3-diessigsäure* (VII), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. 5 g VI oder der vorigen mit 10 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur beendeten HCl-Entw. erhitzt, mit W. verd. u. ausgeäthert. Aus Aceton-Bzl., dann Aceton körnige Krystalle, F. 254° (Schäumen). — *Methyläthercochenillesäure* (VIII), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. 5 g VII in verd. KOH mit Lsg. von 8 g KMnO<sub>4</sub> versetzt, 48 Stdn. bei 50—60° gehalten, Nd. abfiltriert (Filtrat A), in W. suspendiert, SO<sub>2</sub> bis zur Lsg. eingeleitet, stark eingengt, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. ausgeäthert. Aus Ä. Nadeln, F. 200°. — *Cochenillesäure*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. Filtrat A eingengt, angesäuert u. ausgeäthert, Prod. in W. gel., HCl zugesetzt, von etwas VIII filtriert u. eingengt. Aus Ä. Nadeln, F. 225°. Mit FeCl<sub>3</sub> rot. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. A. 510—27. Febr. 1935.)

LINDENBAUM.

J. Waldenström, H. Fink und W. Hoerbürger, *Über ein neues bei der akuten Porphyrie regelmäßig vorkommendes Uroporphyrin*. Durch Extraktion von Porphyrieharnen mit Eg.-Ester bei stark essigsaurer Rk. konnte ein *Porphyrin* erhalten werden, das spektroskop. dem *Uroporphyrin* des Falles PÉTRY nahesteht. Im Gegensatz zu den bekannten *Uroporphyrinen* ist es aber in Ä. unl. Das neue *Porphyrin* wurde in 2 Fraktionen zerlegt, in eine in Eg.-Ester l. u. in eine in Eg.-Ester swl. Der Methyl-ester der ersteren schmilzt bei 243—245° u. bildet feine Nadeln; Spektrum in Chlf.: I. 630,4—623,8; II. 602; III. 587,5—567,5; IV. 561,5—553; V. 543,5—527,5; VI. 518 bis 486. Das in Eg.-Ester swl. *Porphyrin* kristallisiert als Methyl-ester aus CH<sub>3</sub>OH in zu Büscheln vereinigte Nadeln vom F. 258°. Spektrum in Chlf.: I. 629,7—622,7; II. 599,9; III. 586,7—566,5; IV. 544,0—526,7; V. 518,5—484. — Abweichend von dem *Uroporphyrin* (-PÉTRY) sind die neuen *Porphyrine* in Eg. u. sogar in Eg. verd. ll. u. flocken, auch bei längerem Stehen nicht aus. — Nach wiederholter Fällung der *Porphyrine* aus Chlf.-Lsg. mit peroxydfreiem Ä. wurden die pH-Fluoreszenzkurven nach FINK u. HOERBURGER (C. 1934. II. 1135) aufgenommen. Die Kurven der neuen *Harnporphyrine* sind untereinander ident. u. sind auch dem allgemeinen Typ der *Uroporphyrine* ähnlich. Während aber bei den bekannten *Porphyrinen* das Fluoreszenzminimum bei pH = 2,9—3,0 liegt, befindet es sich bei den neuen *Harnporphyrinen* zwischen pH = 3,1—3,2. Bei diesen *Porphyrinen* ist auch die Intensität der Lichtemission im I. P. wesentlich größer als bei den früher gemessenen *Uroporphyrinen*. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 1—9. 7/5. 1935. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

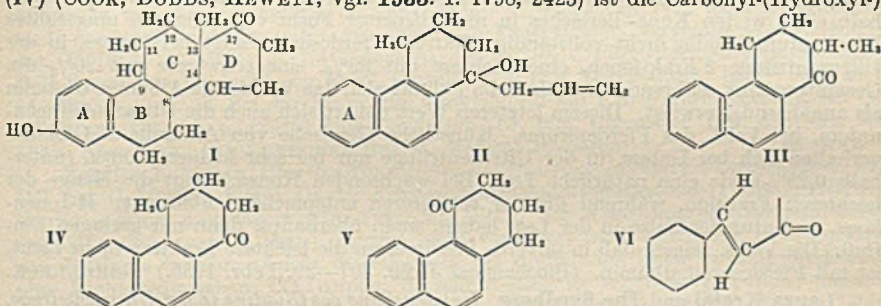
M. B. Matlack, *Ein Phytosterin und ein Phytosterin aus der süßen Kartoffel*. Bei der Isolierung von Carotin aus der süßen Kartoffel (*Ipomoea Batatas* Poir.) wurde aus der konzentrierten Lsg. des Pigments vor der Verseifung ein *Phytosterin* (*Phytosterin-glucosid*) isoliert, das nach häufiger Krystallisation aus verd. Pyridin bei 285—286° schmolz u. ein *Acetat* vom F. 165—165,5° lieferte. Es wurden eine positive SALKOWSKI-Rk. u. ein α-Naphtholtest für Kohlehydrate erhalten. Aus dem Unverseifbaren wurde das *Phytosterin* gewonnen; aus A.-Essigester-Mischung, F. 136,5—137°. LIEBERMANN-BURCHARD- u. SALKOWSKI-Sterinrkk. waren positiv. Es lieferte mit Essigsäureanhydrid ein *Acetat* vom F. 129—129,5°. Es handelt sich wahrscheinlich hauptsächlich um Sitosterin u. sein Glucosid. (Science, New York [N. S.] 81. 536. 31/5. 1935. Bureau of Chem. and Soils.) WESTPHAL.

Louis F. Fieser und Arnold M. Seligman, *Die Synthese von Methylcholanthren*. Da die Pyrolyse des Ketons I eine Möglichkeit zu bieten schien, zum *Methylcholanthren* (II) zu gelangen u. nun zu erfahren, ob die ELBS-Kondensation auch durchgeführt werden kann, wenn die gewöhnliche  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch die Methylengruppe eines alicycl. Ringes ersetzt ist, wurden zunächst ähnlich gebaute, aber leichter zugängliche Ketone untersucht. *ar*- $\alpha$ -Tetraaryl- $\alpha$ -naphthylketon (F. 107°) u. *ar*- $\alpha$ -Tetraaryl- $\beta$ -naphthylketon (F. 183°) lieferten bei der Pyrolyse isomere *KW*-stoffe,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}$  (F. 119 bzw. 270°),

woraus hervorgeht, daß die Pyrolyse ohne Wanderung der Aroylgruppe in dem Naphthalinkern verläuft. Das Keton I wurde wie folgt dargestellt: *p*-Bromtoluol wurde mit Hilfe der BLANC-Rk. in ein Gemisch der beiden Chlormethylderivv. über-

geführt; dieses wurde mit Na-Malonester behandelt u. das Rk.-Prod. hydrolysiert u. decarboxyliert. Ringschluß über das Säurechloridgemisch gab eine leicht trennbare Mischung zweier Methylbromhydrindone (F. 154 u. 95°), die bei CLEMMENSEN-Red. das gleiche Hydrinden (Kp. 265—267°) lieferten. Die GRIGNARD-Verb. dieses Hydrindens gab mit  $\alpha$ -Naphthoylechlorid das Keton I (fl.), dessen Pyrolyse einen gelben *KW*-stoff,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}$ , lieferte, der über das *Pikrat* (F. 180—181°) gereinigt gelbe Nadeln bildete, F. 176,5—177,5°. Der *KW*-stoff u. sein *Pikrat* gaben mit Methylcholanthren aus Desoxycholsäure sowie dessen *Pikrat* keine F.-Depression. (J. Amer. chem. Soc. 57. 223—29. Jan. 1935. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) CORTE.

E. Friedmann, *Chemie östrogenen Substanzen*. Im Östrin (I) ist die Carbonylgruppe in 17 mit den arom. Ring A durch die C-Atome 13, 12, 11, 9 u. durch die C-Atome 13, 14, 8, 9 verbunden. Die C-Atome 13, 14, 8, 9 bilden zugleich die Bindeglieder zwischen Ring B u. C u. Ring C u. D; sie sind die 4 Asymmetriezentren des Östrinmoleküls u. bestimmen die Raumverteilung innerhalb des gesamten Moleküls. Es ist aber keine Bedingung für das Auftreten östrogenen Aktivität, daß die Carbonylgruppe durch 4 C-Atome mit dem arom. Ring verbunden ist. In Verb., wie 1-Oxy-1-allyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (II) u. 1-Keto-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (III) (BLUM u. BERGMANN, vgl. C. 1933. II. 1884) u. 1-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (IV) (COOK, DODDS, HEWETT, vgl. 1933. I. 1798, 2423) ist die Carbonyl-(Hydroxyl-)



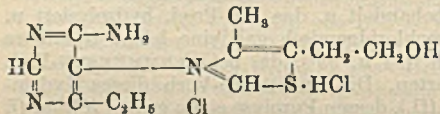
gruppe mittels zweier 2-Atome an den Benzolkern gebunden. Trotzdem besitzen die genannten Verb. eine — gegenüber dem Östrin allerdings erheblich schwächere — östrogene Aktivität. In einer Verb., in der die CO-Gruppe nur durch ein C-Atom mit dem arom. Ring verbunden ist — 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren (V) — ist östrogene Wirksamkeit nicht mehr nachzuweisen (COOK u. Mitarbeiter, a. a. O.). — Ring B u. C des Östrins stehen in *trans*-Form zueinander, was allein der Figuration des Östrins als eines flachen Moleküls entspricht. Diese Tatsache u. die der Wirksamkeit hydrierter Phenanthrenderivv. ließ die Frage untersuchen, ob überhaupt das Vorhandensein der Ringe B u. C zur Hervorbringung der östrogenen Aktivität notwendig ist u. ob nicht aliph. arom. Verb., in denen eine Carbonylgruppe mit einem arom. Kern durch 2-C-Atome verbunden ist, ebenfalls östrogen sind. In der Tat erwiesen

\*) Vgl. auch S. 1391, 1392 ff.

\*\*) Siehe S. 1374, 1397 ff., 1405.

sich Na-Salze ungesätt. Ketosäuren der allgemeinen Formel  $R-CH=CH-CO-COOH$  als Östrogen. Die formale Analogie zwischen diesen Ketosäuren u. dem Östrin ist durch Formulierung VI deutlich. Diese Ketosäuren sind leicht zugänglich, wie Vf. zeigte (FRIEDMANN u. MAI, vgl. C. 1932. I. 672). Ihre östrogene Aktivität entsprach etwa der des 1-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens. — Bemerkenswerterweise ist in der oben genannten Kombination der Benzolring durch einen Furanring ersetzbar. Es ist sogar die Furalbenztraubensäure,  $C_4H_3O-CH=CH-CO-COOH$ , Östrogen stärker aktiv als die Benzalbenztraubensäure,  $C_6H_5-CH=CH-CO-COOH$ . Sogar ringfreie Verbb., in denen die Gruppierung der C-Atome 13, 14, 8, 9 des Östrins erhalten geblieben ist, scheinen östrogene Aktivität besitzen zu können. (Nature, London 135. 622—23. 20/4. 1935. Cambridge, Univ. Sir WILLIAM DUNN-Inst. of Biochem.)

\* R. R. Williams, *Die Struktur von Vitamin B.* Beim Behandeln mit Sulfid wird das Vitamin quantitativ in  $C_6H_7O_3N_3S$  (I) u.  $C_6H_5ONS$  (II) gespalten. I ist nach der



Ultraviolettabsorption u. den chem. Eigg. eine 6-Aminopyrimidinsulfonsäure. Für die  $SO_3H$ -Gruppe wird vorläufig die Stellung 5 u. für die  $C_2H_5$ -Gruppe die Stellung 4 angenommen. Für das 2. Spaltprod. wird von

H. T. Clarke Thiazolringstruktur vorgeschlagen, was auch mit den Ergebnissen der Ultraviolettabsorption übereinstimmt. Diese Base enthält eine freie OH-Gruppe, die auch im Vitamin anwesend ist, gibt eine negative Jodoformrkr. u. liefert bei Oxydation die Verb.  $C_6H_5O_2NS$ , die WINDAUS (C. 1934. II. 3977) durch direkte Oxydation des Vitamins erhielt, ohne sie jedoch als Thiazolderiv. zu erkennen. Die Unters. zeigte, daß 4-Methylthiazol-5-carbonsäure (vgl. Liebigs Ann. Chem. 259 [1890]. 299) vorliegt. Demnach ist das Vitamin als quaternäre Base aufzufassen, deren Hydrochlorid höchstwahrscheinlich die nebenst. Konst. zukommt. (J. Amer. chem. Soc. 57. 229—30. Jan. 1935. New York City, Columbia Univ., Teachers College.) CORTE.

Arthur Sproul McFarlane, *Ultrazentrifugenuntersuchung mit Serumproteinen.* Vf. vermag durch Abänderung der refraktomet. Methode von LAMM (C. 1929. II. 2700) die Proteinsedimentation in der Ultrazentrifuge bei Benutzung sehr konz. Lsgg. einwandfrei festzustellen. Umkrystallisiertes Pferdeserumalbumin liegt in Lsg. innerhalb eines weiten Konz.-Bereiches in monodisperser Form vor, hingegen umgefälltes Pferdeserumglobulin nicht vollständig. Natives Pferdeserum zeigt bei Unters. in der Ultrazentrifuge 2 Fraktionen, eine leichtere mit 80%, eine schwerere mit 20% des Gesamtproteins, während durch einfache Fällung sich das Verhältnis Albumin/Globulin als annähernd 1 erweist. Diesem letzteren Wert nähert sich auch die Ultrazentrifugenunters. bei Verd. des Pferdeserums. Künstliche Gemische von Albumin u. Globulin verhalten sich bei Unters. in der Ultrazentrifuge nur bei sehr kleinen Konz. (unterhalb 0,25%) wie eine natürliche Lsg. Bei wachsenden Konz. steigt die Menge der leichteren Fraktion, während die der schwereren entsprechend abnimmt. H-Ionenkonz. u. Natur der Salze in der Lsg. haben, wenn überhaupt, dann nur geringen Einfluß. Die Vers. zeigen, daß in unverd. Pferdeserum die leichtere Fraktion nicht ident. ist mit Pferdeserumalbumin. (Biochemical J. 29. 407—29. Febr. 1935.) BREDERECK.

Laura Krejci und The Svedberg, *Untersuchung des Gliadins in der Ultrazentrifuge.* Gliadin wurde mit der Ultrazentrifuge untersucht. Messung der Sedimentationsgeschwindigkeiten in alkoh. Lsg. bewies die Stabilität des Gliadins noch bei  $pH = 1,46$ ; bei  $pH > 12$  fällt die Sedimentationskonst. Messungen in wss. Lsg. bei niederen  $pH$ -Werten stimmen gut mit den in alkoh. Lsg. erhaltenen u. für wss. Lsg. korrigierten Werten überein. Gliadin ist inhomogen. Die Sedimentationskonst. des Hauptbestandteiles ist  $2,10 \times 10^{-13}$ . Durch Messung des Sedimentationsgleichgewichtes in wss. Lsg. wurde das Mol.-Gewicht des Hauptbestandteiles bestimmt. Bei  $pH = 2,23$  u. darüber u. Temp. von  $20^\circ$  u. darunter liegt wahrscheinlich ein Gemisch von ganzen Moll. vom Mol.-Gewicht 34500 u. halben vom Mol.-Gewicht 17250 vor. Bei höheren Temp. u. stärkerer Acidität ist die Dissoziation in halbe Moll. vollständig. Die Moll. sind asymmetr. Der Asymmetriefaktor ist für die halben Moll. 1,21, für die ganzen 1,92. — Gereinigtes Gliadin wurde nach HAUGAARD u. JOHNSON (C. 1931. I. 289) fraktioniert. Die schwerst l. Fraktion enthielt viel schwere Moll., während die am leichtesten l. fast ganz aus niedrig molekularen Teilen bestand. Dieser Befund stimmt

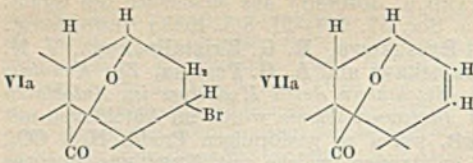
mit den Schlüssen überein, die HAUGAARD u. JOHNSON aus Messungen des osmot. Druckes gezogen haben. (J. Amer. chem. Soc. 57. 946—51. 8/5. 1935.) BREDERECK.

W. S. Ssadikow, E. V. Lindquist-Ryssakowa, R. G. Kristalinskaya, V. N. Menschikowa, L. N. Rubel, E. G. Chalezkaya und A. G. Pessina, *Zur Kenntnis der Bildung von Cyclopeptiden, die aus Blutalbumin durch Hydrolyse im Autoklaven entstehen.* (Vgl. C. 1935. I. 2545. 3146.) *Blutserumalbumin* wurde im Autoklaven mit 3%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 180° 2 Std. behandelt, wobei an gasförmigen Prodd. H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, Mercaptane u. flüchtige organ. Verbb. entstanden, welche mit NESSLERS Reagens voluminöse gelbe Fällungen bildeten. Es wurde sodann die Verteilung des N u. die des Tyrosins, Tryptophans, Cystins u. Histidins in der fl. u. festen Phase ermittelt. Die Unters. der fl. Phase u. ihrer Extrakte mit Ä., Chlf. u. Essigester zeigte, daß unter den obigen Bedingungen eine bedeutende NH<sub>3</sub>-Bldg., Verharzung, Spaltung von Cyclopeptiden u. Zerstörung von Aminosäuren aufgetreten war. Die Hydrolysebedingungen sollen daher gemildert werden. (Biochem. Z. 278. 60—70. 18/5. 1935. Leningrad, Zentrales wiss. Inst. f. Nahrungsmittelindustrie.) BERSIN.

P. A. Levene und R. Stuart Tipson, *Die Ringstruktur von Thymidin.* Thymidin (Thymin-2-desoxy-d-ribosid; I) reagiert mit Tritylchlorid in Pyridin u. liefert eine Monotritylverb. (II). In Analogie zu Uridin (LEVENE, TIPSON, C. 1934. II. 2684) war deshalb Furanosidstruktur zu vermuten. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß die Tosylverb. von II beim Erhitzen mit Natriumjodid in Aceton viel schwieriger reagiert als Tosylverb., die am primären Hydroxyl mit p-Toluolsulfonsäure verestert sind. Allerdings sitzt die Tosylgruppe etwas weniger fest als am sek. Hydroxyl wahrer Zucker, aber ebenso fest wie in dem (nicht rein dargestellten) 3-Tosyl-5-jodthymidin. — Aus der Furanosidstruktur von I ergibt sich, daß bei Desoxyribosenucleinsäure (III) die Phosphorsäurereste 3- u. 5-Stellung der Desoxyribose einnehmen. Vff. nehmen in III 3,5-Verknüpfung, in Ribosenucleinsäure (IV) dagegen 3,2-Verknüpfung durch Phosphorsäure an. Dies trägt der Beobachtung Rechnung, daß IV weniger widerstandsfähig gegen Hydrolyse mit verd. Alkali ist u. bei der Säurehydrolyse Nucleotid-3-phosphorsäureester liefert, während aus III unter gleichen Bedingungen Nucleotid-3,5-diphosphorsäureester erhalten werden. Die Annahme einer freien 5-Stellung in IV wird auch dadurch gerechtfertigt, daß die Phosphorsäure in d-Ribose-5-phosphat gegen Hydrolyse mit verd. Säuren sehr widerstandsfähig ist. Die wahrscheinlichen Konst.-Formeln für III u. IV werden im Original angegeben.

Versuche. 5-Tritylthymidin (II), C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, entsteht beim 7-tägigen Aufbewahren von 0,5 g Thymidin (F. 184°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +30,6° in W.), 0,6 g Tritylchlorid u. 15 ccm absol. Pyridin unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Krystalle (aus Aceton + Ä.), F. 125°. [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +11,4° (Aceton; c = 1). — 3-Tosyl-5-tritylthymidin, C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S, aus 0,4 g II, in 2,5 ccm absol. Pyridin, + 0,17 g Tritylchlorid. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +29,7° (Aceton; c = 1). — Bei der Einw. von Tosylchlorid auf I in Pyridin entsteht ein Gemisch aus Ditosyl- u. (25%) Monotosylester. (J. biol. Chemistry 109. 623—30. Mai 1935. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.) ELSNER.

Zenjiro Kitasato, *Über die Konstitution des Hederagenins und der Oleanolsäure.* VII. (VI. vgl. C. 1935. I. 1566.) Da der Ketodiacetylhederageninmethylester (I) durch HBr-Eg. in die φ-Form umgelagert wird (vgl. VI. Mitt.), der Ketohederagenondisäuredimethylester (II; diesen vgl. V. Mitt.) dagegen nicht verändert wird, dürfte die Konfiguration des E-Ringes bei ihnen nicht dieselbe sein. II dreht nach links, enthält im E-Ring eine leicht oximierbare CO-Gruppe, u. sein A-Ring ist schon aufgespalten; dagegen dreht I nach rechts u. enthält eine schwer oximierbare CO-Gruppe. Ferner bildet sich durch Hydrolyse des Hederagenondisäurebromlactons derselbe II wie durch Oxydation des Hederagenondisäuremethylesters, während der Ketohederageninmethylester (iso) aus Hederageninbromlacton mit dem durch Oxydation erhaltenen Ketohederageninmethylester nicht ident. ist (vgl. I. Mitt.). Aber dieser Isoester liefert, mit BECKMANN-scher Mischung oxydiert, ebenfalls II (vgl. V. Mitt.). Daraus folgt, daß II u. die aus den Bromlactonen gebildeten Ketoester die gleiche, dagegen Ketohederageninmethylester bzw. I eine andere Konfiguration des E-Ringes haben. Die zu I u. II führenden Oxydationsrkk. verlaufen nicht gleich. — Das früher (VI. Mitt.) aus dem isomeren Bromdiacetylhederageninlacton (l. c. VI) mittels Zn-Staub-Eg. erhaltene Br-freie Lacton ist kein „isomeres Diacetylhederageninlacton“ (l. c. VII). Denn erstens wird es durch HBr-Eg. in das Bromlacton zurückverwandelt, muß also noch eine Doppelbindung enthalten, u. zweitens entsteht es aus dem Bromlacton schon durch Kochen mit Eg. allein oder auch durch Einw. von methanol. KOH. Es ist also ein Dehydrodiacetyl-



hederageninlacton. Vf. ersetzt die frühere Formel VI durch VIa; das Br-freie Lacton erhält dann Formel VIIa. Ganz analog wird das aus *Oleanylen* mittels HBr-Eg. erhaltliche *Dibromoleanan* durch Zn-Staub-Eg. nicht zu *Oleanan* reduziert, sondern in *Oleanylen* zurückver-

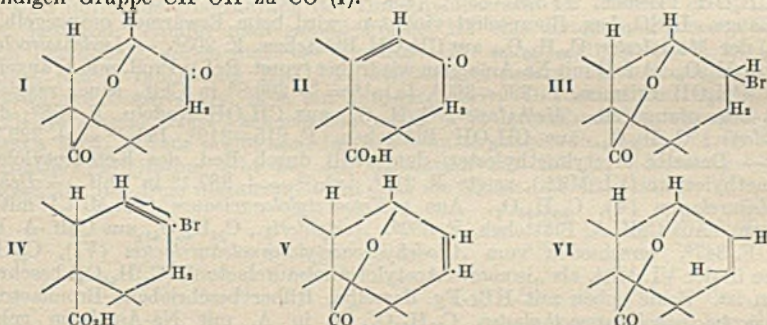
wandelt. — Bzgl. der Carbinolgruppe in der *Oleanolsäure* ist Folgendes zu sagen: Wird *Oleanolsäure* oder besser ihr Acetylderiv. mit HCl-Eg. erhitzt, so wird  $H_2O$  bzw.  $CH_3 \cdot CO_2H$  unter Bldg. eines *Oleanylenderiv.* abgespalten. — Das  $CH(OH)$  der *Oleanolsäure* u. ihrer Deriv. läßt sich gut zu einem leicht oximierbaren CO oxydieren unter Bldg. von *Oleanonsäure* u. ihren Deriv. (vgl. V. Mitt.). *Oleanonsäuremethylester* wird durch HCl-Eg. zuerst zum *Epioleanonsäuremethylester* isomerisiert (vgl. dazu VI. Mitt.) u. dann in *Oleanonsäurelacton* übergeführt. Wird derselbe Ester der CLEMENSEN-Red. unterworfen, so wird erstens das CO zu  $CH_2$  reduziert, u. zweitens tritt Isomerisierung ein, so daß man den *Epioleanonsäuremethylester* erhält. Dieser ist schon von JACOBS u. FLECK (C. 1932. II. 1025) als „ $\beta$ -Oleanonsäuremethylester“ u. von KUWADA u. MATSUKAWA (C. 1934. II. 2536) als „Dihydrooleanonsäuremethylester“ beschrieben worden; die Auffassung der ersteren Autoren ist richtig, die der letzteren unrichtig. Dieser Epiester wird durch HBr-Eg. in *Oleanonsäurelacton* umgewandelt; er muß folglich eine Doppelbindung enthalten. — Bzgl. der ster. Verhältnisse ist bisher nur zu sagen, daß die Ketoverbb. aus der *Hedragenondisäure* u. der *Hedratrisäure* u. deren Deriv., ferner die Epi- u. Dehydroverbb. linksdrehend, dagegen alle anderen *Hedragenin-* u. *Oleanolsäurederiv.* rechtsdrehend sind. Die Rechtsdrehung geht also durch konfigurative Veränderung am E-Ring in Links-drehung über.

Versuche. (Mit **Chuzaburo Sone**.) *Dehydrohederagenin*,  $C_{30}H_{46}O_4$ .  $CH_3OH$ -Mutterlange des Bromlactons VI (vgl. VI. Mitt.) mit methanol. KOH gekocht, in verd. HCl filtriert. Aus  $CH_3OH$ , dann Chlf.-A. Prismen, F. > 300° (Zers.). *Diacetylderiv.*,  $C_{34}H_{50}O_6$ , aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 152°; mit  $CH_2N_2$  dessen *Methylester*, aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 198°, ident. mit dem früher (VI. Mitt.) auf anderem Wege dargestellten Ester. — *Dehydrodiacetylhederageninlacton* (VIIa),  $C_{31}H_{50}O_6$ . 1. VIa (früher VI) mit ca. 6%ig. methanol. KOH 3 Stdn. gekocht, in verd. HCl filtriert, Prod. acetyliert. 2. VIa mit Eg. gekocht. Aus  $CH_3OH$ , dann A. Prismen, F. 245—247°. — *Oleanylen*,  $C_{29}H_{46}$ , ident. mit *Oleanylen* II von WINTERSTEIN u. STEIN (C. 1932. I. 240. 1933. II. 552). Bessere Darst.: *Acetyloleanolsäure* im Autoklaven allmählich auf ca. 330° erhitzt, mit Ä.-Chlf. aufgenommen, Lsg. verdampft. Aus A. Blättchen, F. 182°. — *Dibromoleanan*,  $C_{29}H_{48}Br_2$ . Voriges in Chlf. mit HBr-Eg. 3 Tage stehen gelassen, mit W. geschüttelt, Chlf.-Lsg. verdampft. Aus Chlf.-A. Prismen, F. 186—188° (Zers.). — *Dibromoleanonsäurelacton* (*Bromoleanonsäurebromlacton*),  $C_{30}H_{44}O_3Br_2$ . Aus *Oleanonsäure* in  $CH_3OH$  mit Br; nach einigen Stdn. in W. gegossen. Aus Chlf.-A. Prismen, F. 275° (Zers.). — Verb.  $C_{31}H_{45/47}O_4Br$ . Voriges mit ca. 3%ig. methanol. KOH bis zur Lsg. gekocht, in verd. HCl filtriert. Aus  $CH_3OH$ , dann A. Prismen, F. 195—198°, nicht ganz rein erhalten. Die Rk. entspricht der Bldg. des Ketooleanonsäuremethylesters (iso) aus *Oleanonsäurebromlacton* (V. Mitt.). — *Oleanonsäurelacton*,  $C_{30}H_{46}O_3$ . *Oleanonsäure* in Eg. mit konz. HCl gekocht; nach ca. 15 Min. Nd. Aus Chlf.-A. Blättchen, F. 354°. *Oxim*,  $C_{30}H_{44}O_3N$ , aus A.-Chlf. Blättchen, F. > 300°. — *Epioleanonsäuremethylester*,  $C_7H_{16}O_3$ . Aus *Oleanonsäuremethylester* wie vorst., aber 6 Stdn. auf W.-Bad; in W. gegossen, getrockneten Nd. mit Ä. extrahiert, wobei voriges ungel. blieb. Aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 168—170°. Lsg. in w. konz.  $H_2SO_4$  rosarot. — *Epioleanonsäuremethylester*,  $C_{31}H_{50}O_2$ . *Oleanonsäuremethylester* in Eg. mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl 6 Stdn. erhitzt, in W. gegossen u. ausgeäthert. Aus Ä.- $CH_3OH$  Prismen, F. 166°. — *Oleanonsäurelacton*,  $C_{30}H_{46}O_2$ . Aus vorigem in Chlf. mit HBr-Eg. wie oben. Aus Chlf.-A. Blättchen, F. 335—337° (Zers.). — Durch Einw. von HJ u. P in Eg. auf *Oleanonsäure* haben KOTAKE u. KIMOTO (C. 1932. I. 3184) 2 Verbb. von FF. 337 bis 338° u. 247—248° erhalten. Erstere ist zweifellos *Acetyloleanonsäurelacton*,  $C_{32}H_{50}O_4$ ; dieses vgl. VI. Mitt. Letztere dürfte die in der VI. Mitt. beschriebene Anhydroverbb.,  $C_{30}H_{46/48}O_2$ , sein, d. h. ein *Oleanylen-* oder *Oleanonsäurelacton*. — *Hedragenondisäuremonolacton*,  $C_{25}H_{44}O_5$ . Dimethylester mit gesätt. HBr-Eg. einige Tage stehen gelassen, in W. gegossen. Aus Chlf.-A. Prismen, F. 285° (Zers.), sauer reagierend. Monomethylester vgl. VI. Mitt. — *Bromoleanonsäurelactondisäuredimethylester*,  $C_{32}H_{49}O_7Br$ . Br-

freien Ester (V. Mitt.) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Br über Nacht stehen gelassen, in W. gegossen,  $\text{SO}_2$  zugegeben. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F.  $244^\circ$  (Zers.). (Acta phytochim. 8. 207—20. 1935. [Orig.: dtsh.])

LINDENBAUM.

**Zenjiro Kitasato.** *Über die Konstitution des Hederagenins und der Oleanolsäure.* VIII. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Rkk. mit HBr-Eg. haben Folgendes ergeben: 1. *Diacetylhederagenin-* bzw. *Acetyloleanolsäuremethylester* werden in *Diacetylhederagenin-* bzw. *Acetyloleanolsäurelacton* übergeführt (Bldg. eines Lactonringes; vgl. VI. Mitt.). — 2. *Ketodiacetylhederageninlacton*, welchem auf Grund der weiteren Unters. Formel I (E-Ring) zuzuschreiben ist, liefert ein *Isoketodiacetylhederagenin* (II) (Öffnung eines Lactonringes). — 3. *Diacetylhederageninbromlacton* (III) liefert ein *Diacetylbromhederagenin* (IV) (Öffnung eines Lactonringes). — 4. *Ketodiacetylhederagenin-* bzw. *Ketoacetyloleanolsäuremethylester* werden in die  $\varphi$ -Formen umgelagert (VI. Mitt.). — Früher (VI. Mitt.) ist angenommen worden, daß die CO-Gruppe beim Ketodiacetylhederageninlacton u. -methylester an derselben Stelle ( $\gamma'$ ) liegt. Es wurde aber wider Erwartung gefunden, daß II (aus dem Lacton) mit dem  $\varphi$ -Ketodiacetylhederagenin (aus dem Ester) nicht ident. ist. Zur Aufklärung dieses Befundes wurde die Red. der Keto-verb. mit Na-Amalgam untersucht. — 1.  $\varphi$ -Ketodiacetylhederagenin- bzw.  $\varphi$ -Ketoacetyloleanolsäuremethylester werden in *Dehydrodiacetylhederagenin-* bzw. *Dehydroacetyloleanolsäuremethylester* übergeführt (VI. Mitt.). — 2.  $\varphi$ -Ketodiacetylhederagenin liefert ein *Dehydrohederageninlacton* (V), gebildet durch Red. des  $\gamma'$ -ständigen CO zu CH-OH u. Lactonisierung. Aus den Rkk. 1 u. 2 folgt mit Sicherheit, daß das CO im Ketodiacetylhederageninmethylester die  $\gamma'$ -Stellung einnimmt. V ist nicht ident. mit dem früher (VI. u. VII. Mitt.) erhaltenen Dehydrohederageninlacton (Formel VIIa in der VII. Mitt.). Es handelt sich um cis-trans-Isomerie, denn V bzw. sein Diacetylderiv. liefert mit HBr-Eg. das frühere Bromlacton (Formel VIa in der VII. Mitt.) u. dieses mit Zn-Staub-Eg. das frühere Dehydrolacton, welches als *Allodehydrohederageninlacton* (VI) bezeichnet wird. — 3. II liefert, obwohl es eine freie Keton säure ist, kein Lacton, sondern ein neues *Dehydrohederagenin*, stereoisomer mit dem in der VII. Mitt. beschriebenen, weil beide Verb. durch HBr-Eg., dann Zn-Staub-Eg. über dasselbe Bromlacton in VI übergeführt werden. Daraus folgt, daß das CO im Ketodiacetylhederageninlacton die  $\delta$ -Stellung einnimmt (I). — Die Bldg. der verschiedenen Keto-verb. durch Oxydation des Diacetylhederagenins u. seines Methylesters läßt sich jetzt leicht wie folgt erklären: Addition von 2 OH an  $\gamma'$  u.  $\delta$ ; beim Methylester Abspaltung des  $\delta$ -ständigen OH mit einem  $\gamma$ -ständigen H u. Oxydation der  $\gamma'$ -ständigen Gruppe CH-OH zu CO (Ketodiacetylhederageninmethylester); bei der freien Säure Bldg. eines Lactonringes aus dem  $\text{CO}_2\text{H}$  u. dem  $\gamma'$ -ständigen OH, dann Oxydation der  $\delta$ -ständigen Gruppe CH-OH zu CO (I).



**Versuche.** (Mit **Chuzaburo Sone.**)  $\varphi$ -Ketodiacetylhederagenin,  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_7$ . Aus  $\varphi$ -Ketohederagenin (VI. Mitt.) wie üblich. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F.  $215^\circ$ , sauer reagierend, aber unl. in Lauge. — *Isoketodiacetylhederagenin* (II),  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_7$ . I (V. Mitt.) mit gesätt. HBr-Eg. 1 Woche stehen gelassen, in W. gegossen u. ausgeäthert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F.  $275$ — $279^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = +72,7^\circ$  in Chlf., sauer reagierend, l. in Lauge. — *Diacetylbromhederagenin* (IV),  $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{Br}$ . Aus III wie vorst. Aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  pulverig, sauer reagierend. Das Br haftet sehr fest. — *Bromhederageninmethylester*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{Br}$ . IV in verd. methanol. KOH mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  gekocht, in verd. HCl gegossen. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F.  $158^\circ$ . — *Dehydrohederageninlacton* (V),  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ .  $\varphi$ -Ketodiacetylhederagenin in 90%ig. A. mit Na-Amalgam 3 Stdn. gekocht, in verd.

HCl filtriert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann Chlf.-A. Prismen, F. 347°. *Diacetylderiv.*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_6$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Blättchen, F. 257—260°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = +39,6^\circ$  in Chlf. — *Isodehydrohedera-genin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ . Aus II wie vorst. Nach Verrühren mit Ä. aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Blättchen, F. 316°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = +228,2^\circ$  in Chlf., sauer reagierend, l. in Lauge. (Acta phytochim. 8. 255—62. 1935. [Orig.: dtisch.] LINDENBAUM.

**Zenjiro Kitasato**, *Über die Konstitution des Hederagenins und der Oleanolsäure*. IX. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von HBr-Eg. u. Na-Amalgam auf die Ketoverbb. der Oleanolsäurereihe lieferte ganz analoge Resultate wie in der Hederageninreihe (vorst. Ref.; die Formeln I—VI gelten auch für die Oleanolsäurereihe); es genügt daher, auf den Versuchsteil zu verweisen. Die CO-Gruppe nimmt in der *Ketoacetyloleanolsäure* u. ihrem *Methylester* die  $\gamma'$ -Stellung, im *Ketoacetyloleanolsäurelacton* (I) die  $\delta$ -Stellung ein. — Vf. hat früher (VI. Mitt.) angenommen, daß das durch Red. des Ketoacetyloleanolsäuremethylesters mit Na-Amalgam erhaltene Prod. (F. 219°) Acetyloleanolsäuremethylester sei, weil es mit diesem keine F.-Depression gibt, u. daraus gefolgert, daß die Oxydation zu den Ketoestern in der Oleanolsäurereihe ohne Verschiebung der Doppelbindung vor sich gehe. Es hat sich aber bei näherer Unters. gezeigt, daß obiges Red.-Prod. mit dem Acetyloleanolsäuremethylester nicht ident., sondern ein *isomerer Dehydroacetyloleanolsäuremethylester* ist. Denn es liefert mit HBr-Eg. das früher (VI. Mitt.) aus dem Dehydroacetyloleanolsäuremethylester erhaltene *isomere Bromacetyloleanolsäurelacton*, während Acetyloleanolsäuremethylester bei derselben Rk. Acetyloleanolsäurelacton liefert (VI. Mitt.), u. es besitzt auch eine viel höhere spezif. Drehung als der Acetyloleanolsäuremethylester. Es ist ident. mit dem Acetylmethylester der *stereoisomeren Dehydrooleanolsäure*, welche man durch Red. der *Isoketoacetyloleanolsäure* (II) erhält. — Bei der Oxydation des Acetyloleanolsäuremethylesters entsteht neben dem Ketoacetyloleanolsäuremethylester wenig eines isomeren Esters u. daher bei der nachfolgenden Red. neben dem obigen Dehydroacetyloleanolsäuremethylester noch eine Isoverb. Die Oxydation verläuft also wie folgt: Addition von 2 OH an  $\gamma'$  u.  $\delta$ ; Abspaltung des  $\delta$ -ständigen OH mit einem  $\gamma'$ -ständigen H (Hauptrk.), des  $\gamma'$ -ständigen OH mit dem  $\beta'$ -ständigen H (Nebenrk.) u. Oxydation von  $\text{CH}\cdot\text{OH}$  zu CO. — Durch Einw. von Na-Amalgam auf I wurde eine Keton-säure erhalten, deren Acetylmethylester mit dem früher (V. Mitt.) vom Oleanolsäurebromlacton aus dargestellten *Ketoacetyloleanolsäuremethylester* (*iso*) von F. 193—195° ident. — Zusammenstellung aller Ketoverbb. bzgl. der Struktur des E-Ringes im Original.

**Versuche.** (Mit **Chuzaburo Sone**.) *Isoketoacetyloleanolsäure* (II),  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_6$ . I (I. Mitt.) in gesätt. HBr-Eg. 1 Woche stehen gelassen, in W. gegossen u. ausgeäthert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 324—330°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +46,6^\circ$  in Chlf., sauer reagierend, l. in Lauge.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. fluoresciert violett u. wird beim Erwärmen orangegeb. Mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  der *Methylester*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_5$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Blättchen, F. 205°. — *Isodehydrooleanolsäure*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ . Aus II mit Na-Amalgam wie früher (vorst. Ref.); Prod. mit Ä. angerührt. Aus Ä.- $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 295—300°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +206,8^\circ$  in Chlf., sauer reagierend.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. orangegeb. *Methylester*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln, F. 198°; dessen *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Blättchen, F. 215—219°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +229,7^\circ$  in Chlf. — Derselbe Acetylmethylester, dargestellt durch Red. des Ketoacetyloleanolsäuremethylesters (VI. Mitt.), zeigte F. 219°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +237,1^\circ$  in Chlf. — *Dehydrooleanolsäurelacton* (V),  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ . Aus  $\varphi$ -*Ketoacetyloleanolsäure* (VI. Mitt.) mit Na-Amalgam. Aus Chlf.-A. Blättchen, F. 337°. *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$ , aus Chlf.-A. Blättchen, F. 347°, verschieden vom *Allodehydroacetyloleanolsäurelacton* (VI),  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_4$ , welches in der VI. Mitt. als „isomeres Acetyloleanolsäurelacton“ ( $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ ) beschrieben worden ist. Beide geben mit HBr-Eg. dasselbe, früher beschriebene Bromlacton. — *Isoketoacetyloleanolsäuremethylester*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_5$ . I in A. mit Na-Amalgam gekocht, Prod. acetyliert, dann mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann A. Prismen, F. 193 bis 195°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9,5^\circ$  in Chlf.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. farblos, schön violett fluorescierend. — 9 g Acetyloleanolsäuremethylester in Eg. mit 6 g  $\text{CrO}_3$  geschüttelt (Temp. 40—50°), über Nacht stehen gelassen, in W. gegossen u. ausgeäthert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 175—205°, Gemisch des Keto- u. Isoketoesters. Dieses in HBr-Eg. einige Tage stehen gelassen, in W. gegossen, Nd. mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  u. Alkali methyliert, dann acetyliert u. mit Ä. aufgenommen, vom  $\varphi$ -Ketoester (gebildet durch Isomerisierung des Ketoesters) filtriert. Ä.-Rückstand lieferte aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann A. Prismen, F. 195°, ident. mit dem obigen Isoketoester. Der  $\delta$ -Ketoester wird also, im Gegensatz zum  $\gamma'$ -Ketoester durch HBr-Eg. nicht angegriffen. Ferner wurde auch das obige Isomere von



F. 205<sup>o</sup> isoliert. (Acta phytochim. 8. 315—24. 1935. Tokyo, KITASATO-Inst. [Orig.: dtsh.])

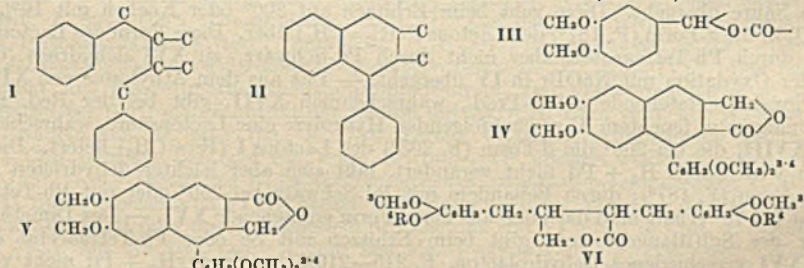
LINDENBAUM.

**Leopold Schmid** und **Siegmond Margulies**, *Über Gossypol*. Die Formel  $C_{30}H_{30}O_6$  für mittels A. aus entfetteten Baumwollsamens extrahiertes *Gossypol* (I), Zers.-Punkt 184<sup>o</sup>, wird bekräftigt. Durch ZEREWITINOFF-Best. konnten bei Zimmertemp. 5, bei 80<sup>o</sup> 6 OH-Gruppen nachgewiesen werden. — *Hydrogossypol*,  $C_{30}H_{30}O_6$  (II) aus I mit Pd-Kohle in A., krystallin, färbt sich beim Vakuumschmelzpunkt bei 240<sup>o</sup> dunkel, zers. sich bei 320<sup>o</sup> im Kupferblock. ZEREWITINOFF-Best. zeigt bei Zimmertemp. 5, bei 80<sup>o</sup> 6 OH-Gruppen an. Hexaacetylderiv.,  $C_{42}H_{48}O_{14}$ , Zers.-Punkt 235<sup>o</sup>. Zn-Staubdest. von II führt zu  $\beta$ -*Isoamyl-naphthalin*,  $C_{15}H_{18}$  (III), von dem sich im Gegensatz zu Angaben der Literatur kein Pikrat darstellen ließ. Bei Bromierung von III entsteht eine Verb. vom F. 70—72<sup>o</sup>. Oxydation von II mit  $H_2O_2$  ergab n-Buttersäure neben einem nicht destillierbaren Rk.-Prod. der ungefähren Zus.  $C_{22}H_{30}O_{10}$ , Zers.-Punkt sehr unscharf bei 170<sup>o</sup> nach Sintern bei 155<sup>o</sup>. (Mh. Chem. 65. 391—98. Mai 1935. Wien, Univ.)

BEHRLE.

**Atsushi Fujita**, **Tenmin Kaku** und **Noboru Kutani**, *Über den Nachweis der Identität des Evodins mit Obakulacton und Dictamnolacton*. Vff. haben festgestellt, daß das *Evodin* aus den Früchten von *Evodia rutaecarpa* (ASAHINA, C. 1923. III. 248), das *Obakulacton* aus den Rinden verschiedener *Phellodendron*-arten (FUJITA u. WADA, C. 1931. II. 2170; KAKU u. Mitarbeiter, C. 1932. II. 2668) u. das *Dictamnolacton* aus dem weißen Diptam (THOMS u. DAMBERGIS, C. 1930. I. 2425 u. früher) ident. sind. F. u. Misch.-F. 292—293<sup>o</sup> (Zers.).  $[\alpha]_D = -123,4^o, -122,5^o, -123,7^o$  in Aceton, dagegen +30,8<sup>o</sup>, +29<sup>o</sup>, +31,3<sup>o</sup> in 0,5-n. alkoh. KOH. (J. pharmac. Soc. Japan 55. 67—70. März 1935. Kumamoto u. Keijo, pharm. Fachsch. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) LB.

**Robert D. Haworth** und **Thomas Richardson**, *Die Bestandteile natürlicher Phenolharze*. I. *Matairesinol*. Seit der Konst.-Aufklärung der Guajacharzsäure (SCHROETER, Ber. dtsh. chem. Ges. 51 [1918]. 1587) sind eine Reihe phenol. Harzkomponenten als Diarylbutanderivv. mit dem C-Skelett I oder als Derivv. des entsprechenden 1-Phenyl-naphthalins II erkannt worden. Die Strukturen I u. II lassen sich aus 2 Moll. Allylbenzol aufbauen; die bisher untersuchten Verbh. leiten sich meist vom Eugenol ab; einige andere sind vermutlich die entsprechenden Saftrolabkömmlinge. — *Matairesinol* ist von EASTERFIELD u. BEE (J. chem. Soc. London 95 [1910]. 1028) aus dem Kernholz von *Podocarpus spicatus* (Matai) isoliert u. als  $C_{19}H_{20}O_6$  formuliert worden; es enthält eine Lactongruppe, 2  $OCH_3$  u. 2 phenol. OH. Vff. stellten durch Analyse des *Matairesinols* u. seiner Derivv. die Zus.  $C_{20}H_{22}O_6$  fest. Der Dimethyläther gibt mit  $KMnO_4$  über 50% der Theorie Veratrumsäure, enthält also 2 Veratrylradikale. Dies wird durch die Überführung des Dimethyläthers in ein Dibrom- u. ein Dinitroderiv. bestätigt. Nimmt man gemäß Formel III eine Beteiligung eines  $\alpha$ -C-Atoms an der Lactonbdg. an, so sollte der Dimethyläther mit sd. 50%ig.  $HNO_3$  4,5-Dinitroveratrol, mit k. rauchender  $HNO_3$  Trinitroveratrol liefern; statt dessen erhält man das erwähnte Dinitroderiv. bzw. ein Tetranitroderiv. Oxydation des Dimethyläthers mit Pb-Tetraacetat liefert 2 isomere Lactone IV u. V, deren Konst. im folgenden Referat bewiesen wird; hieraus ergibt sich für den Dimethyläther die Konst. VI ( $R = CH_3$ ). *Matairesinoldiäthyläther* gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  3-Methoxy-4-äthoxybenzoesäure; das freie *Matairesinol* hat also die Konst. VI ( $R = H$ ).



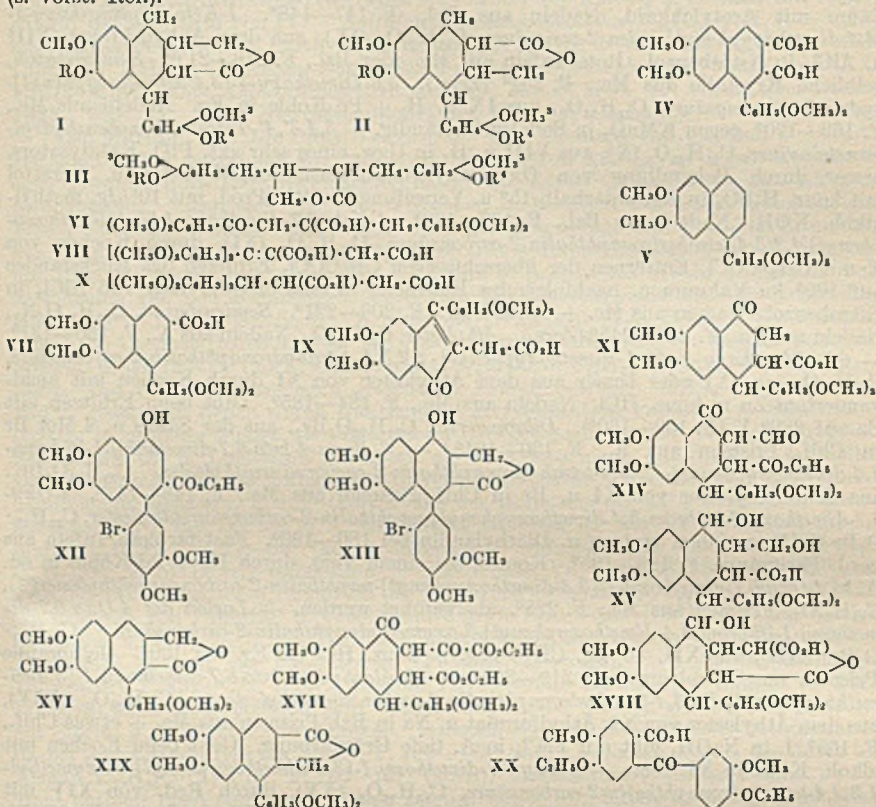
Versuche. *Matairesinol*,  $C_{20}H_{22}O_6$  (VI,  $R = H$ ), aus Mataikernholz durch Auskochen mit A. isoliert. Wasserfreie Prismen aus 30%ig. Essigsäure, F. 117—118<sup>o</sup>, alkoholhaltige Prismen aus A., F. 74—76<sup>o</sup>.  $[\alpha]_D^{18} = -48,6^o$  in Aceton (EASTERFIELD u. BEE gaben  $-4,89^o$  an). *Matairesinoldimethyläther*,  $C_{22}H_{26}O_6$  (VI,  $R = CH_3$ ), aus

Matairesinol u.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  in 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. methylalkoh. KOH. Prismen aus Methanol, F. 127 bis 128<sup>0</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -35,6^{\circ}$  in Chlf. L. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaugrün, auf Zusatz von  $\text{HNO}_3$  braun. Wird durch sd. verd. NaOH langsam, durch w. methylalkoh. KOH rasch hydrolysiert. Wird durch  $\text{H}_2$  in Ggw. von Pd-Kohle nicht verändert. Liefert bei Hydrolyse mit wss.-methylalkoh. NaOH u. nachfolgender Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  Veratrumsäure, F. 178—180<sup>0</sup> aus W. — *Dibrommatairesinoldimethyläther*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Br}_2$ , aus Matairesinoldimethyläther u. 2,2 Mol Br in k. Eg. Prismen aus A., F. 126—127<sup>0</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -38,4^{\circ}$  in Chlf. L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hellbraun, mit  $\text{HNO}_3$  rot. *Dinitromatairesinoldimethyläther*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{N}_4$ , aus Matairesinoldimethyläther mit 2,2 Mol konz.  $\text{HNO}_3$  in Eg. oder mit einem sd. Gemisch von 1 Vol.  $\text{HNO}_3$  u. 1 Vol. W. Gelbliche Nadeln aus Chlf.-A., F. 179—180<sup>0</sup>,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -126,6^{\circ}$  in Chlf. L. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rot, auf Zusatz von  $\text{HNO}_3$  dunkel werdend. Gibt bei der Red. mit Zn-Staub u. konz. HCl in A. eine Lsg., die mit  $\text{FeCl}_3$  eine blaugrüne Färbung gibt. *Tetranitromatairesinoldimethyläther*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_4$ , aus Matairesinoldimethyläther mit k. rauchender oder mit sd. konz.  $\text{HNO}_3$ , Nadeln aus A. + Aceton, F. 202—203<sup>0</sup>. — *Matairesinoldiäthyläther*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$ , aus Matairesinol u.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ . Prismen aus Methanol, F. 97—98<sup>0</sup>. Liefert bei Hydrolyse u. nachfolgender Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  3-Methoxy-4-äthoxybenzoesäure, F. 194<sup>0</sup>. — *Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethylnaphthalin-2-carbonsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (IV), neben V bei der Oxydation von Matairesinoldimethyläther mit Pb-Tetraacetat in Eg. bei 70<sup>0</sup>. Prismen aus Methanol + Chlf., F. 250—252<sup>0</sup>. *Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-2-oxymethylnaphthalin-2-carbonsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (V), Prismen aus Methanol, F. 213—215<sup>0</sup>. (J. chem. Soc. London 1935. 633—36. Mai.)

OSTERTAG.

Robert D. Haworth und George Sheldrick, *Die Bestandteile natürlicher Phenolharze*. II. „Sulfitlaugenlacton“. (I. vgl. vorst. Ref.) Sulfitlaugenlacton ist nach ERDTMAN (C. 1935. I. 731) als I oder II zu formulieren; nach EMDE u. SCHARNER (C. 1935. I. 732) bildet es den Hauptbestandteil des Harzes von *Picea excelsa*, ist ident. mit „Tsugaresinol“ von KAWAMURA u. besitzt die Formel III. Die Formulierung von ERDTMAN beruht hauptsächlich auf der Bldg. von Veratroylveratrumssäure u. IV bei der Oxydation des Dimethyläthers. IV entsteht auch bei der Dimerisation von 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure. Die Konst. ergibt sich aus der Bldg. von V beim Erhitzen des Anhydrids von IV mit Chinolin u. Cu-Pulver. Das auf anderem Wege (s. u.) besser zugängliche V läßt sich durch Demethylierung u. Zinkstaubdest. in 1-Phenylnaphthalin überführen. — Die Säure VI, deren  $\gamma$ -Lacton aus Veratrumaldehyd u.  $\beta$ -3,4-Dimethoxybenzoylpropionsäure erhalten wird, geht leicht in VII oder den Methylester von VII über; aus VII erhält man mit Chinolin u. Cu-Pulver größere Mengen V. — Das Anhydrid der aus 3,4,3',4'-Tetramethoxybenzophenon u. Diäthylsuccinat erhältlichen Itaconsäure VIII gibt mit  $\text{AlCl}_3$  IX. Durch katalyt. Red. erhält man aus VIII die Säure X, die man besser aus Veratrol u. Oxymethylenbernsteinsäure-ester darstellt, aus IX die entsprechende Hydrindencessigsäure. Das Anhydrid von X gibt mit  $\text{AlCl}_3$  in Nitrobenzol XI, dessen Konst. durch Überführung in V bewiesen wurde. Die leicht zugängliche Säure XI eignet sich gut zur Darst. von Verb. des Typus I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ). Das Dibromderiv. des Äthylesters liefert mit Diäthylanilin XII; dieses gibt mit  $\text{CH}_2\text{O}$  das Lacton XIII. Mit Äthylformiat liefert der Äthylester von XI den Ester XIV, der bei der Red. mit Na-Amalgam in eine vorläufig als XV formulierte Säure übergeht. Diese geht beim Erhitzen auf 200<sup>0</sup> oder Kochen mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in die  $\alpha$ -Form (F. 187<sup>0</sup>) des Lactons I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) über. Diese Form des Lactons I wird durch Pb-Tetraacetat, aber nicht durch Pd-Schwarz, zu XVI dehydriert, das bei der Oxydation mit NaOBr in IV übergeht. — Das aus dem Äthylester von XI u. Äthylxalat entstehende gelbe Prod., wahrscheinlich XVII, gibt bei der Red. mit Al-Amalgam u. feuchtem Ä. u. nachfolgenden Hydrolyse eine Lactonsäure, wahrscheinlich XVIII, die bei 200<sup>0</sup> die  $\beta$ -Form (F. 208<sup>0</sup>) des Lactons I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) liefert. Diese Form wird durch  $\text{H}_2 + \text{Pd}$  nicht verändert, läßt sich aber leichter dehydrieren als die  $\alpha$ -Form (F. 187<sup>0</sup>); durch Behandeln mit Pd-Schwarz bei 250<sup>0</sup> oder mit Pb-Tetraacetat bei 70<sup>0</sup> erhält man das auch aus der  $\alpha$ -Form entstehende XVI. — Der Dimethyläther des Sulfitlaugenlactons gibt beim Erhitzen mit Se oder Pb-Tetraacetat ein von XVI verschiedenes Dehydrolacton, F. 215—216<sup>0</sup>, das durch  $\text{H}_2 + \text{Pd}$  nicht verändert wird u. mit  $\text{KMnO}_4$  die Dicarbonsäure IV gibt. Aus diesen Befunden geht hervor, daß das Dehydrolacton, F. 215—216<sup>0</sup>, die Konst. XIV hat u. daß dem Dimethyläther des Sulfitlaugenlactons die Formel II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) zukommt; dies wird durch die Bldg. der Lactone XVI u. XIX aus Matairesinoldimethyläther (s. vorst. Ref.)

gestützt. Die Stellung der phenol. OH-Gruppen im Sulfitlauge-lacton wurde durch Oxydation des Diäthyläthers ermittelt; hierbei entsteht die Säure XX, die von VANZETTI u. DREYFUSS (C. 1934. II. 3628) aus Isoolivil erhalten worden ist. Die Formel III kommt für Sulfitlauge-lacton nicht mehr in Frage, da sie dem Matairesinol zugehört (s. vorst. Ref.).



Versuche. Me. = Methanol. 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-naphthalin-2,3-dicarbonsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (IV). Das Anhydrid entsteht aus 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure in Acetanhydrid bei 100°; man löst das Anhydrid in sd. 10%/ig. NaOH u. säuert die k. Lsg. an. Nadeln aus Me + Chlf., F. 232—234°; geht oberhalb des F. in das Anhydrid über. Anhydrid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_7$ , gelbliche Prismen aus Nitrobenzol, F. 305—306°. Dimethylester,  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8$ , aus dem Anhydrid u. methylalkoh. HCl, Prismen aus Me., F. 166°. Diäthylester,  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_8$ , Prismen aus Me., F. 127—128°. —  $\beta$ -3,4-Dimethoxybenzoyl- $\alpha$ -3,4-dimethoxybenzylpropionsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$  (VI). Das Lacton entsteht aus  $\beta$ -3,4-dimethoxybenzoylpropionsäure in Acetanhydrid bei 100°; man schüttelt das Lacton mit  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg., verd. mit W. u. säuert an. Nadeln aus Me. oder Bzl., F. 175°. Lacton,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , grünlichgelbe Tafeln aus A. + Chlf. oder aus Bzl. oder Eg., schm. bei 140—147°, erstarrt wieder u. schm. erneut bei 153°. — 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-naphthalin-3-carbonsäure,  $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (VII), durch Kochen von VI mit gesätt. methylalkoh. HCl u. Verseifen des Methylresters mit alkoh. KOH oder durch Behandeln des Lactons von VI mit J in Chlf. u. Schütteln des Prod. mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. Nadeln aus Me. + etwas Chlf., F. 222—223°. Methyl-ester,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , Nadeln aus Me., F. 177—178°. Die Säure gibt in Eg. mit 1 Mol Br ein unreines Monobromderiv. (F. 295—296°), mit 2 Mol Br ein Dibromderiv.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Br}_2$ , Prismen aus Me. + Chlf., F. 260°. — 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-naphthalin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (V), aus VII oder (in geringer Menge) aus dem Anhydrid von IV beim Kochen mit Chinolin u. Cu-Pulver. Tafeln aus Me., F. 159—160°. Liefert beim Kochen mit

HJ u. Eg. u. Dest. mit Zn-Staub 1-Phenyl-naphthalin (4-Bromderiv., F. 69°, 4-Nitro-deriv., F. 132°). —  $\gamma, \gamma$ -Bis-[3,4-dimethoxyphenyl]-itaconsäure, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (VIII), aus 3,4,3',4'-Tetramethoxybenzophenon, Diäthylsuccinat u. KOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in sd. Bzl.; man verseift den entstandenen Halbester durch Kochen mit verd. NaOH. Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O aus Aceton + Bzl., F. 128—130°. Anhydrid, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid, Nadeln aus Bzl., F. 147—148°. 1-Keto-5,6-dimethoxy-3-[3,4-dimethoxyphenyl]-inlen-2-essigsäure, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (IX), aus dem Anhydrid von VIII u. AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol. Rote Tafeln aus Me. oder Bzl., F. 216—217°. Semicarbazon, gelbliche Krystalle aus Me., F. 254° (Zers.). 5,6-Dimethoxy-3-[3,4-dimethoxyphenyl]-hydrindin-2-essigsäure, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, aus IX u. H<sub>2</sub> + Pd-Kohle in Eg. Nadeln aus Me., F. 169—170°, gegen KMnO<sub>4</sub> in Sodalsg. beständig. — 3,4,3',4'-Tetramethoxybenzohydrilberneinsteinsäure, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (X), aus VIII u. H<sub>2</sub> in Ggw. eines sehr akt. PtO<sub>2</sub>-Katalysators, besser durch Behandlung von Oxymethylenberneinsteinsäureäthylester u. Veratrol mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Eg. unterhalb 15° u. Verseifung des Rk.-Prod. mit 10%<sub>ig</sub> methylalkoh. KOH. Nadeln aus Bzl., F. 177—178°. 4-Keto-6,7-dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (XI), durch Kochen von X mit CH<sub>3</sub>·COCl, Entfernen der überschüssigen CH<sub>3</sub>COCl, Erhitzen des Rückstandes auf 100° im Vakuum u. nachfolgendes Eintragen in eine eiskalte Lsg. von AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol. Nadeln aus Me. + etwas Chlf., F. 200—221°. Semicarbazon, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus Eg., F. 244—245° (Zers.). Äthylester, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>, Nadeln aus A., F. 130—131°. — 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, aus XI oder besser aus dem Äthylester von XI durch Kochen mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl. Nadeln aus Me., F. 184—185°. Gibt beim Erhitzen mit Se auf 280° V (F. 159—160°). Dibromderiv., C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>, aus der Säure u. 4 Mol Br in Chlf. Prismen aus A., F. 190—191°. — 3-Brom-4-keto-6,7-dimethoxy-1-[6-brom-3,4-dimethoxyphenyl]-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäureäthylester, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>, aus dem Äthylester von XI u. Br in Chlf. Prismen aus Me., F. 146—147°. 4-Oxy-6,7-dimethoxy-1-[6-brom-3,4-dimethoxyphenyl]-naphthalin-2-carbonsäureäthylester, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>Br (XII), aus dem vorigen u. Diäthylanilin bei 180—190°. Fast farblose Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 193—195°. Konnte bei einem Vers. durch H<sub>2</sub> + Pd-Kohle in sd. A. in 4-Oxy-6,7-dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-naphthalin-2-carbonsäureäthylester (?), C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>, Prismen aus Me., F. 228°, übergeführt werden. — Lacton der 4-Oxy-6,7-dimethoxy-1-[6-brom-3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethylnaphthalin-2-carbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>Br (XIII), aus XII, 40%<sub>ig</sub> CH<sub>2</sub>O-Lsg. u. konz. HCl im Eg. bei 100°. Gelbbraune Prismen aus Nitrobenzol, F. 319—320°. — 3-Aldehydo-4-keto-6,7-dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäureäthylester, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (XIV), aus dem Äthylester von XI, Äthylformiat u. Na in Bzl. Prismen aus Me. + etwas Chlf., F. 165°, l. in NaOH, gibt mit FeCl<sub>3</sub> in A. tiefe Grünfärbung. Geht beim Kochen mit alkoh. KOH in XI über. — 4-Oxy-6,7-dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (XV), durch Red. von XIV mit 4%<sub>ig</sub> Na-Amalgam in 0,2%<sub>ig</sub> NaOH. Tafeln aus Me., F. 200°. — Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (I, R = CH<sub>3</sub>).  $\alpha$ -Form, aus XV durch Erhitzen auf 200° oder durch Kochen mit 10%<sub>ig</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Krystallaggregate aus Me. + etwas Chlf. oder aus 60%<sub>ig</sub> Ameisensäure, F. 186—187°, sublimiert bei 250° (0,1 mm). Läßt sich nicht reduzieren u. mit Pd-Schwarz nicht dehydrieren.  $\beta$ -Form, durch Erhitzen von XVIII auf 215°. Prismen aus Me. + Chlf. oder durch Sublimation, F. 209—210°. — Lacton der 4-Oxy-6,7-dimethoxy-2-carboxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-3-glykolsäure (XVIII), aus dem Äthylester von XI u. Diäthylacetalat mit KOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Ä. + Bzl. Krystallisiert aus Me. als Monohydrat, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>, F. 212—213°, wurde nicht wasserfrei erhalten. Liefert beim Erhitzen auf 215° unter 12 mm eine Säure C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub> (rotorange Tafeln aus Eg., F. 285°), beim Kochen mit alkoh. HCl einen Ester C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub> (Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 145—146°), der beim Verseifen mit methylalkoh. KOH in eine Säure C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> (Prismen aus Me., F. 212—213°) übergeht. — Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-3-oxymethylnaphthalin-2-carbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (XVI), aus beiden Formen des Lactons I (R = CH<sub>3</sub>) u. Pb-Tetraacetat in Eg. bei 70°, aus der  $\beta$ -Form auch beim Erhitzen mit Pd-Schwarz erst auf 220—230°, dann auf 255° unter Druckverminderung bis 0,1 mm. Prismen aus Me. + Chlf., F. 254—255°. Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb, allmählich rot werdend; in konz. HNO<sub>3</sub> gibt tief braunrote Färbung. Wird durch sd. wss. NaOH langsam, durch sd. methylalkoh. NaOH rasch hydrolysiert; das Hydrolysat gibt bei der Oxydation mit NaOBr-Lsg. u. nachfolgendem Kochen mit Acetyl-

chlorid das Anhydrid von IV (F. 304—306°). — *Lacton der 6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxyphenyl]-2-oxymethylnaphthalin-3-carbonsäure*,  $C_{22}H_{20}O_8$  (XIX), aus Sulfitlaugenlacton- $\alpha$ -dimethyläther mit Pb-Tetraacetat in Eg. bei 70° oder mit Se bei 250—275°. Prismen aus Me. + etwas Chlf., F. 215—216°. Lsg. in  $H_2SO_4$  kirschrot, auf Zusatz von  $HNO_3$  braun. Gibt bei Hydrolyse, Oxydation mit  $KMnO_4$  u. Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid von IV. — *Sulfitlaugenlactondiäthyläther*,  $C_{24}H_{28}O_8$  (II, R =  $C_2H_5$ ), aus Sulfitlaugenlacton u. Diäthylsulfat in 2,7°/ig. NaOH. Nadeln aus A., F. 178—179°. Gibt mit  $KMnO_4$  5-Methoxy-4-äthoxy-2-[3-methoxy-4-äthoxybenzoyl]-benzoesäure (XX), F. 213—214°. Das Anthrachinonderiv. aus XX hat F. 288°. (J. chem. Soc. London 1935. 636—44. Mai. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) OSTERTAG.

**Léo Marion**, *Das Harz aus Weizenstroh*. Ein Gemisch von gleichen Vol.-Teilen Methanol u. Bzl. extrahiert aus trockenem Weizenstroh 6,22°/o von dessen Gewicht an einer gewöhnlich als Harz bezeichneten halbf. M. Etwa  $\frac{1}{4}$  des Harzes, also 1,5°/o des Strohgewichts, lassen sich mit PAe. ausziehen u. bestehen aus einem Gemisch eines Fettes oder Öles u. eines Waxes mit einer geringen Menge äth. Öls. Zur Ermittlung der Kennzahlen des Weizenstrohöls (I) wurde dieses durch Extraktion von Weizenstroh mit PAe. hergestellt u. aus der PAe.-Lsg. mit w. Aceton das Wachs ausgefällt. Sehr verschieden von den Kennzahlen des bekannten Weizenkeimöls sind die Kennzahlen von I:  $n_D^{20} = 1,4952$ ; SZ. 35,6; VZ. 86,6; JZ (WALLER) 57,5; RMZ. 1,07; Polenskezahl 1,35; Unverseifbares 49,6°/o. An freien Säuren fanden sich im Strohöl Palmitin-, Stearin- u. bei 73—74° (korr.) schm. auf das Äquivalent  $C_{24}H_{48}O_2$  stimmende *Lignocerin-säure*. Die vom Unverseifbaren getrennten Säuren betragen 42,0°/o des Öls, wovon 12,1°/o gesätt., in denen durch fraktionierte Krystallisation Palmitin- u. Stearinsäure (erster in größerer Menge als die letztere) nachgewiesen wurden, u. 29,9°/o ungesätt. Säuren, die Öl- u. Linolsäure (bestimmt als Dioxystearin- u. Sativinsäure) enthielten. Das in so großer Menge vorhandene Unverseifbare enthielt nur das wohl ein Gemisch darstellende *Sitosterin*, F. 137° (korr.). Bei der Isolierung der 42°/o Fettsäuren wurden nebenher 3,2°/o des Öls als in A. Unlösliches erhalten, die bei der Hydrolyse *Cerotinsäure*,  $C_{26}H_{52}O_2$ , F. 79—80° (korr.), lieferten u. wahrscheinlich unreines *Cerylcerotol*,  $C_{25}H_{50}O_2$ , F. 70° (korr.), darstellten. — Das Wachs, VZ. 64,3, JZ. 25,8, das 47,2°/o des PAe.-Extrakts ausmachte, ergab bei der Verseifung *Cerylalkohol*,  $C_{26}H_{54}O$ , F. 75° (korr.), ein Gemisch von Palmitin- u. Cerotinsäure, sowie Sitosterin. Der P-Geh. des Waxes entsprach 0,042°/o  $P_2O_5$ . — Der nach Erschöpfung des Harzes mit PAe. erhaltene Ä.-Extrakt enthielt ein *Phytosterolin* (*Phytosteringlucosid*),  $C_{33}H_{56}O_6$ , Krystalle (aus Dioxan-A.), F. 291—292° (korr.), das mit Phytosterolin aus *Adlumia fungosa* (C. 1934. II. 2993) keine F.-Depression gab; Tetraacetat, F. 159° (korr.), gab bei der Hydrolyse ein Sterin, F. 137° (korr.), u. Glucose. Daneben scheint ein Sterinester vorzukommen, da bei seiner Hydrolyse ein Sterin, F. 134—135° (korr.), erhalten wurde, das durch sein Acetat,  $C_{27}H_{46}O \cdot CO \cdot CH_3$ , F. 130—131° (korr.), charakterisiert werden konnte. — Das Harz enthielt noch eine große Menge *Lignin*, ferner 3°/o  $KNO_3$  u. eine geringe Menge *Isinositol*, F. 224—225° (korr.). (Canad. J. Res. 12. 554—63. April 1935. Ottawa, Canada, Nat. Res. Lab.) BEHRLE.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

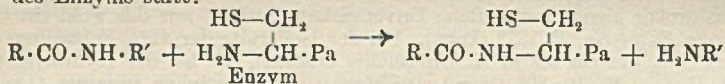
**Henry Tauber**, *Aktivatoren und Hemmungskörper von Enzymen*. Zusammenfassung neuerer Arbeiten über Aktivatoren u. Hemmungskörper bei *Pepsin*, *Papain*, *Trypsin*, *Arginase*, *Lab* (*Chymase*), *Lipase*, *Katalase*, *Oxydasen*, *Phosphatase*, *Urease* u. *Amylasen*. Ferner werden besprochen *Antitrypsin* sowie die Inaktivierung von Enzymen durch *Proteinasen*. (Ergebn. Enzymforsch. 4. 42—67. 1935. New York.) HESSE.

**A. N. Bach**, *Derzeitiger Stand der Lehre über den Prozeß der langsamen Oxydation und über die Sauerstoffaktivierung*. Krit. Besprechung der Theorien von BACH-ENGLER, WIELAND, BODENSTEIN u. HABER zu der Frage der langsamen Oxydation u. Sauerstoffaktivierung. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 3. 177—99. 1934.) KLEV.

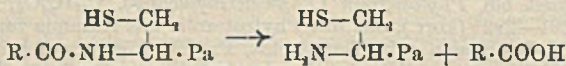
**Ernst Waldschmidt-Leitz** und **Karl Bartunek**, *Über Aktivierung des Kathepsins*. Die Größe des Aktivierungsgrades von Kathepsin in der lebenden Zelle ist durch Vers. an zerkleinerten Organen nicht zu entscheiden. Denn es hat sich ergeben, daß der von MASCHMANN u. HELMERT (C. 1933. II. 1532) neben den SH-Verbb. vermutete Aktivator des Kathepsins in der Zelle (Milz) zum größten Teil an unl., wohl höhermolekulare Zellsubstanz „symplex“ (vgl. WILLSTÄTTER u. ROHDEWALD, C. 1934.

II. 973) gebunden ist, aber durch wasserhaltiges Glycerin in kurzer Zeit freigelegt wird. Die früheren Schlußfolgerungen über den Aktivierungszustand des Kathepsins in der lebenden Zelle, insbesondere über eine gesteigerte Aktivität von Kathepsin in den bei herabgesetzter Atmung einen gesteigerten Geh. an SH-Verbb. aufweisenden bössartigen Geschwülsten (WALDSCHMIDT-LEITZ u. SCHÄFFNER (C. 1930. II. 2157) erscheinen, da sie auf Unterss. an zerkleinerten Organen erhoben werden, kaum mehr stichhaltig. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 36—38. 7/5. 1935. Prag, Dtsch. Techn. Hochsch.) HESSE.

**Theodor Bersin und Heinrich Köster**, *Über den Einfluß von Oxydations- und Reduktionsmitteln auf die Aktivität von Papain*. III. (II. vgl. C. 1934. I. 2604.) Vff. sehen in den Befunden von HELLERMANN u. FERKINS (C. 1935. I. 1074) eine Bestätigung ihrer Ansicht von der Thiolnatur des Papains. Für gereinigte aktive Enzympräparate wurde erneut die Anwesenheit von SH-Gruppen nachgewiesen. Auch wurde nochmals die Disulfidnatur des mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelten Fermentes festgestellt. Durch *p*-Acetylamino-phenylarsinsäure bzw. ihr saures Na-Salz erfährt akt. Papain eine kräftige Schädigung. Ein mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reversibel oxydiertes Papainpräparat läßt sich erwartungsgemäß durch Arsinoxyde wieder aktivieren. Während akt. Papain (PaSH) eine kräftige Labwrkg. gegenüber Milch ausübt, besitzt das reversibel oxydierte Papain (PaSSPa) keine Wrkg. auf Milch. — Die SH-Gruppe des Papains ist eine aktivierende im Sinne von LANGENBECK (C. 1933. I. 2561). Als akt. Gruppe ist sehr wahrscheinlich eine Aminogruppe anzusehen. Die Wirkungsweise des Papains stellen sich Vff. als eine Hauptvalenzkatalyse im Sinne von LANGENBECK folgendermaßen vor. Es findet zunächst eine Umsetzung bevorzugter (vermutlich endständiger) CO—NH-Bindungen des Substrats mit einer durch Dipolinduktion aktivierten NH<sub>2</sub>-Gruppe des Enzyms statt:



Dabei entsteht eine freie NH<sub>2</sub>-Gruppe, sowie ein reines Säureamid aus dem Rest des Substratmoleküls u. dem Ferment. Unter der Voraussetzung der Bldg. einer ähnlichen, leicht hydrolysierbaren CO—NH-Bindung wie in Glutathion, führt dann die Spaltung beim optimalen pH des Enzyms zur Bldg. der Säure u. Regeneration des Katalysators:



VOEGLIN (Publ. Health Rep. 47 [1932]. 711) hat zeigen können, daß entsprechend den Vorstellungen von PALLADIN (C. 1912. II. 1737) unter anaeroben Bedingungen, besonders in Ggw. von Oxydationskatalysatoren, eine Umkehrung der Proteolyse eintritt. Vff. konnten dies bestätigen, da sie in Ggw. von Kupferascorbinat u. oxydiertem Papain (PaSSPa) sowohl beim Durchleiten der Luft, als auch ohne diese Maßnahme ein Abnehmen der nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ titrierbaren Carboxylgruppen fanden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 59—66. 7/5. 1935. Marburg a. d. L., Univ.) HESSE.

**Gladys E. Woodward**, *Glyoxalase*. III. *Glyoxalase als Reagens für die quantitative Mikrobestimmung von Glutathion*. (II. vgl. PLATT u. SCHROEDER, C. 1935. I. 423.) Die neu ausgearbeitete manometr. Methode für Best. von *Glutathion* in Geweben beruht auf der Messung der Aktivierungswrkg., welche *Glutathion* auf die *Glyoxalase* von *Acetonehefe* ausübt. Die Wrkg. von *Glutathion* ist spezif.; *Cystein*, *Thionein*, *Ascorbinsäure* sowie oxydiertes *Glutathion* zeigen diese Wrkg. nicht. Die Werte für *Glutathion* in Geweben, welche mit dieser Methode erhalten werden, liegen erheblich unter denen, die durch jodometr. Titration gefunden werden. (J. biol. Chemistry 109. 1—10. April 1935.) HESSE.

**Gladys E. Woodward, Muriel Platt Munro und E. F. Schroeder**, *Glyoxalase*. IV. *Die Antiglyoxalasewirkung von Nieren- und Pankreaspräparaten*. (III. vgl. vorst. Ref.) Das Nierengewebe (Ratte, Kaninchen, Schwein, Pferd) enthält einen stark wirksamen Hemmungskörper für *Glyoxalase*. Die Hemmung, welche mit der Zeit zunimmt, beruht auf Zerstörung des Co-Enzyms *Glutathion*, während das Enzym selbst unbeschädigt bleibt. Nachweislich beruht die Wrkg. auf *Glutathion* keinesfalls auf einer Umwandlung der SH-Gruppe. Die Antiglyoxalasewrkg. von Pankreas kann auf 2 Faktoren beruhen, von denen der eine auf das Enzym wirkt, während der andere

ähnlich wie der Hemmungskörper aus Niere auf das Glutathion (aber nicht auf dessen SH-Gruppe) wirkt. (J. biol. Chemistry **109**. 11—27. April 1935. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) HESSE.

**Hiromu Ōtani**, *Über die proteolytischen Fermente von Aspergillus niger*. In Aspergillus niger wurden Enzyme vom Typus des Pepsins u. Trypsins, sowie Dipeptidase u. Tripeptidase gefunden. Fibrin wird optimal bei  $p_H = 2,0$ , sowie bei  $p_H = 7,0-7,1$  gespalten. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **17**. 317—22. 1935. Kyoto, Univ. [Orig.: dtsch.]) HESSE.

**Hiromu Ōtani**, *Über die nucleinsäurespaltenden Fermente in den Schimmelpilzen*. Von 9 untersuchten Schimmelpilzen vermögen 8 (*Mucor circinelloides*; *Aspergillus oryzae*; *Aspergillus niger*; *Cytomyces glaber*; *Penicillium glaucum*; *Cladosporium herbarum*; *Botrytis strophoderis*; *Monascus purpureus*) die Hefenucleinsäure zu hydrolysieren. Nur *Rhizopus tonkinensis* zeigte keine Wrkg. Das Reaktionsoptimum liegt bei  $p_H = 4,2-6,2$ . (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **17**. 323—29. 1935. Kyoto, Univ. [Orig.: dtsch.]) HESSE.

**Hiromu Ōtani**, *Über die Wirkung der Schimmelpilzfermente auf die Benzoyl-äriverate der Aminosäuren und Dipeptide*. Benzoyl-d,l-leucylglycin wird im allgemeinen durch Extrakte aus Pilzen leicht angegriffen. Im Vergleich dazu wird im allgemeinen die Hippursäure leichter gespalten. Benzoyl-d,l-phenylalanin u. Benzoyl-glycyl-d,l-phenylalanin werden nicht gespalten. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto **17**. 330—33. 1935. Kyoto, Univ. [Orig.: dtsch.]) HESSE.

**Momoto Yamazaki**, *Zuckerbildung durch Takadiastase von 69 Varietäten von Kao-liang (Sorghum vulgare) aus Mandschukuo*. Untersucht wurde die Zuckerbildg., welche durch Takadiastase bei  $55^\circ$  in Lsgg. aus Kao-Liang (hergestellt ein 2 g Trocken-substanz + 100 cm siedendes W.) in 1 Stde. gebildet wurde. (Bull. Utsunomiya agric. Coll. **2**. 61—73. März 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) HESSE.

**Heinz Holter und K. Linderström-Lang**, *Studien über enzymatische Histochemie*. IX. *Die Verteilung von Pepsin in der Schleimhaut des Schweinemagens*. X. *Über die Verteilung von Säure in der Schleimhaut des Schweinemagens*. — XI. *Über die Verteilung der Peptidase in der Schleimhaut von Magen und Duodenum des Schweines*. (VIII. vgl. C. **1934**. II. 1790.) (C. R. Trav. Lab. Carlsberg **20**. Nr. 11. 1—32. 33—41. 42—56. 1935. — C. **1935**. I. 421.) HESSE.

**David Glick**, *Studien über enzymatische Histochemie*. XII. *Über die Verteilung der Esterase in der Schleimhaut von Magen und Duodenum des Schweines*. (XI. vgl. vorst. Ref.) (C. R. Trav. Lab. Carlsberg **20**. Nr. 11. 57—65. 1935. — C. **1935**. I. 422.) HESSE.

**K. Linderström-Lang, Heinz Holter und A. Søbørg Ohlsen**, *Studien über enzymatische Histochemie*. XIII. *Die Verteilung der Enzyme im Magen der Schweine als eine Funktion seiner histologischen Struktur*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Der ausführlichen Schilderung der in C. **1935**. I. 422 bereits ref. Ergebnisse sind farbige Tafeln über den histolog. Aufbau des Schweinemagens beigelegt. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg **20**. Nr. 11. 66—127. 1935. Kopenhagen, Carlsberg Lab.) HESSE.

**F. A. Cajori**, *Die Lactasewirkung der Darmschleimhaut des Hundes und einige Merkmale der Darm-lactase*. Die im Darmsaft u. der Leber gefundene Lactase wirkt optimal bei  $p_H = 5,4-6,0$ . Sie wird durch Glucose, nicht aber durch Galactose gehemmt. Phosphate sind ohne Wrkg. Die MICHAELIS-Konstante wurde zu  $K_3 = 0,006$  ermittelt. Lactase wird aus schwach saurer Lsg. leicht durch  $Al(OH)_3$  u.  $Fe(OH)_3$  adsorbiert. (J. biol. Chemistry **109**. 159—68. April 1935. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) HESSE.

**C. Romijn**, *Verdauungsenzyme bei Cephalopoden*. Die Speicheldrüsen von Cephalopoden (*Sepia officinalis*) enthalten keine Verdauungsfermente u. sind als Schleim- u. Giftdrüsen aufzufassen. Die Aufgabe der Vorderdarmdrüsen besteht nur darin, die gefangene Beute zu lähmen. Die eigentliche Verdauungsfl. stammt aus 2 Mitteldarmdrüsen, Leber u. Pankreas, welche mit gemeinschaftlichen Ausführungsgängen in einen Blindsack des Magens einmünden. Der eiweißreiche, nahezu farblose Saft ( $p_H = 5,4$ ) enthält *Amylase*, *Esterase* (Tributyryn), *Proteinase*, *Carboxypolypeptidase*, *Aminopolypeptidase* u. *Dipeptidase*. Disaccharasen fehlen. Ricinusöl wird fast nicht gespalten. Die beiden Mitteldarmdrüsen sind hinsichtlich der Proteasen physiol. verschieden. Ein Extrakt des Pankreas spaltet native Eiweißkörper überhaupt nicht, Pepton u. Chloracetyl-l-tyrosin schlecht, Leucylidiglycin u. Glycylglycin dagegen sehr gut. Nach Aktivierung durch Enterokinase werden auch die erstgenannten Sub-

strato gut gespalten. Enterokinase kann durch Extrakt der Coecumwand ersetzt werden, nicht aber durch  $H_2S$  oder Glutathion. Der Leberextrakt dagegen spaltet alle genannten Eiweißsubstrate u. läßt sich weder durch Enterokinase noch durch  $H_2S$  oder Glutathion aktivieren. Für Amylase u. Protease wurde ein scharfes pH-Optimum nicht gefunden; sie wirken optimal im schwach sauren bis neutralen Gebiet, was bei der wechselnden Rk. des Magensaftes biol. von Interesse ist. (Acta Brevia necrl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 5. 14—15. 1935. Utrecht, Univ.) HESSE.

**W. S. Ssadikow** und **V. Menšikova**, *Über das Verhalten der tierischen proteolytischen Enzyme gegen pflanzliche Eiweißstoffe*. Im Gegensatz zu den Befunden über die Einw. von Pepsin u. Pankreatin auf denaturierte Eiweißstoffe wurde gefunden, daß bei einer Pepsineinw. im Laufe von 6—96 Stdn. bei 38° keine Verminderung der koagulierbaren Eiweißstoffe von Soya-, Leinsamen-, Weizen- u. Hafermehl eintritt, sondern im Gegenteil eine Vermehrung derselben u. keine Vermehrung der Peptone. Ähnlich wirkt Pankreatin. Beim Behandeln der einzelnen Mehlarnten mit 0,2%ig. HCl- oder 0,2%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg. verhält sich der extrahierbare Stickstoff der einzelnen Mehlarnten ganz verschieden. Es werden Erklärungsmöglichkeiten für die Nichtangreifbarkeit der nativen Pflanzenproteine durch proteolyt. Enzyme tier. Ursprungs gegeben. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 4. 138—42. 21/10. 1934. Leningrad, Wiss. Inst. d. Nahrungsmittelindustrie.) BERSIN.

**L. Reichel** und **A. Neeff**, *Über die Citricodehydrase der Leber*. An mit Aceton hergestellten Trockenpräparaten aus Leber wurde festgestellt, daß im System der Citricodehydrase Sauerstoff, Methylenblau u. Lactoflavin nicht als Zwischenacceptoren dienen können. Die quantitative Best. der Rk.-Prodd. zeigte, daß durch Citricodehydrase lediglich Ameisensäure aus dem Mol. der Citronensäure herausgespalten wird. Die gebildete Acetondicarbonsäure wird weiter fermentativ umgewandelt oder liefert in nichtfermentativer Rk. Aceton. Für die quantitative Best. der Citronensäure wurde eine zweckmäßige Arbeitsweise ausgearbeitet, bei welcher *p-Toluolsulfosäure* als neues Eiweißfällungsmittel angewandt wurde. (Naturwiss. 23. 391. 14/6. 1935. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) HESSE.

**A. Dmochowski** und **D. Assenhajm**, *Über Harn- und Blutphosphatase*. Veranlaßt durch die Mitt. von WALDSCHMIDT-LEITZ u. NONNENBRUCH (C. 1935. II. 539) werden folgende bisher erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Im menschlichen Harn wurde nur eine „saure“ Glycerophosphatase mit Optimum pH = 5,4—5,6 gefunden. Die Phosphatase ist im Harn stark gehemmt; bei stärkerer Verd. oder nach vorsichtiger Dialyse steigt ihre Wrkg. auf das 2—3-fache. Das Enzym wird durch KCN, Cu u. NaF stark gehemmt; Cystein hemmt viel schwächer, Phlorrhizin ganz schwach. Mg-Salze wirken nicht aktivierend. — In verd. dialysiertem Serum u. im nichtdialysierten Plasma wurde neben der „alkal.“ auch eine schwächere „saure“ Phosphatase gefunden. Diese ist im Hämolyolat stark gehemmt u. erreicht ihre größte Wrkg. erst bei 30-facher Verd. Vff. betrachten die Harnphosphatase u. die Erythrocytenphosphatase nicht als ident. Sie vermuten, daß die Harnphosphatase vom Nierengewebe stammt (BAMANN u. RIEDEL, C. 1935. I. 1885. 2196) u. daß sie im Zusammenwirken mit Oxido-Reduktionsenzymen eine bedeutende Rolle bei der Rückresorption des Zuckers in den Nierenkanälchen spielt. (Naturwiss. 23. 501. 28/6. 1935. Warschau, Univ.) HESSE.

**W. R. Johnston** und **S. Jozsa**, *Eine allgemeine Methode zur Bestimmung der Konzentration von Enzympräparaten*. Es wurde gefunden, daß bei gewissen Enzymen, z. B.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amylase sowie Hefeinvertase die Anfangsgeschwindigkeit der enzymat. Rk. mit einem definierten Substrat direkt proportional der Menge des einwirkenden Enzyms ist (vgl. HANES C. 1933. I. 240). An Hand von Bestst. der  $\alpha$ -Amylase auf viscosimetr. Wege wird die stärkerverflüssigende Wrkg. eines Amylasesystems definiert als der durch 1 g Enzympräparat zur Zeit Null errechnete Verflüssigungsgrad. Die Amylaseeinheit wird als „liquefon“ bezeichnet; es wird darunter diejenige Menge des stärkerverflüssigenden Enzyms verstanden, welche eine Standardstärkelsg. im Betrag von 25 mg Trockenstärke pro Minute zur Zeit Null unter festgelegten Bedingungen abbaut. Die Zahl der „liquefone“ pro g Präparat ergibt die Enzymkonz. Die Methode soll auch zur Best. von  $\beta$ -Amylase u. Papain angewandt werden. — Im einzelnen ist zu erwähnen, daß die verflüssigende Wrkg. mit Hilfe eines modifizierten spiraligen OSTWALD-Viscosimeters bei  $21,0 \pm 0,1^\circ$  unter Zusatz von NaCl zur maximalen Aktivierung (JOZSA u. GORE, C. 1932. II. 2472) durchgeführt wurde. Es wird eine empir. gefundene Beziehung zwischen der Zahl der „liquefone“ in 10 cem Lsg. = L u. der



Anzahl von in 1 Stde. verflüssigten mg Stärke =  $S$  mitgeteilt:  $\log_{10} L = (S - 1078) / (0,000565)$ . Die Beziehung gilt im Bereich von 20—60% verflüssigter Stärke. (J. Amer. chem. Soc. 57. 701—06. April 1935. New York, Fleischmann Lab.) BERSIN.

**Hans v. Euler und Gunnar Günther**, *Einfluß des Phosphagens auf den Verlauf der zellfreien alkoholischen Gärung*. Im System Apo-Zymase-Co-Zymase-Glucose-Hexosediphosphat-Phosphatpuffer konnte durch Phosphagen eine Steigerung der Anfangsgeschwindigkeit der Gärung um etwa 100% erzielt werden. Arginin fördert diese Wrkg. des Phosphagens. Das Phosphagen ist aber nicht instande, im oben genannten Gärungssystem das Hexosediphosphat oder die Co-Zymase zu ersetzen. (Svensk kem. Tidskr. 47. 52—55. Febr. 1935. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

**Esther Adams und William J. Robbins**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Wirkung von Farbstoffen auf die Hefengärung*. Unters. des Einflusses der  $[H^+]$  zwischen  $p_H = 3,0$  u. etwa 8,0 auf die Wrkg. von *Rose Bengale* (I), *Eosin* (II), *Safranin* (III), *Dahlia* (IV) u. *Brillantgrün* (V) auf die Hefengärung. Unter den Versuchsbedingungen war die Giftigkeit von I u. II größer in stärker sauren Lsgg., die Rk. wurde deutlich in Lsgg., die stärker sauer waren als  $p_H = 6,0$  bzw. 5,0; die Giftigkeit von III war größer in weniger sauren Lsgg., die hemmende Wrkg. war feststellbar bei einem  $p_H > 6,0$ . Die Giftigkeit von IV war am geringsten in den sauersten Lsgg., jedoch war hier der Einfluß der  $[H^+]$  gering. Die Toxizität von V nahm mit abnehmender  $[H^+]$  bis  $p_H = 5,5$  zu, dann fand Ausfällung des Farbstoffes statt. Im allgemeinen erhöhte steigende  $[H^+]$  die Giftigkeit der sauren Farbstoffe, abnehmende  $[H^+]$  die der bas. Farbstoffe. (J. agric. Res. 49. 1025—31. 1934. Missouri Agricultural Experiment Station.) KOBEL.

**Masakazu Yamada**, *Über die alkoholische Gärung der Aminosäuren*. IV. Spaltung von *Glykokoll*. (III. vgl. C. 1933. I. 443.) Bei Einw. von Sakéhefe auf die modifizierte HAYDUCK-Lsg. mit 0,3% *Glykokoll*geh. an Stelle von Asparagin bestand die Fuselölfraction hauptsächlich aus einem *Amylalkohol*, der über 118° sd. Aus den Eigg. der Derivv. u. dem Rotationsvermögen wurde dieser als etwas verunreinigter *Isomylalkohol* identifiziert. Es bleibt zu entscheiden, ob dieser *Amylalkohol* direkt aus *Glykokoll* entsteht. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 19—21. Febr. 1935. Takinogawa, Tokyo, Governmental Inst. of Brewing. [Nach engl. Ausz. ref.]) KOBEL.

**Masakazu Yamada**, *Über die alkoholische Gärung der Aminosäuren*. V. Spaltung von *d,l-Leucin* durch Sakéhefe. (IV. vgl. vorst. Ref.) Aus *d,l-Leucin* in modifizierter HAYDUCK-Lsg. wurde durch Sakéhefe *Amylalkohol* von der spezif. Drehung  $[\alpha]_D^{21} = -0,05$  in 90%/ig. Ausbeute gebildet. Das Drehvermögen des aus dem Destillationsrückstand isolierten *d-Leucins* war  $[\alpha]_D^{25} = -15,55^\circ$ . (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 21—22. Febr. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) KOBEL.

**Masakazu Yamada**, *Über die alkoholische Gärung der Aminosäuren*. VI. Spaltung von  $\alpha$ -Amino-*n-valeriansäure* durch Sakéhefe. (V. vgl. vorst. Ref.)  $\alpha$ -Amino-*n-valeriansäure* wird durch Sakéhefe zu *n-Butylalkohol* vergoren. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 22—24. Febr. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) KOBEL.

**Masakazu Yamada**, *Über die alkoholische Gärung der Aminosäuren*. VII. Spaltung von *d,l-Valin* durch Sakéhefe. (VI. vgl. vorst. Ref.) Da *d,l-Valin* einen schlechten Nährstoff für Hefe darstellt, ist seine Spaltung nicht glatt u. vollständig. Die in modifizierter HAYDUCK-Lsg. mit *d,l-Valin* statt Asparagin durch Sakéhefe gebildete Fuselölfraction enthielt keinen *Isobutylalkohol*, sondern einen *Amylalkohol* vom Kp. ca. 123—130°. Die Konst. dieses *Amylalkohols* ist noch nicht festgestellt. Bei dieser Gärung wird besonders viel *Bernsteinsäure* gebildet. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 24—26. Febr. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) KOBEL.

**Masakazu Yamada**, *Über die alkoholische Gärung der Aminosäuren*. VIII. Spaltung von *Glutaminsäure* und *Asparagin* durch Sakéhefe. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. ergaben, daß *Glutaminsäure* u. *Asparagin* als Muttersubstanzen für *n-Propylalkohol* nicht in Betracht kommen u. nur geringe Fuselölbldg. verursachen. Im Falle der *Glutaminsäure* wurde erhöhte *Bernsteinsäure* bldg. beobachtet. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 26—27. Febr. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) KOBEL.

**Masakazu Yamada**, *Über die alkoholische Gärung der Aminosäuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Zusammenstellung der bei den Unterss. über die alkoh. Gärung der Aminosäuren erhaltenen Resultate. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 27—28. Febr. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) KOBEL.

E<sub>3</sub>. Bakteriologie. Immunologie.

**William F. Bruce**, *Das Wachstum von Bakterien in einem organische Säuren enthaltenden Medium*. Unters. des Wachstums von *B. pyocyaneus* (I), *B. aertrycke* (rauh) (II), *B. paratyphosus* B (rauh), *B. bronchosepticus* (III) u. *B. aertrycke* (glatt) (IV) in Lsgg., die als einzige C-Quelle die Na-Salze verschiedener organ. Säuren enthielten. In Lsgg. der Fettsäuren mit ungerader C-Zahl, Ameisen-, Propiol- u. Propionsäure, fand im allgemeinen kein Wachstum statt, nur I wuchs schwach in Propionatmedium. In den Na-Salzlsgg. der Säuren mit gerader C-Zahl, Essig-, Butter- u. Isobuttersäure, wuchs I ausgezeichnet, II u. III entwickelten sich schwach. Alle Organismen wuchsen gut in den Lsgg. der ungeradzahigen Oxysäuren: Milchsäure, Glycerinsäure u.  $\alpha$ -Oxyacrylsäure. Die geradzahigen Oxysäuren, Glykolsäure u.  $\beta$ -Oxybuttersäure unterhielten ein schwaches Wachstum von I,  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure wurde nicht verwertet. Mit Ausnahme von IV wuchsen alle Organismen ausgezeichnet in der ungeradzahigen Aminosäure *Alanin*. In der geradzahigen Aminosäure *Glycin* entwickelte sich I schwach, in der ebenfalls geradzahigen Aminosäure  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure wuchs keine der untersuchten Bakterien. (J. Amer. chem. Soc. 57. 382. Febr. 1935. Princeton, N. Y., ROCKEFELLER Inst. for Medical Research, Department of Animal and Plant Pathology.)

KOBEL.

**K. Konishi** und **T. Tsuge**, *Über die Begünstigung des Azotobacterwachstums durch mineralische Stoffe aus Bodenextrakten*. Vf. schrieben aus ihren Verss., daß *Vanadium* das Wachstum von *Azotobacter* beschleunigt. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 37—39. Febr. 1935. Agrikulturchem. Inst. der Kaiserlichen Univ. zu Kioto. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

KOBEL.

**Syunzi Yamagata**, *Über die elementare Zusammensetzung des Schimmelpilzkörpers*. Unters. der elementaren Zus. der Pilzkörper bei Züchtung von *Asp. oryzae*, *Asp. niger* u. *Asp. melleus* in verschiedenen Nährlsgg. ergaben folgendes: Die Natur der C- sowie N-Quelle hat auf den C- u. H-Geh. des Pilzkörpers keinen ausschlaggebenden Einfluß, wohl aber auf den N-Geh. Ist die Konz. der C-Quelle im Vergleich mit derjenigen der N-Quelle klein (z. B. bei A.), so scheint die N-Ernte verhältnismäßig groß zu werden. Wird das  $\text{NH}_4$ -Salz durch Nitrat ersetzt, so kommt es im Gegensatz zu den Ergebnissen von TERROINE, WURMSER u. MONTANÉ (C. 1923. I. 170) bei allen C-Quellen immer zu einer deutlichen Abnahme des N-Geh. Bei verschiedenen Pilzarten variiert der N-Geh. in ziemlich weiten Grenzen. — Der H-Geh. der Sporen ist kleiner als der der Mycelien. — Der Aschengeh. ändert sich mit den Versuchsbedingungen. (Acta phytochim. 8. 107—16. 1934. Tokyo, Kaiserl. Univ., Botan. Inst. [Orig.: dtsh.])

KOBEL.

**Syunzi Yamagata**, *Über den Einfluß der Stickstoffquelle auf den Gaswechsel des Schimmelpilzes. Beiträge zur Physiologie der Nitratassimilation*. I. An der Deckenkultur von *Aspergillus oryzae* wurde die Größe des Gaswechsels u. des Wachstums bei Zugabe verschiedener N- sowie C-Quellen gemessen. Der respirator. Quotient bei der Nitratkultur,  $[\text{RQ}]^{\text{NO}_3}$ , ist bei allen untersuchten C-Quellen bei weitem größer als derjenige bei der Ammoniumkultur,  $[\text{RQ}]^{\text{NH}_4}$ , die Größe des respirator. Quotienten bei der Nitritkultur liegt immer zwischen  $[\text{RQ}]^{\text{NO}_3}$  u.  $[\text{RQ}]^{\text{NH}_4}$ . Der Verbrennungsquotient des Pilzkörpers wurde berechnet, er schwankt je nach der betreffenden N- bzw. C-Quelle zwischen 0,91 u. 0,95 u. weicht somit von dem früher von TAMIYA (C. 1933. I. 2263) angenommenen Wert 0,875 beträchtlich ab. Vf. hat eine allgemeingültige Formel aufgestellt, nach der die auf die Bldg. von 1 g Pilzkörper zu beziehende  $\text{CO}_2$ -Abgabe (bei den C-Quellen mit Hyperquotienten) bzw.  $\text{O}_2$ -Aufnahme (bei den C-Quellen mit Hypoquotienten) berechnet werden kann. Die unter Anwendung dieser Formel theoret. vorausberechneten  $[\text{RQ}]^{\text{NH}_4}$ -Werte stimmen in allen Fällen befriedigend mit den experimentell beobachteten überein. Es folgt daraus, daß die RQ-Theorie von TAMIYA (C. 1934. II. 263) im Grunde richtig ist. — In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von WARBURG u. NEGELEIN (C. 1921. I. 33) wurde bei der Nitratkultur festgestellt, daß die überschüssige  $\text{CO}_2$  durch den Nitratreduktionsvorgang ausgeschieden wird. Es gelang, diese Extra- $\text{CO}_2$ , welche WARBURG nur in der „Periode der reinen Red.“ quantitativ nachweisen konnte, durch die bilanzmäßige Betrachtung auch in den wachsenden Zellen quantitativ zu bestimmen. Demzufolge läßt sich der respirator. Quotient auch bei der Nitratkultur theoret. vorausberechnen. Die berechneten  $[\text{RQ}]^{\text{NO}_3}$ -Werte stimmen gut mit den experimentell gefundenen überein. — Es ist wahrscheinlich, daß die Energie, welche durch die gekoppelte Oxydred. bei der Nitrat-

red. freigemacht wird, nutzlos als Wärme verloren geht, die wachsenden Zellen bei der Nitralkultur also eine überflüssige (zusätzliche) Arbeit,  $\text{HNO}_3$  bis zu  $\text{NH}_3$  zu reduzieren, leisten müssen. (Acta phytochim. 8. 117—55. 1934. Tokyo, Kaiserl. Univ., Botan. Inst. [Orig.: dtsh.]) KOBEL.

**Kinichiro Sakaguchi und Yin-Chang-Wang, Studien über die Assimilation von Nitriten durch Schimmelpilze.** I. Ein neues Kulturmedium für Pilze. Vergleich des Nährwertes von  $\text{NaNO}_2$  u.  $\text{KNO}_2$  mit dem von  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  für *Asp. oryzae* A, *Asp. glaucus*, *citromyces* sp. u. *Pen. wortomani*. Der Nitritgeh. der verwendeten sonst N-freien ČZAPEK- u. PFEFFER-Lsgg. betrug 0,1—0,25%. Die untersuchten Schimmelpilze erwiesen sich weniger empfindlich gegen  $\text{NaNO}_2$  als gegen  $\text{KNO}_2$ , weniger gegen festen Agarnährboden als gegen fl. Medium der gleichen Zus. Neutrale oder schwach alkal. Rk. schien günstiger zu sein als saure. Bei Züchtung von *Asp. oryzae* A auf Nitritmedium wurde das Nitrit allmählich verbraucht, ohne daß Nitrat gebildet wurde. Das von den Vff. verwendete Nitritmedium, in dem das  $\text{NaNO}_3$  der ČZAPEK-Lsg. durch  $\text{NaNO}_2$  (0,2%) ersetzt war, erwies sich als sehr stabil u. für verschiedene Schimmelpilze, wie *Asp. oryzae*, günstiger als die ursprüngliche ČZAPEK-Lsg. Es ist geeignet für die meisten Aspergillusarten mit Ausnahme der *Asp. niger*-Gruppe, u. ebenfalls günstig für die meisten *Penicillium*- u. *Verticillium*-arten. Viele *Mucor*-, *Rhizopus*-, *Absidia*-, *Oidium*- u. *Monilia*-arten wuchsen dagegen nicht gut auf diesem Medium, so daß das Nitritmedium zur Differenzierung dieser Mikroorganismen verwendet werden kann. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 39—40. Febr. 1935. Tokyo, Imperial Univ., Agricultural Chemical Labor. [Nach engl. Ausz. ref.]) KOBEL.

#### E. Pflanzenchemie und -physiologie.

**J. C. Earl und G. H. Mc Gregor, Eine chemische Untersuchung von „black-fellow's bread“, dem Sclerotium des Pilzes Polyporus mylittae Cke. und Maß.** Das als „blackfellow's bread“ bekannte Sclerotium von *Polyporus mylittae* besteht anscheinend hauptsächlich aus einer der gewöhnlichen Faser-cellulose nahe verwandten Substanz. Mit dem vorwiegenden Polyglucosanbestandteil ist wahrscheinlich ein Polyfructosan assoziiert, da die Hydrolyse mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Ggw. von Ketosanen erkennen ließ. Diese Mischung würde auch den Unterschied der spez. Rotation des Triacetats der Substanz (gefunden  $[\alpha]_D = -36,5^\circ$ ;  $-24,9^\circ$ ;  $-24,1^\circ$  bei 3 Vers.) vom n. Wert für Cellulose-triacetat ( $[\alpha]_D = -22^\circ$ ) erklären. Fette u. Proteine fehlen fast ganz. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 68. 149—52. 1935. Sydney, Univ.) BEHRLE.

**Marcel Cormier, Cyanwasserstoffsäure bei Pyrocodynia Winkleri L. D.** Dieser Bastard enthält, wie *Cydonia vulgaris*, HCN in Form eines Heterosids. Die frischen Blätter wurden vermahlen, mit W. verrieben, etwas Emulsin zugesetzt u. nach 24 Stdn. dest. 1000 g Blätter lieferten 0,903 g HCN. Dasselbe Verf., angewendet auf die frischen Blätter von *Cydonia vulgaris*, ergab nur 0,116 g HCN. Der HCN-Geh. nimmt mit fortschreitendem Wachstum ab. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 200. 2031—32. 12/6. 1935.) LINDENBAUM.

**J. Mirer, Über die Kohlehydrate der Baumwollsamensamen.** -Vorl. Mitt. In den reifen Baumwollsamensamen wurde keine Stärke gefunden. Die Analyse von 2 Samenkerneln nach dem Schema von KISER ergab: A. „Mobile“ Kohlehydrate 7,29 u. 8,55% (umfassend die Monosaccharide, Raffinose usw., l. Dextrine, l. Pektin u. dgl.); B. Wenig „mobile“ Kohlehydrate 3,30 u. 3,36% (Hemicellulose u. ein Teil der Pektinstoffe); C. Nicht „mobile“ Kohlehydrate 2,15 u. 2,17% (Cellulose). Gesamtgeh. an Kohlehydraten 13,15 u. 14,08%. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 11. 29—32. 1934. Moskau.) SCHÖNFELD.

**Reginald Child, Das Samenöl von Aegle Marmelos, Corr.** Unters. des Samenöls von *Aegle Marmelos*. Aus den analyt. Daten wurden auf folgende Zus. des Öls geschlossen: 15,6% *Palmitinsäure*, 8,3% *Stearinsäure*, 28,7% *Oleinsäure*, 33,8% *Linolsäure*, 7,6% *Linolensäure*, 1,6% *Unverseifbares* u. 4,4% *Glyceryl* ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ). (J. Amer. chem. Soc. 57. 356—57. Febr. 1935. Lunuwila, Ceylon, Coconut Research Scheme.) KOBEL.

**Adrien Albert, Myoporum deserti. Eine vorläufige Untersuchung.** *Myoporum deserti* ist ein in allen austral. Staaten vorkommender 3—12 Fuß hoher Busch, dessen Blätter u. Früchte für Schafe giftig sind. Im Acetonextrakt der getrockneten Blätter fand sich Mannit; der danach mit A. gewonnene Extrakt enthielt 0,46% der getrockneten Blätter an goldgelbem flüchtigem Öl von kühlendem minzartigem Geschmack u. mentholartigem Geruch. Es ist wl. in W., l. in 30 Teilen 70%ig. A., D.<sup>20</sup><sub>20</sub> 1,0048;

$n_D^{24} = 1,4767$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -14,9^\circ$ ; enthält 2—4% „Aldehyde“, 1,4% Phenole u. große Mengen eines nicht identifizierten Ketons (80% auf Ngaon, das von McDOWALL, J. chem. Soc. London 127 [1925], 1200, aus *Myoporium laetum* isolierte Keton, berechnet). (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 68. 144—48. 1935. Sydney, Univ. BEHRLE.)

**Oskar Baudisch und Hans v. Euler**, *Über den Gehalt einiger Moor-Erdarten an Carotinoiden*. Untersucht wurden zunächst zwei Moorerdarten (Gyttja), eine rote (I) u. eine grüne (II) aus dem Lappkärrret, einer Moor- u. Sumpfreigion nahe Stockholm. I verändert im Kontakt mit Luft ihre carminrote Farbe schnell in schwarzbraun. Unter Ricinusöl (Luftabschluß) bleibt die rote Farbe erhalten. I enthält sehr wenig  $Fe^{++}$  u.  $Fe^{+}$ , II wenig  $Fe^{++}$  u. reichlich  $Fe^{+}$ . Das Eisen liegt als FeS vor. I hinterläßt bei der Extraktion mit Aceton-A.-Ä. einen erdigen Rückstand, in dem Fe noch zweiwertig vorliegt. Aschengeh.: 17,16% bei I, 38,5% bei II. In den mit verschiedenen Lösungsmm. ( $CS_2$ , Ä., A., Aceton) hergestellten Extrakten wurde *Carotin* (0,6 mg pro Gramm organ. Trockensubstanz) u. *Chlorophyll* nachgewiesen, in einer oberhalb I u. II gelegenen Schicht, der sog. Kalkgyttja, wurde *Xanthophyll* gefunden, ebenso in der obersten schwarzbraunen Torfschicht. Eine andere untersuchte Gyttjaart gehört einem anderen Typus an, dem der Delritus gyttja. Sie unterschied sich auch chem. von I u. II, indem kein Carotin im Extrakt nachweisbar war, dagegen *Xanthophyll*. — Vff. weisen darauf hin, daß der in I gefundene Carotingeh. bemerkenswert hoch ist. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 11. Nr. 21. 10 Seiten. 22/2. 1935. Stockholm, Univ. Biochem. Inst.) WILLSTAEDT.

**I. Vladescu**, *Die quantitativen Änderungen der mineralischen und organischen Substanzen während der Entwicklung von Nicotiana tabacum*. In der ersten Wachstumsperiode nimmt die Pflanze organ. u. mineral. Substanzen auf u. häuft sie an. Ihre maximale Menge entspricht der vollkommenen Entw. der Pflanze, d. h. der Reife der unteren u. mittleren Blätter u. der Kapselbildg. Die maximale Anhäufung der albuminartigen Substanzen u. des Nicotins fällt in die Zeit der vollständigen Reife u. Blüte. In der 2. Periode, vom Augenblick der Reife an, beginnt die Pflanze einen Teil der aufgespeicherten mineral. Substanzen durch Rückwanderung an den Boden wieder abzugeben. Bei der bis zum Erscheinen neuer Zweige u. neuer Knospen dauernden Abwanderung betrug die Abnahme bei n. Kulturen an *Asche* 16,4%,  $P_2O_5$  18%, *CaO* 18,75%, *MgO* 14%,  $K_2O$  21% u. *Gesamt-N* 20%. Keine Verminderung fand statt im Geh. von *Si*, *Fe* u. *Mn*. Bei Mn-gedüngten Kulturen betrug die Abnahme an Mineralsubstanz 18%, an *Gesamt-N* 27%. Während dieser Periode wurden die albuminartigen Substanzen bis zum Erscheinen der neuen Knospen zu 19—20% abgebaut. Das *Nicotin* wurde allmählich bis zum Ende der Vegetation zu etwa 45% seiner absoluten Menge zerlegt. Das Erscheinen der Knospen hält die Rückwanderung auf. In der nun beginnenden 3. Periode werden die N-haltigen u. mineral. Substanzen von neuem assimiliert bis zu einem 2. Maximum entsprechend der Blüte der neuen Knospen. Mit dieser Vegetationsphase ist eine neue Nährstoffaufnahme verbunden. Nach der vollständigen Blüte, nachdem die Pflanze von neuem maximale Mengen an mineral. u. N-haltigen Substanzen angehäuft hat, beginnt zum zweiten Male die Abgabe. Während der ganzen Vegetationsperiode enthalten die Pflanzen mit neuen Trieben viel mehr mineral. u. N-haltige Stoffe als die Pflanzen, bei denen die Triebe entfernt worden waren. Gegen das Ende der Vegetation, als die assimilierten Substanzen sich zersetzten oder abwanderten, wurde bei den von den Trieben befreiten Pflanzen ein neuer Assimilationsprozeß mit einem 2. Maximum beobachtet. Die neue Zuwanderung wurde hervorgerufen teils durch die Anregung der vegetativen Aktivität infolge der Verletzung der Pflanze (Entfernen der Triebe), teils durch die Aktivität der zahlreichen neuen Knospen in der getrockneten Blüte. — Mn-Düngung verzögerte die Reife u. Blüte der Pflanzen, hatte aber auf den Geh. an mineral. u. N-haltigen Substanzen keinen Einfluß. (Bul. cultivarei fermentarei Tutunului 23. 359—437. 1934. [Orig.: rumän.; Ausz.: franz.]) KOBEL.

**Karl Böning und Elisabeth Böning-Seubert**, *Über Aufbau und Stoffwechsel der Pflanze unter dem Einfluß der Mineralsalznährung*. III. Mitt. *Der Zuckergehalt des Preßsaftes von Tabakblättern in seiner Abhängigkeit von der Mineralsalznährung der Pflanze*. (II. vgl. C. 1934. II. 1145.) Bestst. des *Zuckergeh.* in Preßsäften verschieden ernährter Tabakpflanzen ergaben Werte zwischen 10 u. 50 mg, im Durchschnitt jedoch meistens zwischen 20 u. 40 mg *Gesamtzucker*, berechnet als *Glucose*, pro cem Preßsaft; Werte unter 10 u. über 50 mg kamen nur sehr selten vor. Durch verschiedene

Mineralsalznährnng können erhebliche Schwankungen innerhalb der genannten Grenzen verursacht werden. Am deutlichsten ist der Einfluß von K u.  $PO_4$ . Steigender K- u. sinkender  $PO_4$ -Geh. der Nährlg. wirkt erniedrigend, sinkender K- u. steigender  $PO_4$ -Geh. erhöhend auf den Zuckergeh. des Preßsaftes. Extremere K-Mangel verursacht zuweilen einen Rückgang des Zuckergeh. Starker N-Überschuß hat während der Jugendentw. Verringerung des Zuckergeh. zur Folge, mäßiger N-Überschuß bewirkt wenigstens in späteren Entwicklungsstadien keinen Rückgang des Zuckergeh. N-Mangel führt meistens zu einer Verminderung der Zuckergehh. Die leicht permeierfähigen Ionen wirken am stärksten erniedrigend auf den Zuckergeh., während die schwerer eindringenden Ionen von geringem Einfluß sind oder sogar den Zuckergeh. erhöhen. Für die Herabsetzung des Zuckergeh. gelten die Reihen  $PO_4 < SO_4 < NO_3 < Cl$  u.  $Ca < Na < K$ . — Die Abhängigkeit des Zuckergeh. vom  $PO_4$  bzw. K-Geh. der Nährlg. stimmt auffällig mit dem Verh. des osmot. Wertes überein, nur mit dem Unterschied, daß die Gruppe mit dem hohen osmot. Wert einen geringen, die mit dem niedrigen osmot. Wert dagegen einen hohen Zuckergeh. aufweist. Osmot. Druck u. Zuckergeh. stehen demnach bei der untersuchten Ernährung in umgekehrtem Verhältnis. Da aber die Erhöhung des osmot. Wertes in der Regel durch einen höheren Salzgeh. des Preßsaftes mitbedingt wird, kann diese Beziehung auch formuliert werden: Hoher Geh. an Mineralsalzen erniedrigt u. geringer Geh. an Mineralsalzen erhöht den Zuckergeh. des Preßsaftes. — Der Anteil des Zuckers am osmot. Wert des Preßsaftes verschieden ernährter Pflanzen schwankt zwischen 20 u. über 60%. Der in gewissen Grenzen konstante osmot. Wert des Zellsaftes ist der Ausdruck eines zwischen den Mineralsalzen einerseits u. den osmot. wirksamen organ. Stoffen andererseits herrschenden Gleichgewichtes, von denen die ersteren die aktivierende, die letzteren die regulierende u. ausbalancierende Rolle spielen. (Biochem. Z. 278. 71—83. 18/5. 1935. München, Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau u. Pflanzenschutz.) KOBEL.

\* **Kenneth V. Thimann** und **J. B. Koepfli**, *Identität des Wachstums- und des wurzelbildenden Hormons der Pflanzen*. In einer früheren Mitteilung von THIMANN u. WENT (vgl. C. 1935. I. 735) wurde auf die Ähnlichkeit hingewiesen, die zwischen dem wurzelbildenden Hormon u. dem Wuchsstoff besteht. Es ist unterdes von KÖGL, HAAGEN-SMITS u. ERXLEBEN (vgl. C. 1935. I. 721) u. von THIMANN (vgl. C. 1935. II. 1048) festgestellt worden, daß einer der wucherregenden Wirkstoffe des Harnes mit  $\beta$ -Indoleessigsäure ident. ist. Synthet.  $\beta$ -Indoleessigsäure wurde jetzt auf ihre wurzelbildende Kraft untersucht u. diese für voll wirksam befunden. Sie besitzt  $7,4$ — $28 \cdot 10^4$  Wurzeleinheiten u.  $31 \cdot 10^4$  Wuchseinheiten im mg, also ein Verhältnis zwischen Wurzeleinheiten: Wuchseinheiten, wie es sich auch beim kristallisierten Auxin findet. — Homologe der  $\beta$ -Indoleessigsäure:  $\beta$ -Indolpropionsäure u.  $\beta$ -Indolcarbonsäure erwiesen sich ebenso wie Indol selbst als unwirksam in den beiden genannten Richtungen. (Nature, London 135. 101—02. 19/1. 1935. Pasadena, California Inst. of Technol., WILLIAM H. KERCKHOFF Lab. of Biol. and Gates Chem. Lab.) WADEHN.

#### E<sub>5</sub>. Tierchemie und -physiologie.

**Gunnar Blix**, *Ein Beitrag zur Chemie der primären Calculi des Dünndarms*. Primäre Calculi im Dünndarm sind verhältnismäßig selten. Der vom Vf. untersuchte Calculus enthielt 58% Ca-Oxalat, 11% Choleinsäure u. 1,4% ZnS. Die Bldg. von ZnS dürfte aus l. Zn-Verb. unter der Einw. von Bakterien erfolgen. Vf. erörtert die Bildungsbedingungen solcher Calculi. (Acta chirurg. Scand. 76. 25—34. 1935. Uppsala, Univ. Medizin-chem. Inst. Sep.) WILLSTAEDT.

**Isamu Shinohara**, *Über den Einfluß der Kastration auf die Jod- und Säurezahl und den Lichtbrechungskoeffizient des Hundefettes*. Jodzahl u. Refraktionsindex des Fettes sind beim männlichen Hunde durchschnittlich kleiner als bei der Hündin, Säurezahl ist dagegen gleich. Beim männlichen Tiere nimmt die Jodzahl durch die Kastration anfangs zu, nach 3—4 Monaten geht sie zur Norm zurück; bei der Hündin fällt sie von Anfang an sehr stark ab. Die Refraktionsindizes gehen der Jodzahl nahezu parallel. Säurezahl bleibt unbeeinflusst. (Tohoku J. exp. Med. 23. 527—35. 1934. Sendai, Gerichtl.-Med. Inst., Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsh.]) MAHN.

**Sibyl Taite Widdows**, **Margaret Frances Lowenfeld**, **Muriel Bond**, **Cecilia Shiskin** und **Effie Isabel Taylor**, *Die antenatale Sekretion der weiblichen Brustdrüse und Vergleich zwischen dieser und der Sekretion gleich nach der Geburt*. Die Brustdrüsenfl. von 53 Frauen wurde ab 2 Monate vor der Geburt bis einige Zeit nach dieser auf Eiweiß, Zucker, Asche, Ca, P u. Cl untersucht. Das Aussehen der antenatalen

Sekrete war sehr unterschiedlich, sie stellten teils helle wss., teils cremartige, gelbe Fl. dar, ohne daß diese Eigg. bezug auf Schwangerschaftsdauer oder auf vorausgegangene Schwangerschaften hatten. — Der Proteingeh. u. der Aschegeh. der antenatalen Sekrete waren höher u. der Zuckergeh. war niedriger als bei den nach der Geburt sezernierten Fl. Der Ca- u. der P-Geh. war am niedrigsten während der Geburt. (Biochemical J. 29. 1145—66. Mai 1935. London, Royal Free Hospital, School of Med. for Women.)

WADEHN.

\* **Antonio José Schiavo**, *Weibliche Sexualhormone*. Übersicht über Physiologie u. klin. Anwendungen. (Semana méd. 42. 819—32. 14/3. 1935.)

WILLSTADT.

**Walter Schoeller** und **Hans Goebel**, *Die Einwirkung östrogenen Substanzen auf Pflanzen*. IV. (III. vgl. C. 1935. I. 96.) Zur Erzielung der fördernden Wrkg. östrogenen Stoffe auf Pflanzen ist die in den früheren Unters. eingehaltene verhältnismäßig schwierige W.-Kultur nicht erforderlich. Die Einw. der östrogenen Stoffe auf in Erde gezogene Pflanzen ist mindestens ebenso deutlich. Die Hormonlsg. wurde im Gießwasser zugeführt u. derart bereitet, daß 0,1 g Hormonkristalliat in 20 ccm A. gel. u. die Lsg. mit 6 l W. verd. wurde. Nach Zugabe von 12 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wird die Lsg. 15 Min. gekocht. Das Hormonkristalliat war von den natürlichen Begleitern des Follikelhormons, wie Equilin, Hippulin usw. nicht vollständig befreit worden. Es zeigte sich, daß für jede Pflanzenart ein Optimum der Menge des zugeführten Hormons besteht, u. zwar meist bei 1000 Scheringeinheiten (1660 internationale Einheiten) in der Woche. Die Einw. des Hormons war bei allen untersuchten Pflanzenarten sehr deutlich u. häufig außerordentlich kräftig, so wurde bei Fuchsien (Sorte Cupido) eine mindestens 100%ig. Steigerung der Blütenzahl, bei Nelken zeitweise das Dreifache gegenüber den Kontrollen beobachtet. Besonders eindrucksvoll wurde die Bldg. u. Entw. der Knospen u. Blüten bei Chrysanthemen beschleunigt. — Bei Hormondüngung von Tomatenpflanzen stieg das Erntegewicht auf etwa das 1,8 fache der Kontrollen. (Biochem. Z. 278. 298—311. 9/6. 1935. Berlin, Hauptlab. der SCHERING-KAHLBAHM A.-G.)

WADEHN.

**Paul Max**, **Mary M. Schmeckebier** und **Leo Loeb**, *Über die gegenüber dem thyreotropen und pseudoluteinisierenden Hormon erworbene Resistenz*. Bei fortgesetzter Injektion des thyreotropen Hormons in Meerschweinchen folgt einer Periode der Stimulation der Schilddrüse eine Periode der Rückbldg. der einzelnen hypertrophierten Gewebsteile der Schilddrüse, u. zwar erfolgt diese Rückbldg. zur Norm nicht gleichmäßig, sondern für die einzelnen Gewebsteile in verschiedenem Tempo. Im Ovar gehen die durch das thyreotrope Hormon bewirkten Veränderungen ebenfalls allmählich zurück, so verschwinden die anfänglich aufgetretenen pseudolutealen Gebilde. — Werden Meerschweinchen, deren Schilddrüsen durch fortgesetzte Hormonzuführung zurückgebildet sind, der Ruhe überlassen, so verschwinden bald die letzten Anteile der Anzeichen einer gesteigerten Aktivität. Jetzt einsetzende Injektionen des thyreotropen Hormons haben nur eine ganz vorübergehende stimulierende Wrkg., da der refraktäre Zustand sich in diesem Fall sehr schnell ausbildet. — Die Ausbldg. des refraktären Zustandes ist nicht nur der Entstehung die Wrkg. des thyreotropen Hormons neutralisierender Stoffe zuzuschreiben, sondern auch anderen Faktoren, von denen die antagonistische Wrkg. des Thyroxins auf das thyreotrope Hormon hervorzuheben ist. Die Bldg. der neutralisierenden Stoffe dürfte so zustande kommen, daß sich gegen die den Hormonpräparaten anhaftenden Eiweißstoff Antikörper bilden, die durch ihre Bindung an die Eiweißstoffe auch das Hormon selbst seiner Wirksamkeit berauben. (Endocrinology 19. 329—41. Mai/Juni 1935. St. Louis, WASHINGTON Univ., School of Med., Dep. of Pathol.) WAD.

**Idwal Wyn Rowlands** und **Alan Sterling Parkes**, *Quantitative Bestimmung des Gehaltes von Extrakten des Hypophysenvorderlappens an thyreotropem Hormon*. Als Testtiere dienten 200 g schwere infantile weibliche Meerschweinchen, deren Schilddrüse durchschnittlich 31 mg wiegt. Auf 6 g Gewichtszunahme des Tieres nimmt die Schilddrüse um 1 mg zu. Als Einheit des thyreotropen Hormons gilt die Dosis, die täglich über 5 Tage gegeben, das Gewicht der Schilddrüse der genannten Meerschweinchen auf 60 mg, also um etwa das Doppelte, steigert. Die Wägung der Schilddrüsen erfolgt am Tage nach der letzten Injektion. — Nach Aussetzen der Injektionsserie erfolgt ziemlich rasch Involution der Schilddrüse, so daß auch bei kräftig hypertrophierten Schilddrüsen drei Wochen nach der Beendigung der Injektion der n. Zustand wieder erreicht ist. Zur raschen Gewinnung hochwertiger Präparate wird das Acetonrockenpulver der Prähypophyse mit  $\frac{1}{20}$ -n. NaOH (100 g Pulver + 1000 ccm Lauge) ausgezogen, die entstandene Lsg. neutralisiert u. mit 5 Vol. A. + 1 Vol. Ä. gefällt. — Die

Trocknung der Vorderlappen mit Aceton führt zu keinem Verlust an Aktivität; eine zweite Extraktion mit  $\frac{1}{20}$ -n. NaOH holt etwa nochmals 12% der bei der ersten Extraktion gewonnenen Hormonmenge aus dem Trockenpulver heraus. — Das thyreotrope Hormon ist ll. in 50%ig. wss. Pyridin. Die Extraktion des Vorderlappenpulvers selbst mit dem 50%ig. Pyridin erwies sich als nicht vorteilhaft, da bei der Einengung der Pyridinextrakte Verluste auftraten. Hingegen ließ sich eine weitere Reinigung der durch Alkaliextraktion u. A.-Ä.-Fällung erhaltenen Pulver durch Pyridinbehandlung derart ausführen, daß die Fällung (6,5 g aus 50 g Trockendrüse) dreimal mit insgesamt 200 ccm wss. Pyridin ausgezogen wurde. Der Pyridinauszug wurde mit A. + Ä. gefällt. Der Nd. wog 2,8 g u. enthielt das gesamte thyreotrope Hormon. — Durch die Pyridinextraktion des Vorderlappenpulvers erfolgt eine Trennung des thyreotropen Hormons u. der gonadotropen Hormone, die in Lsg. gehen, vom Prolactin u. vom Wachstumshormon, die nicht extrahiert werden. — Im Trockenzustand verträgt das thyreotrope Hormon eine Temp. von 100° ohne Aktivitätsverlust. (Biochemical J. 28. 1829—43. 1934. London, National Inst. for Med. Res.)

WADEHN.

**H. W. Niemeier**, *Auf das Ovar wirksame Stoffe aus dem Hypophysenvorderlappen und dem Schwangerenurin*. Es gelang, nach nicht angegebener Methode aus Harn von Krebskranken ein Präparat zu gewinnen, das bei der infantilen Maus stark follikelstimulierend, aber nicht luteinisierend wirkte. Andererseits wurde aus Schwangerenarn oder Prähypophyse ein Stoff isoliert, der, allein gegeben, keinen Effekt am Ovar der infantilen Ratte hervorrief, gemeinsam aber mit dem follikelstimulierenden Wirkstoff injiziert, kräftige Luteinisierung auslöste. (Klin. Wschr. 14. 576. 20/4. 1935. Heidelberg, Univ. Frauenklin.)

WADEHN.

**J. Dischreit**, *Beitrag zur Prüfung der therapeutischen Anwendbarkeit des Intermedins bei Diabetes insipidus*. Bei drei Kranken mit Diabetes insipidus wurde die Urinausscheidung nach W.-Belastung ohne u. mit Intermedingabe festgestellt. Eine nennenswerte Veränderung der Urinausscheidung war nicht zu beobachten. Ebensowenig beeinflußt erwies sich die Urinausscheidung im W. Vers. nach Intermedinzuführung beim Gesunden. (Klin. Wschr. 14. 629—31. 4/5. 1935. München, Univ. Pathol. Inst.)

WADEHN.

**Henry H. Turner**, *Behandlung des Diabetes insipidus mit Intermedin und Pitmelanin. Vorläufiger Bericht über fünf Fälle*. Verabfolgung von Intermedin u. Pitmelanin (PARKE-DAVIS) führte bei an Diabetes insipidus leidenden Personen zu einer Herabsetzung des Durstgefühles u. der Diurese. Dieser Effekt war aber nicht so ausgesprochen wie nach Pituitrin. (Endocrinology 19. 275—83. Mai/Juni 1935. Oklahoma, Univ. School of Med., Dep. of Med. u. Med. Service of the Univ. and Children Hosp.)

WADEHN.

**David Alymer Scott** und **Albert Madden Fisher**, *Krystallisiertes Insulin*. (Vgl. C. 1935. II. 73.) Mit Hilfe der Elektrodialyse wurden nach der kürzlich beschriebenen Methode krystallisierte Insulinpräparate mit 0,01—0,03% Asche hergestellt. Die Asche dieser Präparate gab nur schwach positive Zn-Rk. Diese aschearmen Krystallisate wurden unter Zusatz von verschiedenen Metallen u. unter Verwendung von Ammonacetatlg. als Puffer umkrystallisiert, um die bereits früher beschriebenen Insulin-Metallkomplexe zu erhalten. Ammonacetat besitzt gegenüber Phosphat bei dieser Gelegenheit verschiedene Vorteile. 100 mg des aschearmen Insulins in 50 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure lösen, je 5 ccm der Lsg. in ein Zentrifugenglas bringen u. in jedes Glas 0,1 ccm 0,5%ig. ZnCl<sub>2</sub> geben.  $\frac{1}{3}$ -n. NH<sub>4</sub>OH zugeben, bis pH etwa = 5,9 ist, gründlich mischen u. 2 Stdn. bei Raumtemp. halten, dann über Nacht in den Kälteschrank stellen, wobei sich wohldefinierte Krystalle absetzen. Krystalle abschleudern u. durch Umkehren des Zentrifugenglases 15 Min. trocknen u. mehrfach mit wenig W. waschen, Krystalle im Vakuum trocknen. — In analoger Weise wie die Insulin-Zn-Krystallisate wurden Cd- u. Co-Krystallisate gewonnen. Der Zn-Geh. der Zn-Insulinat lag stets dicht bei 0,52%, der Cd-Geh. des entsprechenden Insulinats bei 0,77%, der Co-Geh. bei 0,44%. Diese Werte stimmten bei den verschiedenen Ansätzen stets sehr gut überein u. änderten sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht. Bei einem angenommenen Molekulargewicht des Insulins von 20 000 würde sich ein Geh. von 1,6 At. Zn, bzw. 1,4 Cd oder 1,5 Co errechnen. Bei Verdoppelung des genannten Mol.-Gew. des Insulins ergibt sich die Zahl 3 in einer in Anbetracht der vorhandenen Fehlerquellen so guten Übereinstimmung, daß die Vorstellung einer chem. Bindung der Metalle an das Insulin gut begründet erscheint. Diese chem. Bindung könnte mit Hilfe der im Insulinmolekül vorhandenen freien Carboxylgruppen zustandekommen,

andererseits ist es möglich, daß bei der Bindung der Metalle auch die freien Amino-  
gruppen eine Rolle spielen. (Biochemical J. 29. 1048—54. Mai 1935. Univ. of Toronto,  
Connaught Labor.) WADEHN.

**Albert Madden Fisher** und **David Alymer Scott**, *Der Zinkgehalt des Rinderpankreas*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Rinderpankreas wurden 14—33 mg Zn pro kg gefunden. Eine Abhängigkeit des Zn-Geh. nach Alter oder Geschlecht war nicht aufzufinden. Co u. Ni waren nicht nachzuweisen. (Biochemical J. 29. 1055—58. Mai 1935. Univ. of Toronto, Connaught Labor.) WADEHN.

**R. H. Freyberg**, *Über den Wert von Insulinverabfolgung bei Unterernährung*. Die Insulingaben hatten keine fördernde Wrkg. auf Appetit, Nahrungsaufnahme u. Gewichtszunahme. Wenn eine Einw. der Insulinverabfolgung zu beobachten ist, dürfte sie suggestiven Ursprungs sein, eine Fehlerquelle, die bei diesen Verss. peinlich ausgeschaltet war. (Amer. J. med. Sci. 190. 28—42. Juli 1935. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School.) WADEHN.

**A. I. Lewin**, *Über das Verhalten der Kaninchen mit experimenteller Hypercholesterinämie der Nebenwirkung des Insulins gegenüber*. Kaninchen, deren Blutcholesterin durch langandauernde Zufuhr von Cholesterin erhöht worden war, erlitten nach Injektion selbst großer Insulindosen die bekannten hypoglykäm. Anfälle nicht. Diese Insulinresistenz gegenüber hypoglykäm. Symptomen blieb auch bestehen, wenn nach Ablauf mehrerer Wochen das Blutcholesterin etwa zur Norm zurückgekehrt war. Das in den Geweben gestapelte u. in dieser Zeit noch nicht abgewanderte Cholesterin dürfte in diesen Fällen für die erhalten gebliebene Resistenz verantwortlich zu machen sein. Es ist also nicht die Hypoglykämie allein, die auch bei den mit Cholesterin behandelten Tieren in derselben Stärke auftritt wie in der Norm, die zu den hypoglykäm. Symptomen führt, sondern das Zusammentreffen mehrerer Faktoren. So führt Blutentziehung bei den mit Cholesterin behandelten Hunden zum hypoglykäm. Schock, auch wenn diese bislang unter der Insulingabe sich wohl befanden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 178. 308—14. 14/5. 1935. Leningrad, Militär.-Med. Akademie, Pathol. Physiol. Labor. u. Inst. für exper. Med., Abt. für Biochemie.) WADEHN.

**Akira Takamatsu**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 49. Mitt. Zugleich 49. Mitt. über die Peroxydasereaktion. Weiterer Bericht über die Wirkung des Yakritons auf die negative Arawakaraktion. Klin. Bericht. (48. vgl. C. 1934. I. 1832 bzw. C. 1935. II. 1401.) An Beri-Beri erkrankte lactierende Frauen geben Milch, bei der die Arawakark. negativ ist. Yakritoninjektion macht die Milch, wahrscheinlich durch Mobilisation noch vorhandener Vorräte an Vitamin B, arawakopositiv. (Tohoku J. exp. Med. 23. 372—80. 1934. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Dep. of Pediatr. [Orig.: engl.]) WADEHN.

**Akira Sato**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 50. Mitt. Weitere Versuche über die die Herzerweiterung hemmende Wirkung des Yakritons. (49. vgl. vorst. Ref.) Tägliche intracardiale Injektion von H<sub>2</sub>O führt beim Kaninchen zur Herzerweiterung. Zuführung von Yakriton wirkt dieser Erscheinung entgegen. (Tohoku J. exp. Med. 23. 381—85. 1934. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Dep. of Pediatr. [Orig.: engl.]) WADEHN.

**Matsuiti Yoshida**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 51. Mitt. Wirkung des Yakritons auf die Chloride des Blutes. (50. vgl. vorst. Ref.) Injektion von Yakriton hemmte den sonst nach intraperitonealer Injektion von 10 cem einer 10%ig. NaCl-Lsg. pro kg Kaninchen sonst einsetzenden Anstieg der Blutchloride. (Tohoku J. exp. Med. 23. 386—93. 1934. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Dep. of Dep. [Orig.: engl.]) WADEHN.

**Ryoji Shibata**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 52. Mitt. Unterschiedliches Verhalten der Kernverschiebung bei verschiedener entgiftender Kraft der Leber. (Vgl. vorst. Ref.) Kaninchen mit hoher entgiftender Kraft der Leber zeigen nach einer Injektion von Ammoniumchlorid eine ausgesprochene Leukocytose u. eine regenerative Kernverschiebung, Kaninchen mit geringer entgiftender Kraft der Leber weisen nach einer Ammonchloridgabe eine Leukopenie mit degenerativer Kernverschiebung auf. (Tohoku J. exp. Med. 23. 425—33. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Dep. of Pediatr. [Orig.: engl.]) WADEHN.

**Matsuiti Yoshida**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 53. Mitt. Wirkung des Yakritons auf die Methylalkoholvergiftung. (52. vgl. vorst. Ref.) Mit Yakriton behandelte Mäuse widerstanden einer Methylalkoholvergiftung



besser als unbehandelte Tiere. (Tohoku J. exp. Med. **23**. 434—38. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Fac. of Med., Pediatr. Dep. [Orig.: engl.] WADEHN.

**Yoshitaka Uga**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 54. Mitt. *Die Wirkung des Yakritons auf das Blutcalcium*. (53. vgl. vorst. Ref.) Yakriton allein hat keinen Effekt auf das Blut-Ca. Bei mit Ca-Gluconat behandelten Kaninchen bewirkt die Yakritonzuführung einen langsameren u. nicht so hohen Anstieg des Blut-Ca als er sonst eintreten würde. (Tohoku J. exp. Med. **23**. 439. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Med. Fac., Ped. Dep. [Orig.: engl.] WADEHN.

**Issei Horiuti und Hujio Ohsako**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 55. Mitt. *Die dem Thyroxin antagonistische Wirkung des Yakritons*. (54. vgl. vorst. Ref.) Im Kaulquappentest erwies sich Yakriton als antagonist. zum Thyroxin. (Tohoku J. exp. Med. **24**. 505—15. 25/12. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Fac. of Med., Ped. Dep. [Orig.: engl.] WADEHN.

**Yoshitaka Uga**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 56. Mitt. *Weitere Versuche über die Einwirkung des Yakritons auf das Blutcalcium*. (55. vgl. vorst. Ref.) Je größer die verwandte Hormondosis ist, um so stärker macht sich die im 54. Bericht mitgeteilte hemmende Wrkg. des Yakritons auf die nach Zuführung von Ca-Gluconat einsetzende Hypercalcämie fühlbar. (Tohoku J. exp. Med. **24**. 516—20. 15/12. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Fac. of Med., Pedr. Dep. [Orig.: engl.] WA.

**Akira Takamatsu und Yoshitaka Uga**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 57. Mitt. *Über den Effekt des Yakritons auf die Insulinwirkung*. (56. vgl. vorst. Ref.) Yakriton hemmt die hypoglykäm. Wrkg. des Insulins, besonders dann, wenn es 3 Stdn. vor der Insulininjektion zugeführt wird. (Tohoku J. exp. Med. **24**. 521—28. 25/12. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Fac. of Med., Pedr. Dep. [Orig.: engl.] WADEHN.

**Ryoji Shibata**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 58. Mitt. (57. vgl. vorst. Ref.) Nach einmaliger Injektion von Yakriton in Kaninchen ( $\frac{1}{5}$  R. A. U. pro kg) tritt eine geringe Leukocytosis auf, daneben Kernverschiebung nach links. Lymphocyten nehmen ab, myeloische Leukocyten zu. Nach einer Serie von Yakritoninjektionen nimmt die Zahl der Leukocyten bei Kaninchen mit geringer Entgiftungsfähigkeit der Leber ab, bei Kaninchen mit hoher Entgiftungsfähigkeit der Leber zu. (Tohoku J. exp. Med. **26**. 31—45. 30/4. 1935. Sendai, Tohoku Univ., Dep. of Pediatr., Fac. of Med. [Orig.: engl.] WADEHN.

**Akira Takamatsu**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 59. Mitt. *Einfluß des Yakritons auf die hyperglykämische Wirkung des Insulins*. (58. vgl. vorst. Ref.) Yakriton wirkt der initialen Hyperglykämie nach Insulin entgegen. (Tohoku J. exp. Med. **26**. 46—51. 30/4. 1935. Sendai, Tohoku Univ., Fac. of Med. Dep. of Pediatrics. [Orig.: engl.] WADEHN.

**Matsui Yoshiida**, *Untersuchungen über das entgiftende Hormon der Leber (Yakriton)*. 60. Mitt. *Unterschied in der Blutkörperchensenkungsgeschwindigkeit in bezug auf die entgiftende Kraft der Leber*. (59. vgl. vorst. Ref.) Bei Kaninchen mit hoher entgiftender Fähigkeit der Leber bleibt die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen nach Zuführung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unverändert. Bei Kaninchen mit niedriger entgiftender Fähigkeit der Leber wurde die Senkungsgeschwindigkeit nach  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gaben zum Teil erhöht, zum Teil erniedrigt. (Tohoku J. exp. Med. **26**. 52—59. 30/4. 1935. Sendai, Tohoku Univ., Fac. of Med. Dep. of Pediatr. [Orig.: engl.] WADEHN.

**George M. Curtis, Louis E. Barron und Francis J. Phillips**, *Untersuchungen über den Jodgehalt des Blutes. V. Das Blutjod nach völliger Schilddrüsenentfernung beim Menschen*. (Vgl. C. 1934. II. 3655.) Nach der Schilddrüsenexstirpation kommt es zu einer etwa 24 Stdn. dauernden Erhöhung des Blutjodspiegels. Der Blutjodgeh. sinkt dann allmählich — individuell sehr verschieden — auf etwa ein Drittel der Norm ab. Dieser Jodgeh. des Blutes dürfte wenigstens zum Teil dem resorbierten Jod der Nahrung entstammen. (J. Lab. clin. Med. **20**. 813—16. Mai 1935. Ohio State Univ. Depp. of Surgery and of Med. and of Surgical Res.) WADEHN.

**Sergius Morgulis und John D. Munsell**, *Studien über die Blutglykolyse. II. Mitt. Glykolyse und Verteilung der Phosphatverbindungen*. Unter technischer Mitwirkung von I. Bercovici, (I. vgl. C. 1934. I. 3483.) Die Verss. ergaben keinen Anhalt dafür, daß ein Zusammenhang zwischen den Veränderungen der verschiedenen Phosphorfractionen u. dem Grade der glykolyt. Tätigkeit des Blutes besteht. Es folgte weiter, daß, obwohl Glykolyse u. Esterifikation eng verbunden sind, quantitative Beziehungen zwischen den beiden Prozessen nicht vorliegen. Die leicht hydrolysierbaren Ester

(Pyro- u. Hexosephosphat) nehmen im Laufe der Glykolyse ab. Verss. über die Wrkg. der Glykolysehemmung zeigten aber, daß während der Glykolyse diese Ester wirklich aufgebaut werden müssen, nur daß der Dephosphorylierungsvorgang energischer ist. Der schwer hydrolysierbare Ester, der wahrscheinlich ganz oder größtenteils aus Diphosphorylglycerinsäure (I) besteht, zeigt ein besonderes Verh. Entgegen ihrer Beständigkeit bei Hydrolyse durch Kochen mit Säure, wird I unter den biolog. Verhältnissen ziemlich leicht ab- u. aufgebaut. Bei den schnell glykolysierenden Systemen, wie z. B. in Blutzellen von Kaninchen, Hunden oder Pferden, wird I gespalten. Der Abbau scheint immer rascher als der Aufbau zu erfolgen u. ungefähr mit der Glykolysetätigkeit anzusteigen. Umgekehrt zeigt bei den schwach glykolysierenden Systemen (Rinder-, Schaf- oder Schweineblutzellen) diese Phosphorfraction während der Glykolyse Neigung zur Abnahme. (Biochem. Z. 278. 89—100. 18/5. 1935. Univ. of Nebraska, Omaha, U. S. A. Biochem. Labor. d. College of Medicine.)

KOBEL.

**Doris Middleton Mowat** und **Corbet Page Stewart**, *Die Wirkung von Jodessigsäure und anderen Substanzen auf das Verschwinden von Glucose aus abgelassenem Blut. Jodessigsäure* verhindert auch im abgelassenen Blut den Glucoseabbau. Hierzu sind allerdings wesentlich höhere Konz. nötig, als für die Verhinderung der Milchsäurebdg. im Herzmuskel. *Bromessigsäure* wirkt etwa gleich stark hemmend. Ähnliche, aber schwächere Wrkgs. besitzen *Chloressigsäure*,  $\alpha$ -*Jodpropionsäure* u. *Jodäthylalkohol*.  $\beta$ -*Jodpropionsäure* zeigt diese Wrkg. nicht. Im Gegensatz zur Jodessigsäure reagiert Jodäthylalkohol nicht mit Glutathion in vitro unter Abspaltung von HJ. Sowohl Jodessigsäure, wie Jodäthylalkohol hemmen in Konz., die den Zuckerabbau verhindern, die Wrkg. der Blutphosphatase. (Biochemical J. 28. 774—78. 1934. Edinburgh, Clin. Lab., Royal Infirmary.)

MAHN.

**E. E. Iwanow**, *Über die Monohalogenessigsäurewirkung auf die Glykolyse und Beweglichkeit der Spermatozoen*. Es wird gezeigt, daß die Spermatozoenbeweglichkeit in *Monohalogenessigsäure*lsg. bei glykolysehemmenden Konz. dauernd erhalten bleibt. Bei den Spermatozoen kann also die *Glykolyse* nicht als ein unbedingt für die Vollführung mechan. Arbeit notwendiger Prozeß betrachtet werden. (Biochem. Z. 278. 101—04. 18/5. 1935. Moskau, Biochem. Inst. d. I. Medizin. Staatsinst.)

KOBEL.

**William Miller Alleroff** und **William Godden**, *Veränderungen im Calcium und Magnesium des Serums und im anorganischen Phosphor des Blutes von Kühen beim Kalben und vom Kalbe während der ersten Lebensstage*. Frühere Vers.-Ergebnisse, nach denen der Serum-Ca-Geh. u. der anorgan. P-Geh. des Blutes bei Kühen kurz vor u. während des Kalbens absinkt, wurden durch neuere Unters. bestätigt. Der Mg-Geh. des Serums steigt während dieser Zeit etwas an. Im allgemeinen stehen Ca u. Mg im umgekehrten Verhältnis zueinander. Ca-Geh. des Serums u. anorgan. P-Geh. des Blutes liegen bei Kälbern in der ersten Lebenswoche höher als bei den Muttertieren. Der Mg-Geh. des Kälberserums liegt dagegen in der ersten Lebenszeit etwas tiefer als der Mg-Geh. des Muttertieres. (Biochemical J. 28. 1004—07. 1934. Aberdeen, Rowett Res. Inst.)

MAHN.

**James T. Culbertson** und **Paul S. Strong**, *Die trypanocide Wirkung normalen menschlichen Serums. Die Natur der für den trypanociden Effekt verantwortlichen Substanz und ihre Beziehung zur baktericiden Aktivität normalen menschlichen Serums*. N. menschliches Serum besitzt eine merkliche trypanocide Wrkg. auf *T. equiperdum* in vitro bei 37°. Erhitzen des Serums unter geeigneten Bedingungen inaktiviert Alexin, während die trypanocide Wrkg. nur unwesentlich abgeschwächt wird. Zusatz von alexinhaltigem Meerschweinchenserum reaktiviert nicht die trypanocide Wrkg. völlig inaktivierten Serums. Die trypanocide Substanz kann durch Filtration von Alexin abgetrennt werden. Behandlung frischen Serums mit Zymim, das die 3. Komponente des Alexins absorbiert, inaktiviert nicht die trypanocide Substanz; wohl aber wird sie durch  $\text{NH}_4\text{OH}$  zerstört, das die 4. Komponente des Alexins inaktiviert. Zusatz dieser Alexinkomponente ersetzt nicht die trypanocide Wrkg., so daß die trypanocide Substanz unabhängig ist von einer der Alexinkomponenten. Während Tierkohle u. Kaolin die trypanocide Substanz nicht absorbieren, wird das trypanocide Prinzip durch Trypanosomen- oder durch Bakteriensuspensionen (*Eb. typhi*, *Proteus vulgaris*) inaktiviert. Carmin inaktiviert sowohl das trypanocide, wie das baktericide Prinzip n. menschlichen Serums. Zwischen dem baktericiden (gegen *Eb. typhi*) u. trypanociden Titer besteht ein bestimmter Korrelationsgrad. Das trypanocide Prinzip ist demnach ein relativ unspezif. Körper, der wahrscheinlich der baktericiden Substanz ähnelt. (Amer. J. Hyg.

21. 1—17. Jan. 1935. New York, Columbia Univ., Dep. Bacteriol., Coll. Phys. and Surgeons.)

MAHN.

**Akira Takamatsu**, *Arakawasche Reaktion menschlicher Milch vom toxiologischen Gesichtspunkt*. 45. Mitt. über die Peroxydasereaktion. (44. vgl. C. 1935. I. 2554.) Aus dem Ä-Extrakt menschlicher Milch, die eine negative ARAKAWAsche Rk. zeigte, konnte im Gegensatz zum Ä-Extrakt menschlicher Milch mit positiver ARAKAWAscher Rk. eine *methylglyoxalähnliche* Substanz isoliert werden. Durch Verabreichung von B-Vitamin während der Lactationsperiode wurde der Geh. an dieser methylglyoxalähnlichen Substanz verringert. (Tohoku J. exp. Med. 23. 46—59. 1934. Sendai, Dep. Pediatr., Fac. Med. Tohoku Imp. Univ. [Orig.: engl.]

MAHN.

**Jusao Nozaki**, *Die Arakawasche Reaktion und der Chlorgehalt menschlicher Milch*. 46. Mitt. über die Peroxydasereaktion. (45. vgl. vorst. Ref.) Menschliche Milch, die eine negative ARAKAWAsche Rk. zeigt, besitzt einen höheren Cl-Geh. als Milch mit positiver ARAKAWAscher Rk. (Tohoku J. exp. Med. 23. 60—69. 1934. Sendai, Dep. Pediatr., Fac. Med., Tohoku Imp. Univ. [Orig.: engl.]

MAHN.

**G. S. Carter**, *Jodverbindungen und Befruchtung*. IX. *Befruchtung beim Seestern, Asterias rubens L.* (VIII. vgl. C. 1933. I. 1641.) Durch Behandlung mit Thyroxin wird unreifes Seesternsperma in gleicher Weise wie bei *Echinus esculentus* aktiviert. Die Befruchtbarkeit etwas unreifer Eier des Seesterns wird durch Thyroxin verbessert, reife Eier werden nicht beeinflusst; bei ersteren tritt eine zeitweilige Zunahme des O<sub>2</sub>-Verbrauchs auf, die wenigstens teilweise die genannte Wrkg. verursacht. Jodverbb. spielen also bei der Befruchtung des Seesterns eine Rolle, die in vieler Hinsicht derjenigen beim Seeigel ähnlich ist. (J. exp. Biology 12. 108—18. April 1935.) SCHWAIBOLD.

**Kali Pada Basu und Sachindra Nath Sarkar**, *Biochemische Untersuchungen über verschiedene Arten von bengalischem Reis*. Teil I. *Die chemische Zusammensetzung verschiedener Reisproben*. Die verschiedenen Arten zeigten eine wechselnde chem. Zus. (Zusammenstellung in Tabellen). In gleicher Weise wurden durch chem. Unters. die durch verschiedene Bearbeitung des Reises (Schälen, Polieren, Kochen) eintretenden Veränderungen der Zus. festgestellt. (Indian J. med. Res. 22. 745—58. April 1935. Dacca, Univ., Chem. Labb.)

SCHWAIBOLD.

**Kali Pada Basu und Sachindra Nath Sarkar**, *Biochemische Untersuchungen über verschiedene Arten von bengalischem Reis*. Teil II. *Die enzymatische Verdaulichkeit von Reisstärke: die Wirkung von Takadiastase*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Verdaulichkeit zeigt bei den verschiedenen Arten gewisse Unterschiede. Da Stärke von poliertem Reis leichter verdaulich war als von nicht poliertem, wird angenommen, daß die an Ä. I. Stoffen u. an Protein reichen Reishüllen eine Substanz enthalten, die die Wirksamkeit von Takadiastase etwas hemmt. (Indian J. med. Res. 22. 759—63. April 1935.)

SCHWAIBOLD.

**N. O. Pearce**, *Über die Anwendung von Bananenzucker als Kohlehydrat bei Milchgemischen für gesunde Kinder*. Verss. mit Bananentrockenpulver, das außer Kohlehydrat noch Eiweiß, wenig Fett, Salze, Vitamine, Enzyme u. a. enthält. Dieses Prod. erscheint als eine sehr günstige Form der Kohlehydratzufuhr. Es verursachte keine Ernährungsstörungen. Bei Störungen der Verdauung trat eine günstige Wrkg. ein. Es wurde ein hoher Hämoglobingeh. aufrechterhalten. (Arch. Pediatrics 52. 292—301. Mai 1935. Minneapolis, Univ., Med. School.)

SCHWAIBOLD.

**Arthur S. Sandler**, *Carotin bei der prophylaktischen Kinderbehandlung*. Verss. an 53 Kindern über eine Vers.-Dauer von 4 Jahren, wobei 27 besonders gesunde als Kontrollen dienten, der Rest Zulagen an Carotin (täglich 7500 internationale Einheiten, bei Erkrankungen mehr) erhielt. Die Zulagen wirkten allgemein günstig auf Wachstum u. Ernährungszustand, auf Widerstandskraft gegenüber Erkrankungen (Infektionen) u. auf den Hämoglobingeh. des Blutes. (Arch. Pediatrics 52. 391—406. Juni 1935. Chicago.)

SCHWAIBOLD.

\* **Wilhelm Heupke**, *Therapie der Mangelkrankheiten auf biologischer Grundlage*. Übersichtsbericht: Vitamine A, B, C u. D. (Med. Welt 9. 1071—74. 27/7. 1935. Frankfurt, Univ., Med. Poliklinik.)

SCHWAIBOLD.

**Jun Kimura**, *Die Frühdiagnose von B-Avitaminosis bei Lactierenden auf Grund von Arakawa-negativer Milch und der Blutkörperchenzahl*. 47. Mitt. über Peroxydasereaktion. (46. vgl. C. 1935. II. 1397.) Es wurde festgestellt, daß die Mehrzahl der Mütter, die eine Milch mit negativer ARAKAWA-Rk. lieferten, sich auf Grund der Blutkörperchenzahl (erhöht) in einem Zustand von B-Avitaminosis befinden. Da hohe Blutkörperchenzahl (B-Avitaminosis) meist mit ARAKAWA-negativer Milch einherging, so ist eine

Lactierende mit solcher wahrscheinlich in einem Zustand der B-Avitaminosis u. die ARAKAWA-Rk. kann zur frühen Erkennung dieser Erkrankung dienen. (Tohoku J. exp. Med. 23. 494—505. 1934. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Fac. Med. [Orig.: engl.] SCHWAIBOLD.)

**F. Widenbauer, Hefe (Vitamin B) in der Therapie. Vitamin B-Mangelerscheinungen.** Zusammenfassender Bericht. (Münch. med. Wschr. 82. 1071—74. 5/7. 1935. Erlangen, Univ.-Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

**Hans v. Euler und Maj Malmberg, Ascorbinsäure im Diabetikerharn.** Eine allgemeine Beziehung zwischen Diabetesgrad u. Geh. des Harnes an Ascorbinsäure bzw. Reduktionen besteht nicht. Zuckerhaltige Harne werden mehrfach ganz frei von Ascorbinsäure gefunden. In einem anderen Falle ging unter dem Einfluß einer Insulinbehandlung sowohl der Geh. an Zucker, als auch an Redukten im Harn auf 0 zurück. Methodik: Titration der Ascorbinsäure bei  $pH = 2,5-3$  nach vorhergegangener Red. des oxydierten Anteiles mit  $H_2S$ . (Svensk kem. Tidskr. 47. 55—57. Febr. 1935. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

**Emilio Martini und Arturo Bonsignore, Das Verhalten der Ascorbinsäure im Gewebe beim Hunger.** Beim Hungern nimmt der Geh. der Gewebe des Meerschweinchens an Ascorbinsäure rasch ab. Das Verhältnis: reduzierte Form/Ascorbinsäure bleibt dagegen unverändert, während es beim Skorbut bei gleicher Ascorbinsäureabnahme ansteigt. Der Glutathiongeh. bleibt im wesentlichen unverändert. Ascorbinsäurezufuhr kann den Eintritt des Hungertodes verzögern. (Arch. Scienze biol. 21. 167—74. April 1935. Genua, Univ., Physiol. Inst.) GEHRKE.

**Gunnar Blix und Håkan Rydin, Über das Vorkommen von Ergosterin und D-Vitamin in der Renntierflechte.** Renntierflechte (*Cladonia rangiferina* [L. — Hoffm.]) enthält Ergosterin (I) als vorherrschendes Sterin. Die absol. Menge ist aber so gering, daß diese Flechte nicht als geeignetes Ausgangsmaterial für Darst. von I zu betrachten ist. — Im August u. September gesammelte Flechten scheinen mehr I zu enthalten als im Juni u. Juli gesammelte. — Der Geh. der Flechte an Vitamin D war nur sehr unbedeutend. (Upsala Läkefören. Förhandl. [N. F.] 37. 333—40. 1932. Uppsala, Univ. Sep.) WILLSTAEDT.

**Gunnar Blix, Håkan Rydin und Gösta Englund, Über das Vorkommen von D-Vitamin in Strömming.** Die Strömminge (Ostseeheringe) wurden ausgenommen, mit dem dreifachen Gewicht  $Na_2SO_4$  verrieben u. mit Ä. extrahiert. Das beim Abdunsten des Ä. hinterbleibende Öl zeigt einen Vitamin-D-Geh. von etwa 200 internat. Einheiten pro g u. entspricht also in dieser Hinsicht einem Dorschlebertran guter Qualität. (Upsala Läkarefören. Förhandl. [N. F.] 40. 175—82. 1934. Sep.) WILLST.

**Samuel Natelson und Albert E. Sobel, Eine neue Methode zur Trennung von Sterinen von Vitamin-D-haltigen Materialien.** Durch Überführung in die K-Salze ihrer  $H_2SO_4$ -Ester können Sterine von Vitamin-D-haltigem Material (Lebertran, bestrahltes Cholesterin bzw. Ergosterin) quantitativ abgetrennt werden, da jene in den meisten organ. Lösungsm. (besonders PAe.) unl. sind. Trockenes K-Ergosterinsulfat kann nicht antirachit. aktiviert werden, jedoch in wss. Lsg. nach Kochen. Unl.  $K_2SO_4$ -Derivv. können bei Behandlung mit Pyridinchlorsulfonaten in  $CHCl_3$  von Phenol, Ergosterin, Cholesterin u. Borneol erhalten werden, jedoch nicht von antirachit. Vitamin in Lebertran, von Calciferol oder bestrahltem Ergosterin bzw. Cholesterin. (J. biol. Chemistry 109. 687—94. Mai 1935. Brooklyn, New York, Jewish Hosp.) SCHWAIBOLD.

**E. Emminger und B. Büchele, Untersuchungen an künstlich rachitisch gemachten Ratten nach Injektion von Porphyrin.** I. Die Vers.-Tiere erhielten Injektionen von 0,3 bis 1,0 mg Isouroporphyrin, gel. in 0,2% NaOH. Entsprechende Knochenpartien wurden unentkalkt u. entkalkt histolog. u. fluorescenzmkr. untersucht. Die Befunde werden eingehend beschrieben. Dort, wo Heilung der Vers.-Tiere in Gang kam, war sie sehr zögernd, wahrscheinlich Spontanheilung, u. die Porphyrinablagerung in der Knochensubstanz ist scheinbar ein indifferentere Vorgang in bezug auf die Rachitis. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. 295. 46—56. 8/7. 1935. München, Univ., Patholog. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Phillip S. Astrowe und Ralph A. Morgen, Die Resorption von Vitamin D durch die Haut.** In Verss. an Ratten wurde festgestellt, daß Viosterol durch die Haut in ausreichenden Mengen resorbiert wird, um Rachitis zu verhindern oder zu heilen. Durch die angewendeten hohen Dosen trat keine Hypervitaminosis auf. Die Resorption erscheint unabhängig von der Entstehung des Viosterols (künstlich oder natürlich).

(Amer. J. Diseases Children 49. 912—22. April 1935. Kansas City, Menorah Hospital.) SCHWAIBOLD.

**M. Schieblich und G. Pallaske**, *Zur Frage der toxischen Wirkung percutan applizierter bestrahlter Wollfettpräparate im Sinne einer D-Hypervitaminose*. In mit Ultravioletlicht bestrahlten Wollfettpräparaten (Rohwollfett, Lanolin, Eucerin usw.) war Vitamin D im Rattenvers. nicht nachzuweisen. Die Einreibung dieser bestrahlten Präparate in die Rückenhaut von Meerschweinchen führte auch nicht, wie von MONCORPS u. Mitarbeitern (vgl. C. 1934. I. 3080) behauptet wurde, zur Verkalkung innerer Organe. (Dtsch. med. Wschr. 61. 957—62. 14/6. 1935. Leipzig, Univ., Veterinär-Physiol. Inst. u. Veterinär-Pathol. Inst.) WADEHN.

**A. Heiduschka**, *Das Schicksal des Zuckers im Zellstoffwechsel des Menschen*. Übersichtsbericht. (Zbl. Zuckerind. 43. 453—57. 22/5. 1935. Dresden.) SCHWAIBOLD.

**Robert F. Pitts**, *Die Kreatinausscheidung beim Hund und Menschen*. Die Kreatinausscheidung beim Hunde ist keine lineare Funktion der Kreatinkonz. des Plasmas. Bei einer Kreatinkonz. von 15—120 mg-% im Plasma liegt die ausgeschiedene Kreatinmenge etwa 20% über der ausgeschiedenen Xylose- u. 13% unter der ausgeschiedenen Kreatinmenge. Bei einer Kreatinplasmakonz. von 6—40 mg-% ist beim Menschen die Kreatin- u. Xylocausscheidung etwa gleich stark, während die Kreatinausscheidung um 49% höher liegt. Der Mechanismus der Kreatinausscheidung scheint vom Geschlecht unabhängig zu sein. Intravenös injiziertes neutrales Na-Phosphat beeinflusst nicht die Kreatinausscheidung. Glycin, intravenös gegeben, steigert die Xylocausscheidung stärker als die Kreatinausscheidung. (Amer. J. Physiol. 109. 532—41. 1934. New York City, Dep. Physiol., Univ. a. Bellevue Hosp. Med. School.) MAHN.

**Robert F. Pitts**, *Die Kreatinausscheidung beim phlorrhizinierten Hunde*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei einer Kreatinkonz. des Plasmas unter 5 mg-% ist die Kreatinausscheidung beim phlorrhizinierten Hunde keine lineare Funktion. Bei einer Kreatinkonz. zwischen 20—30 mg-% ist die Ausscheidung unabhängig von der Plasma-Kreatinkonz. Kreatinin-, Xylose- u. Glucoseausscheidung bewegen sich mit einer Abweichung von  $\pm 5\%$  beim phlorrhizinierten Hunde auf etwa gleicher Höhe. (Amer. J. Physiol. 109. 542—49. 1934. New York City, Dep. Physiol., Univ. a. Bellevue Hosp. med. School.) MAHN.

**Michel Polonovski, Paul Boulanger und Gaston Bizard**, *Ammoniakbildung auf Kosten der Aminosäuren in der Niere (in vivo) des Hundes*. Hunde, denen Aminosäuren (Glycin, *D*-Alanin u. *D,L*-Alanin) in den allgemeinen Kreislauf injiziert wurden, zeigten bereits 2 Min. nach der Injektion eine Ammonämie in der Nierenarterie u. besonders in der Nierenvene. Demnach sind die Aminosäuren ammonigene Substanzen u. eine der Hauptquellen für den Harnammoniak. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198. 1815—17. 1934.) MAHN.

**J. K. Parnas und C. Lutwak-Mann**, *Über Ammoniakgehalt und Ammoniakbildung im Muskel*. XXII. Mitt. 1. *Über die Methode zur Bestimmung der Adenosin-triphosphorsäure*. 2. *Über die zweite ammoniakbildende Substanz des Muskelgewebes*. (Vgl. C. 1935. II. 398.) Es wird eine Methode zur Best. der Adenosin-triphosphorsäure beschrieben. Mit Hilfe dieses Verf. wird nochmals sichergestellt, daß im Muskel keine Adenylsäure enthalten ist. Die Summe des Geh. an Adenosin-triphosphorsäure-NH<sub>2</sub>-N u. NH<sub>3</sub>-N steigt um die Größenordnung von 2 mg-% N an, wenn im Muskel eine NH<sub>3</sub>-Bldg. stattgefunden hat, welche den größeren Teil der Adenosin-triphosphorsäure erschöpft hat. Es wird daraus geschlossen, daß neben den Adeninderiv. eine andere NH<sub>3</sub>-bildende Substanz im Muskel enthalten ist, von der man noch nicht weiß, ob ihr eine physiol. Bedeutung zukommt. (Biochem. Z. 278. 11—22. 18/5. 1935. Lwów, Med.-chem. Inst. d. Univ.) KOBEL.

**G. Saslow und E. C. Webster**, *Die Spannkraft von caffeinisierten Muskeln*. Es wurde die Wrkg. von Kaffein auf den Froschmuskel bei Konz., die noch keine Kontraktion auslösten, untersucht. Entgegengesetzte Wrkgg. des Kaffeiens: günstiger Einfluß bei niederen Konz., schädlicher bei höheren Konz. wurde nicht beobachtet. Wirksame Kaffeindosen reduzierten stets die Spannkraft des Froschgastrocnemius. Diese depressive Wrkg. kann bei Anwendung von Kaffeinkonz. unter 0,05% völlig durch Auswaschen mit Ringerlsg. aufgehoben werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 53. 142—55. Febr. 1935. Woods Hole, Mass., Washington Square Coll., New York, Univ. a. Marine Biolog. Lab.) MAHN.

**Hyo Sugimoto und Tadataka Miyamoto**, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf den Stoffwechsel bei Erkrankungen des extrapyramidalen Systems. I. Beeinflussung des Milchsäureumsatzes.* Best. der Blutmilchsäure vor u. nach Arbeitsleistung (5 Min. Laufen im Tretrad, 95 m pro Min.) an 10 Patienten mit Parkinsonismus bzw. Paralysis agitans u. 4 Patienten mit Chorea bzw. Athetose. Bei 7 Gesunden betrug der Milchsäurespiegel im Mittel vor der Arbeit 17,7 mg-%, direkt nach der Arbeit 23,8 mg-%, 40 Min. später 17,6 mg-%, 90 Min. später 17,2 mg-%; bei den 14 Kranken waren die Zahlen im Mittel 23,1 bzw. 44,1 bzw. 29,6 bzw. 23,3 mg-%. Der Blutmilchsäurespiegel war also erhöht u. kehrte langsamer auf den Ruhewert zurück. Auch Puls- u. Atemzahlen waren erhöht. In 2 mit Atropin u. Harmin behandelten Fällen wurde vor u. nach der Arbeitsleistung ein niedrigerer Blutmilchsäurespiegel gefunden. (Tohoku J. exp. Med. **24**. 215—24. 24/10. 1934. Tohoku Reichsuniv. zu Sendai, Medizin. Klin. [Orig.: dtsh.]) LOHM.

**Hyo Sugimoto und Tadataka Miyamoto**, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf den Stoffwechsel bei Erkrankungen des extrapyramidalen Systems. II. Beeinflussung des Gaswechsels.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei den Kranken mit extrapyramidalen Motilitätsstörungen ist der Grundumsatz gegenüber Gesunden nur wenig gesteigert. Der O<sub>2</sub>-Mehrerverbrauch u. die CO<sub>2</sub>-Abgabe sind bei den Kranken entweder nahezu gleich, oder gegenüber Gesunden um das Vielfache erhöht. Der respirator. Quotient erreichte bei den Kranken erst 2½—5 Min. nach der Arbeitsleistung den höchsten Wert. Mit Atropin u. Harmin wird der Gaswechsel gebessert. (Tohoku J. exp. Med. **24**. 225—37. 24/10. 1934. Tohoku Reichsuniv. zu Sendai, Medizin. Klin. [Orig.: dtsh.]) LOHMANN.

**Tadataka Miyamoto und Hyo Sugimoto**, *Über den Einfluß der Muskelarbeit auf den Stoffwechsel bei Erkrankungen des extrapyramidalen Systems. III. Beeinflussung des kolloid-osmotischen Druckes des Blutes.* (II. vgl. vorst. Ref.) Während bei extrapyramidalen Krankheiten die Serumeiweißkonz., der kolloid-osmot. Druck des Blutes, sowie der Druck pro % in der Ruhe innerhalb des Bereichs n. Werte liegen, sind diese Werte nach Muskelarbeit sehr viel stärker erhöht als bei Gesunden, u. kehren auch langsamer auf die Norm zurück. (Tohoku J. exp. Med. **24**. 238—48. 24/10. 1934. Tohoku Reichsuniv. zu Sendai, Medizin. Plin. [Orig.: dtsh.]) LOHMANN.

#### E<sub>6</sub>. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

**H. E. Hoff und L. H. Nahum**, *Die Natur von ventrikulärer Fibrillation nach elektrischem Shock und seine Verhinderung durch Acetyl-β-methylcholinchlorid.* (Vgl. C. 1935. I. 2389.) Ein elektr. Shock (110 V A.C.) von 3 Sek. Dauer verursacht bei Katzen ventrikuläre Fibrillation, die länger als 1 Min. anhält u. bei Fehlen von nachfolgender künstlicher Atmung u. Herzmassage letal verläuft. Der gleiche Shock löst keine Fibrillation aus, wenn 25 mg Acetyl-β-methylcholinchlorid subcutan injiziert worden sind. Ebenso tritt keine Atmungsschwäche ein. Während also die ventrikuläre Fibrillation nach elektr. Shock durch Acetyl-β-methylcholin verhindert wird, kann aurikuläre Fibrillation nicht beeinflusst werden. Subcutan injiziertes Adrenalin steigert das Eintreten der elektr. Shockwrkg., bei stärkeren Adrenalin Dosen ist die Gefahr letaler ventrikulärer Fibrillation erhöht. (Amer. J. Physiol. **110**. 675—80. 1935. Labor. Physiol., Yale Univ. School Med.) MAHN.

**Jacob John Westra**, *Studien über die Wirkung von Alkalijodiden.* Verabreichung steigender KJ-Dosen an junge Kaninchen bewirkte gegenüber den Kontrolltieren keine Wachstumsbeschleunigung. Es entwickelte sich aber eine beträchtliche Toleranz gegen KJ. Anschließend wurden die tox. Wrkgg. (Gewichtsabnahme, Diarrhoe, Paralyse der Skelettmuskulatur) großer Einzeldosen von KJ an erwachsenen Kaninchen untersucht. Diese Erscheinungen sind nicht auf die K-Komponente zurückzuführen, denn bei Verabreichung von KCl fehlen diese Symptome vollständig. Nach vergleichenden Verss. mit subcutan gegebenem NaJ u. KJ ist KJ nicht giftiger als NaJ. (Amer. J. Physiol. **109**. 450—56. 1934. Chicago, Dep. Physiol. Univ.) MAHN.

**H. H. Mc Clanahan jr. und William A. Amberson**, *Bicarbonatausscheidung durch die Speicheldrüsen unter nervöser und chemischer Stimulation.* Der durchschnittliche gesamte CO<sub>2</sub>-Geh. des submaxillaren Speichels ist bei der Katze unter Chordastimulation gleich hoch wie der des arteriellen Plasmas, unter Pilocarpinstimulation dagegen im Speichel etwa doppelt so hoch wie im arteriellen Plasma u. unter Epinephrin-stimulation ebenfalls im Speichel wesentlich höher als im Blutplasma. Die Ergebnisse gelten sowohl für das intakte Tier wie für das durchströmte Organ. Der erhöhte CO<sub>2</sub>-Geh. des Speichels unter Pilocarpinstimulation ist hauptsächlich dem Blutplasma entnommen. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **53**. 189—97. Febr. 1935. Memphis,

Dep. Physiol., School Biol. Sciences, Univ. of Tennessee, a. Dep. Physiol., Pharmac., School Med., Univ. of Mississippi.)

MAHN.

**Akira Takamatsu und Akira Sato**, *Herzerweiternde Wirkung des Methylglyoxals*. 48. Mitt. über die Peroxydasereaktion. (47. vgl. C. 1935. II. 1397.) Junge Kaninchen wurden mit B-vitaminhaltiger u. B-vitaminfreier Kost gefüttert. Gleichzeitig wurde den Tieren intravenös oder peroral Methylglyoxal gegeben. Bei den Tieren trat Herzerweiterung ein. Die durch Methylglyoxal verursachte Herzerweiterung war merklich schwerer als die durch B-vitaminfreie Kost herbeigeführte. Zusatz von B-Vitamin konnte die Herzerweiterung durch Methylglyoxal verhindern. (Tokohu J. exp. Med. 23. 506—17. 1934. Sendai, Dep. Pediatr. Fac. Med. Tohoku Imp. Univ. [Orig. engl.]

MAHN.

**W. M. Karassik und M. M. Lichatschew**, *Über die Beziehung zwischen chemischer Natur und biologischer Wirksamkeit beim Methylphenarsazindihydroxyd und seinen Homologen*. I. Bei weißen Mäusen u. Fröschen bewirken subcutane Gaben von I ( $R_1 = R_2 = OH, R_3 = CH_3$ ) Krämpfe sowie Steigerung der Reflexe. Ein Ersatz der  $CH_3$ -Gruppe durch  $C_2H_5$  u. besonders  $C_3H_7$  verstärkt die paralyisierende Wrkg. auf Kosten der Krampfwrkg. Die Arsoniumbase I ( $R_1 = OH, R_2 = R_3 = CH_3$ ) besitzt paralyisierende Wrkgg. sowohl zentralen, als auch peripheren Ursprungs. Die Toxizität für weiße Mäuse ist um 100—125-mal erhöht (d. tox. 0,002 mg/g

Maus), der Tod tritt in 1—2 Tagen ein. Das Nitrat I ( $R_1 = ONO_2, R_2 = R_3 = CH_3$ ) besitzt eine geringere Toxicität (d. tox. 0,008 mg), wirkt jedoch außerordentlich schnell auf das Atemzentrum: die Tiere sterben nach 1—4 Minuten unter heftigen Krämpfen. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 4. 161—66. 1934. Leningrad, Inst. f. exper. Med.)

BERSIN.

**Shizuka Uchimi**, *Über die Wirkung und Giftigkeit des Naphthalins und seiner Derivate bei Regenwürmern und Mäusen*. Nach den Ergebnissen der Verss. an Regenwürmern muß angenommen werden, daß das Naphthalin u. die untersuchten Naphthalinderivv. eine qualitativ ähnliche, aber quantitativ verschiedene Wrkg. besitzen. Nach den Toxizitätsunterss. an Mäusen verursachen die meisten Naphthalinderivv. motor. Lähmungen. Einige der Verb. rufen in stärkeren Dosen klon. Zuckungen hervor. (Tohoku J. exp. Med. 23. 70—78. 1934. Sendai, Pharmakol. Inst. Kaiserl. Tohoku Univ. [Orig.: dtseh.]

MAHN.

**Bun-ichi-Hasama**, *Über die Wirkung des Pikrotoxins auf die Riechosphäre im Aktionsstrombild*. An der Riechosphäre (Lobus hippocampi) treten beim Kaninchen auch beim Fehlen eines Riechreizes schwache period. Potentialschwankungen auf. Diese Schwankungen werden bei Geruchsreiz (Indol, Chinolin, Guajacol) besonders bei Reizintensitätsgefälle gesteigert. Pikrotoxineinw. führt auch ohne Geruchsreiz zu period. Serien von spontanen Schwankungen des Aktionspotentials. Durch Geruchsreize werden die Potentialschwankungen bei Pikrotoxineinw. besonders kurz vor Eintritt der einzelnen Anfälle beträchtlich gesteigert. Die Erregung der Riechosphäre hat anscheinend eine bestimmte Grenze. Ist bei Pikrotoxineinw. noch Raum für Erregung, so findet eine Steigerung durch Geruchsreize bis zu dieser Grenze statt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 177. 578—86. 18/2. 1935. Nagasaki, Pharmakol. Inst. Med. Fakultät.)

MAHN.

**E. G. Gross und I. H. Pierce**, *Wirkung des Morphins auf die Sauerstoffaufnahme durch Gehirngewebe der Ratte*. Zusatz von Morphin zu Gehirnbrei von Ratten erniedrigt die der zugesetzten Glucosemenge entsprechende O-Aufnahme. Gehirn von nicht gewöhnten Ratten zeigt, 1 Stde. nach einer subcutanen Morphininjektion getötet, 4 Stdn. lang gegenüber n. Tieren eine erhöhte O-Aufnahme. Bei morphingewöhnten Tieren besteht gegenüber n. Tieren kein Unterschied in der O-Aufnahme. Bei nicht gewöhnten Tieren sind subcutane Morphininjektionen ohne Einfluß auf den Stoffwechselgrad von Niere u. Hoden. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 53. 156—68. Febr. 1935. Iowa City, Dep. Pharmacol., State Univ. Iowa.)

MAHN.

**C. K. Himmelsbach, G. H. Gerlach und E. J. Stanton**, *Eine Methode, Sucht, Toleranz und Abstinenz bei der Ratte zu erzeugen. Ergebnisse ihrer Anwendung auf verschiedene Morphinalkaloide*. An Ratten, die 5—6 Wochen lang täglich Morphin, Heroin oder Codeinjektionen erhielten, wurde die Reizbarkeit wöchentlich einmal, während der anschließenden 9—13-tägigen Entziehungsperiode jeden 2. Tag ermittelt. In der Verabreichungsperiode war die Reizbarkeit vor der Injektion erhöht, nach der Injektion dagegen herabgesetzt, beim Heroin war sie fast völlig unterbunden. Während

der ersten 7—10-tägigen Abstinenz war sie gegenüber der n. Reizbarkeit ebenfalls graduell vermindert. Diese Befunde wurden als Anzeigen vorhandener Sucht (Abstinenzphänomene bei Entziehung der Droge) u. Toleranz gedeutet. Beim Studium der Toleranz zeigte sich, daß Toleranz für sedative Wrkgg. rascher erworben werden als für katalept. Wrkgg. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 53. 179—88. Febr. 1935. Cleveland, Ohio, Dep. Pharmac. School Med., Western Reserve Univ.) MAHN.

**B. Behrens** und **W. Graubner**, *Vergleichende Experimente über die atemerregende Wirkung von Lobelin und Kohlensäure auf das morphinisierte Atemzentrum bei Kaninchen*. Tierverss. (Kaninchen) zeigten, daß die Anwendung der CO<sub>2</sub> bei Atemlähmung in manchen Fällen berechtigt ist, aber immer großer Sorgfalt bedarf. Eine Überdosierung sowohl der Konz. wie der zeitlichen Anwendung nach ist sehr leicht möglich. Bei atemzentrumerregenden Mitteln, wie *Lobelin*, fallen diese Gefahrenpunkte weg, Nebenwrkgg. in der therapeut. Dosierung sind nicht beobachtet worden. (Dtsch. med. Wschr. 60. 1675—77. 2/11. 1934. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) FRANK.

**I. Gyula Fazekas**, *Histologische Veränderungen des Zentralnervensystems bei experimentellen Ammoniakvergiftungen*. (Vgl. C. 1934. II. 1490.) Es werden an Kaninchen u. Katzen schwere hirnhistolog. Veränderungen (Gefäß-, Gliafasern- u. Ganglienzellschädigungen) bei Ammoniakvergiftung nachgewiesen. In der Blutbahn erscheinen freigewordene Fettröpfchen, die embolienartige Erscheinungen verursachen. (Magyar orvosi Archivum 36. 127—35. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 25. 102—11. 1935. Berlin, Gerichtl.-med. Inst. d. Univ.) SAILER.

**Michio Kasahara** und **Schin Ichi Nosu**, *Der Bleigehalt im Knochen bei experimenteller Bleivergiftung mit besonderer Berücksichtigung des Alters*. Der Blei-Geh. in den Knochen junger Kaninchen ist um ein Vielfaches größer als der ausgewachsener Tiere. Ebenso ist bei mit Blei vergifteten Ziegen die im Knochen abgelagerte Bleimenge bei den jungen Tieren viel größer als bei den ausgewachsenen. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 177. 272—75. 28/12. 1934. Osaka, Japan, Kaiserl. Univ.-Kinderklin.) MAHN.

**Ernst Holstein**, *Die Gesundheitsgefahren des Malerberufes unter besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Bleivergiftung*. 1. Teil. (Med. Welt 9. 183—85. 9/2. 1935. Frankfurt a. d. Oder.) FRANK.

**A. Teherkess**, **M. Dounaievski** und **K. Karpenko**, *Chronische Kohlenoxydvergiftung (experimentelle Untersuchungen)*. Wiederholte Vergiftungen (210—280 während 1½—2 Jahre) mit kleinen CO-Dosen (0,03—0,08%) führen bei Hunden noch keine pathol. Veränderungen im Aussehen, in der Freßlust u. im Gewicht herbei. Die Ausscheidung des gesamten N, des NH<sub>3</sub>-N u. der Phosphate im Harn schwankt innerhalb der physiolog. Grenzen. Lediglich eine gewisse Labilität der Stoffwechselprozesse konnte beobachtet werden. Die Vermehrung der Zahl der roten Blutkörperchen u. des Hämoglobins ist ein charakterist. Index für die CO-Wrkg. Die CO-Erythrocytose ist die Folge einer Aktivitätssteigerung des Knochenmarkes infolge O-Mangels. Das Auftreten von Normoblasten im peripheren Blute ist streng auf einen anoxäm. Zustand des Organismus beschränkt. Die Stärke dieser Blutveränderung ist der Anoxämie parallel. Die Veränderungen sind reversibel. Weder in der Menge der Leukozyten, noch in der leukocyitären Formel konnten Abweichungen beobachtet werden. Nach diesen Ergebnissen ist also die chron. Wrkg. kleiner CO-Dosen nicht als eine charakterist. Vergiftung, sondern nur als metatox. Wrkg. des Giftes, sind die Veränderungen des Blutes (Erythrocytose, Normoblastose, Labilität des Stoffwechsels) nur als präpatholog. Veränderungen aufzufassen. Nach den Ergebnissen kann sich also der Organismus an eine chron. Anoxämie gewöhnen. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 49. 45—77. 1934. Charkow, Lab. Toxikol. des ukrain. Inst. für Pathol. u. Arbeitshygiene.) MAHN.

**O. Muntsch**, *Industrielle Vergiftungen durch Kohlenoxyd und Ätzwase*. Übersichtsbericht über Charakter, Vorbeugung, Erkennung u. Behandlung hinsichtlich der Wrkg. von CO u. Phosgen. (Med. Welt 9. 1065—69. 27/7. 1935. Berlin, Militärärztliche Akademie.) SCHWABOLD.

**V. D. Freedland**, *Vorsichtsmaßregeln gegen Dermatitis durch Textilien*. Allgemeines über die Ursachen von Dermatitis. Bei der Oxydation von *p*-Phenylendiamin entstehen neben der unl. u. unschädlichen *Pandrowskischen Base* I., stark hautreizende Prodd. Dermatitis wurde auch als Folge von schlecht gewaschenen, mit Indigo oder Türkischrot gefärbten Stoffen beobachtet, ebenso bei mit Cr vor- oder nachbehandelten Stoffen. Nach TROTMAN (C. 1932. II. 1197) kann frisch geschwefelte oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



enthaltende Wolle Hautreizungen hervorrufen. Überempfindlichkeit einzelner Personen als Ursache von Dermatitis; ärztliche Ratschläge zur Verhütung u. Behandlung von Hauterkrankungen. (Text. Colorist 57. 309—10. 348. Mai 1935.) FRIEDEMANN.

**R. Danneel**, *Ein biologischer Nachweis von Abietinsäure und ihren Stammsubstanzen und seine Anwendung auf die Untersuchung von Sulfitzellstoffabwässern. Kolophonium, Abietinsäure u. Fichtenharzsäuren* wurden an Goldfischen u. Karauschen auf ihre Toxizität geprüft. Alle 3 Substanzen sind in 0,01%ig. Lsg. für beide Fischarten etwa gleich giftig. Die Substanzen lassen sich nicht durch Luftsauerstoff entgiften. Nach Unterss. über den O-Verbrauch n. u. vergifteter Fische, nach Toxizitätsunterss. an der Mückenlarve *Corethra plumicornis* sind die Harzstoffe höchstwahrscheinlich Nervengifte. Aus Sulfitzellstoffabwässern konnten PAc.-Extrakte u. Destillate gewonnen werden, die nach Verss. an Elritzen, Goldfischen, Karauschen u. Aalen Fischgifte sind. Diese Stoffe der Zellstoffabwässer sind aber keine Nervengifte wie die im Kolophonium u. Fichtenholz vorhandenen Harzsäuren, sondern nach der Abnahme der O-Aufnahme der vergifteten Fische Kiemengifte. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 177. 248—59. 28/12. 1934. Königsberg, Zoolog. Inst.) MAHN.

[russ.] Michail Iwanowitsch Gramenitzki, Lehrbuch der Pharmakologie mit den Elementen der Toxikologie. Leningrad-Moskau: Biomedgis 1935. (385 S.) 7 Rbl.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Paul Neuschul**, *Ein Überblick über die kolloidchemisch interessanten pharmazeutischen Patente aus den Jahren 1932 und 1933*. 1. Mitt. (Kolloid-Z. 71. 253—55. Mai 1935. Prag.) LESZYNSKI.

**A. Torstensen Dalsgaard**, *Über die Herstellung von Extraktpillen mit Kakaool als Hilfsmittel*. Vortrag. Durch Modifizierung der Methode von KAJ NIELSEN arbeitete Vf. ein Verf. aus unter Verwendung von Ol. Cacao, Süßholzwurzel u. Hefepulver, welche zur Herst. im Apotheksbetriebe dienen soll. Dosierungs- u. Gewichtsunsicherheit wird näher untersucht u. für die Beurteilung nutzbar gemacht. Zahlreiche Tabellen u. Diagramme. (Dansk Tidsskr. Farmac. 9. 73—85. 97—120. Mai 1935. Kopenhagen, Bispebjergs Hospitals Apotheke.) E. MAYER.

**P. Dumont** und **A. De Clerck**, *Über die Reaktion der Eibischwurzel und das normale Vorkommen von in Essigsäure löslichem Calcium in ihr*. Frisch geerntete, sehr schnell u. n. getrocknete Radix Althacae zeigte in allen Fällen saure Rk. Diese deutet demnach nicht, wie einige Arzneibücher annehmen, auf unzweckmäßige Trocknung oder Lagerung. Radix Bardani, Valerianae, Gentianae u. Sarsaparillae gaben ebenfalls saure Auszüge. Geringe Mengen Ca<sup>++</sup> im essigsauren Auszuge von Eibischwurzel deuten nicht mit Sicherheit auf gekalkte oder mit Chlorkalk gebleichte Droge, sondern sie können von deren n. Geh. an CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> herrühren. (J. Pharmac. Belgique 17. 305—07. 21/4. 1935.) DEGNER.

**Luis De Prado**, *Kritische Untersuchung der Fluidextrakte*. Vf. stellt Normen auf, denen Fluidextrakte nach Herst. u. Eigg. entsprechen sollten. (Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim. 25. 155—67. 1934.) WILLSTAEDT.

**E. Keßler**, *Einige physikalische Betrachtungen bei der Herstellung der Fluidextrakte*. Beschreibung, theoret. Begründung u. Abbildung des Evakulators, eines Perkolationsapp., bestehend aus einem Satz zylindr. Röhren für 100—1000 g Extrakt, an die in senkrechter Stellung mittels Gummistopfen mit Saugschutzkappen oben das Lösungsm.-Gefäß, unten Saugflasche u. Pumpe angeschlossen werden. Wesentlich ist, daß die Droge (grobes Pulver) vor Zugabe des Lösungsm. im App. evakuiert wird. Vorfeuchten der Droge u. Eindampfen des Extraktes fallen weg. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 75. 437—38. 24/5. 1935. Pforzheim.) DEGNER.

**D. M. Rossisski**, *Wasserpfeffer (Polygonum hydropiper) als blutstillendes Mittel*. Es wird über Erfolge bei der Verwendung von wss. Auszügen des Wasserpfeffers bei verschiedenartigsten Blutungen (Lungen-, Magen-, Darm- usw. Blutungen) berichtet. Es ist anzunehmen, daß die Wrkg. auf einer Erhöhung der Blutgerinnungsfähigkeit beruht. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] 30. 448—49. 1934. Moskau.) KLEVER.

**J. E. Bowen**, *Neue Probleme der Aufbewahrung von Arzneimitteln*. Übersicht über Schwierigkeiten u. Maßnahmen bei der Lagerung von Insulin, Zubereitungen der Vitamine A—D u. organ. As-, Au-, Bi-, Hg- u. Sb-Verbb., sowie über Gefährdung der Haltbar-

keit von Arzneimitteln durch Sterilisieren, Bakterien, chem. Veränderungen, Oxydation, Autoxydation u. Lichtwrkg. Einzelheiten im Original. (Pharmac. J. 134 [4] 80). 351—52. 30/3. 1935.) DEGNER.

**Ph. Horkheimer**, *Über die Haltbarkeit von Wasserstoffsperoxydlösung*. Eine mit W., welches aus Glasapp. oder Sikospezialtopf dest. wurde, auf 3% verd. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. ist sehr haltbar; das Glas des Aufbewahrungsgefäßes hat in der Regel nur geringen Einfluß. Nicht vor Licht geschützte Lsgg. verloren in mittelmäßiger Belichtung nur unbedeutend an Geh. Mit Brunnen- oder aus verzinnten App. dest. W. verd. Lsgg. werden etwas schneller zers. u. zweckmäßig nach HÖLL (C. 1935. I. 2402) stabilisiert. (Pharmaz. Ztg. 80. 507. 15/5. 1935. Nürnberg, Apotheke des Städt. Krankenhauses.) DEGNER.

**Ph. Horkheimer**, *Schmelzpunkt der Sulfosalicylsäure*. Nach dem Erg.-B. 5 soll Sulfosalicylsäure bei 108—113° schm. Vf. hat jedoch festgestellt, daß die Säure, wenn sie mindestens 6 Stdn. im dauernd verschlossenen Exsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelegen hat, bis ca. 200° unverändert bleibt. Es ist aber notwendig, die F.-Best. sofort nach dem Entnehmen der Substanz aus dem Exsiccator vorzunehmen. Bei kurzem Stehen an der Luft nimmt die Säure so viel W. auf, daß schon bei ca. 110° unvollständiges Schmelzen eintritt. Sie verliert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 24 Stdn. 2—4% ihres Gewichtes; wird der Exsiccator kurz vor der Wägung 2-mal während einiger Sek. geöffnet, so ist der Gewichtsverlust wesentlich geringer. Der im Erg.-B. 5 angegebene F. gilt also für eine Säure mit n. W.-Geh. (Pharmaz. Ztg. 80. 660. 26/6. 1935. Nürnberg, Städt. Krankenhaus.) LB.

**I. T. Strukow**, *Plasmocid*. Bei der Unters. von 6-Methoxy-8-( $\gamma$ -diäthylaminopropylamino)-chinolin (I) mit Methylenbissalicylsäure (II) entstehen 2 Arten von Salzen: Beim Molverhältnis 1 : 1 fällt eine ölige dicke M. aus, während 1 Mol I + 2 Mol II ein kristallisiertes nichthygroskop. orangefelbes Salz geben. Die Salzbdg. kann in alkoh. Lsg. durchgeführt werden, zweckmäßiger vermischt man jedoch eine salzsaure Lsg. von I mit einer Lsg. des Ammoniumsalzes von II. Einzelheiten im Original. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 6. 14 bis 15.) BERSIN.

**J.-C. Peirier**, *Injizierbare Farbstoffe*. I. *Gentianaviolett*. Verf. zur Prüfung auf tox., von der Darst. herrührende Metalle: 1 g mit 25 ccm HNO<sub>3</sub> u. 1 ccm 1%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. in Porzellanschale k. stehen lassen, die nach ca. 3 Stdn. entstandene schwarze Lsg. mit 5 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Auftreten von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen erhitzen, k. mit 10 ccm HNO<sub>3</sub> versetzen, bis zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen erhitzen, dasselbe noch 2-mal mit 10 u. 5 ccm HNO<sub>3</sub>, auf 2—3 ccm eindampfen, mit W. in 100-ccm-Meßkolben bringen, k. mit W. auffüllen. Teil der Lsg. mit NH<sub>3</sub>-Fl. übersättigen, mit HCl schwach ansäuern, in Teilen dieser Fl. zeigt 1. BOUGAULTS Lsg. As, 2. H<sub>2</sub>S Pb an, ebenso weißer, in NH<sub>4</sub>-Tartrat l. Absatz der Lsg.; 3. nach Zusatz von Na-Acetat H<sub>2</sub>S Zn u. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> Fe. — Darst. der injizierbaren Lsg.: Zur Isotonisierung ist NaCl wegen Aussalzung ungeeignet. Verf.: 10 g Gentianaviolett in Glasmörser mit 250 ccm bidest. W. zur Lsg. anreiben, mit 0,05-n. NaOH-Lsg. auf Blut-pH (7,4) einstellen (Neutralisationskurve im Original), bidest. W. ad 500 ccm, Lsg. von 95 g Saccharose in W. ad 500 ccm zusetzen, filtrern, pH nachprüfen, in 5-ccm-Ampullen abfüllen, an 3 Tagen je 1/2 Stde. bei 80° tyndallisieren. Die so bereitete Injektion wurde vom Vers.-Kaninchen ohne Rk. vertragen. Anwendung gegen Distomum- u. Filariaarten u. gegen Clonorchis sinensis. — II. *Methylenblau* u. Prüfung wie vorst. Stark nach H<sub>2</sub>S oder (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N riechende Prodd. sind zers. u. zu verwerfen. Schwachen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N-Geruch bei 50° vertreiben. Die Forderung völliger Löslichkeit in CH<sub>3</sub>OH schließt kaust. wirkende Verunreinigungen aus. — Darst. der injizierbaren Lsg.: analog u. alle Mengen genau wie vorst., nur 0,1-n. Lauge u. 94 g Saccharose. Anwendung gegen Lepra. Diese Lsgg. sind unverträglich mit denen des 3/4 gesätt. u. des neutralen Na-Chaulmoogrates (vgl. C. 1932. I. 3464). Neutralisationskurven für Methylenblau mit 0,1-n. NaOH-Lsg. u. molaren Lsgg. von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12 H<sub>2</sub>O, Na-Acetat · 3 H<sub>2</sub>O, Na<sub>3</sub>-Citrat · 5,5 H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>-Glycerophosphat · 5 H<sub>2</sub>O, Na-Kakodylat · 2,5 H<sub>2</sub>O u. den obigen Na-Chaulmoograt im Original (vgl. GOURSAT, C. 1932. I. 3463, u. FLEURY u. HOURVITZ, C. 1920. II. 574). (J. Pharmaz. Chim. [8] 21 (127). 389—403. 16/4. 1935. Hanoi, Hygiene-Labor.) DEGNER.

**E. M. Watson**, *Ein Schema zur Identifizierung der einfachen flüssigen Zubereitungen der Britischen Pharmakopöe*. Systemat. Analysengang zur Identifizierung der Tinkturen, fl. Extrakte u. konz. Infuse der B. P. 1932. Gruppeneinteilung u. Einzel-

heiten im Original. (Australasian J. Pharmac. [N. S.] 16. 176—80. 28/2. 1935. Perth, Techn. College.)

DEGNER.

**Valentin**, *Chromatographische Adsorptionsanalyse in der Pharmazie*. 1. Mitt. Beschreibung des von TSWETT (Ber. dtsh. botan. Ges. 24 [1906]. 234. 316. 384) stammenden Verf. Übersicht über bisherige erfolgreiche Anwendungen. Einzelheiten u. Abbildungen im Original. Das Verf. ist der Capillaranalyse an Anwendungsmöglichkeiten, Empfindlichkeit u. Exaktheit überlegen u. seine Anwendung in der pharmazeut. Analyse, besonders in der Homöopathie, aussichtsreich. (Pharmaz. Ztg. 80. 469—71. 4/5. 1935. Königsberg, Preußen, Univ.)

DEGNER.

**L. Rosenthaler**, *Untersuchungen über galenische Präparate*. III. *Über Fowlersche Lösung*. (II. vgl. C. 1934. II. 1804.) Die nach dem Schweizer. A.-B. bereitete, mit HCl neutralisierte FOWLERSche Lsg. kann kein K-Arsenit, sondern nur arsenige Säure u. KCl enthalten. Ein Prod. gleicher Zus. wird rascher erhalten durch Neutralisieren einer Lsg. von 1,476 g  $KAsO_2$  mit HCl. Die Bezeichnung „Kalium arsenicosum solutum“ ist für die Zubereitung des Schweizer. A.-B. falsch, die als „neutralisierte . . . Lsg. von Kaliummetaarsenit“ irreführend. (Sci. pharmaceutica 6. 41—42. 1935. Beil. zu Pharmaz. Presse. Bern.)

DEGNER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Harnstoffe der heterocyclischen Reihe mit quaternärem Ringsstickstoff*. (Hierzu vgl. D. R. P. 583207; C. 1933. II. 3457.) Nachzutragen ist folgendes: Läßt man auf eine wss. Lsg. eines Salzes des *N-Methyl-6-aminochinolins* (z. B. erhältlich durch Red. von *6-Nitromethylchinoliniumchlorid* in Ggw. von Na-Acetat  $COCl_2$  wirken, stellt dann mit HBr sauer u. dampft im Vakuum ein bei 20—25°, so erhält man den *symmetr. Harnstoff des 6-Amino-N-methylchinoliniumbromids* (durch Alkalibromid aussalzbar), F. 265° (Zers.). Das entsprechende Jodid hat F. 255—257° (Zers.). Zu dem gleichen Harnstoff gelangt man durch Einw. von  $NaNO_2$  auf das durch Anlagerung von Dimethylsulfat an das Chinolin-6-carbonsäurehydrazid erhältliche Prod. in salzsaurer Lsg. (Schwz. PP. 172 626—172 629 vom 17/8. 1932, ausg. 16/1. 1935. D. Prior. 18/8. 1931. Zus. zu Schwz. P. 170 616; C. 1935. I. 4462.)

ALTPETER.

**Synthetical Laboratories**, übert. von: **Nicholas D. Cheronis**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Mangan-glutaminat*. Man erhitzt eine gesätt. Lsg. von *Glutaminsäure* mit frisch gefälltem  $Mn(OH)_2$  auf 90—100°, filtriert, engt das Filtrat im Vakuum ein u. versetzt mit A. Das ausgefallene *Mn-Glutaminat* wird getrocknet. Es kann als wasserfreies oder mit 2  $H_2O$  krystallisierendes Prod. erhalten werden. Es ist ll. in W., unl. in A. oder Ä. u. wird als Injektionsmittel für therapeut. Zwecke verwendet. (A. P. 1 985 977 vom 8/4. 1933, ausg. 1/1. 1935.)

NOUVEL.

**S. M. A. Corp.**, Cleveland, O., übert. von: **Harold M. Barnett**, Mayfield Hights, O., V. St. A., *Gewinnung von Carotin*. Getrocknete u. zerkleinerte Mohrrüben werden mit PAe. extrahiert, worauf letzter bei 8-tägigem Stehen etwa 50% des Carotins auskrystallisieren läßt. Um den Rest, der in dem Carotinöl gel. bleibt, zu gewinnen, verjagt man den PAe. im Vakuum u. versetzt das Öl mit dem 2—3-fachen Vol. n-Propylalkohol oder einem anderen Alkohol mit 3—5 C-Atomen, wodurch sich nach längerem Stehen etwa weitere 30% des Carotins in Krystallen ausscheiden. Das in dem Öl noch gel. Carotin kann nach Verseifen des Öles gewonnen werden. (A. P. 1 988 031 vom 30/9. 1933, ausg. 15/1. 1935.)

DERSIN.

\* **Tadeus Reichstein**, Zürich, Schweiz, *Herstellung von l-Ascorbinsäure*, dad. gek., daß man an *l-Xyloson* (I) HCN anlagert u. die entstehende Verb. versieft. Zur Beschleunigung der Anlagerungsrk. können geringe Menge bas. Stoffe zugesetzt werden. Bei der Anlagerung der HCN kann verschieden verfahren werden. Das Oson kann in wss., alkoh. oder in anderer Lsg. mit HCN in äquimolekularer Menge oder auch mit einem größeren Überschuß derselben bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. behandelt werden. Als Katalysatoren kommen z. B. in Betracht: KOH,  $Na_2CO_3$ , KCN,  $Na_2SO_3$ ,  $NH_3$ ,  $NH(C_2H_5)_2$ , Piperidin. Die Verseifung erfolgt zweckmäßig mit starken, wss., oder wss.-alkoh. Säuren bei Zimmertemp. oder schneller durch Erwärmen auf Temp. bis zu 100°. Bei den Rkk. ist  $O_2$  möglichst fernzuhalten; z. B. wird rohes I in 3%/ig. wss. HCN gel.,  $NH_3$  hinzugeführt u. nach dem Vertreiben der Luft durch  $CO_2$  24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wird der Rückstand in 7,5%/ig. HCl gel. u. in  $CO_2$ -Atmosphäre 1—2 Tage auf 50° erhitzt. Nachdem sodann im Vakuum zur Trockne gedampft worden ist, wird der Rückstand mit starkem A. aufgenommen,  $NH_4Cl$  u. andere anorgan. Stoffe (die aus dem rohen I stammen) bleiben

ungel. zurück. Die abfiltrierte Lsg. wird nach starkem Einengen fraktioniert u. mit alkoh. Pb-Acetat gefällt. Die 1-Ascorbinsäure fällt als Pb-Salz vollständig aus, letzteres wird durch  $H_2S$  zerlegt. Die erhaltene Verb. hat die Zus.  $C_8H_8O_6$ , sie krystallisiert in farblosen Blättchen u. hat den F.  $189^{\circ}$  (unter Zers.)  $[\alpha]_D^{20} = +49^{\circ}$ . Die Säure soll als Zusatz zu Nahrungsmitteln Verwendung finden. (Schwz. P. 169 855 vom 10/4. 1933, ausg. 1/9. 1934. F. P. 770 816 vom 27/3. 1934, ausg. 21/9. 1934. Schwz. Prior. 10/4. 1933.)

GANTE.

**Georges Louis Regard**, Genf, *Herstellung eines Antituberkuloseserums*. Man impft Hühner intravenös mit dem KOCHSchen Bacillus u. entnimmt ihnen nach Eintritt der Rk. Blut auf antisept. Wege. Das Serum wird entfibriert u. auf  $56^{\circ}$  erwärmt, oder es wird das Eiweiß chem. entfernt. Nach Zusatz von Konservierungsmitteln wird das Prod. subcutan, intramuskulär, intravenös oder lokal injiziert. (Schwz. P. 169 852 vom 16/11. 1933, ausg. 17/12. 1934.)

SCHINDLER.

**Gedeon Varga**, Ungarn, *Wundwasser*, bestehend aus den filtrierten Preßsäften der grünen Blätter der *Osterlucei* u. der *Ackerdistel*. (Ung. P. 110 295 vom 4/8. 1932, ausg. 16/7. 1934.)

KÖNIG.

**Ricardo Montequi Díaz de Plaza**, Química inorgánica farmacéutica, con Nociones de análisis cualitativo y volumétrico. 2.<sup>a</sup> ed. Santiago: „El Eco de Santiago“ 1934. (638 S.) 4<sup>o</sup>. 46.—.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Erik Agduhr**, *Messeinheiten in der quantitativen morphologischen Technik*. Vf. benutzte als Einheit das Gewicht von  $1 \mu^3$  W. von  $4^{\circ} = 10^{-12}$  g =  $\gamma^3$ . Statt  $\gamma$  sollte man  $\mu$  g schreiben. Für die M. von  $\mu^3$  W. von  $4^{\circ}$  schlägt Vf.  $o$  (o mikron) vor; für die kleineren Zehnerpotenzen entsprechend  $mo$ ,  $\mu o$  u.  $m \mu o$ . Für das Gewicht von einem Würfel W. von 0,1 Å Kantenlänge wird  $i$  (iota) =  $10^{-21}$  g vorgeschlagen (entsprechend  $ki$ ,  $mi$ ,  $\mu i$  usw.). Statt  $10^{-8}$  cm schlägt Vf. die Bezeichnung  $kX$  vor ( $X = 10^{-11}$  cm). Tabelle im Originale. (Z. Vitaminforsch. 4. 136—38. April 1935. Upsala, Univ., Biol. Inst.)

W. A. ROTH.

**Paul Ssakmin**, *Die Gradeinteilung von Millivoltmeter zum Messen von sehr niedrigen Temperaturen*. Als Fixpunkte für die Eichung von Millivoltmetern für tiefe Temp. werden die Kpp. von  $O_2$ ,  $C_2H_4$  u.  $C_2H_2$  empfohlen; das freie Ende des Cu-Konstantan-Thermoelements wird in Eis gelegt. Die Lötstelle wird zweckmäßig durch Zusammenschmelzen unter Verwendung des Lichtstromes von 110 V (freies Ende in kurzer Berührung mit einer Kohle) hergestellt. (Chem. Apparatur 22. 85—86. 25/5. 1935.) R.K.MÜ.

**Friedrich Blaurock**, *Beitrag zur optischen Temperaturmessung von flüssigem Eisen und Stahl*. Für Temp.-Messungen an fl. Fe u. Stahl eignen sich Glühfaden- oder Leuchtpunktpyrometer am meisten. Der Hauptfehler bei den Messungen wird verursacht durch den wechselnden Zustand der Badoberfläche. Die Emissionswerte von einer gleichtemperierten oxydfreien u. einer mehr oder minder oxydierten Fe-Oberfläche schwanken zwischen 0,4 u. 0,95, was einer Schwankung der Temp.-Korrektion von  $140-10^{\circ}$  (bei  $1500^{\circ}$ ) entspricht. Weiter stören Rauch u. Dämpfe. Da das Emissionsvermögen des fl. Fe u. die Augempfindlichkeit ab-, die Größe der Temp.-Korrektion von Rot (6500 Å) mit abnehmender Wellenlänge aber zunimmt, pyrometriert Vf. auch im Grün. Zur genaueren Temp.-Best. gibt er ein Zweifarbenmeßverf. an. Der Fehler der Temp.-Best. beträgt hierbei  $\pm 15\%$ . Die Erfahrungen, die bei Vers. u. Betriebsmessung gesammelt wurden, sind für den Betrieb in Form von Merkblättern zusammengefaßt worden. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 517—32. Juni 1935. Gelsenkirchen.)

WINKLER.

**Albert Edward Oxford**, *Bemerkung über die Anwendung von Dioxan als Lösungsmittel zur Bestimmung von Molekulargewichten mittels der kryoskopischen Methode*. Für vielbas. Säuren u. andere stark O-haltige Verbb. benötigt man zur Mol.-Gew.-Best. ein neutrales, chem. indifferentes, OH-freies Lösungsm. von starker Lösekraft u. tiefem F. Hierzu eignet sich *1,4-Dioxan* (F.  $+11,67^{\circ}$ ). Auf 100 g Lösungsm. bezogen ist die *kryoskop. Konstante*  $47^{\circ}$  (mit neutralen Verbb., Phenolen, Säuren u. Basen erhalten). Andere Verb.-Typen (Aminosäuren, Kohlehydrate) lösen sich in k. Dioxan nicht genügend, aber in sd. Enthält eine Verb. Krystallwasser, so sind die Depressionen abnorm. Chloralhydrat gibt einen n. Wert, das W. ist also Konstitutionswasser. Man kann nach einer Halbmikromethode arbeiten, d. h. statt des BECKMANN-Thermometers ein gewöhnliches, in  $0,02^{\circ}$  geteiltes benutzen (5 ccm Lsg.). — Die Reinigung des

Dioxans wird beschrieben. Da das Lösungsm. deutlich hygroskop. ist, gilt die höchste Ablesung. (Biochemical J. 28. 1925—29. 1934. London, Univ., School of Hyg. a. trop. Med., Div. of Biochem.) W. A. ROTH.

**W. F. Shurawlew**, *Zur Frage über eine schnelle Bestimmungsmethode des Volumengewichts*. Es wird ein neuer Volumenometer beschrieben u. seine Vorteile besprochen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 263—69. 1934.) KLEVER.

**H. Roswell Jones**, *Eine einfache, billige Galvanometeraufhängung*. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 136. 15/3. 1935. Baltimore, Md., Johns Hopkins-Universität, Chem. Lab.) SKALIKS.

**Selby M. Skinner**, *Die Leistungsfähigkeit des Zählrohres*. Es wird die Wirksamkeit des Zählrohres zur Zählung ionisierender Teilchen untersucht. Es werden Ausdrücke erhalten für die Zählwirksamkeit, für die Zahl der pro Sekunde gezählten Teilchen u. für die mittlere Zeitdauer bis zur Wiederherst. der Zählfähigkeit als Funktion verschiedener Parameter, u. a. eines für ein u. denselben Zähler konstanten Parameters  $d$ . Es werden Methoden zur Messung von  $d$  (für die meisten Zähler liegt  $d$  zwischen 1,3 u. 5) angegeben. Die Zählwirksamkeit fällt mit zunehmender Zahl der einfallenden Teilchen zuerst schnell, dann langsamer ab u. nähert sich dem Grenzwert  $1/d$ . (Physic. Rev. [2] 47. 791. 15/5. 1935. Columbia Univ.) KOLLATH.

**John Ide**, *Die Messung von Youngs Modul in Gesteinen durch eine neue dynamische Methode*. Die Methode besteht darin, daß das zu untersuchende Gestein in Plattenform die eine Platte eines Kondensators darstellt u. von der Gegenplatte durch eine dünne Schicht eines Dielektrikums getrennt ist. An den Kondensator wird Wechselspannung verschiedener Frequenz zusammen mit polarisierender Spannung gelegt. Die Versuchsplatte gerät in Schwingungen, wenn ihre charakterist. Frequenz durch die angelegte Spannung angeregt wird. Vergleich der so gefundenen dynam.  $E$ -Werte mit stat. erhaltenen ergab gute Übereinstimmung bei kompakten Gesteinen, wie *Diabas*; bei *Granit* u. *Gneis* war das dynam. gefundene  $E$  höher als das stat. ermittelte. (Physic. Rev. [2] 47. 797. 15/5. 1935. Harvard Univ., Cruft Labor.) GOTTFRIED.

**Wolfgang Voigt**, *Zeitlupe*. Angaben über die ZEISS-IKON-Zeitlupe „Modell II“. Aufnahmegeschwindigkeit 1500 Bilder/sec (entsprechend bei einer Wiedergabegeschwindigkeit von 15 Bildern/sec einer 100-fachen zeitlichen Vergrößerung). Der Film wird bei der Aufnahme mit einer Geschwindigkeit von über 100 km/Stde. durchgezogen. Das Gewicht der Apparatur konnte auf 40 kg herabgesetzt werden. Zeitmarkenregistrierung mit Hilfe einer schwingenden Stimmgabel u. einer in Abständen von  $\frac{1}{1000}$  sec aufleuchtenden Glimmlampe. Angabe von Anwendungsbeispielen. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 34. 147—48. Juni 1935.) LESZYNSKI.

**Henry Wenker**, *Indicatoreigenschaften von Dinitroanilinazofarbstoffen*. (Vgl. C. 1934. I. 3624.) Vf. hat zahlreiche, dem Nitrazingelb ähnliche Farbstoffe dargestellt. Als diazotierbare Amine dienen 2,4-Dinitroanilin u. dessen 6-Sulfonsäure, 2,6-Dinitroanilin u. dessen 4-Sulfonsäure; als Azokomponenten dienen  $\alpha$ -Naphthol, dessen 4-, 5-, 6-, 7-, 8-Sulfonsäure u. 3,6-Disulfonsäure,  $\beta$ -Naphthol, R- u. G-Salz. Ein Vergleich dieser Farbstoffe hat ergeben: 1. Nur Azokomponenten mit p-Kupplung geben Indicatoren von starkem Farbenkontrast u. engem  $pH$ -Intervall. 2. Die 2,4-Stellung der  $NO_2$ -Gruppen ist der 2,6-Stellung vorzuziehen. 3. Einige der neuen Farbstoffe sind dem Nitrazingelb in Farbintensität u. -kontrast vergleichbar, stehen ihm aber in Löslichkeit u.  $pH$ -Intervall nach. — Folgende Farbstoffe wurden noch dargestellt: 2,4-Dinitroanilin  $\rightarrow$  H-Säure; 2,4-Dinitroanilin  $\rightarrow$  Benzoyl-H-Säure; 2,4-Dinitro-1-naphthylamin-7-sulfonsäure  $\rightarrow$  1-Naphthol-6-sulfonsäure. — Neben dem Nitrazingelb (wahrscheinlich der p-Azofarbstoff) bildet sich immer ein roter Farbstoff (wahrscheinlich das o-Isomere; Trennung durch fraktioniertes Aussalzen). — Die blaue Form des Nitrazingelbs enthält 3 Na-Atome. Dieses Salz kann durch Fällen der stark alkal. Lsg. mit A. isoliert werden u. bildet ein dunkles, metallglänzendes, beständiges Pulver. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 40—41. 15/1. 1935. Elizabeth [N. J.] LB.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**J. I. Fogelsson, N. W. Kalmykowa und M. I. Pinikirowskie**, *Erhöhung des Genauigkeitsgrades und Nachprüfung der Verbrennungsmethode „Swoboda“ für Schwefelbestimmungen*. Erhöhung des Genauigkeitsgrades der S-Best. durch Verbrennung der Proben im  $O_2$ -Strom durch Vorschlag von Verbesserungen u. Beobachtung von Vorichtsmaßregeln während der Ausführung. Vergleichende S-Bestst. nach der ver-

besserten „Swoboda“-Methode u. der von SCHULTE. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 607—12. 1934.) HOCHSTEIN.

**J. G. Titowa**, *Die Bestimmung freier Schwefelsäure in Gegenwart von Kupfersalzen*. Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. ist besonders den techn. Verhältnissen bei der Kupfer-elektrolyse angepaßt u. für Massenbest. geeignet. Es besteht in zwei Ausführungen: a) Titration der freien Schwefelsäure mit NaOH-Lsg. bis zum Auftreten einer nicht verschwindenden Trübung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . b) Der Überschuß von zugegebenem NaOH wird zurücktitriert, der Cu-Nd. gravimetr. bestimmt. Verf. b ist — da zeitraubend — für die Technik nicht zu empfehlen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1277—81. 1934. Samarkand, Analyt. Lab. f. Chemie d. staatl. Usbekischen Univ.) HOEHNE.

**S. K. Tschirkow** und **A. I. Spikelman**, *Die quantitative Bestimmung des Broms in Lösungen, welche Kalium-, Natrium- und Magnesiumchlorid enthalten*. Vff. beschreiben ein Best.-Verf. von Brom in Ggw. von KCl, NaCl u.  $\text{MgCl}_2$  durch potentiometr. Titration mit Hypochlorit, wie es in der Praxis zur Unters. von Carnallit u. ähnlichen Salzen Anwendung finden kann. Bei einem  $\text{MgCl}_2$ -Geh. von ca. 10% der Lsg. muß die Br-Konz. 0,007—0,015%, bei höherem  $\text{MgCl}_2$ -Geh. 0,11—0,015% betragen. Bei Einstellung des Hypochlorittiters unter gleichen Bedingungen mit der Titration der zu untersuchenden Lsg. erhalten Vff. befriedigende Ergebnisse, dergleichen bei Br-Best. in Lsgg., die KCl u. NaCl einzeln oder gemischt enthalten. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1270—76. 1934. Chem. Inst. d. Uralabt. d. Akademie d. Wissensch., G. SWERDLOWSK.) HOEHNE.

**Lewis Reeve**, *Verbesserung der Vakuum-schmelzmethode zur Bestimmung von Gasen in Metallen*. Vf. bespricht Ergebnisse vergleichender Unters. zwischen der Vakuummethode u. anderen Methoden zur Best. von Einschlüssen im Stahl. Es werden Zeit-Druckkurven bei verschiedenen Temp. aufgenommen, um den Verlauf der Entgasung in seinen Einzelphasen zu erfassen. Es werden die bei der Analyse möglichen Umsetzungen mit den Legierungselementen des Stahles besprochen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 113. 82—110. 1934.) BAUKLOH.

**G. J. Weinberg** und **T. W. Piradjan**, *Bestimmungsmethode von Arsen in Gußeisen und Stahl*. Die As-Best. beruht auf der bereits von AGNOSTINI u. MAZETTI vorgeschlagenen Methode. Die Probe wird in Königswasser gelöst. Die  $\text{HNO}_3$  wird darauf durch Zusatz von K- oder Ammonium-Sulphocyanid vernichtet. Der unl. Nd. von Graphit u.  $\text{SiO}_2$  wird abfiltriert u. einigemal mit h. HCl ausgewaschen. Es wird sodann durch das BETTENDORFSche Reagens (400 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 1000 ccm HCl — 1,19) ausgefällt u. der Nd. wird ca. 1—2 Stdn. an einen w. Platz gestellt. Darauf wird As abfiltriert u. mehrmals mit k.  $\text{H}_2\text{O}$ , dem HCl zugesetzt ist, ausgewaschen. Der Nd. auf dem Filter wird mit einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  gelöst u. mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert. Nach Ansäuern mit HCl wird mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. Diese Methode gibt die Möglichkeit, in ca. 3—4 Stdn. unter Vermeidung von besonderen App. genaue As-Bestst. durchzuführen. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 185—89. 1934.) HOCHSTEIN.

**S. A. Zinberg**, *Über die systematische Analyse von Tonerde in Stahl*. Lsg. der Stahlprobe in HCl, Rückstand wird abfiltriert, ausgewaschen u. im Pt-Tiegel geglüht. Zur Entfernung von  $\text{SiO}_2$  wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angefeuchtet u. mit HF u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geglüht. Der Rückstand wird mit K-Na-Carbonat geschmolzen. Bei der Auslaugung mit  $\text{H}_2\text{O}$  geht das gesamte Al in Lsg. Nach der Trennung vom Rückstand wird Soda zugesetzt, das Filtrat mit HCl angesäuert, weinsaures Ammonium zugesetzt u. sodann  $\text{NH}_3$  bis zur schwach alkal. Rk. zugegeben. Hierauf wird mit Essigsäure neutralisiert, 1 bis 2 Tropfen  $\text{NH}_3$  zugegeben u. Al durch o-Oxychinolin ausgefällt. Die Analyse gestattet sehr genaue Bestst. von Al selbst bei Anwesenheit von nur sehr geringen Mengen. Angabe über Best. von Al im Stahl bei Anwesenheit von Cr. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 1129. 1934. Zentral-Labor. des Werkes „Krasny pitulowetz“.) HOCHSTEIN.

**S. S. Muchina**, *Bestimmung von Molybdän in Stahl mit Hilfe von o-Oxychinolin*. Lsg. der Probe in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , darauf Zusatz von  $\text{HNO}_3$ . Eindampfen der oxydierten Lsg. bis zum Entweichen von  $\text{SO}_3$ , sodann Abfiltrieren von  $\text{SiO}_2$ . Das Filtrat wird nach Neutralisierung der überschüssigen Säure durch eine Lauge mit dünnem Strahl in einen Kolben gegossen, in dem sich h., 15%ige NaOH befindet. Während des Erkaltes wird verdünnt u. hierbei sorgfältig umgerührt u. darauf abfiltriert. Das Filtrat wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, bis zur Hälfte eingedampft, sodann  $\text{NH}_3$  bis

zur alkal. Rk. zugegeben u. hierauf Essigsäure bis zur schwach sauren Rk. zugesetzt. Hierauf wird die Lsg. bis 80° erwärmt u. Mo durch 5%ig. essigsaurer o-Oxyehinolin als  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  ausgefällt. Der Nd. wird durch aschenloses Filter abfiltriert, ausgewaschen u. gegläht. Es wird ferner der Einfluß der Anwesenheit von W, Al u. Cr auf die Mo-Best. behandelt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 1075—77. 1934. Chem. Labor. WIAM.) HOCHSTEIN.

**A. M. Dymow und O. A. Wolodina**, *Bestimmung von Titan in Guß- und Schmiedeeisen und Stahl*. Vergleich zwischen der Ti-Best.-Methode nach THORNTON u. nach KUNNINGAM. Die Ti-Best. nach THORNTON ist genau, jedoch nimmt sie wegen des Auswaschens von in großen Mengen ausgefallenem FeS lange Zeit zur Ausführung in Anspruch. Ein Erkalten der Lsg. bis auf 0° während der Ausfällung von Ti durch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{NH}_4$  ist nicht notwendig. Eine geeignetere u. schnellere Ti-Best. stellt die Methode von KUNNINGAM dar, die durch eine vorläufige Ausfällung des Ti durch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{NH}_4$  dieses von der Hauptmenge an Fe, Ni, Cr u. Al befreit u. somit eine wesentliche Verkürzung der Best. erzielt. Bzgl. der Genauigkeit steht sie der Methode nach THORNTON nicht nach u. bei ihrer Anwendung wird der Verbrauch an Citronensäure bedeutend verringert. Die Methode nach KUNNINGAM gibt die Möglichkeit, die Trennung von Spuren an Fe als FeS vor der zweiten Ausfällung des Ti durch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{NH}_4$  durchzuführen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 1065—74. 1934. Labor. für techn. Analyse des Moskauer Stahl-Inst. „Stalin.“) HOCHST.

**W. F. Sstefanowski**, *Über die Urotropin- und Bromatbestimmungsmethoden von Mangan in Gegenwart von Eisen*. Vf. untersucht einige quantitative Best.-Verf. von Mn in Ggw. von großen Mengen Eisen. Hiernach gibt die von P. RAY u. A. K. CHATTOPADHYA (C. 1928. I. 1684) ausgearbeitete Trennungsmethode der analyt. Gruppe III A von III B mittels Urotropin sehr gute Ergebnisse für Fe, befriedigende für Mn, wclch letzteres Vf. nicht wie RAY mit Brom u. Ammoniak, sondern als  $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  fällt. Umfällen des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , zeitraubendes Filtrieren des voluminösen Nd. u. Trennung des Mn von den übrigen Metallen der Gruppe III B lassen das Verf. hinsichtlich seiner techn. Verwendung als ungeeignet erscheinen. — Das von KOLTHOFF u. SANDELL (C. 1930. I. 559) ausgearbeitete Verf. zur Best. von Mn nach Oxydation mit Bromat in saurer Lsg. u. anschließender jodometr. Best. des gefällten  $\text{MnO}_2$  wendet Vf. in Ggw. von Fe u. der Metalle der Gruppe III B an, u. erhält befriedigende Ergebnisse bei Verwendung eines großen Überschusses von Bromat u. eine Acidität der Lsg., die unter 1,2-n. liegt. Bei Abtrennung des Fe durch ZnO-Suspension wird das Analysenergebnis nicht merklich beeinflusst. Als Vorteil vor allen übrigen Mn-Best.-Verf. mit Ausnahme des potentiometr. bietet die beschriebene Methode die Möglichkeit, insbesondere in Spezialstählen Mn in Ggw. von Cr, Ni, Cu u. V zu bestimmen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1288—93. 1934. DNJEPROPETROWSKI-Inst. d. Physikal. Chemie, Analyt. Abt.) HOEHNE.

**M. Schtschigol**, *Fractionierte Feststellung von Zink*. Beschreibung einer Einzelbest. von Zn in Ggw. aller übrigen Kationen durch Abtrennung als Zinkat u. anschließende Überführung mit Ammoniumsulfat in l.  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . In der essigsäuren Lsg. des Zinkammoniakkomplexsalzes wird Zink als weißes  $\text{ZnS}$  mit Ammoniumsulfid oder als weißer Nd. von  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  eindeutig nachgewiesen. Die Empfindlichkeitsgrenze des Verf. beträgt 0,08 mg Zn in einer Verdünnung von 6 ccm. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1285—87. 1934. Kiev, Pharmazent. Inst., Lehrstuhl d. analyt. Chemie.) HOEHNE.

**Giorgio Piccardi**, *Über den Nachweis von Germanium in der Zinkblende*. Vf. gibt einen Überblick über die Methoden der Ge-Best. in Mineralien. Eigene Verss. zur Ge-Best. in Zn-Blende auf chem. Wege (Dest. mit HCl, Fällung u. Trennung der Sulfide) u. nach röntgenograph. Methode lassen auf die Ggw. sehr geringer Ge-Mengen schließen. Wesentlich empfindlicher als das röntgenograph. Verf. ist das spektroskop., nach dem folgende Linien des Ge gefunden werden: 3269, 3124, 3039, 2754, 2709, 2691, 2651,5, 2651,1, 2592, 2497 Å. Die Bewertung der einzelnen Linien wird erörtert. (Ann. Chim. applicata 25. 179—94. April 1935. Florenz, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜ.

#### b) Organische Verbindungen.

**Pellervo Saarinen**, *Über die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen*. Die Vorverbrennung wird durch rauchende  $\text{HNO}_3$  beim Vorschalten eines mit Gasperlen gefüllten Deplégmators bewirkt. Zum Schluß wird mit 70%ig. Perchlorsäure gekocht,

wobei die Kühlung durch ein W. enthaltendes Glaskölbchen verstärkt wird. Die Beleganalysen gaben gut übereinstimmende Werte. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] 8. A. 44—45. 57—62. 25/5. 1935. Helsinki, Univ. [Orig.: finn.] ROUTALA.

**D. S. Binnington und W. F. Geddes**, *Bestimmung von Naphthalin in Federvieh-läusepulver*. Vff. beschreiben ein Verf. zur Best. von *Naphthalin* in komplexen Gemischen. Aus diesen wird das Naphthalin durch Dest. mit leicht überhitztem W.-Dampf in Ggw. von A. u. etwas verd.  $H_2SO_4$  entfernt (Skizze des App. im Original), Destillat in gesätt. wss. Pikrinsäurelsg. eingerührt, über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, gebildetes Naphthalinpikrat scharf abgesaugt u. mit wenig 0,2%ig. wss. Pikrinsäurelsg. gewaschen. Das Pikrat wird mit einer gemessenen Menge 0,1-n. NaOH u. A. gekocht, nach Abkühlen Phenolphthalein oder Bromthymolblau zugegeben u. das überschüssige Alkali mit 0,1-n. Säure titriert. Jedes cem 0,1-n. NaOH, welches durch die Pikrinsäure neutralisiert wird, entspricht 0,0128 g Naphthalin. Das Verf. gibt sehr genaue Resultate, welche von der Löslichkeit des Pikrats abhängig sind. 100 cem W. von 25° lösen im Mittel 0,259 g Pikrat; 100 cem 0,2%ig. wss. Pikrinsäurelsg. von 25° lösen dagegen nur 0,009 g Pikrat. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 461—63. 15/11. 1934. Winnipeg [Canada], Univ.) LINDENBAUM.

**Wilson D. Langley und Audra J. Albrecht**, *Die Identifizierung der Flavianate verschiedener organischer Basen*. Es werden die FF. u. opt. Konstanten von Flavianaten von 37 organ. Basen mitgeteilt. Auf Grund dieser Angaben u. einer neuen Mikrocolorimetr. Best. von *Flaviansäure* (I) ließ sich die Identifizierung von Basen schon mit 1 mg Material ausführen. Die Best. von I beruht auf der Red. mit Al +  $H_2SO_4$  zu einem farblosen Deriv. u. der anschließenden Oxydation mit Luft- $O_2$  zu einem orangefarbenen Farbstoff (Chinon?). Als Standard dient eine Lsg. von *Hydroxylaminflavianat* (1—3 mg I pro cem). Ausführung: Zu 0,5 g Al-Spänen wird 1 cem der unbekanntem Flavianatlsg. + 1 cem 10%ig.  $H_2SO_4$  zugegeben, dann 3—10 Min. im kochenden W. bis zur Entfärbung gebracht, gekühlt, in ein graduiertes 25-cem-Reagensglas vom Al abgegossen, mit Waschwasser auf 10 cem gebracht, 2,5 cem 10%ig. NaOH zugegeben, 10 Min. im kochenden W.-Bad Luft durchgesaugt, abgekühlt, auf 25 cem aufgefüllt u. mit einer genau so gleichzeitig behandelten Standardlsg. verglichen. — Einzelheiten im Original. (J. biol. Chemistry 108. 729—39. März 1935. Buffalo, Univ.) BERSIN.

**A. Eric Parkinson und E. C. Wagner**, *Bestimmung von Aldehyden mittels der Disulfidmethode. Ein verbessertes Verfahren*. Das RIPPER-FEINBERGsche Disulfidverf. gibt mit vielen Aldehyden zu niedrige Resultate, erstens wegen der Dissoziation der Aldehyddisulfite u. zweitens wegen der Ungenauigkeit bei der Titrierung des überschüssigen Disulfids mit Jod. Vff. haben ein J-Überschußverf. ausgearbeitet, welches diese Fehler vermeidet. In zwei 50 cem-Meßkölbchen je 25 cem 0,3- bis 0,4-molare  $NaHSO_3$ -Lsg. pipettieren, in das eine Kölbchen 0,002—0,004 Mol. des zu bestimmenden Aldehyds einführen, beide Fll. bis zur Marke verd., mischen u. verschlossen 30—60 Min. stehen lassen. Von jeder der beiden Lsgg. 10 cem abnehmen, in 50 cem 0,1-n. J-Lsg. fließen lassen u. sofort mit 0,1-n. Thiosulfatlsg. u. Stärke titrieren. Bei Aldehyden, deren Disulfidverbb. bei Raumtemp. zu schnell dissoziieren, wird 10 Min. vor Einführen in die J-Lsg. u. während des Titrierens in Eis gekühlt. Das Verf. gab befriedigende Resultate mit *Form.*, *Acet.*, *Propion.*, *n-Butyr.*, *Isobuty.*, *n-Valer.*, *Isovaler.*, *n-Heptaldehyd*, *Acetal*, *Benz.* u. *Salicylaldehyd*, *Vanillin*, *Piperonal*. Par., *Croton* u. *Zimt-aldehyd* konnten nicht analysiert werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 433—36. 15/11. 1934. Philadelphia, Univ.) LINDENBAUM.

**Harold A. Iddles und Carroll E. Jackson**, *Bestimmung von Carbonylverbindungen mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin*. Vff. haben untersucht, ob sich *Aldehyde* u. *Ketone* in Form ihrer *2,4-Dinitrophenylhydrazone* quantitativ bestimmen lassen. Die optimalen Bedingungen wurden durch eine Reihe von Verss. mit Benzaldehyd ermittelt, bei welchen die Rk.-Dauer, Temp., Reagensmenge u. Verdünnung variiert wurden. Eine gewogene Menge der CO-Verb. wurde in W. gel., ein aliquoter Teil der Lsg., entsprechend ca.  $37 \times 10^{-5}$  Mol., in 20—60 cem gesätt. 2-n. HCl-Lsg. von 2,4-Dinitrophenylhydrazin eingetroppt, Gemisch 1 Stde. im Eisbad stehen gelassen, Nd. abfiltriert, mit 2-n. HCl u. W. gewaschen u. über  $H_2SO_4$  bei ca. 90 mm Druck getrocknet. Das Verf. wurde auf *Acetaldehyd*, *Aceton*, *Methyläthyl.* u. *Methyl-n-propylketon*, *Benz.*, *Salicyl.*, *p-Oxybenz.* u. *Anisaldehyd* u. *Vanillin* angewendet. Bei den aliphat. CO-Verbb. variierten die als Hydrazon wiedergefundenen Mengen zwischen 95,0 u. 98,3%, steigend mit der Höhe des Mol.-Gew. Die aromat. Aldehyde gaben sehr gute Resultate, welche nur beim Vanillin etwas zu hoch waren. 2,4-Dinitrophenylhydrazin ist dem p-Nitro-



u. p-Bromphenylhydrazin vorzuziehen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 454—56. 15/11. 1934. Durham [N. H.], Univ.) LINDENBAUM.

[russ.] Ardalion Iwanowitsch Ponomarew, Die Methoden der chemischen Analyse von Gesteinen, insbesondere Sedimentursprungs. Moskau-Leningrad: Glaw. red. geol.-raswed. i geodesitsch. lit-ry 1935. (146 S.) Rbl. 2.10.

[russ.] Die physikalisch-chemische Analyse in der Technologie der Mineralsalze. Sammlung von Aufsätzen des Inst. für angewandte Chemie. Heft 23. Leningrad: Chimteoret 1935. (124 S.) Rbl. 2.75.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**P. A. Tschekin**, Die komplexe Ausnutzung der Rohstoffe und der Brennstoffe in der chemischen und metallurgischen Industrie auf der Basis der Anwendung von Sauerstoff. Übersicht über die Erfolge der Verwendung von Sauerstoff zur besseren Ausnutzung der Rohstoffe u. von Abgasen in der russ. chem. u. metallurg. Industrie. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 3. 284—90. 1934.) KLEVER.

**B. Claus**, Über ein neues Zerstäubungsgerät. Es wird ein techn. Zerstäubungsgerät beschrieben, das im wesentlichen aus parallelgeschalteten, auf gleiche Wellenlänge abgestimmten Druckquarzen besteht, deren Schwingungen unter Vermittlung eines Übertragungsmediums auf die zu zerstäubende Substanz übertragen werden. Durch mittelbare Zerstäubung können mit Hilfe der beschriebenen Einrichtung alle elektrolyt. abscheidbaren Stoffe in den verschiedensten Zerteilungsgraden dargestellt werden. (Z. techn. Physik 16. 202—05. 1935. Halle a. d. S.) LESZYNSKI.

**B. F. Ruth**, Untersuchungen über Filtration. III. Ableitung allgemeiner Filtrationsgleichungen. (II. vgl. C. 1933. I. 2852.) Das Anfangsstadium der Filtration bietet die größten experimentellen Schwierigkeiten der Beobachtung; Vf. zeigt auf theoret. Wege, daß die Kurve des Vol.-Durchganges in Abhängigkeit von der Zeit in diesem Bereich etwas von der vollkommenen Parabelform abweicht. Als Grundlage der theoret. Betrachtung wird die Gleichung  $(Z/A) \cdot dV/d\Theta = P/r$  genommen ( $Z =$  Viskosität, bezogen auf W. von 25°, Centipoisen;  $A =$  Durchflußfläche;  $dV/d\Theta =$  Strömungsgeschwindigkeit der Fl.;  $P =$  Druck pro Flächeneinheit;  $r =$  Widerstand pro Flächeneinheit). Es werden die Gleichungen für die Beziehung zwischen Festgeh. des Kuchens auf der Presse u. Filtratvol. u. für das Kuchenvol. in der Presse entwickelt. Durch Zerlegung des Widerstandes gegen den Durchfluß der Fl. in die Teilwiderstände läßt sich ein spezif. Widerstand  $\alpha$  eines gegebenen Stoffes bei Filtration unter bestimmtem Druck  $P$  gewinnen, der nach  $\alpha = \alpha_0 (1 + \beta P^n)$  vom Druck abhängt. Im einzelnen werden die Verhältnisse bei Filtration unter konstantem Druck u. bei Filtration mit konstanter Geschwindigkeit theoret. behandelt. Im ersteren Fall kann der Filterwiderstand in Filtratvoll. ausgedrückt werden, im letzteren Fall als Druckabfall. Für verschiedene Einheitensysteme werden Umrechnungsgleichungen gegeben. (Ind. Engng. Chem. 27. 708—23. Juni 1935. Minneapolis, Minn., Univ.) R. K. MÜ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, Herstellen von in Wasser kolloidal löslichen Oxyden oder Hydroxyden. Salze der dreiwertigen Metalle werden mit Fällungsmitteln, die zur Hydroxydbldg. führen, in etwa stöchiometr. Verhältnis zusammengebracht. Die Hydroxyde werden gewaschen u. peptisiert, nachdem sie gegebenenfalls einer schonenden Trocknung unterworfen sind. Aus  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  u.  $\text{NH}_3$  wird z. B. ein Nd. von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erzeugt u. dieser mit HCl peptisiert. Das entstehende Prod. kann getrocknet werden u. soll in k. W. l. sein. In gleicher Weise lassen sich z. B. kolloidal l. Ni- u. Cr-Prod. erzeugen. (F. P. 775 821 vom 13/7. 1934, ausg. 10/1. 1935. D. Prior. 15/7. 1933 u. 29/3. 1934.) HORN.

**Patent and Licensing Corp.**, New York. übert. von: **Harold L. Levin**, Rutherford. N. J., Wäßrige Dispersionen. Als Emulgator bei der Herst. wss. Dispersionen, z. B. von Asphalt oder Kautschuk, dient eine mit W. angemachte Paste aus Viscose. Bei der Dispergierung befindet sich der Asphalt in geschmolzenem Zustande, während der Kautschuk mittels Fluxmitteln oder in einer Mühle vorher plastiziert wird. Der Asphalt kann auch in einem Lösungsm. gel. sein. Die Dispergierung findet unter starkem Rühren oder Kneten in geeigneten Vorr. statt. (A. P. 1 997 868 vom 8/3. 1932. ausg. 16/4. 1935.) EBEN.

**British Oxygen Co. Ltd. und Cecil Robert Houseman**, Middlesex, England, *Reinigen von Gasen*. Um aus Gasen mit verhältnismäßig hoher krit. Temp. z. B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  Verunreinigungen mit niedriger krit. Temp., z. B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  oder  $\text{O}_2$  zu entfernen, wird das unreine Gas unter einem Druck gekühlt, der zur völligen Verflüssigung ausreicht. Sodann wird der Druck aufgehoben, wodurch die Verunreinigungen gasförmig entweichen. (E. P. 426 280 vom 6/12. 1933, ausg. 5/4. 1935.) HORN.

**D. J. A. van de Vijver**, Brüssel, *Wärmeerzeugung*. Man erzeugt die Wärme durch die Krystallisation von Natriumacetat. Die übersätt. Lsg. wird mit einer Fett- oder Wachsschicht überzogen, letztere durchlocht man mit einer Nadel, wodurch die Krystallbildung angeregt wird. (Belg. P. 391 350 vom 3/10. 1932, ausg. 25/4. 1933.) HORN.

**G. Baume und A. Glorifet**, Paris, *Imprägnieren fester Stoffe*. (Belg. P. 385 763 vom 18/1. 1932, ausg. 4/9. 1932. F. Prior. 20/1. 1931. — C. 1932. II. 2854 [F. P. 726 520].) HORN.

**G. Baume und A. Glorifet**, Paris, *Imprägnieren fester Stoffe*. Zur Regelung der Rk.-Fähigkeit fester Stoffe werden diese mit fl. Stoffen umhüllt. Die Imprägnierungsfl. soll außer den im Hauptpatent genannten Bestandteilen solche Stoffe enthalten, die chem. mit den zu imprägnierenden festen Stoffen reagieren. Das Verf. soll z. B. zum Umhüllen von Calciumcarbid oder zur Herst. von Schädlingsbekämpfungsmitteln dienen. (Belg. P. 385 764 vom 18/1. 1932, ausg. 4/9. 1932. F. Prior. 18/7. 1931. Zus. zu Belg. P. 385 763; vgl. vorst. Ref.) HORN.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **Herrick R. Arnold**, Elmhurst, und **Willbur A. Lazier**, Marshallton, Del., V. St. A., *Imprägnieren poröser Stoffe*. Zur Herst. von Katalysatoren wird ein poröses Material, z. B.  $\text{SiO}_2$ -Gel, im Vakuum erhitzt, um aus ihm adsorbierte u. absorbierte Gase zu entfernen u. anschließend unter Aufrechterhaltung des Vakuums mit Lsgg. katalyt. wirkender Stoffe getränkt. (Can. P. 339 435 vom 4/6. 1931, ausg. 20/2. 1934.) HORN.

**„L'Air Liquide“ Soc. an. pour l'étude et l'exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris, *Regeneration von Katalysatoren*, die zum Reinigen von Gas oder zur Entfernung von Stickoxyden aus Gasgemischen gedient haben, darin bestehend, daß der Katalysator zweckmäßig mit der zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  aus dem Gas benutzten alkal. Lsg., insbesondere verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , das freies Alkali oder  $\text{NH}_3$  bzw. deren Carbonate enthalten kann, im Verlaufe des Reinigungsprozesses behandelt wird. (It. P. 274 653 vom 23/11. 1928. F. Prior. 3/12. 1927.) SALZMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Wiedergewinnung von Molybdän*. Zur Gewinnung von Mo aus solchen enthaltenden Massen, insbesondere aus den Rückständen von der Hydrierung C-haltiger Stoffe, werden die betreffenden Massen mit einem Überschuß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt u. erhitzt, bis die Mo-Verbb. in Lsg. gegangen sind. Dann läßt man  $\text{H}_2\text{S}$  auf die Lsgg. bei erhöhten Temp., z. B. 80–100° u. bei erhöhten Drucken einwirken. Der Nd. kann durch Rösten in  $\text{MoO}_3$  u. dieses in Alkali-molybdate übergeführt werden. (F. P. 778 221 vom 10/9. 1934, ausg. 12/3. 1935. D. Prior. 16/9. 1933.) HORN.

### III. Elektrotechnik.

**A. Schulze**, *Über metallische elektrische Widerstandsstoffe*. (Z. dtsch. Techn. [russ.: Germanskaja Technika] 14. 9–11. Januar 1935. Berlin. — C. 1934. II. 1348.) KLEVER.

**Alfred Schulze**, *Über elektrische Widerstandsmetalle*. (Vgl. vorst. Ref.) Übersicht über chem. Zus. u. physikal. Eigg. der für Heiz- u. Regulierwiderstände verwendeten Werkstoffe: Manganin für Präzisionswiderstände u. für techn. Widerstände die Cu-Ni-Legierungen Neusilber, Nickelin u. Konstantan, ferner die eisenfreien bzw. eisenhaltigen Cr-Ni-Legierungen sowie die Cr-Fe-Legierungen Megapyr, Permatherm, Alsichrom u. Kanthal. (Gießerei 22 (N. F. 8). 312–14. 21/6. 1935.) FRANKE.

**Wm. H. Love**, *Die experimentelle Realisierung der internationalen r-Einheit*. Es wird die in der Universität Sydney (Cancer Research Dept.) benutzte Standardapparatur beschrieben, ferner eine ballist. Methode zur Messung des Ionisationsstromes. (Brit. J. Radiol. [N. S.] 8. 252–58. April 1935. Univ. of Sydney.) SKALIJS.

**Cirillo Radaelli**, Mailand, Italien, *Elektrisches Heizelement* zum Eintauchen in saure Fl. Die Umhüllung des Elementes besteht aus einer Cu-Legierung, die neben Pb geringe Mengen an Sn u. Ni enthält. Als Beispiel ist eine Legierung folgender

Zus. angegeben: 69% Cu, 25% Pb, 5% Sn u. 1% Ni. (It. P. 276 248 vom 23/1. 1929.) GEISZLER.

Isaac Q. Gurnee, Butler, N. J., V. St. A., *Isoliermasse für Magnetapparate*, bestehend aus 22,5—26,5% rohem oder regeneriertem Gummi, 11,2—15,2% S, 22,2 bis 50,2% Hartgummipulver, 18,1—30,1% Asbest u. 2% pflanzlichem Öl, insbesondere Baumwollsaamenöl. (Can. P. 337 928 vom 6/2. 1933, ausg. 19/12. 1933.) H. WESTPHAL.

Soc. An. Forges et Ateliers de Constructions Electriques de Jeumont, Frankreich, *Seine, Elektrisches Kabel mit metallischer Bewehrung*. Diese besteht aus nicht-rostendem Stahl, vorzugsweise der Zus.: 74% Fe, 18% Cr u. 8% Ni. Sie besitzt neben der großen Korrosionsbeständigkeit großen elektr. Widerstand u. geringe magnet. Permeabilität. Das Kabel hat daher keine große Induktanz. (F. P. 779 033 vom 19/12. 1933, ausg. 28/3. 1935.) H. WESTPHAL.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Mehradriges Hochspannungskabel*. Der Zwischenraum zwischen den isolierten Leitern u. der aus Pb bestehenden Hülle ist mit einem fl. oder viscosen Imprägniermittel gefüllt. (Belg. P. 385 147 vom 21/12. 1931, Auszug veröff. 2/8. 1932.) H. WESTPHAL.

Radio Akt.-Ges. D. S. Loewe, Berlin-Steglitz, *Hochohmiger Widerstand*. Er besteht aus einer vorzugsweise durch Spritzen hergestellten Widerstandsschicht aus Graphit, welche durch Glimmerplättchen abgedeckt ist. Um den Widerstand gleichzeitig als Kondensator verwenden zu können, kann das die Widerstandsschicht tragende Plättchen auf der anderen Seite mit einer weiteren leitenden Schicht durch Aufspritzen versehen werden. Das Ganze ist mit einer Isolierhülle, vorzugsweise aus Bakelit, umgeben. Außerdem kann der Widerstand noch in einer mit inertem Gas gefüllten Hülle untergebracht sein. (Belg. P. 390 247 vom 5/8. 1932, Auszug veröff. 3/3. 1933. F. P. 742 655 vom 6/8. 1932, ausg. 14/3. 1933. Beide D. Prior. 6/8. u. 25/8. 1931. E. P. P. 396 934 vom 4/8. 1932, ausg. 7/9. 1933. D. Prior. 6/8. 1931 u. 397 296 vom 5/8. 1931, ausg. 14/9. 1933. D. Prior. 25/8. 1931.) H. WESTPHAL.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Herstellung hochohmiger Widerstände*. Auf isolierende Unterlagen aus keram. Material, Papier, Karton, Pertinax, Textolith u. dgl. wird eine z. B. alkoh. Lsg. von härtbaren Harzen, z. B. Kondensationsprodd. von Formaldehyd, aufgebracht, in welcher leitende Bestandteile, Graphit, Aquadag, Ag<sub>2</sub>O u. dgl., enthalten sind. Nach Trocknung u. Härtung der Schicht wird sie bei gleichzeitiger Erwärmung auf 100—200° unter starkem Druck — bis zu 150 g/qcm — poliert. (F. P. 780 250 vom 26/10. 1934, ausg. 20/4. 1935. Holl. Prior. 4/11. 1933.) H. WESTPHAL.

Harold Pender, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Elektrischer Hochohmwiderstand*, bestehend aus einem Glasstab mit einer Kohleschicht, der zusammen mit den Anschlußkontakten in eine unter Druck u. Hitze gehärtete Isoliermasse, besonders aus Kunstharz, eingebettet ist. (Aust. P. 16 262/34 vom 7/2. 1934, ausg. 7/3. 1935. A. Prior. 9/2. 1933.) H. WESTPHAL.

Dow Chemical Co., übert. von: Lee De Pree, Midland, Mich., V. St. A., *Elektrode*, z. B. für Batterien oder elektrolyt. Zellen oder als Anode für die Elektrolyse von Alkalimetallhalogeniden. Die Elektrode aus Kohle, Graphit oder graphitierter Kohle wird evakuiert u. in eine Lsg. von Kolophonium in Chinaholzöl gelegt u. darin bei 175 bis 200°, zweckmäßig unter Druck, imprägniert; anschließend bei mäßiger Hitze getrocknet. — Die Elektrode ist sehr widerstandsfähig gegen hohe Temp. u. sehr korrosionsbeständig. Verss. ergaben einen Volumenverlust durch Korrosion von ca. 11,8 cm gegen ca. 40 cm bei nicht oder mit bekannten Mitteln imprägnierten Elektroden unter gleichen Bedingungen. (A. P. 1 996 643 vom 10/8. 1931, ausg. 2/4. 1935.) ROEDER.

J. A. Huth, Natrona, V. St. A., *Oberflächenelektrode für Diathermiebehandlung*, bestehend aus einem dünnen Al-Blech. (Belg. P. 386 707 vom 24/2. 1932, Ausz. veröff. 5/10. 1932. A. Prior. 4/3. 1931.) H. WESTPHAL.

F. Hochwald, Berlin, *Galvanisches Primär- und Sekundärelement*, insbesondere mit einem Metallhalogenid, z. B. ZnJ<sub>2</sub>, als Elektrolyt u. bei dem die Ladung u. Entladung bei unterhalb der Zers.-Spannung des Elektrolytlösungsm. liegenden Spannungen erfolgt, dad. gek., daß dem Elektrolyten geringe Mengen von Äthern oder Thioäthern zugesetzt werden. Der Zusatz kann 0,1—5% der Elektrolytlsg. betragen. — Die Ausbeute steigt bis zu 50%. (D. R. P. 613 475 Kl. 21 b vom 27/5. 1933, ausg. 20/5. 1935.) ROEDER.

**P. A. Pissort**, Belgien, *Elektrischer Akkumulator*. Die positiven Platten bestehen aus poröser agglomerierter Kohle. Jede Platte besitzt röhrenförmige Hohlräume, die untereinander u., mittels eines Rohres, mit denen der anderen Platten verbunden sind. Das Rohr ist widerstandsfähig gegen Cl<sub>2</sub>. (Belg. P. 387 858 vom 15/4. 1932, Auszug veröff. 30/11. 1932.) ROEDER.

**Egyesült Izzólámpa és Villamosági R. T.**, Ungarn, *Glühlampen* mit zwei oder mehrfachen Spiralen als Glühkörper erhalten *J* als Zugabestoff. Die Gasfüllung besteht aus *Edeleasen* allein oder in Mischung mit N<sub>2</sub>. (Ung. P. 109 846 vom 3/9. 1931, ausg. 1/5. 1934.) KÖNIG.

**Cold White Light Inc.**, Washington, *Herstellung einer mit kaltem weißen Licht leuchtende Neonröhre*. Außer Ne enthält die Röhre ZnO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. A. (vgl. F. P. 760 620; C. 1934. II. 648). (Ung. P. 110 534 vom 20/10. 1933, ausg. 16/8. 1934.) KÖNIG.

**Co. des Lampes**, Frankreich, *Leuchtröhre*. Um bei Hochdruckleuchtröhren tagelichtähnliches Licht zu erhalten, wird in die Röhre ein feines feuerfestes Pulver, z. B. aus W, ThO<sub>2</sub>, BeO oder Mo eingebracht, welches durch den Entladungsstrom auf die ganze Röhre verteilt u. zum Glühen gebracht wird. (F. P. 777 089 vom 10/8. 1934, ausg. 11/2. 1935. D. Prior. 15/8. 1933.) ROEDER.

**General Electric Co. Ltd.**, London, und **John W. Ryde** und **Henry G. Jenkins**, Wembley, England, *Leuchtröhre*, insbesondere für Reklame. Zwecks kontinuierlicher Änderung der Farbe, Form u. Intensität der Entladung werden der Röhre kontinuierlich Verunreinigungen zugeführt, welche durch die Entladung allmählich wieder neutralisiert werden. Dies geschieht mit Hilfe einer an die Röhre angeschlossenen, durch einen porösen Körper, z. B. eine Graphitscheibe, abgetrennten Nebenkommer, die *Naphthalin* oder *Campfer* enthält. Die Hauptröhre mit einer Grundfüllung von Edelgas u. Metall-dampf hat einen Durchmesser von 22—30 mm. Nach E. P. 426 092 wird als Verunreinigung *Anthracen* benutzt. Dieses braucht von der Hauptröhre nicht getrennt zu werden, sondern kann in der Hauptröhre selbst, u. zwar im Falle einer Ne-Grundfüllung zweckmäßig auf den Wänden der Röhre in der Nähe der Elektroden angeordnet sein. Die Elektroden können aus Metall, z. B. Fe, bestehen. (E. PP. 349 261 vom 30/4. 1930, ausg. 18/6. 1931 u. 426 092 [Zus.-Pat.] vom 23/2. 1934, ausg. 25/4. 1935.) ROEDER.

**Maximiliano Fiedler**, Barcelona, *Kapsel- oder becherförmige Elektrode für Leuchtröhren*, dad. gek., daß sie eine hauptsächlich aus BaO<sub>2</sub> (z. B. 90%) bestehende Paste enthält, der etwas (4%) BaPt(CN)<sub>4</sub> (I) u. Mg (6%) zugesetzt sein kann. I adsorbiert etwa vorhandenen H<sub>2</sub>, wodurch bei Ne-Füllung das Umwandeln in eine bläuliche Farbe verhindert wird. Das BaO<sub>2</sub> wandelt sich durch die Erhitzung in BaO um, das im Vakuum nahezu stabil ist. (D. R. P. 613 047 Kl. 21 f vom 11/3. 1930, ausg. 10/5. 1935.) ROEDER.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Hendrik Lems**, Eindhoven, bzw. **Canadian General Electric Co. Ltd.**, Toronto, Canada, übert. von: **Hendrik Lems**, Eindhoven, *UV-Röhre*. Die Elektroden bestehen aus konzent. Drahtgazezylindern, in deren Maschen fl. Hg eingebracht ist. Außerdem enthält die Röhre Ar von einigen mm Hg. Die Hülle der Röhre besteht aus Quarz. Im Betrieb entwickelt sich ein verhältnismäßig hoher Druck des verdampften Hg. (A. P. 1 990 192 vom 5/10. 1931, ausg. 5/2. 1935. D. Prior. 9/10. 1930. Can. P. 337 984 vom 8/10. 1931, ausg. 19/12. 1933.) ROEDER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Elektrischer Kondensator*, insbesondere zum Kapazitätsausgleich von Fernsprechkabeln. Er besteht aus einem Tragkörper aus nicht hygroskop. Isolierstoff, wie Glimmer, Glas u. dgl., auf den beiderseitig eine dünne Schicht aus edlen bzw. nicht korrodierenden Metallen aufgebracht ist. Hierzu dienen Pt, Au mit Beimengungen von Bi, Cr, Rh, die in kolloidaler Lsg. in organ. Lösungsm., wie äth. Ölen, aufgetragen u. durch Erhitzung auf 200—400° ausgeschieden oder auch elektrolyt. niedergeschlagen werden. Zur Kontaktierung dienen ebenfalls korrosionsfeste Metalle. Die Verb. mit dem Kabel stellen aufklappbare Isolierkörper her, welche mit dem Kabel verbundene Kontakte auf die Kondensatorkontakte aufpressen. (E. P. 420 774 vom 12/1. 1934, ausg. 3/1. 1935. D. Prior. 12/1. 1933.) H. WESTPHAL.

**Dubilier Condenser Co. Ltd.**, London, übert. von: **William Dubilier**, New-Rochelle, N. Y., und **Josef Oppenheimer**, New York, V. St. A., *Elektrischer Kondensator*, insbesondere mit einer porösen, mit dem Elektrolyten getränkten Zwischenlage. Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung von Nitrobenzol (I) u. Chlordiphenyl (II),

etwa im Verhältnis 1:1, gegebenenfalls mit Zusätzen von Öl oder Paraffinwachs. Die Eigg. von I (Erhöhung der Kapazität, verhältnismäßig geringer OHMScher Widerstand) u. II (hoher Widerstand) ergänzen sich günstig. (E. P. 425 347 vom 7/8. 1934, ausg. 11/4. 1935. D. Prior. 8/8. 1933.) ROEDER.

**British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, übert. von: **Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Photozelle*. Zwischen die in üblicher Weise auf eine Metallplatte aufgebrauchte Halbleiterschicht, z. B.  $\text{Cu}_2\text{O}$ , u. die Gegenelektrode wird eine Zwischenschicht von einem Metalloxyd aufgebracht. Dies geschieht durch Aufbringen von zunächst einer Metallschicht mit Hilfe einer Glimmentladung in einer nicht oxydierenden Atmosphäre, worauf die Umwandlung in das akt. Oxyd durch Glimmentladung in  $\text{O}_2$  erfolgt, wobei die Metallschicht als Kathode dient. (E. P. 426 205 vom 27/9. 1933, ausg. 25/4. 1935. D. Prior. 28/9. 1932.) ROEDER.

**Old Colony Trust Co.**, übert. von: **Percy L. Spencer**, Medford, Mass., V. St. A. *Photoröhre*. Im Innern einer länglichen Röhre ist längs ein Ni-Draht angebracht, der mit Mg-Pillen besetzt ist. Durch Erhitzen des Drahtes mittels Stromdurchgang wird das Mg verdampft u. setzt sich auf der Glaswand ab. Durch örtliche Erhitzung wird ein Teil der Wand vom Mg wieder befreit, so daß ein Fenster entsteht. Mit der Röhre verbunden ist ein kleiner Nebenbehälter, der eine Kapsel mit metall. Si u. einer oxydierenden Alkalimetallverb., z. B. Rb-Bichromat enthält. Die Kapsel wird im Hochfrequenzfeld erhitzt, es wird  $\text{O}_2$  frei, der die Oberfläche des Mg in MgO verwandelt. Bei der weiteren Erhitzung entsteht Rb-Dampf, der sich auf der MgO-Schicht absetzt. Der Nebenbehälter wird dann abgeschmolzen, die Röhre evakuiert u. mit Gas, z. B. Ne mit 15% He, gefüllt. (A. P. 1 991 774 vom 23/11. 1928, ausg. 19/2. 1935.) ROEDER.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Albert Lütje**, *Die Fabrikation der ätherischen Öle und ihre Bedeutung für die Mineralwasserindustrie*. (Dtsch. Mineralwasser-Ztg. 39. 445—47. 10/5. 1935. Bremen.) GROSZFELD.

**Hartwig Klut**, *Wässer im Haushalt und im Gewerbebetriebe*. Ergänzung früherer Veröffentlichungen des Vf. hinsichtlich der zu stellenden Anforderungen an Hausgebrauchswasser, Badewasser, Mineralwasser usw. u. des Betriebswassers für die verschiedensten Gewerbebetriebe. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 272. 451 bis 466. 1934. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Luft-hygiene.) MANZ.

**J. K. Hoskins**, *Geschwindigkeit der bakteriellen Reinigung in verschmutztem Wasser*. Auch in mäßig verschmutztem W. ist eine erhebliche Vermehrung der mit den üblichen Zählverf. erfaßten Keime möglich; die in Flußläufen beobachtete Keimverminderung ist durch die Tätigkeit des bakterienfressenden Planktons bedingt u. als Differenz des Keimwachstums u. der Vernichtung durch das Plankton aufzufassen. Jeder Eingriff in das Gleichgewicht zwischen Bakterien u. Plankton, wie die Entnahme von Proben aus Flüssen u. deren Aufbewahrung in sterilen Behältnissen, führt nach vorübergehendem Ansteigen der Keimzahl zur späteren Wiedereinstellung des Gleichgewichts, die für das Plankton mehr Zeit erfordert. Für die bakterielle Reinigung günstige physikal. Faktoren sind in der Berührung mit einem stationären Planktonteppich unter Vergrößerung der benetzten Oberfläche u. unter turbulenter Strömung zur Steigerung des Kontaktes u. der Belüftung gegeben. (Publ. Health Rep. 50. 385—404. 22/3. 1935. Cincinnati, Ohio, U. S. Publ. Health Service.) MANZ.

**S. A. Wosnessenski** und **I. T. Nagatkin**, *Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit: Eisen + Kupfersulfat*. Zur Ermittlung von experimentellen Daten für die Anlage von Becken für die Reinigung Cu-haltiger Abwässer durch Verdrängung des Cu durch Fe wurde die Rk.-Geschwindigkeit von  $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$  in Abhängigkeit von der Cu-Konz., der techn. Eisensorte, sowie der Vorbehandlung derselben, von den Beimengungen u. von der Temp. untersucht. Es zeigt sich, daß der lockerste Nd. bei geringen Cu-Konz., bei erhöhten Temp. u. bei Ggw. von Fremdsalzen (insbesondere Chloriden) erhalten wird. Die Rk.-Geschwindigkeit läßt sich gut durch die Gleichung der monomolekularen Rkk. wiedergeben. Ein vorhergehendes Durchglühen des Eisens an der Luft führt zu einer starken Herabsetzung der Rk.-Geschwindigkeit. — Die geringe Dauer der Schutzwirkg. des Fe von Filtern u. in Zusammenhang damit die geringe Ausnutzung des Fe beim kontinuierlichen Filtrieren führte zu der Schlußfolgerung, daß die Anwendung von „Kontakt-Filtern“, d. h. period. gefüllten Filtern vorzuziehen

ist. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 51—60. 1934.) KLEVER.

**B. A. Skopinzew**, *Die Bestimmung der Oxydierbarkeit in chloridreichen Wässern*. Vf. beschreibt ein etwas abgeändertes Verf. für die Best. der Oxydierbarkeit stark salzhaltiger Wässer in alkal. Lsg. Nach der Methode von KUBEL in saurer Lsg. (vgl. auch GLUCHOWZEW, C. 1932. II. 416) reagiert die beim Ansäuern mit  $H_2SO_4$  in Ggw. von Chloriden sich bildende  $HCl$  mit  $KMnO_4$ . Die  $Cl$ -Ionen müssen also erst durch Füllen mit  $Ag_2SO_4$  beseitigt werden, was bei Massenanalysen einen großen Zeitverlust bedeutet. Nach dem Verf. von SCHULZE-TROMMSDORF im alkal. Mittel findet die Oxydation des  $Cl$ -Ions zu freiem  $Cl$  im Augenblick des Sauerwerdens der Lsg. vor dem Hinzufügen der Oxalsäure statt. Beide Verff. sind also für die Praxis wenig geeignet. — Vf. fügt zur alkal. Lsg. des zu untersuchenden W. eine bestimmte Menge  $1/100$ -n.  $KMnO_4$ -Lsg., kocht u. gibt zur abgekühlten Lsg.  $KJ$  u. dann  $H_2SO_4$ ; das abgeschiedene Jod titriert er mit Natriumthiosulfat. Die Ergebnisse, die Vf. für Fluß- u. Seewasser, wss. Auszüge von Boden u. Torf u. wss. Lsgg. von organ. Stoffen erhielt, erwiesen sich als annehmbar, u. die Abweichungen von den nach der KUBELschen Methode erhaltenen überschreiten im Mittel nicht  $\pm 25\%$ . (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1294—97. 1934.) HOEHNE.

**I. A. Montank**, *Herstellung von Reagentien für die Albuminoidstickstoffbestimmung*. Mit den üblichen Dest.-App. erhält man fast  $NH_3$ -freies für den  $NH_3$ -Nachweis geeignetes W., wenn man den Kühler erst 40 Min. ausdämpft. Zur Darst. der alkal. Permanganatlsg. löst man in einem Stehkolben von ca. 2 l 16 g  $KMnO_4$  in 1,2 l  $NH_3$ -freiem W., setzt 0,8 l 9-n.  $KOH$ , die sich ohne Rückstand löst, hinzu, füllt den Kolben bis zum Halse u. kocht mit seitlich untergestellter Flamme auf 2 l ein. Man läßt unter doppeltem Fl.-Verschluß mit verd.  $H_2SO_4$  u. W. erkalten. (J. Amer. Water Works Ass. 27. 386—88. März 1935. Minneapoli, Minn.) MANZ.

**Hermann Erich Suenderhauf**, Ebnat-Kappel, Schweiz, *Reinhaltung von warmwasserdurchströmten Vorrichtungen* von Kalkverkrustungen mittels elektr. Stromimpulse erfolgt, indem man niederfrequenten Wechselstrom durch Selengleichrichter schickt u. den hierbei erhaltenen, abgehackten Gleichstrom von höchstens 100 Milliampere bei 300 Millivolt in die Vorr. einleitet. (Schwz. P. 173 421 vom 9/2. 1934, ausg. 1/3. 1935.) MAAS.

**Copper Covering Compound**, Gilly, Haies, Belgien, *Baktericid wirkendes Mittel zum Behandeln von Wasser*. Zum Sterilisieren von W. in Flaschen u. Behältern werden Spiralen aus reinem  $Cu$  benutzt. (Belg. P. 386 295 vom 9/2. 1932, ausg. 5/10. 1932.) HORN.

**Municipal Sanitary Service Corp.**, New York, übert. von: **William Raisch**, Forest Hills, N. Y., V. St. A., *Abwasserreinigung*. Nach Abtrennung der Sinkstoffe durch Rechen u. Absitzenlassen wird ein Teil des Abwassers, ca. die Hälfte, filtriert, das Filtrat mit dem nicht filtrierten Rest vereinigt u. diese Mischung unter Belüftung einer Vergärung mit aeroben Bakterien unterworfen. (Zeichnung.) (A. P. 1 999 058 vom 30/8. 1932, ausg. 23/4. 1935.) MAAS.

## V. Anorganische Industrie.

**I. J. Adadurow, D. W. Gernet und A. M. Chatun**, *Über die Regeneration der durch Arsenik vergifteten Vanadiumkatalysatoren ohne Entnahme derselben aus dem Kontaktapparate*. (Vgl. C. 1934. I. 3902.) Die Unters. an einem  $SnO_2$ - $BaO$ - $V_2O_5$ -Katalysator ergab, daß die Vergiftung desselben durch Arsenik einen umkehrbaren Vorgang darstellt. Die scheinbare Nichtumkehrbarkeit beruht darauf, daß der Katalysator nicht nur die Oxydation des  $SO_2$  in  $SO_3$  bewirkt, sondern auch diejenige von  $As_2O_3$  in  $As_2O_5$ , wobei die Geschwindigkeit der therm. Dissoziation des  $As_2O_5$  viel geringer als die Oxydationsgeschwindigkeit des  $As_2O_3$  ist. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch die Leichtigkeit der Regenerierung des Katalysators bei Abwesenheit von  $O_2$  bestätigt. Bei der Regenerierung muß auch für die Entfernung des durch Dissoziation des  $As_2O_5$  gebildeten Sauerstoffes gesorgt werden. Als Reduktionsmittel ist die Verwendung von Wassergas am einfachsten u. vorteilhaftesten. Bei  $550^\circ$  wird eine vollständige Red. des Katalysators erreicht. — Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Vergiftung durch flüchtiges  $Fe_2O_3$ , welches mit dem Staub der Kiesabbrände auf den Katalysator gelangt u. die Oberfläche desselben vergiftet. Die Entfernung erfolgt

hier am besten durch ein Gemisch von  $CO + Cl_2$  bei  $550^\circ$ , wobei das  $Fe_2O_3$  in das leicht sublimierbare  $FeCl_3$  übergeführt u. als solches entfernt werden kann. Ebenso kann an Stelle des Gemisches *Phosgen* verwendet werden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 17—27. 1934. Odessa, Chem.-Technol. Inst.)

**S. A. Kusin**, *Die Anwendung der Flotationsmethode zur Trennung von Salzen in die Einzelbestandteile*. Untersucht wurde die Möglichkeit der Trennung von Borax u. NaCl aus einer gesätt. Lsg. von  $Na_2B_4O_7$ , NaCl u.  $Na_2SO_4$ ; ferner die Trennung von  $H_3BO_3$  u. NaCl aus einer  $H_3BO_3 + NaCl$  u.  $10\%$   $Na_2SO_4$  u.  $15\%$   $MgSO_4$  (vom NaCl) enthaltenden gesätt. Lsg. Die Verss. wurden in einem Vers.-App. der MINERALS SEPARATION von 200 cem durchgeführt. — Für die Trennung von Borax u. NaCl wurden als Flotiermittel Ölsäure, Sulfoölsäure, Acidol L u. T verwendet. Unter gleichen Bedingungen geht mehr Borax als NaCl in das Konzentrat über, jedoch verläuft die Auslaugung des Borax langsamer als die von NaCl. Günstig ist längeres Verrühren des Salzgemisches mit dem Reagens vor der Flotation. Unter Anwendung von Acidol L als Reagens gelang es, im I. Konzentrat eine  $75,45\%$ ig. Auslaugung ( $20,8\%$  Ausbeute) u. im II. Konzentrat eine  $16,45\%$ ig. Auslaugung ( $21,7\%$  Ausbeute) des  $Na_2B_4O_7$  zu erreichen. — Für die Trennung von  $H_3BO_3$  u. NaCl wurden als Flotiermittel Pyridin u. aromat. Amine, sowie Valeriansäure verwendet, welche sämtlich kein Flotationsvermögen für NaCl, wohl aber für  $H_3BO_3$  zeigen. Die Auslaugung der  $H_3BO_3$  betrug  $99\%$ , bei sehr geringem  $H_3BO_3$ -Verlust; die Ggw. von Alkali- oder Erdalkalisalzen hatte auf die Trennung keinen größeren Einfluß. Schwermetallsalze (Pb-Salze) steigern das Flotationsvermögen von NaCl, was eine Abnahme des  $H_3BO_3$ -Geh. des Konzentrats zur Folge hat. Die Methode dürfte auch zur Trennung von NaCl +  $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$  u. NaCl +  $K_2SO_4$  geeignet sein. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1065—70. 1934.) SCHÖNF.

**Enrico Niccoli**, *Die Abtrennung von Kaliumsulfat aus den Schönitlösungen bei den Aufarbeitungsprozessen der Salzwassermutterlauge*. (Vgl. LELLI, C. 1933. II. 3469.) Das vom Vf. angewandte Verf. zur Gewinnung der Salze des Meerwassers arbeitet in Stufen: Durch Eindampfen mit Sonnenwärme wird zuerst ein Mischsalz „Mellahit“ ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ ) hergestellt, das dann mit Meerwasser in  $MgK_2(SO_4)_2$  übergeführt wird. In einer dritten Stufe kann letzteres mit Kalkmilch in reines  $K_2SO_4$  umgewandelt werden. Jedoch benötigt man hierzu, wie auch zu dem „isothermen“ Verf. von BOZZA (C. 1934. II. 646. 1666) Süßwasser, das in den in Frage kommenden Gebieten nur selten in genügender Menge zur Verfügung steht. Vf. zeigt, daß auch das Prod. der zweiten Stufe (Schönit) für Düngezwecke unmittelbar geeignet ist, daß aber das Verf. auch mit Einschluß der dritten Stufe, falls Süßwasser verfügbar ist, techn. u. wirtschaftlich vorteilhaft ausführbar ist. (Chim. e Ind. [Milano] 17. 155—59. März 1935. Tripolis.)

R. K. MÜLLER.

**B. N. Gesch und A. N. Kleimenow**, *Arbeitsbericht über den technologischen Betrieb der Wolchowsker Tonerdefabrik*. Bericht über Betriebsergebnisse in der Trocknung u. Mahlung von Bauxit u. Kalk. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 9. 1—7. Nov. 1934.)

R. K. MÜLLER.

**M. A. Wochrin**, *Ergebnisse der Untersuchung der Verdampfteilung des Wolchowsker Aluminiumkombinats*. Beschreibung des gegenwärtigen Standes der Anlage u. ihrer Entw.-Möglichkeiten. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 9. 7—17. Nov. 1934.)

R. K. MÜLLER.

**A. N. Warschawski**, *Über die Trübung in den entkieselten Aluminatlösungen des Wolchowsker Aluminiumkombinats und ihre Bekämpfung*. (Vgl. C. 1934. II. 3830.) Die Trübung der für die Carbonatisierung bestimmten Lsgg. kann in Absitzgefäßen beseitigt werden. Die Hydrolyse wird durch Zusatz von Schutzkolloid ( $5\%$  Torf in  $5\%$ ig. NaOH) aufgehoben, aber der Schlamm setzt sich nicht sofort ab, sondern allmählich entsprechend der Erhöhung der Dispersität. Die Trübung besteht aus feindispersen Schlamm, an dem sich Hydrat u. andere Stoffe adsorbieren. Bei Anwendung von Schutzkolloid ist der Verlust an  $Al_2O_3$  5,5-mal geringer als ohne diesen Zusatz. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 9. 17—24. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Karl Koller**, Budapest, *Schwefelgewinnung*. Der in den insbesondere Mn-haltigen Reinigungsmassen aus techn. Gasen gewonnene S wird aus der M. abgetrennt, indem man die M. auf Temp. oberhalb des F., jedoch unterhalb des Sublimationspunktes des S erhitzt, u. den fl. S von den festen Bestandteilen abtrennt. Bei der Trennung

mittels Sublimation ist auf den Ausschluß der Luft zu achten. (Ung. P. 109 848 vom 18/3. 1933, ausg. 1/5. 1934.) KÖNIG.

**William Morris Hibbs**, Wilmington, N. C., V. St. A., *Gewinnung von Schwefel-dioxyd aus Abfallsäure*. Durch Dest. von Abfallsäure anfallende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 20—48° Bé wird mit überschüssigem C bei Temp. zwischen 235 u. 260°, vorzugsweise 250 u. 260° erhitzt. Vollständige Zers. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird erreicht bei einem aus ca. 60% C u. 94% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestehenden Gemisch. (A. P. 1 996 764 vom 4/4. 1933, ausg. 9/4. 1935.) BRÄUNINGER.

**National Processes Ltd.**, London, **Stanley Robson**, Shirehampton, und **Philip Stacey Lewis**, Avonmouth, England, *Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren*. In üblicher Weise mittels Kontaktmassen oxydierte Gase werden durch Waschen mit 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von SO<sub>3</sub> befreit u. gleichzeitig getrocknet. Die z. B. noch 2,3% SO<sub>2</sub> u. 10% O<sub>2</sub> enthaltenden Restgase werden in einer Reihe von mit Füllkörpern versehenen Türmen im Gegenstrom mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, deren Konz. in Richtung des Gastromes abnimmt u. in der z. B. MnO<sub>2</sub> oder Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> aufgeschlämmt bzw. gel. ist. Die erhaltene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält 0,5% Mn u. kann unmittelbar zum Phosphataufschluß benutzt oder von Mn auf elektrolyt. Wege befreit werden. (E. P. 425 179 vom 18/9. 1933, ausg. 4/4. 1935.) BRÄUNINGER.

**General Chemical Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Henry F. Merriam**, West Orange, N. J., V. St. A., *Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren*. Die SO<sub>2</sub> enthaltenden Ausgangsgase werden durch Verbrennen von S mit getrockneter vorgewärmter Luft erhalten. Die gesamte Verbrennungswärme des S wird dazu ausgenutzt, um einerseits mittels geeigneter Wärmeaustauscheinrichtungen die in den einzelnen Stufen erforderlichen Temp. einzuhalten, andererseits um Dampf zu erzeugen, der zum Betrieb der im Verf. notwendigen Arbeitsmaschinen, wie z. B. Pumpen, Ventilatoren, ausreicht. (A. P. 1 995 360 vom 29/4. 1930, ausg. 26/3. 1935.) BRÄUNINGER.

**Shell Development Co.**, San Francisco, übert. von: **Daniel Pyzel**, Piedmont, Calif., V. St. A., *Absorption von Ammoniak aus solches enthaltenden, z. B. Synthesegasen*, erfolgt zweistufig, zunächst mittels mäßig verd. NH<sub>3</sub>-W., darauf mittels W. Ein Teil des in der ersten Stufe anfallenden konz. NH<sub>3</sub>-W. wird gestapelt, der Rest wird mit dem in der zweiten Stufe anfallenden verd. NH<sub>3</sub>-W. gemischt, gekühlt u. im Kreislauf zur NH<sub>3</sub>-Absorption wiederverwendet. Der hierzu dienenden Vorr. ist noch ein Turm zum Abtreiben von NH<sub>3</sub> aus NH<sub>3</sub>-W. mittels W.-Dampf beigeachtet. Die Gesamtanlage dient dem Zweck, in NH<sub>3</sub>-Synthesenanlagen mittels des gespeicherten Vorrats an NH<sub>3</sub>-W., das als solches oder zur NH<sub>3</sub>-Gasentw. verwertet werden kann, Störungen zu vermeiden. In solchen Fällen wird die zweite Absorptionsstufe ab- u. die Abtreibstufe eingeschaltet; die erste Absorptionsstufe dient dann zum Kühlen u. Entwässern des im Abtreiburm entwickelten NH<sub>3</sub>-W.-Dampfgemisches durch Berieselung. (Zeichnung.) (A. P. 1 999 546 vom 7/6. 1932, ausg. 30/4. 1935.) MAAS.

**Victor Chemical Works**, übert. von: **Francis M. Anable**, Chicago Heights, und **George Klein**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Dinatriumphosphat*. Ein bei der üblichen Herst. von anhydr. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> durch Neutralisieren von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit z. B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Filtrieren u. Eindampfen nicht erhaltliches, Si-, Fe- u. Al-freies, in W. klar l. Prod. erzielt man aus techn., z. B. durch Verarbeiten von Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> im Hoch- oder elektr. Ofen erhaltener H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, indem man durch Neutralisation mit geeigneten Na-Verbb., wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. NaOH, eine bei 80°, 52—54° Bé spindelnde Lsg. herstellt, in dieser den pH-Wert derart einstellt, daß 10 ccm nach dem Verdünnen mit 50 ccm W. einen pH-Wert von 8,85—9,00, zweckmäßig 8,85—8,95 aufweisen u. die konz. Lsg. solange, z. B. 2 Stdn. lang, unter Umrühren bei Temp. von 100° u. darüber, zweckmäßig beim Kp.<sub>760</sub> hält, bis Al u. Fe enthaltende Verunreinigungen sich ausgeschieden haben u. in einer filtrierten Probe Fe u. Al, z. B. mittels CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, nicht mehr nachweisbar sind. Lsgg., die weniger als 40° Bé bei 80° spindeln, lassen sich auf diese Weise nicht mehr von Al u. Fe befreien, wobei zwecks Kontrolle des pH-Wertes zur gleichen Konz. verdünnt werden muß, wie bei der Prüfung der 52—54° spindelnden Lsg.; bei dazwischenliegenden Konz. wächst die Vollständigkeit der Al- u. Fe-Abscheidung mit der Erhitzungsdauer, z. B. enthielt eine 43,5° Bé spindelnde Lsg. nach 9-std. Kochen noch Spuren von Al u. Fe. Das derart gewonnene anhydr. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> enthält als unl. Rückstand nur noch 0,02—0,1% hydrat. SiO<sub>2</sub>. Es ist vorteilhaft, die Neutralisation der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nicht mit NaOH, sondern mit Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> zu beenden, weil alsdann die hydrat. SiO<sub>2</sub> dauernd in W. l. bleibt. (A. P. 1 998 182 vom 16/7. 1932, ausg. 16/4. 1935.) MAAS.



**Walter A. Kuhnert**, Pasadena, Cal., V. St. A., *Entfernung von gelöster SiO<sub>2</sub> aus Solen*. Durch Zusatz von MgCO<sub>3</sub> wird unl. Silicat gefällt u. abgetrennt. Besonders eignet sich durch Fällung erhaltenes MgCO<sub>3</sub> oder ein Prod., das durch Brennen von Dolomit u. Behandeln des abgelöschten Prod. mit CO<sub>2</sub> anfällt. (A. P. 1 992 532 vom 21/8. 1933, ausg. 26/2. 1935.)  
BRÄUNINGER.

**Johns Manville Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Ernest Wayne Rembert**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von hydratischen Silicatgelen*. Man setzt in wss. alkal. Lsgg., z. B. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, z. B. durch Rühren aufgeschlämmte, wl. Erdalkaliverbb., wie gefälltes MgCO<sub>3</sub>, mit l. Alkalisilicaten, wie Na<sub>2</sub>xSiO(x+2y) (x, y > 0), z. B. x = 0,5, y = 3,34 bei gewöhnlichen oder bei mäßigen Temp., wie 65–90°, oder auch unter erhöhtem Druck u. entsprechender Temp. durch allmähliche Zuführung des Alkalisilicats so langsam um, daß zufolge der Einhaltung einer geeigneten SiO<sub>2</sub>-Konz. ein feinverteiltes, adsorptionsfähiges, nicht aber ein dichtes, körniges Prod. entsteht. Es können verschiedene Mol.-Verhältnisse zwischen Mg u. Si eingehalten werden, vorteilhaft ein solches von 0,5. Bei Einhaltung eines Mg, Si-Verhältnisses von 0,7 u. einer Temp. von 50° dauert die Alkalisilicatzuführung z. B. 4–5 Stdn. Das Trocknen des Prod. soll unter Erhaltung von 5% gebundenem W. durchgeführt werden, zwecks Erzielung der höchstmöglichen Adsorptionsfähigkeit. Das Prod. ist besonders wirksam als Entfärbungsmittel für Öle. (A. P. 1 999 210 vom 10/4. 1931, ausg. 30/4. 1935.)  
MAAS.

**Ugo Somigliana**, Como, Italien, *Überführen von flüssigem Natron- oder Kaliwasser-glas (20–40 Bè) in eine feste Masse*. Das Wasserglas wird mit so viel A. versetzt, daß das feste Alkalisilicat in dem W.-A.-Gemisch unl. wird u. sich darin sogleich als gelatinöse bzw. flockige M. absetzt. Nach kurzer Zeit dekantiert man vom festen Alkalisilicat, das seine W.-Löslichkeit beibehalten hat. (It. P. 272 746 vom 5/9. 1928.) SALZMANN.

**Atmospheric Nitrogen Corp.**, V. St. A., *Herstellung von Alkalinitraten aus Alkalichloriden und Salpetersäure*. Unter Anwendung von HNO<sub>3</sub> einer Konz. von über 40% wird durch das Rk.-Gemisch W.-Dampf geleitet, der einen niedrigeren Partialdruck ausübt als die bei der Rk. entstehenden gasförmigen Prodd. (F. P. 777 383 vom 10/8. 1934, ausg. 18/2. 1935. A. Prior. 12/8. 1933.)  
BRÄUNINGER.

**Atmospheric Nitrogen Corp.**, New York City, übert. von: **Herman Albert Beekhuis jr.**, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Überführung von Stoffen, z. B. Natriumnitrat in den geschmolzenen Zustand*. Eine Schmelze von NaNO<sub>3</sub> wird über einen mit Füllkörpern ausgesetzten Turm, den freien O<sub>2</sub> enthaltende Heizgase im Gegenstrom zur Schmelze durchstreichen, derart im Kreislauf geführt, daß an einer Stelle des Kreislaufs festes NaNO<sub>3</sub> zugegeben, an einer anderen Stelle eine entsprechende Menge geschmolzenes NaNO<sub>3</sub> entnommen wird. (Can. P. 334 674 vom 1/4. 1932, ausg. 8/8. 1933.)  
BRÄUNINGER.

**Solvay Process Co.**, Syracuse, übert. von: **George N. Terzier**, Solvay, N. Y., V. St. A., *Entfernung von CaSO<sub>4</sub> aus Salzlösungen*. Den Lsgg. wird in bezug auf CaSO<sub>4</sub> die 10-fache Menge Ca(OH)<sub>2</sub> zugesetzt. Hierauf wird CO<sub>2</sub> bis zur sauren Rk. eingeleitet u. sodann mit Ca(OH)<sub>2</sub> neutralisiert. Der Nd. schließt mehr als 60% des ursprünglichen Geh. der Lsg. an CaSO<sub>4</sub> ein. (A. P. 1 999 709 vom 3/8. 1931, ausg. 30/4. 1935.) BRÄUN.

**Affinerie Française**, Frankreich, *Herstellung von Metallsalzen*. Unreine Metalle u. Legierungen werden als Elektroden in einer elektrolyt. Zelle benutzt, wobei als Elektrolyt eine Lsg. von NaCl oder von NaCl u. NaOH dient. Es bilden sich die Oxide u. Hydroxyde der Metalle, die sodann in Säuren gel. werden. Das Verf. dient insbesondere zur Herst. von Ni- u. Cu-Salzen, z. B. von NiSO<sub>4</sub> u. CuSO<sub>4</sub>. (F. P. 420 757 vom 27/7. 1934, ausg. 28/1. 1935.)  
HORN.

**Martina Monserrat**, Barcelona, Spanien, *Gewinnung von Schwermetallverbindungen auf elektrolytischem Wege*. Die Kathoden befinden sich in Rahmen aus Ebonit, die mit Diaphragmen überspannt sind. Der Alkalisalze enthaltende Elektrolyt wird in den Kathodenraum eingeführt u. durchdringt die Diaphragmen mit solcher Geschwindigkeit, daß die Fällung der Schwermetallverbb. im Anodenraum stattfindet. Hierdurch wird eine Metallabscheidung an der Kathode vermieden. (E. P. 420 757 vom 7/6. 1933, ausg. 3/1. 1935.)  
BRÄUNINGER.

[russ.] **David Arkadjewitsch Epstein**, **A. P. Jegorow**, **S. M. Klotschkow**, **A. P. Ssilin** und **I. S. Upolownikow**, Chemie und Technologie des gebundenen Stickstoffs. Moskau-Leningrad: Glaw. red. chim. lit-ry 1934 bzw. 1935. (447 S.) 6 Rbl.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

C. H. Herty jr., F. A. Hartgen, G. L. Frear und M. B. Royer, *Temperatur-Viscositätsmessungen in den Systemen CaO-SiO<sub>2</sub> und CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>*. Die Bauart des Torsionsviscosimeters, seine Eichung u. Verwendungsweise werden eingehend beschrieben. Ferner werden Meßformeln u. die erhaltenen Einzeldaten u. Kurven ausführlich angegeben. Die reinen Ausgangsmaterialien wurden in einem Graphittiegel im Hochfrequenzofen so schnell erhitzt, daß bei CaF<sub>2</sub> keine Verluste auftraten. Im System CaO-SiO<sub>2</sub> wurde der CaO-Geh. von 36—57% geändert. Die Viscositätsbestst. wurden bis etwa 1700° vorgenommen. Beim stöchiometr. Verhältnis CaSiO<sub>3</sub> zeigen die Viscositätsisothermen oberhalb des F. des Metasilicates ein Minimum, das umso schärfer hervortritt, wenn die Temp. noch gesteigert wird. Die Viscositätsisothermen in der Nähe des F. (1540°) zeigen dementsprechend ein ausgeprägtes Maximum. Im System CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> sind im ternären Diagramm die Kurven gleicher Viscosität eingezeichnet, die sich um eine Gerade gruppieren, welche den CaF<sub>2</sub>-Punkt mit dem Punkt CaO-SiO<sub>2</sub> 1:1 verbindet. Die Viscosität wurde schon durch geringe Mengen CaF<sub>2</sub> stark verringert. Literaturangabe. (U. S. Dep. Commerce. Bur. Mines. Rep. Invest. 3232. 31 Seiten. 1934.) SCHUSTERIUS.

J. T. Howarth und W. E. S. Turner, *Eine Untersuchung der Grundreaktionen bei der Bildung von Natron-Kalk-Kieselsäuregläsern*. Gemische von gekörntem Quarz, CaCO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in den mol. Zuss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> + 4 SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> + 6 SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> + 8 SiO<sub>2</sub> wurden auf 14 Temp.-Stufen zwischen 600° u. 1400° erhitzt u. die Rk.-Geschwindigkeiten im Gebiet zwischen 600° u. 900° bestimmt. Die Rk.-Geschwindigkeit steigt schnell mit der Temp. Das Gemisch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> + 6 SiO<sub>2</sub> war bei 600° in 100 Min. zu 9,5% umgesetzt; bei 800° betrug die Umsetzung in der gleichen Zeit 95% u. war bei 900° prakt. in 10 Min. vollständig. Die Rk.-Geschwindigkeit steigt mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Geh. Bis 750—775° ist die Hauptrk. die Zers. des CaCO<sub>3</sub>; über 775° wiegt die Rk. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → SiO<sub>2</sub> vor. Die Sinterung beginnt langsam bei 750° u. wird bei 775° merklich schneller. Das Gemisch mit 4 SiO<sub>2</sub> schmilzt schneller zu einem klaren Glas als dasjenige mit 6 SiO<sub>2</sub>. Ein Gemisch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> + 6 SiO<sub>2</sub>, bestehend aus Fontainebleau-Sand, techn. CaCO<sub>3</sub> u. Soda zeigte bei 600° eine Rk.-Geschwindigkeit, die von der eines Gemisches aus chem. reinen Substanzen in feiner Körnung nicht wesentlich abwich; mit steigender Temp. war aber die Rk.-Geschwindigkeit der feinkörnigen reinen Materialien zunehmend größer. (J. Soc. Glass Technol. 18. 290—306. Dez. 1934. Sheffield, Univ., Dept. of Glass Technology.) RÖLL.

—, „Homogenität“ des Glases — ein Begriff, für den der Maßstab fehlt. Es wird gezeigt, daß es einen allgemeingültigen Homogenitätsbegriff, wie er als Wertmesser auf Glas angewendet wird, nicht gibt, daß also direkte betriebstechn. Vergleiche bei verschiedenen Glassorten untereinander untunlich sind. Die Homogenität, bis zu welcher eine Schmelze vor der Verarbeitung getrieben wird, richtet sich vielmehr danach, ob der Gegenstand freie Durchsicht bietet, ob seine äußere Bearbeitung den Einblick ins Innere erschwert oder ob die Ansehnlichkeit überhaupt ausschaltet u. rein prakt. Erwägungen des Verh. im Gebrauch an ihre Stelle treten. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 68. 195—98. 28/3. 1935.) RÖLL.

I. I. Kitaigorodsky und N. W. Solomin, *Die Erstarrungsgeschwindigkeit des Glases während seiner Verarbeitung*. Die Erstarrungsgeschwindigkeit eines Glases ist eine Funktion seines Temp.-Koeff. der Viscosität, seiner Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit u. infraroten Strahlung. Vff. vergleichen die Erstarrungsgeschwindigkeit von 2 farblosen Gläsern sowie von 4 gefärbten, die aus einem der farblosen Gläser durch Zusatz von 2% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO u. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewonnen wurden. Infolge ihres erhöhten Strahlungsvermögens erstarrt die Oberfläche der Gläser mit Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. FeO schneller als die des farblosen Grundglases. Dagegen erstarrte das Glas mit Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht wesentlich schneller als das farblose Glas. Für die erhöhte Erstarrungsgeschwindigkeit maßgebend ist die Abgabe infraroter Strahlung zwischen 1—4 μ. Da die zur Verarbeitung eines Glases verfügbare Zeit durch den Viscositätsanstieg innerhalb eines bestimmten, begrenzten Temp.-Intervalls nicht ausreichend charakterisiert ist, schlagen Vff. vor, die Zeit Z, die ein Glas von seiner Entnahme aus dem Ofen braucht, um soweit zu erstarren, daß seine äußere Schicht nicht mehr verformbar ist, als Kennzahl seiner Erstarrungsgeschwindigkeit einzuführen. (J. Soc. Glass Technol. 18. 323—35. Dez. 1934. Staatl. wissenschaftl. Glas-Inst. der U. d. S. S. R.) RÖLL.

**E. J. C. Bowmaker**, *Bemerkung über den Einfluß einiger Gemengebestandteile auf die Farbe von Glas*. Der Zusatz von 2% CaO in einem durch Se entfärbten Glas durch BaO ruft Grünfärbung hervor u. erfordert eine Erhöhung des Se-Zusatzes um 30%. Scherbenzusatz in Höhe von 30% erfordert eine Vermehrung des Se um 25%, dagegen kann bei einem Boraxzusatz von 4 kg auf 100 kg Sand das Se um 25% verringert werden. — In einer Diskussionsbemerkung wird die letztgenannte Erscheinung damit erklärt, daß Borax die Oberflächenspannung des geschm. Glases sehr stark herabsetzt. Infolgedessen wird das Se-Salz schneller von der Schmelze benetzt als sonst u. seine Verflüchtigung verhindert. (J. Soc. Glass Technol. 19. Nr. 73. Trans. 40—42. März 1935. London, Canning Town Glass Works.) RÖLL.

—, *Das Selen und seine Anwendung bei der Entfärbung des Glases*. Übersicht über die neueren Anschauungen auf diesem Gebiet. (Verre Silicates ind. 6. 118—20. 137—40. 10/4. 1935.) RÖLL.

**E. J. Gooding und J. B. Murgatroyd**, *Eine Untersuchung über die Selenentfärbung*. Unter einheitlichen Schmelz- u. Kühlungsbedingungen untersuchen Vff. eine Reihe von Schmelzen hinsichtlich des Einflusses verschiedener Zusätze auf die Se-Färbung. Eine Reihe dieser Schmelzen wurde erneut erhitzt u. der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Auf Grund der Vers.-Ergebnisse stellen Vff. folgende Theorie der Rkk. in Se-Gläsern auf: das Fe des Glases ist als Fe<sup>III</sup> zugegen. Mit steigender Temp. zers. es sich zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> unter O<sub>2</sub>-Verlust. Die Rk. ist irreversibel, solange keine oxydierenden Substanzen anwesend sind. Se reagiert mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> unter Bldg. eines Fe<sup>II</sup>-Selenides. As reagiert mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> unter Bldg. eines Fe<sup>II</sup>-Arsenates, das durch Sonnenbestrahlung ionisiert wird. Auf Se u. Se-Verbb. im Glas ist Sonnenlicht ohne Wrkg. Bei hohen Temp. vereinigt sich As vermutlich mit Se zu einer Komplexverb., die sich bei ca. 700° zers. (J. Soc. Glass Technol. 19. Nr. 73. Trans. 43—103. März 1935. Greenford, Middlesex, Rockware Glas Syndicate Ltd.) RÖLL.

**W. L. Fabianic**, *Mikroskopische Kontrolle der Korngröße bei der Herstellung von feuerfesten Steinen*. Die Resultate der Kornverteilungsbest. mittels der Methoden der Siebung, Schlämmlung u. mikroskop. Auszählung wurden verglichen. Die letztere Methode ergab geringe Ungenauigkeiten, ist aber für prakt. Zwecke wegen ihrer schnellen Durchführung zu empfehlen. (J. Amer. ceram. Soc. 18. 23—25. Jan. 1935. Alton, Ill., U. S. A., Owens-Illinois Glass Comp.) SCHUSTERIUS.

**Hermann F. Vieweg**, *Korngrößenverteilung in einigen keramischen Rohstoffen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Korngrößenverteilung von gemahlenem Feldspat u. Flint. Aus den erhaltenen Werten wird eine Formel für den Geh. in % der Kornmenge  $P$  abgeleitet, welche zwischen zwei bestimmten Korngrößen  $d_1 < d_2$  liegt:  $P = k (\log d_2) / (\log d_1)$ , wobei  $k$  eine Material- u. Mahlprozeßkonstante ist. Ferner ist die Häufigkeit der Teilchen der vierten Potenz ihres Durchmessers proportional:  $f(d) = C/d^4$ . Die erhaltenen Beziehungen werden mit den zum Teil abweichenden anderer Autoren verglichen. (J. Amer. ceram. Soc. 18. 25—29. Jan. 1935. New Brunswick, N. J., U. S. A., Rutgers Univ., Departm. of Ceramics.) SCHUSTERIUS.

**K. Kato**, *Silicaziegel für Koksöfen*. Angaben über die chem. Zus. u. die Eigg. einiger Silicasteine verschiedener Herkunft. (J. Fuel Soc. Japan 14. 32—33. März 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHUSTERIUS.

**M. Chrennikow**, *Naturzement und die Methoden zur Verbesserung seiner Eigenschaften*. Bei Verwendung von natürlichen Mergeln als alleiniger Rohstoff für Zement sollen folgende Verarbeitungsbedingungen eingehalten werden: Der Rohstoff soll nach seinem Kalktiter in Gruppen klassifiziert werden, wobei innerhalb einer Gruppe der Kalktiter nicht mehr als um 1% schwanken soll. Die Ofenchargen (für Schachtofenbetrieb) sollen so aus den einzelnen Gruppen zusammengesetzt sein, daß ein durchschnittlicher Kalktiter von 78,5—79,5 zustande kommt. Das Rohmaterial soll eine möglichst gleichmäßige Stückgröße von 7—10 cm aufweisen. Das Brennen muß mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden; maßgebend für den Brand ist die Gleichmäßigkeit der Ofenfüllung mit Kohle u. Mergel. Der gewonnene Klinker, der meist einen ziemlich hohen Geh. an freiem CaO aufweisen wird, soll ca. 3 Wochen zwecks Ablöschung des CaO lagern. Vorsichtiges Begießen des Klinkers mit W. beschleunigt die Hydratation des CaO. Der Klinker soll zur Erhöhung der Festigkeit des Zementes möglichst fein gemahlen werden. Ein Zusatz von hydraul. Stoffen, die mit dem freien Ca(OH)<sub>2</sub> reagieren können, erhöht die Festigkeit des Zementes. (Zement [russ.: Zement] 2. Nr. 8. 28—37. 1934.) RÖLL.

**Peter P. Budnikoff**, *Portlandzement und Schwefelsäure aus Gips*. (Vgl. C. 1935. II. 264.) Beschreibung der techn. Versuchsanlage in Leverkusen. Sie liefert 0,95 t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je t Klinker. (Concrete, Cement Mill Edit. 43. Nr. 5. 39—40. Mai 1935.) IMMKE.

**W. Eitel**, *Die theoretischen Grundlagen des Verhaltens der Zemente im Betonstraßenbau*. Vf. behandelt eingehend die kolloidchem. Eigg. der Zemente u. geht schließlich auf die Verarbeitbarkeit der einzelnen Zemente bei gleichartigen Zuschlagsstoffen beim Mörtelanmachen näher ein. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 35. 365. 1/5. 1935.) IMMKE.

**A. Hielscher**, *Brennfehler, ihre Ursachen und Beseitigung*. (Vgl. C. 1934. II. 2729.) Eingehende Erörterung vieler bei der Ziegelherst. auftretender Fehler. (Tonind.-Ztg. 59. 345—48. 360—62. 372—74. 8/4. 1935.) SCHUSTERIUS.

**A. R. Wood**, *Die Analyse von Glas durch Behandlung von dünnem Glasfilm im Autoklaven*. I. *Die Bestimmung des Na<sub>2</sub>O*. Ein mittels eines Pt-Rohres zu einer möglichst dünnwandigen Blase aufgeblasenes Glas hat eine Dicke von ca. 1  $\mu$  u. infolgedessen eine außerordentlich große Oberfläche. Vf. behandelte Glasfilms von Gläsern mit 9—22% Na<sub>2</sub>O im Autoklaven bei Temp. bis zu 217°. Es wurden W. u. wss. Lsgg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> sowie Ba(OH)<sub>2</sub> u. Ca(OH)<sub>2</sub> als Reagentien verwendet. Das extrahierte Na<sub>2</sub>O wurde durch Titration bestimmt. Als Indicator bewährte sich. Methylorange. Schwierigkeiten bereitete die Hydrolyse von Ca- u. Mg-Silicaten u. die Adsorption von Na<sub>2</sub>O durch dieselben. Es zeigte sich, daß es möglich ist, den Na<sub>2</sub>O-Geh. handelsüblicher Gläser durch Behandlung des Films mit W. von 200° während 1 Stde. zu bestimmen. Der Film behält dabei trotz der Auslaugung der Na<sub>2</sub>O seine ursprüngliche Form u. zuweilen auch seine Interferenzfarben. Die Analysengenauigkeit beträgt 0,2% Na<sub>2</sub>O, wenn 0,08 g Glas auf 50 cem W. genommen werden. Die Lsg. muß möglichst schnell von den festen Rückständen abfiltriert werden, um Adsorption von Na<sub>2</sub>O zu verhüten. Der Glasfilm muß stets frisch geblasen sein. (J. Soc. Glass Technol. 19. Nr. 73. Trans. 22—39. März 1935. St. Helens, Pilkington Brothers Ltd.) RÖLL.

**F. H. Norton**, *Ein neuer Apparat zur Messung der Viscosität des Glases*. Beschreibung eines elektr. Röhrenofens für Viscositätsbest. an Gläsern, der sich durch gleichmäßige Verteilung u. Konstanz der Temp. auszeichnet. Bei Überschreitung der eingestellten Temp. wird durch die verursachte Längenänderung des inneren Heizrohres, die durch Hebelübertragung 50-fach vergrößert wird, der Heizstrom unterbrochen. Innerhalb von 10 Tagen schwankte die Temp. des Ofens bei 317° maximal um  $\pm 0,8^\circ$ . Die Längenänderung des Glasfadens wird mkr. gemessen. (Glass Ind. 16. 143—44. Mai 1935.) IMMKE.

**W. W. Kind**, *Schnellbestimmung der Festigkeit von Zementen gegenüber salzhaltigen Wässern*. Portland-, Schlacken- u. Puzzolanzemente sind gegenüber Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- u. CaSO<sub>4</sub>-Lsgg. bei n. Temp. sehr widerstandsfähig, da die Lsgg. in die Proben nicht eindringen u. der Angriff nur durch Zerstörung der äußeren Schichten erfolgt. Vf. hat gefunden, daß sich die Einw. beschleunigen läßt, wenn die Zemente nicht, wie üblich, mit n. Sand 1 : 3 angesetzt werden, sondern wenn man ihre Struktur durch Anwendung von Sand geeigneter Körnung auflockerte. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von Sand von kugeligter Körnerform u. möglichst einheitlicher Korngröße (zwischen 144 u. 256 Maschen) im Mischungsverhältnis 1 : 3,5 ein erheblich schnellerer Angriff erfolgt. In 10%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. bzw. in gesätt. CaSO<sub>4</sub>-Lsg. ist schon nach 2—3 Monaten Lagerung bei n. Temp. der Angriff so weit vorgeschritten, daß sich aus den Messungsergebnissen sichere Schlußfolgerungen auf das prakt. Verh. der Zemente gegenüber salzhaltigen Wässern ziehen lassen. (Zement [russ.: Zement] 2. Nr. 7. 18—23. 1934.) RÖLL.

**Ignaz Kreidl**, *Wien, Weißtrübung von Emails*. Man setzt als Trübungsmittel dem Email anorgan. Stoffe zu, die beim Brennen des Email sich unter Gasabscheidung zersetzen. Verwendet man Stoffe mit einem unzersetzlichen Anteil, so soll dieser so gering sein, daß er für die Trübung wirkungslos ist, auch wenn er im Email unl. ist. Beispiel: 1000 g Emailmasse, der 60 g Ton zugesetzt sind, werden in der Emailmühle unter Zusatz von W. u. 3 g KNO<sub>3</sub> als Trübungsmittel gemahlen, die M. wird dann aufgetragen. (It. P. 277 393 vom 25/9. 1928. Oc. Prior. 26/9. 1927.) MARKHOFF.

**Homer F. Staley**, *Warren Township, N. J., V. St. A., Aufbringen von Emailüberzügen*. Die zu emailierenden Teile werden zunächst in einer Muffel in nicht oxydierender Atmosphäre erhitzt u. dann in der Muffel mit dem Puderemail bestreut.

Weitere Emailsichten können in gleicher Weise aufgebracht werden. (A. P. 1 996 840 vom 24/5. 1932, ausg. 9/4. 1935.) MARKHOFF.

**Margit Berchtold**, Firenze, Italien, *Herstellung blau glasierter keramischer Gegenstände, welche das Aussehen altägyptischer Gegenstände besitzen.* Die Gegenstände werden aus einer groben keram. M. hergestellt, die wenigstens 80% SiO<sub>2</sub> enthält u. die bei 1300° gebrannt wird. Auf diese Gegenstände wird eine ungefrittete Glasurmasse aufgebracht, welche aus SiO<sub>2</sub>, einem in W. l. Salz, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o. dgl., u. CuO besteht. Die Gegenstände werden hierauf auf 1300° erhitzt u. gleichmäßig, aber möglichst schnell abgekühlt. (A. P. 1 991 918 vom 9/7. 1932, ausg. 19/2. 1935.) HOFFMANN.

**Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey**, Frankreich, *Herstellung von Glas aus Mg-Glimmer*, gemäß dem Verf. des Hauptpatents mit der Abänderung, daß als Schmelzmittel ein Gemisch aus je 10 (Teilen) Kryolith u. SiO<sub>2</sub>, 30 Mennige, 15 Feldspat u. 35 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> verwendet wird. Das Mittel beginnt bei 420° zu sintern. Das Gemisch wird zu 150 Teilen Mg-Glimmer zugesetzt. Das erhaltene Prod. besitzt hohe dielektr. Eigg. u. ist gegen W. u. atmosphär. Einflüsse widerstandsfähig. (F. P. 44 706 vom 17/11. 1933, ausg. 6/4. 1935. Zus. zu F. P. 767 372; C. 1935. I. 461.) M. F. MÜLLER.

**Corning Glass Works**, übert. von: **William C. Taylor**, Corning, N. Y., V. St. A., *Borosilicatglas*, das frei von Krystallisation ist u. einen Ausdehnungskoeff. von etwa 0,055 besitzt, bestehend aus 72% SiO<sub>2</sub>, 12 MgO, 8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 Na<sub>2</sub>O u. 2 K<sub>2</sub>O. (Can. P. 840 578 vom 21/4. 1933, ausg. 3/4. 1934.) M. F. MÜLLER.

**Jérôme & Bonnefoy & Cie.**, Frankreich, *Herstellung von Cadmiumsulfid enthaltendem gelbselektivem Glas für elektrische Lampen*, z. B. Automobillampen. Es werden z. B. zusammengeschmolzen 10 (kg) Sand, 4,5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,8 CaCO<sub>3</sub>, 0,4 ZnO, 0,45 CdS, 0,15 S, 0,03 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 0,15 Sb-Regulus. Nach einem anderen Beispiel werden benutzt 10 (kg) Sand, 4,5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,8 CaCO<sub>3</sub>, 0,4 ZnO, 0,2 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,1 Sb-Regulus, 0,04 SnO<sub>2</sub>, 0,005 Se, 0,03 S, 0,7 CdS. (F. P. 776 979 vom 27/10. 1933, ausg. 8/2. 1935.) M. F. MÜ.

**Peacock Laboratories Inc.**, übert. von: **William Peacock jr.**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung eines dunklen Spiegels aus Glas* durch Aufbringen einer Pb-Sulfidschicht. Zur Erzeugung des Nd. werden zunächst 3 Lsgg. hergestellt. 1. 2 (Unzen) Pb-Nitrat werden in 32 dest. W. gel. 2. 4 (Unzen) Alkali, wie KOH oder NaOH werden in 32 dest. W. gel. 3. 2 (Unzen) Thioharnstoff werden in 48 dest. W. gel. Diese drei Lsgg. werden nacheinander zu gleichen Gewichtsteilen in 4 Teile dest. W. gegeben. Die erhaltene Lsg. wird auf die gereinigte horizontale Glasfläche aufgebracht u. das Glas wird etwas erwärmt. Das PbS scheidet sich in etwa 15 Min. auf dem Glase aus. Die überschüssige Lsg. wird dann entfernt u. es wird nochmals frische Lsg. aufgebracht u. etwa 10 Min. stehen gelassen. Schließlich wird nach dem Trocknen ein Überzug von Schellack aufgebracht. (A. P. 1 983 663 vom 21/11. 1930, ausg. 22/1. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Max Meltsner**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines Silberspiegels auf Glas* unter Verwendung eines Ag-Salzes, wie AgNO<sub>3</sub>, u. eines Aminoalkohols, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin (I), Propanol- oder Butanolamin, in denen die OH- u. die Amino-gruppe an verschiedenen C-Atomen haften. — 10 (Teile) einer 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. werden mit 20 W. verd. u. zu der 80–90° w. Lsg. werden 4 techn. I in Form einer 0,3-n. Lsg. zugesetzt. Die w. Lsg. erzeugt auf dem Glas in etwa 2 Minuten einen Ag-Spiegel. (A. P. 1 989 764 vom 3/1. 1934, ausg. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**William Feldenheimer**, England, *Entfärben von Ton*. Der Ton wird mit einem Alkali- oder Erdalkalihypochlorit behandelt. (F. P. 777 635 vom 16/11. 1933, ausg. 25/2. 1935.) HOFFMANN.

„**Feuerfest**“ **Steinstoff G. m. b. H.**, Deutschland, *Feuerfeste Masse für Ofenauskleidungen*, bestehend aus einem feuerfesten Mineral (Quarz, Dolomit o. dgl.), welches mit Ton zwecks Bldg. einer plast. M. vermischt ist. (F. P. 778 591 vom 19/9. 1934, ausg. 18/3. 1935. D. Prior. 28/8. 1934.) HOFFMANN.

**Johns-Manville Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Hilding E. Johnson**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung poröser keramischer Gegenstände*. Eine tonige M. wird mit gasentwickelnden Stoffen, verbrennbaren Stoffen u. W. zu einem plast. Schlicker vermischt, welcher verformt u. bei so hohen Tempp. gebrannt wird, daß die verbrennbaren Stoffe ausbrennen. (A. P. 1 992 916 vom 17/8. 1931, ausg. 26/2. 1935.) HOFFMANN.

**Michel Dionisotti**, Schweiz, *Zement*, bestehend aus einem feingemahlten Gemisch aus 20—25 (‰) Portlandzementklinker, 50—55 Schlacke, 8—12 SiO<sub>2</sub>, 8—12 Ca(OH)<sub>2</sub> u. 2—6 Gipsstein. (F. P. 777 055 vom 9/8. 1934, ausg. 11/2. 1935. Schwz. Prior. 10/8. 1933.)

HOFFMANN.

**Mauno Reini Antero Takolander**, Gerknäs, Finnland, *Zement*. Der Rohschlamm wird durch Zusatz von Alkali oder Säure auf einen pH-Wert gebracht, der größer als 7,5 ist, aber unterhalb 10 liegt. Außerdem ist ein Zusatz von Hilfskolloiden erforderlich: Schwarzlauge der Sulfatzellstoffgewinnung, Sulfitabfallsäure, Torf, Braunkohle, SiO<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Seife — insbesondere Harzseife —, grüne Seife, kolloidale Fett- u. Harzsäuren. Haben die Hilfskolloide bereits einen zur Einstellung des pH-Wertes ausreichenden Alkali- oder Säuregrad, so fällt der Zusatz besonderer Alkali- oder Säuremengen fort. (N. P. 55 086 vom 26/5. 1934, ausg. 8/4. 1935.)

DREWS.

**Soc. des Ciments du Congo**, Belgien, *Herstellen von Zement*. Das Verf. nach F. P. 758 787 kann dahingehend abgeändert werden, daß an Stelle von CaCl<sub>2</sub> ein beliebiges anderes Chlorid in die Zementroh Mischung eingeführt wird. (F. P. 44 411 vom 2/10. 1933, ausg. 19/1. 1935. Zus. zu F. P. 758 787; C. 1934. I. 3786.)

HOFFMANN.

**American Cyanamid Co.**, New York, V. St. A., *Herstellung eines schwach gefärbten Keene's Zementes aus eisenhaltigem CaSO<sub>4</sub>*. Beim Calcinieren des CaSO<sub>4</sub> werden durch Zusatz geeigneter Stoffe die Fe-Verbb. in farblose Salze übergeführt. Solche Stoffe sind beispielsweise (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (E. P. 422 684 vom 23/6. 1934, ausg. 14/2. 1935.)

HOFFMANN.

**G. P. Konstantinow** und **L. W. Pankratjew**, U. S. S. R., *Herstellung von Schieferplatten*. Schieferabfälle werden zerkleinert, bei 700—800° gebrannt, mit etwa 8—10% Quarzpulver vermischt, angefeuchtet, in Platten gepreßt u. getrocknet. (Russ. P. 36 261 vom 29/1. 1933, ausg. 30/4. 1934.)

RICHTER.

**R. S. Feinzimmer**, **W. I. Elman** und **B. A. Simagin**, U. S. S. R., *Herstellung von Baustoffen*. Holzbabfälle werden mit Alkalien oder Säuren vorbehandelt u. mit eiweißhaltigen Prodd. vermischt. Die Mischung wird mit Alkalien oder anorgan. oder organ. Säuren versetzt, gepreßt u. bei n. Temp. getrocknet. (Russ. P. 35 994 vom 7/4. 1932, ausg. 30/4. 1934.)

RICHTER.

**A. M. Samjatin**, U. S. S. R., *Herstellung von Baustoffen*. Pflanzliche Faserstoffe, insbesondere sibir. Sohilfarten, werden zerkleinert, zerkocht, mit Gips u. Kalk vermischt u. in Formen gegossen oder gepreßt. (Russ. P. 36 265 vom 5/9. 1933, ausg. 30/4. 1934.)

RICHTER.

[russ.] **Issaak Iljtsch Kitaigorodsky**, Das Färben und Trüben von Glas. Moskau: Glaw. red. chim. lit-ry 1935. (II, 294 S.) Rbl. 5.50.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**Hanns Joachim Maisel**, *Die Notwendigkeit, Art und Höhe der Nährstoffzulagen in Form von Handelsdüngern für unsere Wiesen und Weiden. (Unter besonderer Berücksichtigung der Phosphorsäuredüngung)*. Wirtschaftsdünger sind unentbehrlich, aber nicht zur Zufuhr von Nährstoffen, sondern von organ. M. Starke Gülle- bzw. Jauche- u. einseitige K-Düngung verursachen, wie zahlreiche Verss. zeigen, Verunkrautung u. Zurückdrängung der Kleearten. Superphosphat sollte bevorzugt werden, da es aus billigen hochprozentigen Rohphosphaten hergestellt wird u. das einzige P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Düngemittel mit wasserlöslicher P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ist. (Superphosphat [Berlin] 11. 18—21. Febr. 1935. München.)

LUTHER.

**Gerlach**, *Ohne und mit Phosphorsäure*. (Vgl. C. 1933. I. 108.) 12-jährige Verss. auf einem kalk- u. humusreichen Boden u. einem leichten Sandboden sowie Unterlagen aus Wirtschaftsbüchern zeigten, daß im allgemeinen ein Raubbau an der Boden-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrieben wird, der durch die zugeführte Düngung nicht immer voll ersetzt wird, so daß die Erträge abnehmen. (Superphosphat [Berlin] 11. 1—2. Febr. 1935. Berlin.)

LUTHER.

**O. Engels**, *Versuche über die Wirkung steigender Phosphorsäuregaben in Form von Superphosphat auf den Ertrag und Zuckergehalt von Zuckerrüben*. Bei einem Vers. auf schwerem Lehmboden stieg der Zuckerrüben-ertrag von 292 dz/ha bei Ungedüngt (auch ohne Stallmist) über 321 dz/ha, bei NK-Grunddüngung auf 390 dz/ha, bei Grunddüngung + der höchsten Superphosphatgabe von 4 dz/ha; die entsprechenden Zucker-erträge waren 54,57 dz, 61,36 u. 75,58 dz/ha. Die höchste P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gabe hatte auch gegen-

über den mittleren von 2 u. 3 dz/ha Superphosphat noch erhebliche Mehrerträge gebracht. (Superphosphat [Berlin] 11. 3—7. Febr. 1935. Speyer, Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

**Ziegler**, *Rebendüngungsversuche in Franken mit Am-Sup-Ka-Volldünger im Jahre 1934*. Die Ernte 1934 der seit 1932 laufenden 5 Verss. zeigte eindeutig eine Ertragssteigerung durch die Düngung mit Am-Sup-Ka, wobei bei der einen durchgeführten Vergleichsdüngung Am-Sup-Ka 7 + 8 + 12 etwas höhere Erträge als 8+8+8 brachte. (Superphosphat [Berlin] 11. 11—14. Febr. 1935. Würzburg.) LUTHER.

**M. Gerlach**, *Die Bekämpfung der Herz- und Trockenfäule der Rüben durch borhaltige Superphosphate*. Das Auftreten der sehr schädlichen Herz- u. Trockenfäule kann durch verhältnismäßig kleine Mengen Borax u. Borsäure prakt. verhindert u. dadurch der Rüben- u. Zuckerertrag gesteigert werden. Es sind zwei neue Düngemittel herausgebracht worden: Ein Bor-Superphosphat mit 5% Borax u. 17—18% wasserlöslicher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. ein Bor-Am-Sup-Ka mit 2,5% Borax, 6% NH<sub>3</sub>-N, 8% wasserlöslicher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 12% K; von ersterem sind 4—5, von letzterem 8—10 dz/ha erforderlich. (Superphosphat [Berlin] 11. 26. April 1935. Berlin.) LUTHER.

**E. Lowig**, *Über den Einfluß der Kalisalze, insbesondere ihrer Anionen, sowie der Kieselsäure und des Stickstoffs auf die Meltauressistenz von Getreide und Futterpflanzen*. Bei umfangreichen Verss. zeigten Getreidearten, Futtergräser u. Inkarnatklees ein vollkommen einheitliches Verh. Ausgesprochener K-Mangel hatte einen verstärkten Meltauabfall zur Folge, während starker K-Mangel infolge mangelhafter Entw. der Pflanzen in Verb. mit sehr hoher Nährstoffkonz. für Pilzbefall u. -entw. gar keine oder nur geringe Möglichkeiten bot. Bei K-Mangel hatte der SiO<sub>2</sub>-Geh. der Pflanze bzgl. des Meltauabfalls einen anderen Wirkungsgrad wie in der n. Pflanze. K dient als Regulator für die Nährstoffaufnahme, da anscheinend durch sein Fehlen die Permeabilitätsverhältnisse des Plasmas verändert u. die osmot. in Diffusionsvorgänge verwandelt werden. Bei starkem K-Mangel trat bei allen Pflanzen Weißfleckigkeit auf. Die meltau-schützende Wrkg. einer zusätzlichen K-Düngung war gegenüber den K-Mangelpflanzen deutlich, gegenüber denen von n. K-Geh. weit weniger zu erkennen. Bei der K-Versorgung der Pflanzen in Form des kohlen- u. citronensauren Salzes wurden diese sehr stark von Meltau befallen, während die Anionen Cl u. SO<sub>4</sub>, u. ganz besonders SiO<sub>2</sub>, einen deutlichen Schutz bewirkten. Die Schutzwrgk. der SiO<sub>2</sub> beruhte z. T. auf einer vermehrten SiO<sub>2</sub>-Ablagerung in den Epidermismembranen u. war nicht an eine bestimmte SiO<sub>2</sub>-Form gebunden. Bei Gefäßverss. mit natürlichen Böden verhielt sich der Meltauabfall umgekehrt proportional der vorhandenen aufnehmbaren SiO<sub>2</sub>-Menge, ferner war durch zusätzliche SiO<sub>2</sub>-Düngung eine Erhöhung des SiO<sub>2</sub>-Geh. der Pflanzen möglich, während zwischen SiO<sub>2</sub>-Aufnahme u. der der übrigen Nährstoffe keine eindeutigen Beziehungen gefunden werden konnten, u. schließlich bestand zwischen N-Konz. der Pflanze u. Meltauabfall eine direkte Proportionalität. Es konnte nachgewiesen werden, daß die N-Wrgk. bzgl. des Mehltaubefalls gelegentlich von der SiO<sub>2</sub>-Wrgk. vollkommen überdeckt wurde, u. umgekehrt eine scheinbare SiO<sub>2</sub>-Wrgk. sich auf Grund der Analysen als eine ausgesprochene N-Wrgk. herausstellte. (Landwirtsch. Jb. 81. 273—335. 1935. Bonn-Poppelsdorf, Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre an der Landw. Hochsch.) LUTHER.

**Sándor Arany**, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der ungarischen Tieflandböden. III. Alkali-(Süd-)Böden. Austauschbare Basen*. (Vgl. C. 1932. II. 3292.) Es wird nachgewiesen, daß die Anwendung der NaCl- u. (NH<sub>4</sub>)Cl-Lsgg. zur Best. der austauschbaren Basen des Bodens in Ggw. von Erdalkalicarbonaten, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalicarbonaten oder anderen l. Alkalisalzen zu falschen Ergebnissen führt. Einzelheiten im Original. (Mezőgazdasági Kutatószok 8. 105—15. April 1935. Debrecen, Landwirtsch. Akad. [Orig.: ung.; Ausz.: engl.]) SAILER.

**G. V. Jacks**, *Die Bestimmung des Düngerbedarfs des Bodens*. (Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde 88. 163—69. 1935. Rothamsted, Kgl. Büro f. Bodenkde. der Vers.-Stat. — C. 1935. I. 3589.) LUTHER.

**L. G. Romell**, *Ein blauer Farbstoff für Mikroorganismen in Humus und Boden*. Empfohlen wird die Verwendung von Säureblau R (C. I. 760), doch muß zur opt. Differenzierung ein Didymglas vorgeschaltet werden. (Stain Technol. 9. 141—45. Okt. 1934. Ithaca [N. Y.].) GRIMME.

**Nautschny institut po udobrenijam i insekto fungisidow**, U. S. S. R., *Herstellung von Düngern*. Natürliche Mg-Silicate werden gegebenenfalls in Mischung mit

Phosphaten u. Ca-Mg-Carbonat mit Phosphorsäure behandelt. (Russ. P. 35 857 vom 19/11. 1933, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

**Henkel & Co., G. m. b. H., Schädlingsbekämpfungsmittel.** Zur Bekämpfung pflanzlicher u. tier. Schädlinge, wie Bakterien, Bazillen, Pilze, Unkräuter, Insekten, deren Larven usw., werden die Salze der chlorigen Säure, besonders die Alkali- u. Erdalkalisalze allein oder in Mischung mit anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln wie neutralen oder sauren Salzen, besonders aber im Gemisch mit alkal. Stoffen, wie Wasserglas,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Borax oder  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , in Pulverform, in wss. Lsg. oder als Emulsion verwendet. Den Mitteln können noch Netz-, Haft-, Emulgier- oder Dispergiermittel zugesetzt werden. (F. P. 775 314 vom 3/7. 1934, ausg. 26/12. 1934. D. Prior. 2/9. 1933.) GRÄGER.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Vaduz, Liechtenstein, übert.** von: **Kaspar Pfaff, Frankfurt a. M., und Manfred Dunkel, Köln a. Rh., Insekticides Mittel**, bestehend aus einem hydrierten Mineralöl mit Kp. zwischen etwa 100 u. 300° u. D.<sup>20</sup> von etwa 0,75—0,85 u. einem Insektid, wie einem insekticiden Pflanzenextrakt u./oder einer Verb. aus der Gruppe der Benzoesäureester u. -äther u. deren Substitutionsprodd. Beispiel: 15 Teile Salicylsäurephenylester in 95 Teilen hydriertem Braunkohlenteeröl mit Kp. von etwa 160—280° u. D.<sup>20</sup> von etwa 0,8. (Can. P. 345 383 vom 12/12. 1931, ausg. 16/10. 1934. D. Prior. 13/12. 1930.) GRÄGER.

**Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert.** von: **William S. Calcott, Pennsgrave, N. Y., und Melvin O. Foreman, Oakharbor, O., V. St. A., Fungicid** zum Schutze von Holz u. dgl. gegen Pilzbefall, bestehend aus  $\alpha$ -Nitronaphthalin, gel. in einem Lösungsm., wie Bzn., Bzl., o-Dichlorbenzol oder Petroleum. (Can. P. 343 744 vom 17/6. 1933, ausg. 7/8. 1934.) GRÄGER.

**Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Montreal, Quebec, übert.** von: **Ray Edwin Neidig, Calgary, Alberta, und Arthur Lionel Mc Callum, Trail, British Columbia, Unkrautvertilgungsmittel**, bestehend aus einer Lsg. von  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , die durch Mischen von  $\text{NaClO}_3$  u.  $\text{ZnSO}_4$  im Überschuß hergestellt wird. (Can. P. 340 246 vom 13/2. 1933, ausg. 20/3. 1934.) GRÄGER.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**Paul Röntgen, Das Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Technischen Hochschule zu Aachen.** Das 25 Jahre bestehende Institut wird kurz beschrieben. Abbildungen. Aufstellung der seit 1925 durchgeführten größeren Forschungsarbeiten. (Metall u. Erz 32. 265—69. Juni 1935.) SKALIKS.

**F. Nannestad, Welche chemischen Reaktionen treten beim Zusatz von Kalk bei Flotationen auf?** Im Anschluß an HOLMSEN (C. 1935. I. 3033) stellt Vf. die Frage auf, ob das Drücken von Kies mit CaO durch Bldg. von  $\text{CaCO}_3$  oder analog der Rk.  $\text{FeS}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CaS} + \text{S}$  (mit nachfolgender Oxydation des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) vor sich geht. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 15. 45. März 1935.) R. K. MÜLLER.

**Berthold Bodenmüller, Grenzgebiete in der Anwendung von Spritz- und Preßguß aus Metallen und plastischen Massen.** Die Anwendbarkeit des Spritz- u. Preßgußverf. wird begrenzt durch die Eigenart des Verf., die vorhandenen Maschinen, die verfügbaren Werkstoffe u. wirtschaftliche Erwägungen. Spritzgußteile sind herstellbar mit Gewichten von 1—100 g aus plast. Massen, 5—1200 g aus Mg-Legierungen, 5—2000 g aus Al-Legierungen, 1—2500 g aus Zn-Legierungen, 0,5—500 g aus Sn-Legierungen, 5—3000 g aus Cu-Legierungen, 1—2000 g aus Pb-Legierungen. Die Abmessungen der größten einspannbaren Formen sind bei Metallspritzgußmaschinen  $500 \times 750$  mm, bei Spritzgußmaschinen für plast. Massen  $300 \times 300$  mm. An Werkstoffen sind vorhanden für Spritzgußteile aus plast. Massen: Eiweißkunststoffe (Caseine), Cellulosekunststoffe (Cellon, Trolit), Harzkunststoffe (Phenoplast, Aminoplast) u. Kunststoffe aus Kohlenwasserstoffverb. (Trolitul), für Spritz- u. Preßgußteile aus Metallen: Mg-Legierungen mit Al u. Mn, Al-Legierungen mit Cu, Si, Ni, Mn, Zn-Legierungen mit Cu, Al, Mg, Sn-Legierungen mit Pb, Sb, Cu, Cu-Legierungen mit Zn, Sn, Mn, Si, Pb u. Pb-Legierungen mit Sb, Sn. Mit n. Mitteln erreichbare Herst.-Toleranzen sind bei plast. Massen  $\pm 0,3\%$ , bei Pb- u. Sn-Legierungen  $\pm 0,05$ — $0,1\%$ , bei Zn-Legierungen  $\pm 0,1$ — $0,15\%$ , bei Al-Legierungen  $\pm 0,15$ — $0,25\%$ , bei Mg-Legierungen  $\pm 0,1$ — $0,15\%$ , bei Cu-Legierungen  $\pm 0,25$ — $0,35\%$ . Die Herst.-Kosten eines Spritzgußteiles setzen sich zusammen aus den Kosten für den Werkstoff + Abbrand, die Form, die Pressung,



das Abgraten u. die Fertigbearbeitung. (TZ prakt. Metallbearbeitg. 45. 290—92. 25/6. 1935. Erlangen.) GOLDBACH.

**P. P. Berg**, *Theorie über die Festigkeit der Formsande*. Der Vf. stellt eine Theorie über die Festigkeit von Formsand auf Grund des Gesetzes von GAUSS auf, nach welcher die Festigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung u. der mechan. Kupplung steht. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 151—54. 1934.) HOCHSTEIN.

**P. P. Berg**, *Die Dehydrierung der Formsande*. Verf. zur Best. des Verh. von Formsand bei der Erwärmung. Etwa 10 g des zu untersuchenden Sandes werden bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, darauf im Tiegel 2 Stdn. lang bei 300 u. 700° ausgeglüht, dann wird die Gewichtsdivergenz ( $-W$ ) bestimmt. Die ausgeglühten Sandproben werden sodann 24 Stdn. lang mit H<sub>2</sub>O befeuchtet u. darauf die Gewichtszunahme ( $+W$ ) bestimmt. Das Endresultat wird nach der Formel bestimmt:

$$\frac{(\bar{W}_{300} + \bar{W}_{700}) - (\bar{W}_{300}^+ + \bar{W}_{700}^+)}{2 \times \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\% \text{ Geh.}} \times 100.$$

(Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 146—50. 1934.) HOCHSTEIN.

**H. v. Steinwehr** und **A. Schulze**, *Untersuchungen über die Wärmetönung bei den Umwandlungen des Eisens*. Vf. ermittelten an einem etwa 18 kg schweren Block aus Elektrolyteisen, das im Vakuum erschmolzen war, die Wärmetönungen bei der magnet. (A<sub>2</sub>)-Umwandlung u. bei der A<sub>3</sub>-Umwandlung des reinen Eisens. Für die magnet. Umwandlung, die sich nach den vorliegenden Messungen von etwa 710—790° erstreckt, ergab sich  $Q = 4,8$  cal/g bei einem mittleren Fehler von  $\pm 0,2$  cal/g. Für die Wärmetönung bei der A<sub>3</sub>-Umwandlung wurde  $Q = 6,2$  cal/g gefunden. Der mittlere Fehler betrug  $\pm 0,08$  cal/g. (Z. Metallkunde 27. 129—32. Juni 1935.) BAUKLOH.

**T. A. Lebedew**, *Zur Theorie der festen Lösung — Eisen-Kohlenstoff*. Eine Vorstellung vom Atomgitter des  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Eisens wird durch den Begriff des raumzentrierten Würfels für die  $\alpha$ -Modifikation u. des flächenzentrierten Würfels für die  $\gamma$ -Modifikation erschöpfend gegeben. Nach Ansicht des Vf. ist es zulässig, das Atomgitter des  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Eisens als ein Aggregat zu betrachten, das aus entsprechenden Elementaroktaedern ( $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Oktaeder) aufgebaut ist. Als Beginn der Lsg. von C im Fe muß der Augenblick des Zerfalls der nichtbeständigen chem. Verb. Fe<sub>3</sub>C infolge der Temp. u. der Umgebung gehalten werden. Die C-Atome haben ihre Freiheit erhalten, verschoben sich u. bauen die  $\alpha$ -Oktaeder in die  $\gamma$ -Oktaeder um, da diese letzte Form mehr dem Gleichgewicht der C- u. Fe-Atome entspricht. Entsprechende Berechnungen zeigen, daß man sich den Aufbau des Austenits als ein mechan. Gemisch von reinem Fe u. Fe-C-Legierung (Lsg.) hoher Konz. vorstellen kann, d. h. als ein Gemisch von freiem Eisenetzwerk mit Netzwerk, das in sich C-Atome enthält. Bzgl. einer Vorstellung des stabilen Zustandes der Fe-C-Legierung führt der Vf. aus: Die Struktur einer abgeschreckten Legierung (Martensit) spiegelt jene inneren Spannungen u. jenen Druck auf bestimmte Flächen in sich ab, welcher als Resultat einer nicht beendeten Verschiebung der Teilchen auf dem Wege zu ihrem Gleichgewichtszustand entstand. Infolgedessen findet der verschiedenartige Grad der Ätzbarkeit der verschiedenen Strukturteile des Martensits seine Erklärung in der verschiedenartigen Verfestigung des Werkstoffes. Vom Standpunkt des Vf. aus müßte ein Werkstoff, der von n. oder von erhöhter Temp. gehärtet worden ist, eine fast gleichartige summar. innere Spannung besitzen, aber in erstem Falle sind die Spannungslinien ungeordnet orientiert u. bei der überhitzt gehärteten Legierung haben die Spannungen bald diese, bald eine andere Richtung; infolgedessen wird der allgemeine Zustand des Werkstoffes in mechan. Beziehung stark erniedrigt (grobkörniger Martensit). (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyshlennosti] 14. Nr. 11. 97—115. 1934. Leningrader Maschinenbau-Inst.) HOCHST.

**E. Piwowarsky**, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit des Graphits im flüssigen Eisen*. Vf. stellt an einer Reihe von Unterss. fest, daß zur völligen Auflösung des Graphits selbst dann, wenn er grobblättrig ausgebildet ist, nur sehr geringe Zeit kurz oberhalb des F. notwendig ist. Es ist daher mit einer Mitwirkung ungel. Graphitanteile bei der Krystallisation des Graphits nicht zu rechnen. (Gießerei 22 (N. F. 8). 274—77. 7/6. 1935. Aachen, Mitt. aus dem Gießereinst. d. Techn. Hochsch.) BAUKLOH.

**Friedrich Körber** und **Willy Oelsen**, *Die Reaktion des im flüssigen Eisen gelösten Kohlenstoffs mit Oxyden*. Vff. machen Angaben über den Verlauf der Sauerstoff-

gehalte von Stahlschmelzen bei 1600—1650°, die einmal unter Silicatschlacken nicht gekocht u. ein anderes Mal im Sandtiegel lebhaft gekocht haben. Sie stellen fest, daß die Entkohlungsgr. in ihrem Ablauf nicht allein durch die chem. Kinetik bestimmt wird, sondern in hohem Maße von rein äußeren Bedingungen abhängig ist. Maßgebend dafür ist die Bldg. von Kohlenoxydblasen. Es wird gezeigt, daß die Abgabe von Kohlenoxyd aus der Schmelze durch Erscheinungen nach Art des „Siedeverzuges“ beeinflusst wird. Die Bldg. der ersten Kohlenoxydblasen erfolgt selten spontan innerhalb der Schmelze, sondern fast ausschließlich an den Berührungsstellen der Schmelze mit der Tiegelwand. (Naturwiss. 23. 462—65. 28/6. 1935. Düsseldorf, Mitt. aus dem K.-W.-I. für Eisenforschung.)

BAUKLOH.

**J. White, R. Graham und R. Hay**, *Eine Untersuchung der oxydierenden Wirkung von basischen Schlacken*. Vff. untersuchen den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -reichen Teil des Systems  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die Unterss. wurden unter einem Sauerstoffdruck von  $1\frac{1}{2}$  at durchgeführt. Dieser Druck genügte jedoch nicht, um die Dissoziation von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu verhindern. Vff. halten es für unmöglich, den Schmelzpunkt von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu bestimmen, da die Dissoziation durch Extrapolation in der Größenordnung von  $5\cdot 10^8$  at gefunden wird. Beim Erhitzen von  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Verhältnis  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei 1250° konnte keine Verb. festgestellt werden. Führt man den Vers. bei 1000° durch, so erhält man ein dunkles Pulver, das kein freies  $\text{CaO}$  mehr enthält. Es zeigte sich weiterhin, daß Schmelzen, deren Zus. höher als  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  lagen, freien Kalk enthielten. Die Phasen wurden noch einer opt. Unters. unterzogen. Es konnten keine Anzeichen dafür gefunden werden, daß außer dem Mono- u. Bicalciumferrit noch ein Tricalcium- oder höheres Calciumferrit besteht. (Iron Coal Trades Rev. 130. 765—66. 3/5. 1935.)

BAUKLOH.

**Kurt Grethe und Julius Stoecker**, *Die Reduzierbarkeit von Dwight-Lloyd-Sinter und deren Anpassung an den Erzmöller*. Bericht über Verss. der Vff., einen für den Hochofen möglichst geeigneten Sinter (Agglomerat) zu finden. Bedingungen dafür: großer Temp.-Bereich zwischen Backen u. Schmelzen der Fe-Träger (Erz, Abbrände, Gichtstaub), gute Porigkeit (Gasdurchlässigkeit) u. Festigkeit. Die Porigkeit ist abhängig von Korngröße, Kornform, Bindefestigkeit der Mischungen (WENDEBORN, C. 1934. I. 1699). (Stahl u. Eisen 55. 641—48. 13/6. 1935.)

JUNGER.

**W. R. Jennings**, *Erschmelzen von hochwertigem Gußeisen*. Vf. macht allgemeine Angaben über die Bedingungen für die Herst. von hochwertigem Gußeisen. (Foundry 63. Nr. 6. 28—29. 66—68. Juni 1935.)

BAUKLOH.

**H. L. Campbell**, *Berechnung der Metallchargen für den Gießereikupolofen*. Vf. erörtert einige Besonderheiten über das Gattieren im Kupolofenbetrieb. Er gibt dann eine Anweisung für die Benutzung einer graph. Methode zur Best. der verschiedenen Gattierungen. (Metals and Alloys 6. 107—12. Mai 1935.)

BAUKLOH.

**Massimo Barigozzi**, *Nochmals über die Berechnung des Kupolofens. Läßt sich eine „Betriebsgleichung“ aufstellen?* Die im Betrieb des Kupolofens auftretenden (zugeführten u. abgegebenen) Wärmemengen werden in einer Summenformel zusammengefaßt u. im einzelnen untersucht. Eine Gleichung, die allen Betriebsbedingungen angepaßt werden könnte, hält Vf. gegenüber den Verss. von JUNGBLUTH u. HELLER (C. 1934. I. 1870) für unbefriedigend, jedoch dürfte durch Einführung der „Durchsatzzeit“ nach OSANN hierin eine Verbesserung zu erzielen sein. (Ind. meccan. 17. 211 bis 217. März 1935.)

R. K. MÜLLER.

**A. J. Shore**, *Separation der Kupolofengattierungen*. Es wird ein kleiner, rotierender, magnet. Separator beschrieben. Die magnet. Separation soll dem Gießer die Möglichkeit schaffen, sich schnell zu vergewissern, ob er in jedem Augenblicke die Gattierung verwendet, die für das betreffende zu erschmelzende Eisen bestimmt ist. (Foundry Trade J. 52. 413. 20/6. 1935.)

BAUKLOH.

**B. P. Sseliwanow, A. S. Ginsberg und M. M. Worowitsch**, *Über die Löslichkeit von Mangansulfid in Kupolofenschlacken*. Kupolofenschlacken von der Zus. 50%  $\text{SiO}_2$ , 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{CaO}$ , 15%  $\text{FeO}$  vermögen bis zu 3%  $\text{MnS}$  zu lösen. Wenn der  $\text{MnS}$ -Geh. 3% übersteigt, treten Ausseigerungen auf. Durch Temp.-Steigerung wird die Lösungsfähigkeit der Schlacke für  $\text{MnS}$  nicht wesentlich erhöht, so daß bei Temp. von 1300 u. 1350°  $\text{MnS}$  bei höheren  $\text{MnS}$ -Gehh. nicht vollständig in der Schlacke gel. ist. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 144—45. 1934.)

HOCHSTEIN.

**J. E. Hurst**, *Warmbehandlung von Gußeisen*. Kurze zusammenfassende Übersicht der letzten Entw. auf dem Gebiete der Warmbehandlung von Gußeisen. Es wird besprochen: das Härten u. Anlassen von Gußeisen hinsichtlich der Verbesserung der

Festigkeitseigg., der Einfluß der Legierungselemente Ni, Cr, Ni + Cr, Cu, Mo, Al auf die mechan. Eigg., mkr. Unters. von abgeschreckten martensit. oder angelassenen troostit. oder perlit. Gußeisenproben, die Nitrierhärtung bei ca. 500° im NH<sub>3</sub>-Strom zwecks Erhöhung der Oberflächenhärte bis ca. 1000 Firth-Einheiten sowie die Anlaßhärtung eines austenit. Ni-Mn-Gußeisens (2,65% ges. C mit 1% geb. C u. 1,65% Graphit, 1,81% Si, 0,074% P, 0,025% S, 3,75% Mn, 6,5% Ni) bei ca. 500° zwecks Härtesteigerung durch Martensitbildg. (Iron Steel Ind. Brit. Foundryman 8. 382—85. Juli 1935.) HOCHSTEIN.

**W. H. Hatfield**, *Über Stahlguß*. Zusammenfassende Betrachtungen über die Herst. der Formen, das Vergießen des Stahles, sowie über die Wärmebehandlung der fertigen Werkstücke u. über den Einfluß dieser Wärmebehandlung auf die mechan. Eigg. u. das Gefüge des Stahlgusses. (Iron Steel Ind. Brit. Foundryman 8. 49—52. 89—94. Engineer 158. 419—21. 573—74. 1934.) EDENS.

**W. J. Reagan**, *Praxis des steigenden Gusses aus dem basischen Siemens-Martin-Ofenbetrieb und seine Eisenoxydkontrolle*. Vf. stellt an Hand einer Reihe von Verss. fest, daß die steigend gegossenen Blöcke aus dem bas. SIEMENS-MARTIN-Ofenbetrieb frei von Rissen, frei von übermäßigen Seigerungen hergestellt werden können. Die Eisenoxydkontrolle des bas. SIEMENS-MARTIN-Ofenbetriebes erlaubt eine genaue Kontrolle des Fe-O-Geh. der Schlacke. Gleichzeitig sinken die Kosten des Stahles auf Grund besserer Ausnutzungsmöglichkeit der Legierungszusätze u. der Erzielung besserer Qualitäten. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 113. 42—60. 1934.) BAUKLOH.

**J. H. Hruska**, *Abkühlung nach der Stahlherstellung*. XXVIII. (XXVII. vgl. C. 1935. I. 2585.) Betrachtungen über die Krystallisation während der Erhaltung von Stahlblöcken in der Kokille (Transkrystallisation, Kornwachstum). Angaben über die Verteilung, Menge u. chem. Zus. von festen, nichtmetall. Einschlüssen im Stahl, der im bas. oder sauer zugestellten Martinofen, in der Bessemerbirne, im bas. Elektroofen oder nach dem Bessemer Duplexverf. erschmolzen war. (Blast Furnace Steel Plant 23. 67—68. Jan. 1935.) HOCHSTEIN.

**J. H. Hruska**, *Abkühlung nach der Stahlherstellung*. XXIX. (XXVIII. vgl. vorst. Ref.) Allgemeine Erörterungen über die kristalline Kornausbildg. eines Gußblockes von der Oberfläche bis zur Blockmitte als Folge der Zus. des Gußmetalls u. der Abkühlungsgeschwindigkeit des Blockes. (Blast Furnace Steel Plant 23. 124—25. Febr. 1935.) HABBEL.

**J. H. Hruska**, *Abkühlung nach der Stahlherstellung*. XXX. (XXIX. vgl. vorst. Ref.) Krystallisation u. verschiedenartige Korngrößen im Quer- u. Längsschnitt der gegossenen Blöcke. Genaue Angaben für einen 40-t-Block eines SIEMENS-MARTIN-Stahles mit 0,36% C, 2,46% Ni u. 0,52% Cr. (Blast Furnace Steel Plant 23. 197. 200. März 1935.) HABBEL.

**J. H. Hruska**, *Abkühlung nach der Stahlherstellung*. XXXI. (XXX. vgl. vorst. Ref.) Verteilung u. Menge von kleinen Lunkern, Hohlräumen u. Gasblasen in Stahlblöcken. Angaben über die Verteilung u. Menge von C, Mn, P, S- u. Si-Seigerungen in den Blöcken. Verteilung u. chem. Zus. von im erstarrten Block eingeschlossenen Gasen (CO, H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>). Chem. Zus. u. Menge des auf den Blöcken befindlichen „Abschaumes“ in Abhängigkeit von der Stahlzus. (Blast Furnace Steel Plant 23. 257—60. 266. April 1935.) HOCHSTEIN.

**J. H. Hruska**, *Abkühlung nach der Stahlherstellung*. XXXII. (XXXI. vgl. vorst. Ref.) Theoret. Betrachtung über die Lunkerbildg. in Stahlblöcken während der Erstarrung. (Blast Furnace Steel Plant 23. 322—24. Mai 1935.) HOCHSTEIN.

**S. A. Kasejew**, *Die mathematische Untersuchung der Stahlhärtung im Wasser*. Aufstellung mathemat. Formeln zur Ermittlung der Härtetemp., der Abkühlungsgeschwindigkeit u. der Abkühlungszeit der Härtung auf Austenit, Martensit u. Troostit in Abhängigkeit von dem Probandendurchmesser, der effektiven Härtungstemp. der Temp. der Härtungsmittel u. dem Parameter der Geschwindigkeit. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 92—111. 1934.) HOCHSTEIN.

**S. A. Kasejew**, *Erwärmung von Stahl in Salzbadern*. Berechnung der Erwärmung von Stahl in Salzbadern. Kontrolle der aufgestellten Gleichung durch Verss. Geschwindigkeit der Erwärmung. Abhängigkeit des Parameters der Geschwindigkeit von der Salzbadtemp. u. von dem Probandendurchmesser. Abhängigkeit der wirklichen Proben-

temp. von der Badtemp. Größe des krit. Haltepunktes  $A_{c1}$ . (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 8. 75—86. 1934. Zentral-Institut f. Metalle.) HOCHSTEIN.

**I. F. Afonski und A. A. Kroschkin**, *Salzbad zur Vermeidung von Entkohlungen von Schnellarbeitsstählen*. Die Entkohlung von Schnellarbeitsstählen in Elektroden-salzbädern mit  $BaCl_2$ -Füllung entsteht durch Bldg. von  $BaO$  u.  $Fe_2O_3$  durch den Luft-sauerstoff. Während die  $BaO$ -Bldg. beständig vor sich geht, entsteht  $Fe_2O_3$  entweder von den erhitzten Werkstücken oder durch Oxydation der Elektroden, wenn diese aus dem Salzbad herausragen. Zur Vermeidung der Entkohlung setzt man den  $BaCl_2$ -Bädern period. fein zerteiltes Ferrosilicium (ca. 2%) oder Borax (5—10% vom Salz-gewicht) zu. Dadurch werden die im Bad sich bildenden Oxyde vom Borax gebunden oder das Ferrosilicium bewirkt neben einer Silicatbldg. eine Desoxydation des Bades. Bei längerem Stillstand des geschmolzenen Bades wird die Abdeckung mit feiner Holzkohle empfohlen. Von der Verwendung von reinen Boraxbädern raten die Vff. wegen des Angriffs der Auskleidung ab. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 112—26. 1934.) HOCHSTEIN.

**O. W. Mc Mullan**, *Physikalische Eigenschaften von im Einsatz gehärteten Stählen*. Unters. der physikal. Eigg. der Einsatzschicht u. des Kernes von in festen Einsatz-mitteln zementierten Stählen. Feststellung der Härte, Biegefestigkeit, Schlagfestigkeit von gekerbten u. ungekerbten Proben, Verdrehungsfestigkeit u. des Abnutzungswiderstandes von Stählen mit feinem u. grobem Gefüge, mit Einsatzschichten von niedrigem u. hohem C-Geh. Feststellung der Eindringtiefe bei den verschiedenen Stahl-sorten u. der Wrkg. der Behandlungsdauer nach Erreichen der Zementationstemp. Drei Warmbehandlungen werden mit den Stählen vorgenommen, u. zwar 1. Abschrecken nach der Aufkohlung, 2. Erkalten der Stähle nach der Aufkohlung in der Zementations-kiste u. einmalige sowie 3. zweimalige Wiedererhitzung. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 319—81. Juni 1935.) HOCHSTEIN.

**G. A. Ellinger und R. L. Sandford**, *Verlängertes Erwärmen bei 100° und Altern bei Raumtemperatur eines Stahles mit 0,8% Kohlenstoff*. Thermomagn. Best. von Veränderungen in einem gehärteten Stahl mit 0,8% C durch Erwärmen auf 100° oder durch Altern bei Raumtemp. Es wurde festgestellt, daß Martensit offenbar unbeständig ist, jedoch durch Erwärmen auf 100° oder durch Altern zur Beständigkeit gebracht werden kann. Eine Abkühlung in fl. Luft nach der Abschreckung beschleunigt die Stabilisierung. Der im gehärteten Stahl zurückgebliebene Austenit wird durch das Erwärmen nicht beeinflusst, wohl nimmt er mengenmäßig durch das Altern ab. Erwärmen verursacht keine Änderung bei der Zementitbldg., während das Altern offenbar die Zeit der Zementitbldg. wesentlich vergrößert. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 495 bis 510. Juni 1935.) HOCHSTEIN.

**R. Mailänder**, *Über die Kerbempfindlichkeit von Stahl bei wechselnder Beanspruchung*. Nach Definition der Kerbempfindlichkeitsziffer  $\eta_k$  u. Diskussion ihrer Bedeutung werden die Ergebnisse einiger Dauerbiegeverss. an verschiedenartigen Stahl-sorten mit Zugfestigkeiten von 38—124 kg/qmm mitgeteilt, bei denen ein mit einem Profilstahl eingedrehter halbkreisförmiger ( $r = 0,75$  mm) Kerb zur Anwendung kam. Die gekerbten Proben hatten 9,0 mm Durchmesser u. waren auf 7,5 mm Durchmesser im Kerbgrund eingekerbt; die Kerboberfläche war poliert. Die Formziffer  $\alpha_k$  dieser Kerbform ist nach THUM u. W. BUCHMANN (V. D. I.-Verlag 1932) gleich 2,0. Die nicht gekerbten Proben hatten 7,5 mm Durchmesser u. waren ebenfalls poliert. Die aus den Vers.-Ergebnissen errechneten Kerbempfindlichkeitsziffern  $\eta_k$ , die in Abhängigkeit von der Zugfestigkeit aufgetragen wurden, lassen erkennen, daß die Kerbempfindlichkeit im Durchschnitt mit steigender Zugfestigkeit zunimmt, wobei eine Überlegenheit der nicht legierten Stähle gegenüber legierten Stählen mit gleicher Zugfestigkeit nicht festzustellen ist. Aus den verschiedenen mitgeteilten Kurven geht dabei hervor, daß geringe Streuungen der Vers.-Ergebnisse zu merklichen Unterschieden in der Kerbempfindlichkeitsziffer führen, so daß diese zur Kennzeichnung feinerer Güteunterschiede nicht geeignet ist. Weitere Verss., die zur Nachprüfung eines evtl. bestehenden Zusammenhanges zwischen Kerbzähigkeit u. Kerbempfindlichkeit an einem Cr-Ni-Stahl, der durch entsprechende Anlaßbehandlung zäh u. spröde gemacht worden war, durchgeführt wurden, ergaben keine Beziehung zwischen Kerbzähigkeit u. Kerbempfindlichkeit. (Techn. Mitt. Krupp 3. 108—11. Juni 1935.) FRANKE.

**N. S. Swerew**, *Der Einfluß von freiem Ferrit im Gefüge auf die Schlagprobe*. Im Gefüge von niedrig gekohlten Stählen (0,34—0,39% C, 0,33—0,48% Mn, 0,21—0,34% Si, 0,42—1,12% Cr). die nur sehr geringe Schlagfestigkeit besaßen, wurde durch mkr.

Unters. vom Vf. freier Ferrit festgestellt, der zum Teil bei der Erwärmung vor der Härtung nicht aufgelöst war, zum Teil bei der Härtung infolge unzureichend schneller Abkühlung ausgeschieden war. Um diesen im Gefüge frei auftretenden Ferrit zu vermeiden, wird vorgeschlagen: Das Schmieden bei n. Temp. auszuführen, die geschmiedeten Stücke einer n. Ausglühung zu unterwerfen, die Abkühlungsgeschwindigkeit beim Abschrecken so groß zu wählen, daß die Ausscheidung von Ferrit ausgeschlossen ist u. falls dennoch die Schlagfestigkeit durch freien Ferrit herabgemindert werden sollte, das Schmieden mit einer einfachen oder doppelten Härtung zu verbinden. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 14. Nr. 12. 98—101. 1934.)

HOCHSTEIN.

**I. J. Granat, K. I. Fedorow, S. A. Baranow u. M. Ch. Burago, Blockgefüge eines Sonderstahles in Verbindung mit den Herstellungsbedingungen.** Unters. über den Einfluß der Temp. u. der Gießgeschwindigkeit auf die Krystallisation eines Sonderstahles der Zus. 0,3% C, 0,51% Mn, 0,38% Si, 1,34% Cr, 4,1% Ni, 0,8% W. Anwendung verschiedener Verf. der Blockwärmebehandlung zum Zwecke der Erhöhung der Stahlgleichmäßigkeit u. der Vergrößerung des Krystallzusammenhangs. Es wurde festgestellt, daß mit der Vergrößerung des inneren Durchmessers der Kokille bei gleichbleibender Gießtemp. die Transkrystallisationszone wächst u. mit der Erhöhung der Gießtemp. bei stets gleichem Kokillendurchmesser auch die Weite der Transkrystallisationszone vergrößert wird. Die Blöcke wurden wie folgt erwärmt: 1. Anlassen, 2. die Blöcke werden bereits erwärmt in den Ofen eingesetzt u. 3. die Blöcke werden k. in den Ofen eingesetzt. Bei den verschiedenen Wärmebehandlungen wurden starke Unterschiede in der Art des auftretenden Bruches u. in dem Makrogefüge festgestellt. Hierbei ging nach dem Anlassen der Bruch an den Korngrenzen der Krystalliten entlang u. der Block zeigte nach dem Ätzen ein deutliches Makrogefüge. Nach der Wärmebehandlung 2. besitzen die Blöcke die gleiche Krystallisationsgröße wie nach 1., jedoch geht der Bruch durch die Krystallite hindurch u. das Makrogefüge weist nur schwache Dendritenbildg. auf. Nach der Wärmebehandlung 3. besitzen die Blöcke ein sehr fein krystallines Korn, wobei das Makrogefüge wieder deutlicher ist als nach 2. Die besten mechan. Eigg. besitzen die Blöcke nach der Wärmebehandlung 3. Die Vff. schließen, daß das Verf. der Wärmebehandlung der Blöcke nur zur Erhöhung der Festigkeitseigg. von Flußstahl vor dem Walzen eine Bedeutung besitzt. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 37—48. 1934.)

HOCHSTEIN.

**Arthur Phillips u. H. H. Dunkle, Mechanische Eigenschaften eines gewalzten und geglühten Stahles mit niedrigem Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit von der Walzrichtung.** Unters. der mechan. Eigg. eines w. u. k. gewalzten u. zwischen 680 u. 745° geglühten Stahles der Zus. 0,09% C, 0,4% Mn, 0,008% P, 0,028% S, in Abhängigkeit von der Walzrichtung (bei 0, 22,5, 45, 67,5 u. 90° Abweichung von der Walzrichtung). (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 398—408. Juni 1935.)

HOCHSTEIN.

**Earnshaw Cook, Beziehung der chemischen Zusammensetzung zu dem Problem der Radrisse.** Unters. über den Einfluß der Wintertemp. u. der chem. Zus. auf die bei Eisenbahnradern auftretenden Risse. Vergleich zwischen Stählen mit niedrigem Si-Geh. u. gut desoxydierten u. mit Al beruhigten Stählen. Hinweise auf den Einfluß der Herst.- u. der Verarbeitungsprozesse. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 545—55. Juni 1935.)

HOCHSTEIN.

**Richard Glocker, Hubert Pfister u. Paul Wiest, Röntgenuntersuchungen an  $\alpha$ -Eisenmagnetlegierungen.** An  $\alpha$ -Eisen-Dauermagnetlegierungen mit 12% Al u. 30% Ni bzw. mit 10% Al, 22,5% Ni u. 13% Co wurden die Veränderungen des Röntgenbildes bei verschiedenen Wärmebehandlungen beobachtet u. der Veränderung der Koerzitivkraft gegenübergestellt. Zur Zeit der Höchstwerte der Koerzitivkraft tritt weder eine Linienverbreiterung noch eine Gitterkonstantenänderung auf. Erst bei länger dauerndem Anlassen bei höheren Temp., bei denen die Koerzitivkraft sehr klein wird, ändert sich die Gitterkonstante merklich. Bei noch höheren Temp. treten dann die Linien des Gitters der ausgeschiedenen Phase auf; dieses gehört zum Typus des  $\gamma$ -Eisengitters. Der Begriff der „Ausscheidung“ wird auf Grund von gitterphysikal. Erwägungen schärfer gefaßt. Eine Ausscheidung ist erst dann vorhanden, wenn die Atome der sich ausscheidenden Phasen den zusammenhängenden Gitterverband verlassen haben. In diesem Sinne liegt bei den untersuchten Stählen, entsprechend der Aushärtung des Duralumins, zur Zeit des Höchstwertes der Koerzitivkraft eine Ausscheidung nicht vor. Dadurch erübrigt sich auch die Frage nach der für die magnet. Eigg. günstigen

Teilchengröße der ausgeschiedenen Phase. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 561—63. Juni 1935. Stuttgart, Mitteilung aus dem Röntgenlaboratorium der Techn. Hochsch.) FKE.

**I. S. Ginzburg**, *Beitrag zur Frage der Herstellung von Chromstahl für Dauermagnete*. Unters. über die Warmformgebung u. Wärmebehandlung eines Cr-Dauermagnetstahls der Zus.: 0,97% C, 0,35% Si, 0,36% Mn u. 2,27% Cr. Die gegossenen Blöcke wurden nach dem Schmieden zu Stäben von 20 mm Breite u. 10 mm Dicke ausgewalzt. Die Eigg. des Stahles wurden im geschmiedeten, im gewalzten, normalisierten u. gehärteten Zustande untersucht. Die Härte des Stahles wuchs im Gußzustande mit fallendem Blockgewicht. Die besten magnet. Eigg. hatten die Stäbe, die vor dem Walzen 15—20 Min. der betreffenden Walztemp. ausgesetzt waren. Bei geringeren (5 Min.) u. längeren (über 20 Min.) Haltezeiten werden die magnet. Eigg. schlechter. Es konnte ein Einfluß der Walztemp. (720—800°) bei Proben im gewalzten u. gehärteten Zustande nicht festgestellt werden. Bei den normalisierten Stäben sinken die Remanenz u. die Max.-Induktion mit dem Steigen der Normalisierungstemp. (750—1150°). Die Rockwellhärte u. Koerzitivkraft ändern sich in Abhängigkeit von der Normalisierungstemp. im normalisierten u. gehärteten (Abschrecken von 850° in Öl) Zustand. Im gehärteten Zustand verändert sich die Koerzitivkraft im Bereich der Abschrecktemp. von 750 bis 875° fast nicht. Ein Minimum wurde bei Temp. von 875—950° festgestellt. Die Rockwellhärte änderte sich jedoch nicht mit der Koerzitivkraft, wohl dagegen die Remanenz u. die Max.-Induktion. Größere Haltezeiten von 60—120 Min. vor dem Härten bei der jeweiligen Härtetemp. haben eine Verbesserung des Stahles ergeben. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 77—91. 1934.) HOCHSTEIN.

**W. S. Messkin, B. J. Ssomn und J. M. Margolin**, *Untersuchungen an Nickel-Aluminiummagnetstahl*. (Vgl. C. 1935. I. 1609.) In Ni-Al-Dauermagnetstählen MK wird die Magnetisierbarkeit genau wie bei Ni-Stählen durch den Ni-Geh. herabgesetzt, jedoch bildet sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ni u. Al eine stark ferromagnet. Phase, die wahrscheinlich eine chem. Verb. von Ni-Al-Fe darstellt, u. bei der Ätzung mit alkoh. HNO<sub>3</sub> weiß aussieht. Diese weiße Phase setzt die Max.-Induktion u. Remanenz der Legierung herauf u. bewirkt bei einer bestimmten Verteilung u. Teilchengröße eine sehr hohe Koerzitivkraft. Je größer die Menge u. je größer die sich aus der festen Lsg. ausscheidenden weißen Phasenteilchen sind, um so niedriger ist die Koerzitivkraft u. der elektr. Leitwiderstand. Bei völliger Auflösl. der weißen Phase wird die Induktion u. die Koerzitivkraft stark herabgemindert. Die höchste Koerzitivkraft bei mittlerer Remanenz entsteht bei einer Teilchengröße, die mkr. noch unsichtbar ist. Dies wird durch Ausscheidungshärtung der Ni-Al-Dauermagnetstähle bei hohem Dispersionsgrad erreicht. Es ist zur Erzielung höchster Koerzitivkraft nicht die bei Ausscheidungshärtungsbehandlung übliche Warmbehandlung durch Abschrecken der Legierung aus dem Gebiet der homogenen festen Lsg. u. darauffolgendes Anlassen unbedingt erforderlich, da bereits während der Abkühlung nach dem Guß infolge erhöhter Zerfallgeschwindigkeit der übersätt. festen Lsg. die weiße Phase zur Ausscheidung gelangt. Durch Zusatz von Elementen, die die Zerfallgeschwindigkeit der festen Lsg. verringern, oder durch Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit gelingt es, die übersätt. feste Lsg. bei Raumtemp. beizubehalten u. durch Ausscheidung der überschüssig gel. Phase in hochdisperser Form beim Anlassen die Koerzitivkraft u. Remanenz zu steigern, während der elektr. Widerstand hierdurch erniedrigt wird. Die günstigste chem. Zus. der Legierung wurde bei 25% Ni u. 10% Al ermittelt. Die von MISHIMA für Ni-Al-Magnetstahl angegebenen hohen magnet. Absolutwerte sind bei genügend hoher Magnetisierungsfeldstärke erreichbar. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 60—76. 1934.) HOCHSTEIN.

**A. S. Saimowski und M. Frumes**, *Untersuchungen von Eisen-Nickel-Aluminium-Legierungen mit hoher Koerzitivkraft*. Unters. über die Ausscheidungshärtung eines Ni-Al-Fe-Dauermagnetstahls (0,04% C, 20,6% Ni, 16,5% Al) zwecks Erzielung einer hohen Koerzitivkraft. Eine Reihe von Proben wurde bis auf 1200° erhitzt u. mit verschiedener Geschwindigkeit abgekühlt. Bei einer Geschwindigkeit der Abkühlung von 0,03 bis 0,15° pro Sekunde trat schon während der Abkühlung die Ausscheidungshärtung ein. Bei weiteren Verss. wurden die Proben bei 900° abgeschreckt u. bei Temp. von 750 bis 830° 1 Stde. lang angelassen u. darauf in Öl abgekühlt. Hierauf wurde die Koerzitivkraft gemessen. Danach wurden sämtliche Proben nochmals bei 760° 1 Stde. lang angelassen u. wieder die Koerzitivkraft ermittelt. Aus dem Vergleich der erzielten Werte wird der Schluß gezogen, daß bei Temp. oberhalb 780° bereits

festen Lsg. der Komponenten besteht. Die Koerzitivkraft der untersuchten Legierung übersteigt 260 Oerstedt deswegen nicht, weil die Zus. der Legierung nur eine ungenügend hohe disperse Ausfällung der Ni-haltigen  $\gamma$ -Phase gestattet. Bei Verringerung des Al-Geh. u. Erhöhung der Ni- u. C-Geh. wird eine Vergrößerung der sich ausscheidenden  $\gamma$ -Phase u. somit eine Erhöhung der Koerzitivkraft erzielt. So wurde bei 15,5% Al, 23,5% Ni u. 0,16% C eine Koerzitivkraft von über 400 Oerstedt erreicht. Es wurde für diese Legierung auch die Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit von 1200° auf die Koerzitivkraft ermittelt u. schaubildlich dargestellt. Es wurden ferner Proben mit einer Koerzitivkraft von 500 bis 680 Oerstedt hergestellt. Es werden die Vorteile der Ni-Al-Fe-Dauermagnetlegierungen (*Mishima*-Legierungen) gegenüber den n. Cr- u. W-Stählen aufgezählt u. Verwendungsgebiete angegeben. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 4. 883—85. 1934.) HOCHSTEIN.

**A. S. Sainowski** und **A. A. Kusnetzow**, *Untersuchung von neuen Legierungen mit hoher Koerzitivkraft in starken Magnetfeldern*. Unters. der Ni-Al-Fe-Dauermagnetlegierungen von *Mishima* auf ihre magnet. Eigg. in starken Magnetfeldern. Die Permeabilität der Legierungen ist bei hoher Koerzitivkraft ( $H_c = 400-500$ ) sehr gering (nicht über 10 Gauss/Oerstedt), während gehärtete Co-Stähle eine Permeabilität von ca. 50—80 u. Cr-, W- oder C-haltige gehärtete Stähle eine solche von 100 bis 150 Gauss/Oerstedt besitzen. Sättigung der Ni-Al-Fe-Legierungen wird in Magnetfeldern nicht unter 400—7000 Oerstedt erreicht, jedoch werden prakt. hinreichende Werte für die Koerzitivkraft u. Remanenz in Feldern erzielt, die nur dreimal größer sind als die für Co-Stähle. Felder von 20000 bis 30000 Oerstedt können ansehend in solchen Fällen notwendig sein, wenn in der Legierung außer der ferromagnet. Phase noch eine paramagnet. Phase verteilt ist. Die Koerzitivkraft der Legierungen steigt mitunter bis zu 680 Oerstedt, kommt aber gewöhnlich nicht über 400—500 Oerstedt hinaus. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 4. 1246—49. 1934.) HOCHSTEIN.

**Frank Garratt**, *Neue Schnelldrehstähle*. Vf. beschreibt ausführlich Erhitzung, Ausschmieden, Wärmebehandlung, Härten u. Anlassen eines neuen Schnelldrehstahles „MoTung“ (0,76% C, 0,30% Mn, 0,30% Si, 1,60% W, 7,90% Mo, 3,85% Cr, 1,10% V), wobei er besonders auf die Oberflächenerweichung, die nicht so sehr auf den Mo-Verlust durch Bldg. von MoO<sub>3</sub> beruht, sondern durch Entkohlung hervorgerufen wird, sowie auf deren Verhütung durch Bestäuben des Werkstückes mit Borax oder Eintauchen in eine Boraxlsg. von 65—95° eingeht. Die diesbezüglich angestellten Unters. ergaben, daß bei einer Ofenatmosphäre, die 10% CO enthält, die Entkohlung des Mo-V-Stahles stärker ist als bei höheren oder geringeren Geh. an CO. Die kurvenmäßige Gegenüberstellung der Festigkeitswerte des neuen Schnelldrehstahles u. des gebräuchlichen 18—4—1-Schnelldrehstahles (18% W, 4% Cr, 1,0% V) ergeben eine höhere Härte u. Kerbzähigkeit des neuen Stahles „MoTung“. Ein Vergleich der Schlibilder beider Stähle läßt die große Ähnlichkeit der Gefügeausbldg. beider Stähle erkennen, nur sind die Carbide des Mo-V-Stahles weniger massig. (Metal Progr. 27. Nr. 6. 38—43. Juni 1935. Bridgeville, Pa., Universal Steel Co.) FRANKE.

**J. S. Ginzburg**, **L. S. Gelderman** und **A. N. Shironkin**, *Herstellung von Sägen aus Schnelldrehstahl*. Angaben über die Warm- u. Kaltverarbeitung bei der Herst. von Sägenblätter der Zus. 0,5—0,7% C, 4,5% Cr u. 17% W. Es werden behandelt das Warmwalzen, das Glühen u. Atzen der dünnen Bleche aus Schnelldrehstahl, sowie Fragen über die Herst. der Sägezähne. Verss. über das Härten u. Anlassen der fertig bearbeiteten Blätter werden ausgeführt zur Ermittlung der günstigsten Warmbehandlung. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija tsentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 134—40. 1934.) HOCHSTEIN.

**W. H. Wills**, *Praktische Beobachtungen über das Verhalten einiger Werkzeugstähle mit hohem Kohlenstoff- und Chromgehalt*. Folgende 3 Werkzeugstähle mit hohem C- u. Cr-Geh. wurden hinsichtlich ihrer Werkstoffeigg. miteinander verglichen, u. zwar 1. Cr-Stahl mit 2,4% C, 0,35% Mn, 0,30% Si, 11,5% Cr; 2. Cr-V-Stahl mit 2,10% C, 0,3% Mn, 0,25% Si, 12,00% Cr, 1% V; 3. Lufthärter mit 1,55% C, 0,3% Mn, 0,3% Si, 12,00% Cr, 0,25% V, 0,8% Mo. Die Herst. dieser Stähle, u. zwar das Schmelzen, Schmieden, Walzen, Glühen, Kaltziehen u. die Warmbehandlung, wird besprochen. Der Stahl 2 besitzt bessere Schlagfestigkeit als der Stahl 1, während die anderen Eigg. die gleichen sind. Der Lufthärtungsstahl 3 besitzt zwar eine niedrige Verdrehungsfestigkeit, hat jedoch sonst bessere Verarbeitungseigg. als Stahl 1 u. 2, so daß der

Stahl 3 für allgemeine Verwendungszwecke von hoch Cr-haltigen Werkzeugstählen am geeignetsten erscheint. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 469—94. Juni 1935.) HOCHSTR.

**P. Schafmeister** und **F. K. Naumann**, *Die Verwendung korrosionsbeständiger Stähle in der chemischen insbesondere der Stickstoffindustrie*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1935. I. 2720 im Auszug ref. Arbeit. (Techn. Mitt. Krupp 3. 100—107. Juni 1935.)

FRANKE.

**R. C. Powell**, *Werkstoffe für die Konstruktion von Wärmeaustauschern*. Übersicht über die an Werkstoffe für Wärmeaustauscher zu stellenden Anforderungen u. über die hierzu angewendeten Materialien sowie über die verschiedenen an Rohrleitungen für Wärmeaustauscher auftretenden Arten von Korrosion, wobei die Betriebsdaten zahlenmäßig für die verschiedenen Werkstoffe gegenübergestellt sind. (Oil Gas J. 34. Nr. 4. 48. 13/6. 1935.)

FRANKE.

**W. F. Furman**, *Hitzebeständiger Guß und seine Verwendung in der Petroleumindustrie*. Nach Diskutierung der Bedeutung der Analyse, der Prüfung der mechan. Eigg. u. des Korrosionswiderstandes sowie der Best. der zulässigen Beanspruchung auf Grund von Betriebsdaten an Stelle der Dauerstandsverss. bei erhöhten Temp. geht Vf. auf die Herst. u. Zus. von Rohrstützen aus Cr-Ni-Stahl von verschiedener Herkunft u. auf die Verbesserung ihres Korrosionswiderstandes durch Zugabe von W, Mo u. Ti ein. (Oil Gas J. 34. Nr. 4. 44—45. 13/6. 1935.)

FRANKE.

**Byron B. Morton**, *Verwendung von nickelhaltigen Legierungen bei Ölraffinationsanlagen*. Vf. gibt eine Übersicht über die für Ölraffinationsanlagen bei den verschiedensten Temp. benötigten Werkstoffe, wobei besonders Eigg. u. Verwendung der auf Ni-Basis legierten Werkstoffe eingehend beschrieben werden u. zwar für tiefe Temp. Ni-Stahl (2,5—5% Ni), 18-8-Stähle u. Monelmetall, für mittlere Temp. Ni-Resist, Monelmetall u. Ni-Hard, ein mit 4—6% Ni u. 1,25% Cr legiertes Gußeisen, das wegen seiner großen Härte ( $H_B = 600$ ) besonders verschleißfest ist, sowie 18-8-Stahl mit Zusatz von Mo u. Ni-haltige Legierungen mit 80% Cu u. 20% Ni bzw. 70% Cu u. 30% Ni u. für hohe Temp. ein Stahlguß mit 25—30% Cr u. 10—14% Ni. (Oil Gas J. 34. Nr. 4. 49—50. 64. 13/6. 1935.)

FRANKE.

**P. K. Pigrow**, *Zweites Rösten von Zinkkonzentraten*. Betriebsunterss. über das Fertigrösten von Zinkkonzentraten der Zus. ca. 45% Zn, 2—6% Pb, 0,7—3% Cu, 31% S, 7,6—12% Fe, 0,25—1,1% Mn, 0,25—3%  $Al_2O_3$ , 0,4—2,5% CaO, 0,2% MgO, 2,6—3,5%  $SiO_2$  in Dwight-Lloyd-App. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 9. Nr. 7. 74—92. 1934.)

HOCHSTEIN.

**E. T. Richards**, *Verunreinigungen der Laugen bei der Herstellung von Elektrolytzink*. Bei der Herst. von Elektrolyt-Zn durch Laugung des in gerösteten Zn-Erzen befindlichen ZnO mit verd.  $H_2SO_4$  beeinflussen die Verunreinigungen einerseits den Wirkungsgrad der Elektrolyse, andererseits die technolog. Eigg. des Zn. Am schädlichsten sind As u. Sb: Stromausbeute sinkt, die Kathoden fallen schwammig, dunkel u. streifig aus, zulässiger Gesamtgeh. beider Bestandteile 1 mg/l. Cu wirkt stark lösend auf Zn (Lokalelemente), doch sind bis Cu 5 mg Cu/Liter harmlos. Al verbessert die Zn-Ausfällung. Na, K u. Mg wirken nicht nachteilig. Cd macht das Zn spröde, Gehh. sollen 0,5% nicht übersteigen. Mn wird als Dioxid an der Anode ausgefällt u. bildet dort eine schützende Schicht. Co u. Ni wirken korrodierend auf die Kathoden. Fe verschlechtert nur in größeren Mengen die Stromausbeute. Ebenso neigt auch Cl nur in größeren Mengen zur Korrosion der Pb-Anoden. — Die meisten Verunreinigungen werden bei der Neutralisation der Laugen durch Zusatz von Kalk oder Röstgut entfernt. Danach sind noch Cu, Cd, Ni, Co vorhanden, die durch Zusatz von Zn-Staub u. Erhitzen auf 80—90° ausgefällt werden. Einzelheiten dieser Reinigungsvorgänge werden beschrieben. (Metallbörse 25. 161—62. 193—94. 13/2. 1935.)

GOLDBACH.

**P. S. Titow** und **I. N. Nikonow**, *Die Widerstandsfähigkeit von Anoden aus Blei-Legierungen bei der elektrolytischen Zinkherstellung*. Es wurde zunächst der Grad der Widerstandsfähigkeit von Anoden aus Elektrolytblei bei der Herst. von Elektrolyt-Zn untersucht. Hierbei war der Grad der Zerstörung der Anoden direkt proportional der Dauer der Elektrolyse u. der Stromdichte. Untersucht wurden ferner binäre Pb-Legierungen mit verschiedenen Gehh. an Bi, Sb, As u. Ag. Alle Pb-Legierungen mit Bi waren weniger widerstandsfähig als reines Pb. Pb-Legierungen mit bis zu 10% Sb waren etwas widerstandsfähiger als reines Pb bei Strom-D.D.  $d = 400$  A/qm u. weniger widerstandsfähig als reines Pb bei  $d = 1000$  u.  $1200$  A/qm. Analoge Beobachtungen wurden bei den binären Pb-As-Legierungen mit bis zu 1% As gemacht. Starke Erhöhung der Widerstandsfähigkeit zeigten die Pb-Ag-Legierungen; so war eine Legierung



mit 2—2,5% Ag 20—25-mal so widerstandsfähig als Anoden aus reinem Pb. Bei Ag-Gehh. über 2,5% erniedrigt sich wieder die Widerstandsfähigkeit. Ebenso wurde eine starke Erhöhung der Widerstandsfähigkeit beobachtet bei Zusatz von Ag zu den binären Pb-Legierungen mit As, Sb u. Bi. Diese Legierungen sind jedoch weniger widerstandsfähig als die Pb-Ag-Legierungen bei Erhöhung des Säuregeh. u. der Temp. des Elektrolyten. — Das Anodenpotential von reinem Pb betrug in den untersuchten Lsgg. bei  $d = 400 \text{ A/qm} + 1,583 \text{ V}$  u. bei  $d = 1200 \text{ A/qm} + 1,590 \text{ Volt}$ . Das Anodenpotential der untersuchten binären Legierungen war etwas höher, im Mittel etwa um 0,05 Volt. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetye Metally*] 9. Nr. 6. 53—62. 1934. Elektrochem. Lab. d. Moskauer Inst. f. Nichteisenmetalle u. Gold.) HOCHSTEIN.

**M. D. Sudin**, *Mechanische Eigenschaften von Elektrolytzink*. Weiches Elektrolyt-Zn rekristallisiert während der ununterbrochenen Auswalzung in feine Kristalle, die ihre Größe bei Erwärmungen bis zu 200° fast nicht verändern. Bei einer Erwärmung jedoch über 250° werden die Kristallkörner grob, wodurch eine starke Erniedrigung der mechan. Eig. des Zn bedingt ist. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetye Metally*] 9. Nr. 7. 116—26. 1934.) HOCHSTEIN.

**S. M. Jassjukewitsch** und **W. Ja. Tschumarow**, *Eine Kombinationsmethode zur Anreicherung von Zinnerzen aus dem Khapcheranga-Sulfidgebiet*. Die Arbeit behandelt Verss. zur Anreicherung von Sn-armen Erzen aus dem Khapcheranga-Gebiet an Sn nach 5 verschiedenen Arbeitsmethoden, die auf magnet. Separation u. Flotation der Erze beruhen. Aus Erzen mit ca. 3% Sn wird ein Konzentrat von folgender Zus. erhalten: 14,7% Fe, 2,76% SiO<sub>2</sub>, 0,26% MgO, 0,54% CaO, 47,7% Sn (= 77% Sn-Gewinnung aus dem Erz). Bei Sn-reicheren Erzen glaubt der Vf. eine Sn-Ausbeute bis zu 80% zu erreichen. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetye Metally*] 9. Nr. 6. 25—37. 1934. Anreicherungs-Lab. von Minzvetmetsoloto.) HOCHSTEIN.

**A. A. Bulach**, *Versuche zur Entschwefelung von Zinn und Zinnlegierungen*. Nach Angaben des Vf. wirkt Zusatz von NaOH auf geschmolzenes Sn bzw. Sn-Legierungen günstig auf die Entschwefelung ein; NaOH-Zusatz soll der sonst für diesen Zweck angewandten Seigerung überlegen sein. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetye Metally*] 9. Nr. 8. 115—16. 1934.) JUNGER.

**D. M. Tschishikow** und **M. N. Ssokolow**, *Gebrauch von reinem Sauerstoff bei der Raffinierung von Blei*. Die Verwendung von reinem O<sub>2</sub> ergab bei der Raffinierung von Werksblei zur Entfernung von Zn, As, Sb u. Sn bei Temp. von 350 bis 500° nicht die erhofften Resultate, da durch die verhältnismäßig lange Dauer der Verss. ca. 40—47% Bleiglätte gebildet wurde. Zufriedenstellende Resultate wurden erreicht beim Durchblasen von reinem O<sub>2</sub> durch die Schmelze bei einer Temp. von 860—900°. In diesem Temp.-Gebiet werden innerhalb 5—10 Min. das Zn bis auf tausendstel u. Sn bis auf hundertstel % entfernt. Die nicht bis zu Ende durchgeführten Verss. zeigten ferner, daß bei Temp. von 860 bis 900° die Zeit für die Entfernung von As u. Sb noch weiter gekürzt werden kann. Infolge der wesentlichen Zeitverkürzung betrug bei den Verss. im Temp.-Gebiet von 900° der Anfall an Glätte nur 4—5,5%. Vergleichskurven zeigen die intensivere Wrkg. bei Verwendung von reinem O<sub>2</sub> im Vergleich zu Luft u. hierdurch auch eine größere Verkürzung der Rk.-Dauer. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetye Metally*] 9. Nr. 7. 59—73. 1934. Metallurg. Lab. f. Schwermetalle von Minzvetmetsoloto.) HOCHSTEIN.

**W. S. Ssokolow**, *Verwendung von Chloriden, die bei der Raffination von Blei durch Chlor erhalten werden*. Es wurden die bei der Cl-Raffination von Pb gewonnenen Chloride folgender Zus. zur Darst. von ZnCl<sub>2</sub> verwendet: 15,45—35,5% Pb, 25,4 bis 40,7% Zn, 26,2—37,5% Cl, 0,75—1,7% Fe. Hierbei beträgt die Ausbeute an ZnCl<sub>2</sub> etwa 98%. Zur Reinigung der Lsgg. von Fe muß unbedingt gasförmiges Cl verwendet werden. Das erhaltene ZnCl<sub>2</sub> ist frei von schädlichen Beimengungen. Die PbCl<sub>2</sub>-haltigen Rückstände werden verwendet zur Entzinkung von Pb sowie zur Herst. von Farben u. chem. reinem PbCl<sub>2</sub>. (Nichteisenmetalle [russ.: *Zwetye Metally*] 9. Nr. 6. 72—78. 1934.) HOCHSTEIN.

**Maurice Rey**, *Flotation oxydischer Kupfererze mit Fettsäuren und deren Alkalisalzen*. Vf. stellt zunächst fest, daß Öl-, Palmitin- u. Stearinsäure in alkal. Trübe wie starke Sammler, dagegen nicht wie Schäumer wirken. Die Alkalisalze der genannten Säuren verhalten sich entsprechend. Natriumpalmitat u. -stearat wirken nur schäumend, wenn unmittelbar nach deren Zugabe flotiirt wird oder wenn im Überschuß zugegeben. (Vgl. LUYKEN u. BIERBRAUER, C. 1929. I. 3030.) Da diese Alkalisalze in W. starke Schäumer sind, war dieses Verh. näher zu untersuchen. Die Verss. wurden

mit Malachit aus Haut-Katanga durchgeführt. Es zeigt sich, daß bei der Einw. von Natriumoleat aus Malachit nicht Natriumoleat aus der Lsg. verschwindet u. vom Erz aufgenommen wird, sondern Ölsäure. Die Ölsäure verschwindet infolge einer Adsorption oder einer chem. Rk. Zunahme des pH-Wertes bewirkt Zunahme der schäumenden u. Abnahme der sammelnden Eigg. der Fettsäuren oder deren Alkalisalze. (Engng. Min. J. 136. 221—22. Mai 1935. Lüttich, Univ.) K. WOLF.

**S. Ch. Tonakanow**, *Bessemerprozeß für Kupferstein mit Elasen von an Sauerstoff angereicherter Luft*. Bei den vom Vf. durchgeführten Verss. wurde ein Konverter von 300 mm innerem u. 800 mm äußerem Durchmesser mit 160 mm Durchmesser am Maul bei 3 cbm Luft/Minute benutzt. Es wurde Kupferstein von der Zus. 23,98% Cu, 48,48% Fe, 26,39% S oder 50,40% Cu, 25,15% Fe, 23,60% S verblasen. Die Anreicherung der Blasluft an O<sub>2</sub> erfolgte aus Flaschen. Die Temp. im Konverter während des Blasens betragen 1150—1250°. Die Unterss. betrafen die Intensität des Durchblasens an mit O<sub>2</sub> angereicherter Luft (21—38% O<sub>2</sub>-Geh. der Luft), das Temp.-Gebiet im Konverter, den Einfluß der an O<sub>2</sub> angereicherten Luft auf die Bldg. von Eisenoxiden, den Übergang von Cu in die Schlacke, die Güte des erblasenen Cu u. den Einfluß der mit O<sub>2</sub> angereicherten Luft auf die Widerstandsfähigkeit der Konverterauskleidung. Die Verss. ergaben keinerlei prakt. Schwierigkeiten, so daß der Vf. auf Grund der erzielten günstigen Resultate die Anwendung von mit O<sub>2</sub> angereicherter Luft im großen Maßstab für den üblichen Konverterbetrieb in der Praxis empfiehlt. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 9. Nr. 6. 37—52. 1934.) HOCHSTEIN.

**N. N. Baraboschkin und A. Gajew**, *Behandlung von Elektrolytschlamm auf der Nizhni Kyshtym-Hütte*. Mechan. u. chem. Verarbeitungsverf. von Schlamm, der bei der Elektrolyse von Schwarzkupfer erhalten wird. Der Schlamm besitzt die Zus. 14,84—26,97% Cu, 30,1—49,7% Ag, 0,86—4,17% Au, 3,2—11,10% Pb, 0,1 bis 1,53% Bi, 0,2—3,61% Sb, 0,1—0,61% As, 4,8—18,1% Se, 0,3—1,1% Te, 10,8 bis 13,64% SO<sub>4</sub>, 0,3—0,5% Fe, 4,0—8,4% SiO<sub>2</sub>, 0,5—2,51% CaO, 0,9% Ni. Beschreibung der Aufbereitung, des oxydierenden Glühens bei Temp. über 600° u. des Schmelzens bei Temp. von 1150 bis 1200°. Bei dem von den Vff. angewendeten Verf. werden 92,78% Ag u. 96,38% Au aus der im Elektrolytschlamm enthaltenen Gesamtmenge gewonnen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 9. Nr. 7. 35—58. 1934.) HOCHST.

—, *Einfluß der Gießtemperatur auf die Eigenschaften des Bronze-gusses*. Zu hohe Gießtemp. erzeugen grobes Korn, Porosität, Seigerung u. das „Schwitzen“ der Oberfläche. Schädlichkeit zu niedriger Gießtemp. wird häufig unterschätzt. Aus der Literatur werden für einige Bronzen optimale Gießtemp. angegeben. Einfluß von Glühbehandlungen auf die durch bestimmte Gießtemp. hervorgerufenen physikal. Eigg. Über die zweckmäßigsten Gieß- u. Glühtemp. gehen die Ansichten stark auseinander (einige Zitate). (Metallbörse 25. 339. 370. 403. 434. 467. 13/4. 1935.) GOLDB.

**L. A. Ward**, *Desoxydation und Entgasung von Gelbguß*. Gekürzte Fassung von C. 1935. I. 3843. (Foundry Trade J. 52. 89—126. 1935.) GOLDBACH.

**B. F. Rukin**, *Untersuchung der Herstellungsprozesse von Nickelchromdraht*. Infolge der stetig wachsenden Bedeutung der Nickelchromdraht-Herst. für die russ. Industrie untersucht der Vf. die einzelnen Arbeitsprozesse bei der Herst. eines Drahtes aus 65,5—70% Ni, 16—17% Cr, 13—16% Fe, 1—1,5% Mn. Als Rohmaterialien werden verwendet Ferrochrom mit 55,31% Cr, 42,44% Fe, 0,18% C, 1,94% Si, 0,06% Cu, ohne S, P u. Mn, ferner Cr mit 97,5—98,5% Cr, Mn mit 92—88% Mn, bis 4,35% Fe, bis 5,65% Si, 0,53% Al, 0,44% P, 2,58% Cu, 0,08% C, 0,3% S sowie Ni mit 99,4—80% Ni, Weichisen mit 0,1% Fe u. Mg mit 99,5—98,8% Mg. Es werden behandelt die Auswahl der chem. Zus. von Ni-Cr-Draht, die Zustellung der Schmelztiegel, die Gattierung, das Schmelzen, die Desoxydation, die Herst. der Blöcke, das Schmieden u. Walzen, das Ziehen des Drahtes sowie die mechan. Eigg. des fertig gezogenen Drahtes. Es wird festgestellt, daß die Verarbeitung der Blöcke auf Draht stets vor dem Walzen mit einer sehr starken Ausschmiedung eingeleitet werden muß, damit die Anzahl der Durchzüge im Drahtwalzgerüst möglichst verringert wird. Das Schmelzen der Ni-Cr-Legierungen findet zweckmäßig in mit Magnesit gefütterten Graphittiegeln bei Temp. bis 1600° in mit Öl gefeuerten Öfen statt. Die Stärke des hergestellten Drahtes betrug 6,5—0,5 mm Durchmesser. Das Ziehen auf noch dünnere Querschnitte erfordert sehr leistungsfähige Ziehmaschinen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 9. Nr. 6. 81—100. 1934.) HOCHSTEIN.

**V. Charrin**, *Die französischen Wolframlager*. Zusammenfassende Übersicht: Verwendung des Metalls. — Erze u. Aufbereitung. — Welthandel. — Beschreibung der

Lager von Leucamp, Montmins, Vaulry u. Cieux, Montbelleux u. a. (Größe, Produktionsumfang, Eigentümer usw.). (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. 38. 166—68. 1939 bis 201. 15/4. 1935.) REUSCH.

**Nikolajew und Koltypin**, *Schmelzen von Kryolith*. Unterss. über die Flüchtigkeit von verschiedenen Kryolitharten (Grönland., Polewsk., synthet. sowie künstlicher Kryolith mit Überschuß des letzteren von 18%  $AlF_3$  oder von 7% NaF) bei 850 u. 1000°. Ferner wurde untersucht der Einfluß von 5 u. 10%  $SiO_2$ , von Feuchtigkeit u. von  $AlF_3$  auf die Flüchtigkeit der Kryolitharten bei 850 u. 1000°. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 8. 38—43. 1934.) HOCHSTEIN.

**B. Gesch.**, *Wege zur Erhöhung der Produktivität des Wolchow-Tonerdewerkes*. Vorschläge des Vf. hinsichtlich der Vergrößerung der Erzeugungsanlagen, der Anwendung wirtschaftlicher Arbeitsmethoden, der Verwendung eines neuen Rohstoffes (Bauxit) u. der Verbesserung der einzelnen Herst.-Verff. (Sinterung, Auslaugung, Carbonisierung) zwecks Erhöhung der Ertragssteigerung des Wolchow-Tonerdewerkes. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 8. 4—12. 1934.) HOCHSTEIN.

**Harold Silman**, *Das Umschmelzen von Aluminiumschrott*. Vorreinigung, Schmelzpraxis, Flußmittel, Raffination. Rückblick auf ältere Verff. (Metal Ind., London 46. 667—68. 21/6. 1935.) GOLDBACH.

**G. W. Akimow und A. S. Oleschko**, *Untersuchung der Gefügekorrosion der Aluminiumlegierungen*. Es werden Unterss. über die Gefügekorrosion der binären Gußlegierungen Al (Zn, Cu, Fe, Mn, Ni) u. Al-Mg-Si mit den Bestandteilen der Mischkristalle (intermetall. Verb.) angestellt, wobei aus der unmittelbaren mkr. Beobachtung des Korrosionsprozesses in 3%ig. NaCl-Lsg. mit Verwendung des Indicators geschlossen werden kann, daß trotz der Anwesenheit einer Oxydhaut die Strukturbestandteile der Al-Legierung Anoden- u. Kathodenteile werden, entsprechend ihrer Elektrodenpotentiale. So wird im Al-Zn-System die Korrosion von der Ungleichartigkeit der Oberfläche jedes einzelnen Korn hervorgerufen. Es wurde festgestellt, daß die Korngrenzen u. der Bereich der Korngrenzen in erster Reihe Anodenteile werden, was durch die ungleichmäßige Zn-Konz. im Legierungskorn zu erklären ist. Die Zn-Konz. wächst vom Zentrum zur Oberfläche, wodurch das Potential des an die Grenze anliegenden Bereiches vermindert wird. Abgesehen von dem Wachsen der Zn-Konz. vom Zentrum zur Peripherie, kann die Ungleichartigkeit der Kornfläche abhängen von den vorläufig noch nicht entdeckten Eigentümlichkeiten des Aufbaues des Al-Zn-Mischkristalls u. von der Ungleichmäßigkeit der natürlichen Schutzhaut. Im Al-Cu-System vollziehen sich die Ausscheidungen von Cu-Al-Kathodenteile u. Al-Cu-Mischkristallanodenteile. Die Potentiale dieser Bestandteile in 3%ig. NaCl bei 18° gegen die Normalwasserstoffelektrode betragen nach den Bestst. der Vff. —0,371 V u. —0,44 V (für  $Al_2$ ). Die Cu- $Al_2$ -Verb. in der Struktur der Legierung trägt zur Korrosion bei. Besonders rasch werden jene Bereiche des Al-Cu-Mischkristalls zerstört, welche zum Bestand der längs der Korngrenze liegenden Al/Cu- $CuAl_2$ -Eutektik gehören, wodurch wahrscheinlich die Tendenz der Legierung dieser Art zur interkristallit. Korrosion bedingt ist. Im Al-Fe-System spielen die  $FeAl_3$ -Einschlüsse die Rolle von äußerst starken Kathoden (rasche Färbung). Wenn die kleine Menge von Fe (bis 0,3% Fe), die den Mischkristall im Al bildet, nicht in Betracht gezogen wird, u. wenn das Kristallitenpotential des Al-Fe-Mischkristalls dem Potential des reinen Al ungefähr gleichgestellt wird, so betragen den Messungen nach die Potentiale von Al u.  $FeAl_3$  in 3%ig. NaCl bei 18° gegen die Normalwasserstoffelektrode für Al ~ —0,55 u. für  $FeAl_3$  —0,14—0,20 Volt. Die Färbungsgeschwindigkeit des  $FeAl_3$ -Bestandteiles im Aluminindicator steht in voller Übereinstimmung mit der Größe des Elektrodenpotentials von  $FeAl_3$  in bezug auf Al. Ebenso wie bei den Al-Cu-Legierungen ist eine besonders intensive Korrosion auf den in unmittelbarer Nähe der  $FeAl_3$ -Einschlüssen liegenden Al-Bereichen zu beobachten. Im Al-Mn-System spielen die Einschlüsse der intermetall. Verb. von  $MnAl_3$  die Rolle von sehr schwachen Kathoden, was der raschen Steigerung der Kurve im Gebiet der negativen Werte des Elektrodenpotentials dieses Gefügebestandteiles entspricht. Im Al-Ni-System sind die intermetall. Verb. von  $NiAl_3$  schwache Kathoden, während im Al-Mg-Si-System die intermetall. Verb. von  $Mg_2Si$  eine starke Anode ist, was der Größe ihres Elektrodenpotentials entspricht. Infolge der unbedeutenden Größe der  $Mg_2Si$ -Einschlüsse (im Vergleich zu der Fläche des Mischkristalls) u. der großen Differenz zwischen den Potentialen Al/Mg/Si- $Mg_2$  (0,6—0,7) werden diese Einschlüsse zerstört. (Korros. u. Metallschutz 11. 125—32. Juni 1935.) FRANKE.

**J. P. Wetherill**, *Magnesium-Koballegierungen*. Bericht über Unterss. an Mg-Co-Legierungen mit bis 4,79 Gewichts-% Co. Die DD., Härten u. Mikrostrukturen werden bestimmt. Extrapolation der Kurve Zus./F. deutet auf ein Eutektikum mit 5% Co bei 635° hin. (Metals and Alloys 6. 153. Juni 1935.) JUNGER.

**S. A. Pogodin**, *Herstellung und Eigenschaften von reinem Mangan*. Infolge der hohen chem. Aktivität von Mn sind zu seiner Red. aus Oxyden sehr energ. Red.-Mittel bei hohen Temp. erforderlich. Hiervon werden besprochen: C, Al (Methode nach GOLDSCHMIDT), H<sub>2</sub>, Mg, Ferrosilicium, Ca u. Silicoalcium. Besprechung der Darst. von reinem Mn aus geschmolzenen Salzen u. zwar durch Metallred. aus Mn-Chloriden oder -Fluoriden durch Verwendung von Na oder Mg oder durch Elektrolyse der geschmolzenen Salze unter Verwendung einer C-Kathode u. Cu-Anode. Ferner Besprechung der Methoden der Darst. von reinem Mn aus wss. Lsgg. u. zwar die Red. durch Natrium-Amalgam oder durch Elektrolyse der wss. MnCl<sub>2</sub>- oder MnSO<sub>4</sub>-Lsgg. Angaben über die Durchführung der einzelnen Prozesse u. des erreichbaren Reinheitsgrades von Mn. Die größte prakt. Bedeutung von allen Darst.-Methoden besitzt nach Ansicht des Vf. die GOLDSCHMIDT-Methode. Der hierbei erreichbare Reinheitsgrad beträgt 98—99%. Als weiteres Reinigungsverf. eines auf diesem Wege hergestellten Mn wird die Vakuum-Sublimationsmethode unter Angabe der Methodik des Verf., der Ausführungsapp. u. des erzielten Reinheitsgrades (Entfernung von C bis auf 0,001% u. von Si bis auf 0,002%) besprochen. Besprechung der physikal. Eigg. von reinem Mn (metall. Aussehen, Härte, Korrosionsbeständigkeit). Der F. wurde bei 1244° ± 3° ermittelt u. 4 Umwandlungspunkte im festen Zustande bei 1191° ± 3°, 1024° ± 2°, 742° ± 1° u. bei 682° ± 1° festgestellt. (Metallurg [russ.: Metallurg] 10. Nr. 2. 101 bis 110. Febr. 1935. Leningrader Industrie-Inst.) HOCHSTEIN.

**H. C. H. Carpenter**, *Alte und neue Legierungen*. Allgemeine Übersicht über die Erforschung der Metalllegierungen. Eigg. der Legierungen hängen sowohl von der Zus., wie von der mechan. u. therm. Behandlung ab. Die Gußlegierungen enthalten meist ein Eutektikum (Gußeisen, Al-Cu, Al-Si). Bronze weist ein Eutektoid auf, Messing dagegen Mischkristalle. Die meisten Knetlegierungen erstarren als feste Lsgg. (Stahl, Messing, Cu-Ni, härtbare Al-Legierungen). Die härtbaren Legierungen erstarren als feste Lsgg. u. machen im festen Zustand strukturelle Umwandlungen durch. Unabhängig von der Wärmebehandlung kann Kaltverformung die Härte steigern. (Metall Ind., London 46. 509—12. Engineer 159. 492—94. 10/5. 1935.) GOLDBACH.

**M. G. Oknow**, *Die Löslichkeit von Metallen mit hohem Schmelzpunkt in Metallen mit niederm Schmelzpunkt*. Besprechung der binären Gleichgewichtszustände von Metallen mit hohem in solchen von niederm F. Wiedergabe folgender Zustandsdiagramme: Sb-Pb, Zn-Sn, Pb-Bi, Sb-Bi, Ag-Sb, Mg-Zn, Cu-Zn, Ag-Zn, Cu-Cd, Fe-Sb, Ni-Zn, Ni-Al, Fe-Al u. Cu-Sn. Angaben über die bei den einzelnen Systemen sich ergebende Lsg.-Fähigkeit der Komponenten (Konz.), der sich bildenden Eutektica, chem. Verb. u. der Temp. (Metallurg [russ.: Metallurg] 10. Nr. 2. 17—30. Febr. 1935.) HOCHSTEIN.

**Karl Becker**, *Ziehwerkzeuge aus Hartmetall*. 15—20% der Gesamterzeugung von Hartmetall wird für Düsen u. Ziehsteine verbraucht. Hartmetallziehsteine am besten zum Ziehen von harten Werkstoffen (W, Mo, Bronze, Stahl) geeignet. Bei weichen Werkstoffen führt die unvermeidliche Porosität des Hartmetalls zum Verschmieren, was bei Erwärmung des Steins Haarrisie verursacht. Die Leistung eines Steines für eine durchgezogene Menge Draht schwankt stark (Beispiel Cu-Draht). Für besonders hohe Ziehleistungen, die mit starker Erwärmung verbunden sind, muß die Fassung des Steines aus einem Werkstoff bestehen, dessen Wärmeausdehnungskoeff. dem des Hartmetalls nahekommt. Hierfür ist Ni-Stahl mit 39—45% Ni geeignet. (TZ prakt. Metallbearbeitg. 45. 275—76. 25/6. 1935. Berlin-Lichterfelde.) GOLDBACH.

**Henri Brasseur**, *Einige Anwendungen der Röntgenstrahlen*. Kurze elementare Angaben über die Methodik der Kristallstrukturanalyse u. einige Anwendungen in der Metallkunde: Formen des Fe, Zustandsdiagramme, Kristallitgröße, Fasertextur. (Rev. univ. Mines, Métallurgie, Trav. publ. [8] 11. (78). 238—39. Mai 1935.) SKALKS.

**M. Sheldak**, **G. Kurdjumov** und **A. Protopopow**, *Röntgenographische Bestimmung der inneren Spannungen*. Es werden verschiedene Methoden der röntgenograph. Best. von in Metallen durch plast. Verformungen verbleibenden Spannungen angegeben. Beschreibung einer Kammer für genaue Best. der Gitterparameterausmessungen. Formeln zur Berechnung der Röntgenogramme. Betrachtungen über den Einfluß verschiedener Faktoren (Temp., Oberflächenbeschaffenheit der Probe,

Ungleichmäßigkeit der festen Lsg., Best. der absol. Größe der Spannungen) auf die Genauigkeit der Ausmessungen. Prüfung der Meßgenauigkeit. Ausmessung der Verteilung von tangentialen u. radialen Spannungen in einem von 650° abgeschreckten Stahlzylinder. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 631—40. 1934.) HO.

F. K. Ziegler, *Die Feststellung innerer Fehler durch Röntgenstrahlen*. An Hand von verschiedenen Aufnahmen beweist Vf., daß die moderne Röntgenunters. in der Lage ist, alle von außen unsichtbaren inneren Fehler, die die Haltbarkeit eines legierten Werkstückes beeinflussen können, wie Schrumpfrisse, Gasblasen, nichtmetall. Einschlüsse usw., eindeutig nachzuweisen, ferner daß die Anwendung des Röntgenverf. auch bei ungleichen Oberflächen u. verschiedenen starken Querschnitten leicht anwendbar ist, u. daß diese Methode scharf zwischen Fehler verschiedenen Charakters unterscheidet. (Metal Progr. 27. Nr. 6. 45—48. Juni 1935. Elyria, Ohio, The Electro Alloys Co.) FKE.

—, *Herstellung und Verwendung von breit ausgewalztem Metall*. Herst., Verarbeitung u. Verarbeitungsmaschinen sowie Verwendung von breit ausgewalztem Metall in Blech- u. Bandform zum Hoch-, Brücken- u. Straßenbau. (Canad. Machinery manufactur. News 46. Nr. 6. 15—16. 38. Juni 1935.) HOCHSTEIN.

M. S. Maximenko und J. M. Markowski, *Chemische Wirksamkeit von kohlenstoffhaltigem Material im elektrischen Lichtbogen*. Unters. über die chem. Wirksamkeit von C-haltigen Materialien (Einsatz, Elektroden) in elektrometallurg. Prozessen. Verss. in N<sub>2</sub>-, Ar-, H<sub>2</sub>- u. CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen. Der Einfluß von Gleich- u. Wechselstrom, der Stromdichte, der Zus. der Elektroden (Graphit, Naphthakoks) auf die Zerstäubung der Elektroden. Bldg. von C-Dampf, von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. CO im elektr. Lichtbogen. Besprechung der durch die Rk.:  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$  entstehenden Elektrodenverluste in Abhängigkeit von der Stromdichte, Spannung u. Elektrodenzus. Der Vf. kommt zu dem Schluß, daß durch die Erhöhung der Stromdichte in den Elektroden u. der Spannung im Lichtbogen die Zerstäubungs- bzw. Verdampfungsverluste der Elektroden u. des Einsatzes vergrößert werden. Durch die Zerstäubung bzw. Verdampfung der Elektroden u. des C-haltigen Einsatzes wird die Geschwindigkeit des Red.-Prozesses erhöht. Ferner wird eine Reihe von in Elektroöfen auftretenden Erscheinungen erklärt u. zwar der Geh. an C in den Ofenabgasen beim Schmelzen von CaC<sub>2</sub>, P, Ferrolegierungen u. bei anderen Prozessen sowie der Geh. an freiem C im CaC<sub>2</sub>, Ferrosilicium, P-Rohstoff u. in anderen Legierungen, ferner der Geh. an C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in den Ofen gasen für den Fall, daß der Einsatz H<sub>2</sub> entwickelt u. die hohe Konz. an CO entsprechend der Gleichung:  $\text{CO}_2 + \text{C} \text{ (Zerstäubung) } \rightleftharpoons 2\text{CO}$ . Es wird die Verwendung von Graphit-elektroden bei der Herst. von Ferrochrom u. Ferromangan mit niedrigem oder fehlendem C-Geh. empfohlen, da diese im Vergleich zu den Kohlenelektroden weniger zur Aufkohlung der Ferrolegierungen neigen. (Metallurg [russ.: Metallurg] 10. Nr. 2. 81—87. Febr. 1935.) HOCHSTEIN.

S. K. Sweginzew, *Mechanische Eigenschaften von Schweißnähten bei hohen Temperaturen*. Vergleich der mechan. Eigg. von Proben mit V-förmigen Schweißnähten, die mit Elektroden mit dicker Umhüllung hergestellt worden sind, mit Proben eines Stahles von niedrigem C-Geh. Die Beziehung dieser mechan. Eigg. zueinander wird mit den Tempp. zwischen 20—500° geändert, wobei das Verhältnis für die geschweißten Proben günstiger wird. Nur bei 300° werden die plast. Eigg. der Schweißnaht stärker erniedrigt als die des Stahles. Die Erhöhung der Stromstärke beim Schweißen mit Elektroden mit dicker Umhüllung verbessert die mechan. Eigg. der Schweißnaht sowohl bei n. als auch bei hoher Temp. Die Verkupferung der Elektrodenoberfläche vor dem Aufbringen der dicken Umhüllung mit einem Zusatz von 0,16 bis 0,47% Cu zum Gewicht des Elektrodendrahtes verschlechtert nicht die mechan. Eigg. der Metallschweißnaht bei n. Temp., bringt jedoch Veränderungen in den mechan. Eigg. bei den übrigen Tempp. mit sich, wobei die Veränderung bei 200, 300 u. 500° in gewissen Grade negativ u. bei 400° positiv ist. (Metal Ind. Herald [russ.: Wesnik Metallopromyschlenosti] 14. Nr. 12. 129—46. 1934. Leningrad, Schweiß-Lab. d. Zentral-Inst. f. Metalle.) HOCHSTEIN.

W. A. Dunkowitsch, *Methodik der metallographischen Kontrolle von Schweißnähten*. Angaben von makroskop. u. mkr. Unters. von Schweißnähten. Aufstellung der an sich bekannten Ätzmittel. Unters. auf Gefüge, nichtmetall. Einschlüsse, Nitride usw. Mkr. Aufnahmen von Acetylen- u. Lichtbogenschweißnähten. Besondere Angaben über die Ätzung (Mittel, Zeit u. Temp.) von Nitriden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 1101—04. 1934. Kiew, Ukrainer wissenschaftl. Unters.-Inst. f. Metallbearbeitung u. chem. Maschinenbau.) HOCHSTEIN.

**W. L. Cheifetz und J. W. Wainer**, *Zur Frage der elektrolytischen Metallüberzüge*. Unters. von 3 Sn-Bädern, die zur elektrolyt. Herst. von Metallüberzügen dienen, u. zwar von einem Cyan-, Oxalsäure- u. Schwefelsäurebad mit Zusatz von Sulfosäuren. Es wurde die Passivierung der Anoden u. die davon abhängende Veränderung in der Zus. des Cyan- u. Oxalsäurebades während der Elektrolyse sowie die Unveränderlichkeit der Zus. des Schwefelsäurebades u. deren gute Zerstreungsfähigkeit festgestellt. Ferner wurde der Einfluß verschiedener Faktoren auf das Gefüge des Nd. u. die Gleichmäßigkeit seiner Verteilung auf der Kathode untersucht. Es wurde festgestellt, daß das H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Sn-Bad mit Zusatz von Kresolsulfosäure u. Leim wegen seiner Eig., sich bei der Elektrolyse nicht zu verändern, u. wegen seiner guten Zerstreungsfähigkeit die Möglichkeit gibt, die Elektrolyse mit hoher Stromdichte durchzuführen. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 165—80. 1934.)

HOCHSTEIN.

**Harold Silman**, *Die Herstellung von Aluminiumplattierungen*. Schilderung des Aufbringens von Al-Deckschichten durch Tauchen, Calorisieren, Aufspritzen u. Warmwalzen. (Metal Ind., London 46. 358. 29/3. 1935.)

GOLDBACH.

**J. I. Dyrmont und S. D. Goldenberg**, *Die Wichtigkeit der vorausgehenden Oberflächenbehandlung von Eisengegenständen zur Herstellung eines korrosionswiderstandsfähigen Phosphatüberzuges durch das Parkerisierungsverfahren*. Die von den Vff. durchgeführten Verss. zeigen die große Bedeutung einer Vorbehandlung vor dem Parkerisieren hinsichtlich des Korrosionswiderstandes des Phosphatüberzuges. So sollen die Gegenstände vor dem Parkerisieren geätzt u. darauf sorgfältig mechan. gereinigt werden. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 158—64. 1934.)

HOCHSTEIN.

**E. Belani**, *Bitumen als Schutz gegen die Korrosion des Bleies*. Übersicht über die bei Pb auftretenden Korrosionserscheinungen u. über die gegen chem. u. elektr. Korrosion des Pb angewandten Schutzmaßnahmen, wobei Vf. besonders ausführlich auf die Bitumina, soweit diese für die Herst. teerfreier Bitumenanstriche, Bitumenpapiere u. Bitumenpappen Verwendung finden, eingeht. Weiter wird auf das für diesen Zweck in Betracht kommende Lösungsm. Solventnaphtha hingewiesen u. seine Normen mitgeteilt. Es werden noch einige Asphaltlacke kurz gestreift u. der Schutz von Bleikabeln durch Bitumen u. das Auftreten von Sammelkrystallisation durch Erschütterungen bei gewöhnlicher Temp. besprochen. (Chem. Apparatur 22. Nr. 12. Werkstoffe u. Korros. 10. 29—31. 25/6. 1935.)

FRANKE.

**N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Haag, Holland, übert. von: **Herbert Peter Augustus Groll**, Emeryville, Calif., V. St. A., *Herstellung von ungesättigten Xanthogenaten* durch Umsetzung eines ungesätt. aliph. einwertigen Alkohols, der ein tertiäres C-Atom besitzt, z. B. *Isobutenol (I)*, *Isooctenol (II)*, *Isopropenylmethylcarbinol*, mit CS<sub>2</sub> in Ggw. von Alkali. — Zu 98 cem einer Lsg. von 0,21 g-Mol. KOH in I werden 17,7 g CS<sub>2</sub> unter Kühlen u. Rühren gegeben. Das abgeschiedene Xanthogenat wird abfiltriert, mit Isobutenol gewaschen u. getrocknet. — 100 g KOH in Pulverform werden bei 70° in 900 g II gel. u. mit 163 g CS<sub>2</sub> in das *K-Salz* des *Isooctenylxanthogenats* übergeführt. Die Prodd. werden bei der *Flotation* verwendet. Vgl. Aust. P. 15 859/1934; C. 1934. II. 959. (E. P. 425 192 vom 26/1. 1934, ausg. 4/4. 1935. A. Priorr. 30/1. u. 28/8. 1933.)

M. F. MÜLLER.

**Marvin W. Dundore**, Beloit, Wis., V. St. A., *Formsandbindemittel für Metall guß*. Als Form- oder Kernsandbinder sowie zum Überziehen derselben wird ein Bindemittel vorgeschlagen, bestehend aus einem Rk.-Prod. von Kautschuk mit einer S-haltigen Verb., welche die Gruppe R—SO<sub>2</sub>—X enthält, in der R = H oder ein Radikal u. X eine Cl- oder eine OH-Gruppe darstellt. (A. P. 1 996 283 vom 28/1. 1929, ausg. 2/4. 1935.)

FENNEL.

**Friedr. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges.**, Deutschland, *Entfernung von Schwefel, Arsen und ähnlichen schädlichen Bestandteilen aus Eisen* durch Behandlung des fl. Eisenbades mit fl. oder dampfförmigem W., dad. gek., daß das W. dem Fe-Bad zugeführt wird, wenn der C-Geh. des Bades unter 2% beträgt. Das Verf. kann angewendet werden auf Materialien, die neben wenig C größere Mengen P, Si oder Mn enthalten, insbesondere auf ein durch einen Lupp-Prozeß gewonnenes Material, wobei die Oxydation dieser Beimengungen durch den bei der W.-Zers. freiwerdenden O<sub>2</sub> durchgeführt wird. Vorzugsweise werden dem dem Fe-Bad zugeführten W. wasserlösliche Chloride der Alkali- u. Erdalkalimetalle bzw. Fe-Chloride zugesetzt. Zur Wiederrred. der durch

den O<sub>2</sub>-Geh. des W. gebildeten Fe-Oxyde werden feste Brennstoffe auf die Oberfläche des Bades gegeben. — Es wird eine vollständige Reinigung des Stahlbades erzielt. (F. P. 773 448 vom 19/5. 1934, ausg. 17/11. 1934. D. Prior. 12/6. 1933.) HABEL.

„Sachtleben“ Akt.-Ges. für Bergbau und Chemische Industrie, Köln, Unmittelbare Herstellung von Eisen oder Stahl in drehbaren Öfen aus Fe-haltigen Erzen. Der SiO<sub>2</sub>- u. C-Geh. der Zugabe wird entsprechend der stufenweise steigenden Temp. so geregelt, daß die Bldg. des Fe-Schwammes u. der Eisenoxydulsilicatschlacken gleichzeitig erfolgt. Während der darauffolgenden Schmelze wird das bei der Umsetzung mit Kalk entstehende FeO reduziert. Der Ofen wird period. oder kontinuierlich beschickt. (Ung. P. 110 174 vom 5/10. 1933, ausg. 15/6. 1934. D. Prior. 6/10. 1932.) KÖNIG.

William J. Kelly, Elkins, W. Va., V. St. A., Regelung der Kohlenstoffstruktur im Eisen. Weißes Gußeisen mit 3–4% C wird in höchstens 45 Min. auf ca. 955° wiedererhitzt, auf dieser Temp. höchstens 15 Min. gehalten, innerhalb höchstens 45 Min. auf ca. 675° abgekühlt u. dann n. auf Raumtemp. gekühlt. — Durch Regelung der Zeit kann das Verhältnis von gebundenem zum graphit. C geregelt werden. (A. P. 1 986 401 vom 19/12. 1930, ausg. 1/1. 1935.) HABEL.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: Klaus Bonath und Carl Albrecht, Cronberg, Taunus), Härtesteigerung von Eisen, Stahl und deren Legierungen durch Zementieren bzw. Nitrieren in schmelzfl. Cyanidbädern, dad. gek., daß die zu behandelnden Gegenstände als Anoden in dem unter der Einw. elektr. Gleichstromes stehenden Schmelzbad untergebracht werden. Die Stromdichte des anzuwendenden Gleichstromes soll ca. 0,1–50 Amp./qdm u. mehr betragen. — Es wird eine wesentliche Beschleunigung der Einführung der härtenden Elemente u. eine erhöhte Härtewrkg. erzielt. (D. R. P. 608 257 Kl. 18 c vom 9/6. 1931, ausg. 19/1. 1935.) HABEL.

Allgheny Steel Co., übert. von: William E. Caugherty, Natrona, Pa., V. St. A., Wärmebehandlung für Bleche aus Siliciumstahl. Gemäß A. P. 1 991 351 nach dem Warmwalzen oder gemäß A. P. 1 991 352 nach dem Kaltwalzen werden die Bleche geheizt, bei 815–980° normalisiert (erhitzt u. schnell abgekühlt) dann bei ca. 815° im Glühtopf geglüht (zur Entfernung der Spannungen) u. langsam abgekühlt. — Die Bleche besitzen verbesserte magnet. u. mechan. Eigg., sie sind insbesondere alterungs-frei. (A. P. 1 991 351 vom 26/9. 1929, ausg. 12/2. 1935 u. A. P. 1 991 352 vom 16/9. 1933, ausg. 12/2. 1935.) HABEL.

Jean Hubert Louis De Bats, East Orange, N. J., V. St. A., Herstellung von Walzen. Feinzerteilte Eisen- oder Stahlstückchen werden durch Nitrieren gehärtet u. in dicker Schicht auf einen Eisenkern gebracht; das Ganze wird mit einem verformbaren Rohr ummantelt, auf Walz- oder Schmiedetemp. gebracht u. verarbeitet. Nach Abkühlung wird der Rohrmantel entfernt. — Es wird eine Walze erhalten, die eine zähe u. harte Arbeitsfläche aus einer Legierung besitzt, die aus einer festen Lsg. von Fe-Nitrid in Fe besteht; die harte Oberflächenschicht besitzt eine gleichmäßige Struktur, jede gewünschte Dicke u. ist leichter herzustellen als durch die übliche Nitrierhärtung eines fertigen Walzenkörpers. (A. P. 1 989 186 vom 5/10. 1932, ausg. 29/1. 1935.) HABEL.

Jean Hubert Louis De Bats, East Orange, N. J., V. St. A., Metallbearbeitung. Der sich drehende, gehärtete Rundkörper (Walze) wird auf dem ganzen Umfange fortschreitend behämmert, während der entsprechende Gegenpunkt der Oberfläche unterstützt ist. Die Stärke der Schläge steigert sich, wird jedoch nicht so groß, daß eine Deformation eintritt. — Das Metallkorn wird verfeinert; Dichte, Zähigkeit u. Verschleißfestigkeit der Walze werden erhöht. (A. P. 1 986 426 vom 20/11. 1931, ausg. 1/1. 1935.) HABEL.

Joseph C. Eckel, Ingram, Pa., V. St. A., Emaillierfähige Eisenbleche. Man verwendet Bleche mit weniger als 0,12% C, die bis zu 50–90% k. ausgewalzt u. dann einer therm. Behandlung unterzogen worden sind. Beim Emaillieren dieser Bleche treten keine Haarrisse oder ähnliche Fehler auf. (A. P. 1 993 045 vom 21/11. 1933, ausg. 16/4. 1935.) MARKHOFF.

Horace Campbell Hall, Littleover, Derby, England, Lagermetalllegierung auf Aluminiumgrundlage, bestehend aus 8–19% Sn, 0,8–5% Ni oder Mn oder beiden Metallen, gegebenenfalls Mg in Mengen bis zu 1%, Rest Al. Die Legierungen mit den höheren Gehh. an Ni u. Mn sind härter u. fester. Die Werkstoffe sind besonders für Lager von schnell laufenden Brennkraftmaschinen geeignet. (E. P. 426 211 vom 5/10. 1933, ausg. 25/4. 1935.) GEISLER.

**National Smelting Co.**, übert. von: **Walter Bonsack**, Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von Leichtmetalllegierungen* des Al. Es wird eine Schmelze hergestellt, die Al u. die Legierungskomponenten in etwas größerer Menge als gewünscht, enthält. Dann läßt man auf das Bad eine Mischung von solchen Oxyden u. Halogenverbb. einwirken, die eine geringere Bildungswärme besitzen als die Oxyde oder Halogenverbb. der Metalle, die man zu entfernen wünscht. Die Verbb. beläßt man solange auf dem Bad, bis der Überschuß des Zusatzmetalles entfernt ist. (Can. P. 334 946 vom 29/3. 1932, ausg. 15/8. 1933.)

GEISZLER.

**Soc. An. pour l'Industrie de l'Aluminium**, Neuhausen, Schweiz, *Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von kupferfreien Aluminiumlegierungen*. Die Werkstoffe werden bei einer Temp. etwas unterhalb ihres F. geglüht u. dann bei 120—200°, vorzugsweise 140—170° angelassen. Es kommen besonders Legierungen aus 0,1 bis 1% Mg u. je 0,5—2% Si u. Mn, Rest Al in Frage (vgl. auch E. P. 190 722; C. 1923. II. 1027.) (It. P. 272 182 vom 30/6. 1928.)

GEISZLER.

**E. Nötzli**, Zürich, *Herstellung einer Zahnprothesenplatte aus Metall oder Metalllegierung*, dad. gek., daß die Platte mittels einer Stanze, die aus einer harten Leichtmetalllegierung aus Al u. Si besteht, in einem Arbeitsgang geformt wird. Die Legierung wird im Graphittiegel geschmolzen u. auf etwa 700° erhitzt u. in das aus Gußsand bestehende Modell gegossen. (Schwz. P. 173 535 vom 17/10. 1933, ausg. 16/2. 1935.)

SCHINDLER.

**Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roessler**, Frankfurt a. M. (Erf.: **Otto Loebich**, Pforzheim), *Herstellung schuppenförmiger Metallfolien für Zahnamalgame*, dad. gek., daß 1. durch eine spanbildende Bearbeitung, wie z. B. Drehen, Hobeln, Fräsen, gewonnene, dünne, plattenförmige Späne zur Erzeugung beiderseits glänzender Folien unter Vermeidung einer Überlagerung einem Walzprozeß unterworfen werden; — 2. die Erzeugung der Späne mittels Fräsern vorgenommen wird, deren Zähne eine Breite von 0,1—2 mm u. vorzugsweise eine hintergeschliffene Brustfläche haben u. deren Schneidkante mit einer Genauigkeit von 0,002 mm gleichen Abstand von der Drehachse aufweisen. (D. R. P. 612 788 Kl. 491, vom 2/2. 1933, ausg. 4/5. 1935.)

MARKHOFF.

**Wilhelm Stein**, Düsseldorf, *Magnetisches Verfahren zum Prüfen von Werkstoffen oder Werkstücken und Einrichtung zur Ausübung des Verfahrens* nach D. R. P. 562 079, dad. gek., daß die gegeneinander wirkenden Arbeitsspulen durch eine Brückenschaltung bekannter Art derart miteinander verbunden werden, daß die Arbeitsspulen außer durch Wechselstrom auch durch Gleichstrom gespeist werden können. — 2 weitere Ansprüche. Bei Anordnung einer Prüfpule neben den Arbeitsspulen werden zweckmäßig beide Spulengruppen mit je einem besonderen Anzeigeinstrument verbunden. Die Anzeigeinstrumente werden bei dieser Schaltung stärker beeinflusst u. arbeiten infolgedessen genauer. (D. R. P. 591 138 Kl. 42 k vom 11/5. 1932, ausg. 29/4. 1935. Zus. zu D. R. P. 562 079; C. 1933. I. 124.)

GEISZLER.

**George William Ritchie**, Ontario, und **Frederick Seymour Smith**, Barrie, Canada, *Lötmittel für Aluminium*, bestehend aus 22 (Teilen) Zn, 14 Sn, 3 Hg, 1 Al u. 1 Pb. Die Oberfläche wird vor dem Löten entfettet u. mit der Drahtbürste behandelt. (E. P. 426 526 vom 24/5. 1934, ausg. 2/5. 1935.)

MARKHOFF.

**Quinto Leuti**, Rom, Italien, *Löten von Gegenständen aus Aluminium*. Als Lot dient eine Legierung aus Reinzinn u. Zn, z. B. aus 60% Sn, Rest Zn. (It. P. 275 064 vom 19/12. 1928.)

GEISZLER.

**Th. Goldschmidt A. G.**, Essen, *Aluminothermische Schweißung*. Zur Einführung von stahlbildenden Zusätzen in das aluminogenet. Fe bei der aluminotherm. Schweißung verwendet man eine Mischung des feingekörnten Stahlbildners mit hochschm. inerten Stoffen als Verschluß für den Rk.-Tiegel. Als inerte Stoffe dienen besonders Schlacken, die aus aluminotherm. Rkk. herrühren. Als Stahlbildner kommt z. B. in Frage SiC, gegebenenfalls gemischt mit Mn, Cr, Ti, Va, W. (Oe. P. 141 489 vom 2/7. 1934, ausg. 25/4. 1935. D. Prior. 6/7. 1933.)

MARKHOFF.

**Paul Marcel Bes**, Frankreich, *Schweißverfahren*. Man verwendet als Brenngas ein Butan-Sauerstoffgemisch in einem Brenner, der dem Sauerstoff-Acetylenbrenner ähnlich ist. (F. P. 779 461 vom 17/9. 1934, ausg. 5/4. 1935.)

MARKHOFF.

**Murex Welding Processes Ltd.** und **John Hamilton Paterson**, Ferry Lane Works, Walthamstow, England, *Elektrisches Lichtbogenschweißen*. Nach dem n. Schweißen mit den üblichen Elektroden werden die Schweißstellen einer Nachbehandlung mit einer Elektrode unterzogen, die aus einem Bündel von vielen, gegeneinander



durch Baumwolle oder Asbest isolierten Drähten besteht u. mit sehr viel Flußmasse umhüllt ist. Infolge der vielen, durch die Drähte gebildeten Lichtbögen u. der großen Schlackenmenge wird eine sehr gleichmäßige Nacherwärmung der Schweiße erzielt, welche dieser ein feinkristallin. Gefüge verleiht. (E. P. 423 106 vom 25/7. 1933, ausg. 21/2. 1935.) H. WESTPHAL.

**A. Vincent und J. Moison**, Nantes, Frankreich, *Elektrisches Lichtbogenschweißen* mit Hilfe einer Kohlelektrode u. eines besonders zugeführten Schweißdrahtes. Dem Lichtbogen wird ein brennbares Luft-Gasgemisch zugeführt, dessen Flamme den Lichtbogen umgibt. (Belg. P. 392 070 vom 4/11. 1932, Auszug veröff. 19/5. 1933.) H. WEST.

**John H. Deppeler**, Weehawken, N. J., V. St. A., *Elektrische Schweißelektrode*. Es hat sich gezeigt, daß die mit den üblichen Flußmitteln u. Desoxydationsmitteln umhüllten Stahlelektroden eine zu fl. Schweiße ergeben u. deshalb für Wand- u. Überkopfschweißungen nicht geeignet sind. Dieser Nachteil der umhüllten Schweißelektroden ist dadurch zu beseitigen, daß der Geh. des Stahlkerns an C auf 0,2—0,3% erhöht wird. (A. P. 1 996 794 vom 18/7. 1933, ausg. 9/4. 1935.) H. WESTPHAL.

**Arnold Marischal Burns und William Ferrier Proctor**, Aberdeen, Schottland, *Herstellung umhüllter Schweißelektroden*. Die metall. Schweißstäbe werden, event. nach Überziehen mit Schlackenbildnern, wie Borax, maschinell mit Streifen fest umwickelt, welche selbst aus Schlackenbildnern, z. B. aus Asbest, hergestellt sind oder aus saugfähigen Stoffen, wie Baumwolle u. Filz, bestehen, die mit schlackebildenden Stoffen getränkt sind. Die Streifen werden außerdem mit einem fl. Flußmittel, wie Na-Silicat, befeuchtet. (Aust. P. 16 000/1934 vom 18/1. 1934, ausg. 14/2. 1935. E. Prior. 16/8. 1933.) H. WESTPHAL.

**M. Zack**, Köln, Deutschland, *Umhüllte Schweißelektrode*. Die im wesentlichen aus Asbest bestehende Umhüllung enthält reduzierende Metalle, wie Al, u. in die Schweiße übergehende Metalle, z. B. Ni. (Belg. P. 388 152 vom 27/4. 1932, Ausz. veröff. 30/11. 1932.) H. WESTPHAL.

**Babcock & Wilcox Ltd.**, London, England, übert. von: **Lincoln B. Wilson**, Barberton, Oh., V. St. A., *Umhüllte Schweißelektrode*. Die Umhüllung enthält außer den üblichen Fluß- u. Red.-Mitteln plastifizierende Bestandteile, wie Glykolester von anorgan. Säuren, besonders von Borsäure, u. in W. l. Leim. Hierdurch kann die Elektrode gebogen werden, ohne daß die Hülle abplatzt oder reißt. Die Umhüllung hat vorzugsweise nachstehende Zus.: ca. 30% SiO<sub>2</sub>, 15% MnO<sub>2</sub>, 15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% Asbest, 12% Ferromangan, 3% in W. l. Leim, 3½% Glykolester einer anorgan. Säure u. der Rest W. (E. P. 425 443 vom 13/7. 1934, ausg. 11/4. 1935. A. Prior. 13/7. 1933.) H. WESTPHAL.

**N. V. Maschinerieën en Apparaten Fabrieken**, Holland, *Umhüllte Schweißelektrode*. Die Elektroden nach dem Hauptpatent ergeben Schweißen, die zwar sehr hohe Zugfestigkeit besitzen, jedoch zur Porenbdg. neigen. Um diese zu verhindern, wird dem Kern oder der Umhüllung so viel Cu beigegeben, daß die Schweiße 0,25—2% Cu enthält. Hierbei müssen die in der Umhüllung vorhandenen, die Oxydation verhindernden Stoffe entsprechend vermehrt werden. (F. P. 44 789 vom 8/5. 1934, ausg. 6/4. 1935. D. Prior. 29/12. 1933. Zus. zu F. P. 752 529; G. 1934. I. 2351/52.) H. WESTPH.

**La Soudure Autogène Française, Soc. An.**, Frankreich, Seine, *Umhüllte Schweißelektrode*. Die Umhüllung enthält außer den üblichen Bestandteilen, wie Stärke, Ferromangan, Talk u. dgl., Celluloseverbb., die bei Zugabe der üblichen Bindemittel, wie Alkalisilicaten, nicht quellen. Als solche kommen Oxy- u. Hydrocellulose in Frage. (F. P. 780 423 vom 29/10. 1934, ausg. 26/4. 1935. D. Prior. 2/11. 1933. Belg. Prior. 17/10. 1934.) H. WESTPHAL.

**Walter S. Bingham**, Cassopolis, Mich., V. St. A., *Schweißstab*, bestehend aus einer Fe-Legierung mit 4% C, nicht unter 0,33 Mn, 0,5 Si, 0,1 S u. 0,2 P. — Der Schweißstab ist geeignet für Acetylen- oder Lichtbogenschweißung. (A. P. 1 988 108 vom 8/8. 1932, ausg. 15/1. 1935.) HABBEL.

**Hayes Stellite Co.**, Kokomo, Ind., übert. von: **William A. Wissler**, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Schweißstab*, bestehend aus 20—65% Co, 15—45 Cr, 2 bis 35 W, 0,25—3,5 C, nicht mehr als 0,9 Mn u. 2 Si, wobei das Verhältnis Si zu Mn ca. 1: 2,5 sein soll. (Can. P. 340 263 vom 28/12. 1932, ausg. 20/3. 1934.) MARKHOFF.

**Rudolf Siebler**, Harburg-Wilhelmsburg, *Wiederherstellung der inneren Verzinkung bei durch Verschweißung ausgebesserten eisernen Fässern* mit in Form einer Paste aufgebrachtem Zinkstaub, dad. gek., daß die vorgereinigte, mit einer Paste aus Zinkstaub u. einem das Metall reinigenden Mittel, wie ZnCl<sub>2</sub> u. NH<sub>4</sub>Cl, bedeckte Stelle mit

der Lötlampe von der Außenseite des Fasses her erhitzt wird. (D. R. P. 613 761 Kl. 48b vom 23/8. 1934, ausg. 24/5. 1935.) MARKHOFF.

**Allegheny Steel Co.**, Brakenridge, Pa., übert. von: **George C. Kiefer**, Springdale, Pa., *Beizen von Chromnickelstählen*. Zum Beizen von Cr-Ni-Stählen wird eine Lsg. von 5—25%  $\text{HNO}_3$  u. 0,5—5% HF verwendet. (A. P. 1974 570 vom 28/1. 1930, ausg. 25/9. 1934.) HÖGEL.

**Allegheny Steel Co.**, Pa., übert. von: **George C. Kiefer**, Springdale, Pa., *Entzundern von Chromnickelstählen*. Zum Ablösen des Zunders auf Cr-Ni-Stählen werden die Stähle zunächst in einer O-armen Atmosphäre auf 1000—1070° erhitzt u. dann in ein Beizbad, das ungefähr 25%  $\text{HNO}_3$  u. 2% HF enthält, getaucht. (A. P. 1974 571 vom 29/3. 1932, ausg. 25/9. 1934.) HÖGEL.

**Udylite G. m. b. H.**, Berlin, *Entfetten von Metallgegenständen*. Den üblichen alkal. Entfettungsbädern wird eine Verb. zugesetzt, die die nicht verseifbaren Öle u. Fette emulgiert, z. B. alkylsubstituierte arom. Sulfonsäuren oder deren Salze. (It. P. 277 377 vom 22/3. 1929.) MARKHOFF.

**George Edward Poolton** und **George Edward Poolton jr.**, Birmingham, England, *Nachbehandlung verzinnter Rohre*. Unmittelbar nach dem Herausnehmen aus dem Sn-Bad wird durch das Rohr ein dem Durchmesser angepaßter Kork gezogen, der die Unebenheiten des Sn-Überzuges beseitigt. (E. P. 425 714 vom 11/12. 1933, ausg. 18/4. 1935.) MARKHOFF.

**Johnson Matthey & Co.**, übert. von: **Alan Richard Powell** und **Emyr Conwy Davies**, London, England, *Elektrolytische Erzeugung von Palladiumüberzügen*. Man verwendet als Elektrolyt die Lsg. eines solchen Tetramminpalladiumsalzes, dessen Säureradikal bei der Elektrolyse nicht reduziert wird. Ferner enthält die Lsg. ein Leitsalz u. eine geringe Menge Alkali. (Can. P. 331 872 vom 12/3. 1932, ausg. 18/4. 1933.) MARKHOFF.

**Baker & Co.**, Newark, übert. von: **Thomas P. Shields**, North Arlington, N. J., V. St. A., *Herstellung elektrolytischer Rhodiumüberzüge*. Man verwendet als Elektrolyt die Lsg. eines anorgan. Rh-Salzes (5—20 g des Sulfates in einem Liter W.) unter Zusatz einer Mineralsäure u. eines l. Al-Salzes (Spannung 3—15 V, Stromdichte 2 Amp./qcm). Man erhält glänzende Überzüge. (Can. P. 346 825 vom 16/4. 1934, ausg. 18/12. 1934.) MARKHOFF.

**Silinwerk van Baerle & Co. G. m. b. H.**, Gernsheim a. Rh., *Verfahren zum Schutz von erdverlegten Rohren, z. B. Eisen- oder Zementrohren, gegen Korrosion durch Einbetten in alkalisch reagierende Massen*, dad. gek., daß als Einbettungsmittel die Filtrationsrückstände aus der Wasserglaserst. verwendet werden. — Auf dem Boden des ausgeschachteten Rohrkanals wird eine etwa 5—10 cm dicke Wasserglasschlamm-schicht eingestampft, hierauf das Rohr verlegt. Dann wird das Rohr mit Wasserglasschlamm umhüllt u. die M. festgestampft. Auf diese Einbettung wird das Erdreich in üblicher Weise eingebracht. (D. R. P. 612 125 Kl. 22 g vom 1/12. 1932, ausg. 29/4. 1935.) SCHREIBER.

**J. Salauze**, *Traité de galvanoplastie*. Paris: Dunod 1935. (XVI, 680 S.) Br.: 118 fr.; rel.: 128 fr.

[russ.] *Metallkunde und thermische Bearbeitung*. Sammlung von Arbeiten des Moskauer STALIN-Inst. für Stahl. Moskau-Leningrad-Swerdlowsk: Glaw. red. lit-ry po tschernoi metallurgii 1935. (276 S.) 6 Rbl.

## IX. Organische Industrie.

**E. Cattelain**, *Eine bemerkenswerte Errungenschaft der modernen Chemie: der synthetische Campher*. (J. Pharm. Chim. [8] 21 (127). 406—26. 16/4. 1935. — C. 1935. I. 1617.) PANGRITZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Halogenalkylen aus Olefinen mit 2—4 C-Atomen im Molekül u. Halogenwasserstoff in Ggw. von ständig in Bewegung u. im fl. oder gel. Zustand, sowie in Nebel- oder Dampfform befindlichen Katalysatoren, wie Schwefelchlorür,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$ , Mischungen von geschmolzenen Metallechloriden, wie wasserfreies  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ , Komplexverb. des  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ , Thionylchlorid*. An Stelle der Chloride können auch die Bromide verwendet werden. Werden die Katalysatoren gel. verwendet, so

wählt man als Lösungsm. einen Stoff, in dem sowohl das Olefin als auch der Katalysator l. sind, wie chlorierte, aliphat. oder aromat. KW-stoffe. Unl. Katalysatoren, wie  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $MoCl_3$ ,  $WCl_3$  u. dgl. werden in den fl., geschmolzenen oder gel. Katalysator fein dispergiert verwendet. Desgleichen kann man auch Stoffe mit großer Oberfläche, wie akt. *C*, *Kieselsäure*regel, anwenden. Für die in Dampf- oder Nebelform anzuwendenden Katalysatoren kann man auch indifferente Trägergase, wie *N*, Verbrennungsgase, gebrauchen. (F. P. 780 057 vom 17/10. 1934, ausg. 18/4. 1935. D. Prior. 20/10., 17/11. 1933 u. 6/6. 1934.) KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Walter Reppe** und **Karl Baur**, Ludwigshafen a. Rh., *Acetalherstellung*. Vgl. E. P. 352 474; C. 1931. II. 2757. Die Bldg. der Acetale soll unter weitestgehendem Ausschluß von *W*. erfolgen. (A. P. 2 000 252 vom 5/1. 1931, ausg. 7/5. 1935. D. Prior. 23/1. 1930.) KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Arthur Voss**, Frankfurt a. M., **Ewald Dickhauser**, Gersthofen b. Augsburg und **Werner Starck**, Hofheim a. Taunus, *Herstellung von Polyvinylacetalen*. Ein Mischpolymerisat aus wenigstens zwei verschiedenen Estern, die die Gruppe  $H_2C=C<$  enthalten, z. B. aus *Vinylacetat* u. *Vinyloleat*, wird teilweise verseift. Auf das Verseifungsprod. läßt man eine Verb. mit der Gruppe  $>CO$  (Aldehyde oder Ketone, z. B. Butyraldehyd) einwirken. (Can. P. 337 138 vom 20/5. 1932, ausg. 14/11. 1933.) PANKOW.

**Triplex Safety Glass Co. Ltd.**, London. **Leslie Vivian Donald Scora**h und **John Wilson**, Birmingham, *Herstellung von Cyanhydrinen* der aliphat. Reihe durch Einw. von HCN auf ein Base gel. enthaltendes aliphat. Keton in der Siedehitze. Vorteilhafterweise wird die HCN in fl. Form angewandt. Als Basen kommen z. B. in Betracht: Organ. Verbb. der heterocycl. Reihe wie Pyridin, Piperidin, Chinolin, ferner sekundäre u. tertiäre Amine, KCN, NaCN,  $NH_3$ , alkoh. u. wss. NaOH. Z. B. werden 600 Teile *Aceton*, die 30 Piperidin gel. enthalten, in einem mit einem Rückflußkühler versehenen Gefäß zum Sieden erhitzt. Hierzu werden langsam 300 fl. HCN hinzugegeben. Nach dem Eintragen der HCN wird die Lsg. noch ungefähr 1 Stde. weiter erhitzt. Zu dem abgekühlten Rk.-Prod. wird konz.  $H_2SO_4$  gegeben u. zwar 50% mehr als zur Neutralisation des Piperidins nötig ist. Sodann wird bei 50—60° unter n. Druck auf dem W.-Bade der größte Teil der HCN u. des Acetons u. danach unter vermindertem Druck (15—20 mm) der Rest der HCN u. des Acetons abdest., danach dest. das reine *Acetoncyanhydrin* (I). So gewonnenes Cyanhydrin kann z. B. zur Herst. ungesätt. Nitrile der Homologen der Acrylsäure angewandt werden. Die Herst. des Nitrils der Methacrylsäure aus I wird beschrieben. In einem weiteren Beispiel wird in Ggw. von Pyridin gearbeitet. (E. P. 416 007 vom 1/3. 1933, ausg. 4/10. 1934.) GANTE.

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.**, Wilmington, Del., übert. von: **Alexander Douglas Macallum**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung aliphatischer Cyanhydrine* durch Einw. von HCN auf aliphat. Aldehyde oder Ketone in den Cyanhydrinen als Lösungsm., die bei den betreffenden Umsetzungen gewonnen werden sollen, in Ggw. von Katalysatoren bei Temp. unterhalb des Zers.-Punktes der sich bildenden Cyanhydrine. Als Katalysatoren kommen anorgan. Stoffe alkal. Rk. in Betracht wie Oxyde u. Hydroxyde der Alkali- u. Erdalkalimetalle, Alkalimetallcyanide u. -carbonate,  $NH_3$  u. alkal. wirkende Salze wie  $Na_2HPO_4$ . Z. B. wird ein mit Rückflußkühler u. Rührer versehenes Gefäß, das in einem Bade durch k. W. gekühlt wird, mit *Milchsäurenitril* beschickt, ungefähr 0,1% NaCN des angewandten Nitrils werden sodann hinzugefügt. Unter stetigem Rühren läßt man langsam fl. HCN u.  $CH_3CHO$  in getrenntem Strahl hinzufließen u. zwar so, daß die Temp. im Rk.-Gefäß sich ungefähr auf 18—20° hält. Nach dem Eintragen der Rk.-Komponenten läßt man die Temp. auf 40—44° ansteigen u. hält diese einige Zeit. Nach dem Aufarbeiten werden 97,9% an Milchsäurenitril bezogen auf angewandten  $CH_3CHO$  erhalten. Das Verf. ist anwendbar zur Herst. jedes aliphat. Cyanhydrins, welches sich unter den angewandten Rk.-Bedingungen in fl. Zustande befindet. Es lassen sich auf die gleiche Weise auch Cyanhydrine aus den Arylderivv. aliphat. Aldehyde u. Ketone herstellen, z. B. die *Cyanhydrine* von *Benzylmethylketon* oder von *Phenylacetaldehyd* sowie auch die Cyanhydrine gemischt arom.-aliphat. Ketone wie Acetophenon. (A. P. 1 984 415 vom 26/5. 1933, ausg. 18/12. 1934.) GANTE.

**E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.**, Wilmington, Del., übert. von: **Charles Roberts Harris**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Cyanwasserstoff*. Man führt bei Temp. von 1100—1500° ein gegebenenfalls auf Temp. von 400—1000°

vorgewärmtes Gemisch aus KW-stoffen, NH<sub>3</sub> u. O<sub>2</sub>, z. B. 2—5 (Raumteile) CH<sub>4</sub> oder diesem äquivalente KW-stoffmenge, 1 NH<sub>3</sub>, 1—3 O<sub>2</sub> (bzw. die entsprechende Luftmenge) über C, z. B. gegebenenfalls feinverteilte Holzkohle. (A. P. 2 000 134 vom 21/7. 1933, ausg. 7/5. 1935.)

MAAS.

**Alfred Mentzel**, Berlin-Schöneberg, *Durchführung von Cyanisierungsprozessen mit oder ohne anschließende Verseifung unter Verwendung von Alkali-Kohlebriketten*, die außer der erforderlichen, vorzugsweise gepulverten Rk.-Kohle (C) einen Überschuß an Kohle in körniger Form enthalten, dad. gek., daß die Überschußkohle in einer Körnung von nicht über 3 mm Korngröße u. in einer Menge von  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  der erforderlichen Rk.-Kohle verwendet wird. (D. R. P. 614 100 Kl. 12k vom 24/12. 1930, ausg. 1/6. 1935.)

MAAS.

**William M. Lee**, Bala-Cynwyd, Pa., V. St. A., *Herstellung von Alkylthiocyanaten durch Umsetzung von Monoalkylsulfaten von sekundären oder tertiären Alkoholen mit einem thiocyanatsauren Salz*. 1 Mol tertiäres Amylsulfat wird mit 1 Mol Na-Thiocyanat bei Temp. bis höchstens einige Grade über Null durch Verrühren in einigen Minuten umgesetzt. Nach dem Absitzen wird die obere Schicht abgetrennt, gewaschen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert u. getrocknet. Das tertiäre Amylthiocyanat dest. bei 165—170° über. (A. P. 1 992 533 vom 23/1. 1933, ausg. 26/2. 1935.)

M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Kernsubstitution aromatischer Amine*. N-alkylierte, -cycloalkylierte oder -aralkylierte sekundäre oder tertiäre arom. Amine werden mit Oberflächenkatalysatoren erhitzt. Z. B. erhitzt man 300 g N-Monoäthyl-*o*-toluidin u. 40 g K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>-haltiges Tonsil 12 Std. auf 220—230°. Man erhält ein farbloses Öl vom Kp.<sub>17</sub> 100—140°, das zu 80% aus 2-Methyl-4-äthylanilin besteht. In ähnlicher Weise läßt sich N-Dimethylanilin in 2,4-Dimethylanilin, N-Benzyl-*p*-toluidin in 2-Benzyl-4-methylanilin, N-Methyldiphenylamin in ein Gemisch von *o*- u. *p*-Methyldiphenylamin, N-Cyclohexylanilin in ein Gemisch von *o*- u. *p*-Cyclohexylanilin, 4-Chlor-N-cyclohexylanilin in 4-Chlor-2-hexylanilin überführen. Als Katalysatoren sind auch Frankonit oder Floridin geeignet, die gegebenenfalls mit Phosphorwolframsäure getränkt sind. (E. P. 421 791 vom 27/7. 1934, ausg. 24/1. 1935. D. Prior. 29/7. 1933. Zus. zu E. P. 414 574; C. 1935. I. 1303. F. P. 776 124 vom 18/7. 1934, ausg. 17/1. 1935. D. Prior. 29/7. 1933.)

NOUVEL.

**W. A. Ismailski** und **A. M. Ssimonow**, U. S. S. R., *Darstellung von m-Nitro-*p*-chlorphenylarsinsäure*. *p*-Chlorphenylarsinsäure wird in schwefelsaurer Lsg. mit Alkalinitrat im Überschuß bei einer Temp. bis zu 70° behandelt. (Russ. P. 35 831 vom 17/5. 1929, ausg. 30/4. 1934.)

RICHTER.

**Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Lucas P. Kyrides**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Herstellung von Dichlorbenzolsulfonsäureamidn*. *o*- oder *p*-Dichlorbenzol oder Gemische derselben werden mit 3 Mol ClSO<sub>3</sub>H bei 20—25° sulfoniert u. die dabei entstandenen Sulfonsäurechloride werden mit NH<sub>3</sub> oder Alkylaminen in die entsprechenden Sulfamide übergeführt. Letztere dienen als Plastifizierungsmittel für Celluloseacetat oder -nitrat. Durch Kondensation mit einem Aldehyd, wie Formaldehyd, Acetaldehyd oder Benzaldehyd, werden harzartige Kondensationsprodd. erhalten, die in den üblichen Lacklösungsmm. l. sind. Die Kondensationsprodd. werden mit Celluloseacetat oder -nitrat zur Herst. von Filmen oder Lacken verwendet. Mit NaOCl werden die Sulfonsäureamide in Chloramine übergeführt, die als Desinfektionsmittel dienen. (A. P. 1 993 722 vom 29/6. 1931, ausg. 5/3. 1935.)

M. F. MÜLLER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Herstellung von carbocyclischen Alkoholen*. Man reduziert carbocycl. Säuren u. ihre Ester zu den entsprechenden Alkoholen durch katalyt. Druckhydrierung bei Temp. von 300—400° u. unter Drucken von 100—250 at. Geeignet sind die Katalysatoren der Methanolsynthese, die aus hydrierend wirkenden Metallen oder Oxyden, z. B. des Cu, Cd, Ni, Co, Sn, Zn, Mg u. Mn, u. schwer reduzierbaren Oxyden, z. B. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bestehen. Man läßt die zu hydrierenden Verb. in fl. Form oder in geeigneten Lösungsmm. zusammen mit H<sub>2</sub> über die erhitzten Katalysatoren strömen. Man behandelt z. B. Hexahydro-*o*-toluol-carbonsäureäthylester in Ggw. eines ZnO-Cu-Kieselgur-Katalysators bei 325° u. unter 250 at Druck in einem Rührautoklaven mit H<sub>2</sub>. Man erhält A. u. 2-Methylcyclohexylcarbinol. In analoger Weise erhält man aus Hexahydroäthylbenzoat das Cyclohexylcarbinol, aus in Bzl. gel. Naphthensäuren die entsprechenden Naphthalenalkohole. In gleicher Weise kann man Camphersäure, Hexahydrophthalsäure, Hydroabietinsäure, Äthylabietinat oder Glycerylabietinat reduzieren. (E. P. 417 582 vom 2/1. 1933, ausg. 8/11. 1934.)

DERSIN.

**G. I. Wolkow und E. W. Gurwitsch, U. S. S. R., Bestimmung der 1,4,8- neben der 2,4,8-Naphthalinaminodisulfonsäure.** Die Mischung der Säuren wird in üblicher Weise diazotiert u. aus dem Diazotierungsprod. die Menge der beiden Säuren festgestellt. Andererseits wird die in der Mischung enthaltene 1,4,8-Naphthalinaminodisulfonsäure (I) in essigsaurer Lsg. mit diazotierter 2,4,8-Naphthalinaminodisulfonsäure (II) gekuppelt, u. aus dem Kupplungsprod. die Menge der I ermittelt. Die Differenz zwischen den beiden Werten ergibt die Menge der II. (Russ. P. 35 838 vom 19/10. 1932, ausg. 30/4. 1934.)  
RICHTER.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**C. Earl Hays, Farbe: ihre Charakteristica und Phänomene.** Allgemeines über das Wesen der Farbe u. Beschreibung des „Telecolor“, eines photoelektr. Spektrophotometers. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 318—20. 3/6. 1935.)  
FRIEDEMANN.

**Wm. D. Appel, Das Verschleßen von Färbungen bei Bestrahlungen verschiedener Intensität.** Es ist bekannt, daß Belichtungen, die ein Mehrfaches des n. Sonnenlichtes ausmachen, keine brauchbaren Resultate ergeben. Da frühere Unterss. der A. A. T. C. C. ergeben hatten, daß 10 Stdn. des „Standard Sun Test“ 6,7 Tagen Belichtung an einem Nordfenster entsprechen (allerdings nicht ohne zahlreiche u. erhebliche Ausnahmen), so war es nötig, festzustellen, ob das direkte Sonnenlicht eine Entfärbung ergibt, die der bei diffusum Licht vergleichbar ist. Vf. wählte folgende Farbmuster: *Eriogrün extra*, 1 u. 2% sauer auf Wolle, 0,5% *Eriochromcyanin RC*, auf Wolle, nachchromiert, 2% *Methylenblau 2B*, essigsauer mit Seife auf Seide, 2% *Diazobrantgrün 3G*, *Entwickler Z* auf Baumwolle, 1% *Brillantgrün kryst.*, mit Tannin auf Baumwolle, 2% *Eosin*, essigsauer auf Seide u. *Primulin NAC*, *Entwickler β-Naphthol* auf Baumwolle. Alle Färbungen wurden hinter Vitaglas bei rund 43° u. 75% relativer Feuchtigkeit an dem *Fadeometer* in verschiedenen Abständen belichtet, so daß die Lichtintensität = 1, 0,33, 0,1 u. 0,02 war. Für jede Färbung wurde die spektrale Reflektion für sieben Wellenlängen von 405—703 Millimikron gemessen. Verss. lehren, daß die Resultate von Belichtungen von den Vers.-Bedingungen, wie Lichtintensität u. Feuchtigkeit, abhängig sind u. nicht ohne weiteres verglichen werden können. Das zu den Verss. benutzte *Fadeometer* mit glasekapseltem Kohlebogen gab eine Lichtstärke, bei der 1 Stde. gleich 1,3 Stdn. des Standardsonnentests war. Einzelheiten siehe Original. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 306—11. 3/6. 1935.)  
FRIEDEMANN.

**A. Foulon, Neuerungen in der Textilveredlung.** Ein hochbeständiges Farb- u. Appreturöl ist *Sulfonade HB*, *Sulfonade N* netzt u. verträgt sich prakt. mit allen Farbbädern der Baumwoll-, Kunstseide- u. Mischfaserfärberei mit Ausnahme starker S-Farbstofflotten, konz. Küpen, MgSO<sub>4</sub>-Lsgg. u. Schwerappreturen. (Mschr. Text.-Ind. 1935. Fachh. I. 14. Febr.)  
SÜVERN.

**J.-P. Sisley, Lösungsmittel, die in der Textilindustrie benutzt werden.** Ausführliche Besprechung der üblichen Lösungsmm. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture Impress. Blanchiment Apprêts 38. 368—70. 408—10. 39. 142—45. 189—94. Mai 1935.)  
FRIEDEMANN.

—, *Verwendungsweisen von Lösungsmitteln.* Eine Reihe neuerer brit. Patente, nach denen Lösungsmm. in der Kunstseideherzeugung u. -behandlung, der Färberei, Druckerei, zum Abziehen von Farbstoffen, zum Mustern von Geweben aus Celluloseestern u. a. m. verwendet werden, ist besprochen. (Silk and Rayon 9. 306—07. Juni 1935.)  
SÜVERN.

**Edgar Isles, Das Färben von Vorgespinst.** (Text. Manufacturer 61. 163—64. 166. April 1935. — C. 1935. I. 3714.)  
FRIEDEMANN.

**A. T. Arnold, Das Färben von Leinen nach dem Praestabilitklotzverfahren.** Schilderung des Verf. der I. G., bei dem die Ware auf einer Klotzmaschine bzw. einer Garnpassiermaschine mit unverküptem Küpenfarbstoff u. *Prästabitol V* geklotzt u. dann in einem zweiten Bade auf dem Jigger oder der Kufe mit Hydrosulfit u. NaOH reduziert wird. Das vorzügliche Eindringen des *Prästabitöles* in die Faser bewirkt auch das gleichzeitige Eindringen des Farbstoffes u. damit ein bei Leinen sonst schwer erreichbares, völliges Durchfärben. Rezepte u. prakt. Ratschläge. Ähnliche Resultate lassen sich mit *Sandozol KB* u. *Finnassol B* (SANDOZ) erreichen. (Text. Colorist 57. 301—03. Mai 1935.)  
FRIEDEMANN.

**Günarf, Das Färben von gemusterten Herrenkammgarnanzugstoffen sowie das Herstellen von Effekten.** Die innezuhaltende Arbeitsweise ist geschildert, für Weißeffekte

das Essigsäureanhydridverf., für Bunteffekte das Arbeiten mit Wollreserve CB. (Mel-lands Textilber. 16. 410—12. Juni 1935.) SÜVERN.

**A. G. Bucci**, *Das Färben von Catgut*. Ratschläge für das Färben von *Catgut* mit sauren Farbstoffen im lauwarmen, essigsäuren Bade oder im schwach essigsäuren Bade mit direkten Farbstoffen. Das gefärbte Material wird vorsichtig getrocknet u. mit Formaldehyd, Al-Acetat u. Seife oder mit Wachsemlusionen wasserabstoßend gemacht. (Text. Colorist 57. 322. 348. Mai 1935.) FRIEDEMANN.

**C. C. Downie**, *Elektrolytische Beize*. Wolle, Naturseide und — weniger gut — gebleichte Baumwolle können elektrolyt. gebeizt werden, wenn man sie in die Lsg. eines Metallsalzes hängt, das mit Hilfe einer Pt-Kathode elektrolysiert wird. Verss., die Pt-Kathode durch Graphit oder unedle Metalle zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. Anstatt die Gewebe in Gefäße mit Fl. zu tauchen, kann man sie lediglich tränken u. zwischen die plattenförmigen Elektroden einspannen. Nimmt man z. B. eine Platte aus Pt u. eine aus Al u. spannt ein mit Alizarin imprägniertes Gewebe ein, so wird der Stoff mit Al gebeizt. Ähnlich wirken Mg u. Sn, die natürlich andere Nuancen mit Alizarin geben. Jedes Metall verlangt eine besondere Spannung. Seide wird durch Al u. Mg gut gebeizt, Wolle fast durchweg, während gebleichte Baumwolle mitunter Schwierigkeiten gibt. (Text. Weekly 15. 590. 31/5. 1935.) FRIEDEMANN.

**Henkel & Cie. G. m. b. H.**, Deutschland, *Capillaraktive Mittel mit Netz-Wasch-, Reinigungs-, Emulgierungs- und Dispergiereigenschaften* werden erhalten durch Sulfonierung von *tertiären Alkoholen*, die mindestens einen höhermolekularen aliphat. Rest u. bzw. oder einen hydroaromat. Rest besitzen unter energ. Bedingungen, so daß auch echte Kohlenstoff-Sulfonsäuregruppen eingeführt werden. — In 50 (Teile) *Undecyläthylcarbinol*, gel. in 50 Essigsäureanhydrid, läßt man tropfenweise 50 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Eiskühlung einfließen. Durch Erwärmen wird die Sulfonierung beendet. Beim Ausgießen auf Eis wird eine viscose Lsg. erhalten. Das Sulfonierungsprod. wird mit 100 Teilen Butanol aufgenommen u. nach dem Abtrennen der wss. Schicht mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Nach dem Filtrieren wird die Lsg. im Vakuum eingedampft. In einigen Beispielen ist u. a. die Verwendung der Sulfonierungsprod. zum Egalisieren von sauren Wollfarbstoffen u. zum Färben von Kunstseidengeweben beschrieben. Teilweise ident. mit E. P. 424 891; C. 1935. II. 600. (F. P. 778 373 vom 10/4. 1934, ausg. 15/3. 1935. D. Priorr. 2/8. u. 7/11. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Rubber Service Laboratories Co.**, Akron, O., übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Herstellung von Netz-, Durchdringungs- und Reinigungsmitteln* durch Erhitzen eines *aliphat.*, *aromat.* oder *hydroaromat. Alkohols* mit *o-Oxydiphenyl* (I) oder einem Gemisch von *o-* u. *p-Oxydiphenyl* u. durch anschließende Sulfonierung des Umsetzungsprod. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 800 g *n-Butylalkohol* u. 907 g eines Gemisches aus 85% I u. 15% *p-Oxydiphenyl* werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 75° werden 4000 g 93%<sub>ig.</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt u. 4 Stdn. bei 80—85° erhitzt. Nach dem Absitzen wird die obere Schicht abgezogen u. mit W. auf 6000 g verd. Die Lsg. wird auf 90—95° erwärmt u. mit frischem Kalk neutralisiert. Nach dem Filtrieren wird das Ca-Sulfonat mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in das *Na-Sulfonat* des *butylierten o- u. p-Oxydiphenyls* übergeführt. Andere Umsetzungsprodd. werden z. B. hergestellt aus *Benzylalkohol*, *Octylalkohol* oder *Cyclohexanol*. (A. P. 1 994 927 vom 26/9. 1932, ausg. 19/3. 1935.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kondensationsproduktes. Äthylenoxyd* (I) wird im Mengenverhältnis 75:100 kondensiert mit einem rohen Umsetzungsprod. eines *pflanzlichen Öls*, das vorwiegend ungesätt. Fettsäuren mit 18 C-Atomen enthält, mit techn. *Aminoäthylalkohol* (II). — In rohes Äthanolamid (III) aus 1 Teil Sojaöl u. etwa 1/4 II durch Erhitzen wird nach Zugabe etwa 0,3% starker Natronlauge bei 90—110° I eingeleitet, bis auf 100 III 75 I aufgenommen sind. Das salben- bis pastenartige Prod. ist in W. zu klaren schleimigen Lsgg. l., die gutes Wasch- u. Netzvermögen in neutraler u. alkal. Flotte sowie in hartem W. besitzen. (Schwz. P. 173 974 vom 13/2. 1933, ausg. 1/3. 1935. D. Prior. 29/2. 1932. Zus. zu Schwz. P. 168 695; C. 1934. II. 3440.) DONAT.

**Canadian Celanese Ltd.**, Montreal, übert. von: **George Rivat**, Paterson, N. J., V. St. A., *Anderung des Farbaufnahmevermögens von Cellulosederivate enthaltenden Stoffen*, bestehend in einer Behandlung der aus Cellulosederivv. bestehenden Anteile mit *Athanolamin* oder dessen Salzen. (Can. P. 328 268 vom 7/4. 1930, ausg. 6/12. 1932.) SALZMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verbesserung der Echtheitseigenschaften von substantiven Färbungen auf Cellulosefasern*, dad. gek., daß man die Färbungen mit Lsgg. quartärer Ammoniumbasen nachbehandelt, die sich von hochpolymerisierten aliphat. Polyaminen ableiten. — Die Verbb. werden durch energ. *Peralkylierung* von Gemischen von *Polyäthylendiaminen* von der Zus.  $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$  oder von *Piperazinen* oder analogen Verbb. von der Zus.  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n$ , wobei  $n$  eine ganze Zahl darstellt, die größer als 2 ist, erhalten. Besonders hervorzuheben ist, daß auch die Waschbarkeit der Färbungen erhöht wird. (F. P. 779 583 vom 11/10. 1934, ausg. 9/4. 1935. D. Prior. 21/10. 1933.) SCHMALZ.

**General Aniline Works, Inc.**, New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Julius Mueller**, Mannheim, *Chlorierung aromatischer Verbindungen*. Die unter Druck u. im geschlossenen Gefäß erfolgende Einw. von  $\text{Cl}_2$  auf organ. Verbb. wird in Ggw. von rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeführt. Der  $\text{SO}_3$ -Geh. soll so groß sein, daß die bei der Chlorierung entstehende  $\text{HCl}$  als *Chlorsulfonsäure* gebunden wird. Während der Chlorierung läßt man den Druck auf atmosph. Druck fallen. — Zu 1 (Teil) *Phthalsäureanhydrid* werden in Ggw. von 10 rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 23%  $\text{SO}_3$ -Geh. u. 0,01 J 0,972  $\text{Cl}_2$  mit 6 at gepreßt. Nachdem der n. Druck erreicht ist, wird das Rk.-Prod., *3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid*, aufgearbeitet. — *4-Aminobenzoyl-o-benzoesäure* ergibt bei der Chlorierung *3',5'-Dichlor-4'-aminobenzoyl-o-benzoesäure*. *Pyranthron* gibt *Di-, Tri- oder Tetrachlorpyranthron*. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus violetter Küpe orange, der mit zunehmendem Cl-Geh. rötlicher wird. *4-Methylbenzoyl-o-benzoesäure* wird mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Temp. von 110—115° behandelt, weitere  $\text{SO}_3$ -haltige Säure u. J in die Rk.-Mischung eingebracht u. mit Cl behandelt. Man erhält neben geringen Mengen an *2-Chlor-3-methylanthrachinon 1-Chlor-2-methylanthrachinon*. — *Pyranthron* wird in Ggw. von  $\text{SO}_3$ -haltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zuerst mit  $\text{Br}_2$  u. dann mit  $\text{Cl}_2$  behandelt. Man erhält *Mono-bromdichlorpyranthron*, das aus violetter Küpe Baumwolle rotorange färbt. — *1,1'-Dinaphthyl-8,8'-dicarbonsäure* wird nach erfolgter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cl-Behandlung hydrolysiert, man erhält *Dichloranthranthron*, das Baumwolle aus violetter Küpe orange färbt. (A. P. 1 997 226 vom 9/5. 1934, ausg. 6/4. 1935. D. Prior. 16/5. 1933.) KÖNIG.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Zahn** und **Heinrich Koch**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung eines Hydrierungsproduktes des 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyls*, dad. gek., daß man 2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl (I) oder seine O-Acylverbb. mit katalyt. angeregtem  $\text{H}_2$  behandelt. Z. B. wird die Diacetylverb. von I in A. bei 110—120° u. 30—50 at  $\text{H}_2$ -Druck in Ggw. eines Ni-Katalysators im Rührautoklaven hydriert, bis die zur Bldg. des Octohydrids notwendige Menge  $\text{H}_2$  aufgenommen ist. Nachdem der Katalysator h. abfiltriert worden ist, scheidet sich beim Erkalten die hydrierte Diacetylverb. ab, dieselbe bildet weiße Krystalle vom F. 112—113°. Die so erhaltene Diacetylverb. wird sodann verseift. Man erhält das *2,2'-Dioxy-1,1'-dinaphthyl-ar-octohydrid*, das aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  krystallisiert den F. 139—140° zeigt. Ausbeute 85—90%. Der zur Hydrierung verwendete Ni-Katalysator kann hergestellt werden durch Red. von bas. Ni-Carbonat, das auf einem Träger, wie z. B. Bimsstein niedergeschlagen ist, mit  $\text{H}_2$  bei Temp. von 400—600°. Auch Gemische von Ni- u. Co-Carbonat können zur Herst. des Katalysators benutzt werden. 2 weitere Beispiele für die Hydrierung von I. Das Hydrierungsprod. stellt ein neuartiges Zwischenprod. für die Herst. von Farbstoffen dar. (D. R. P. 605 519 Kl. 12 o vom 1/7. 1932, ausg. 27/11. 1934.) GANTE.

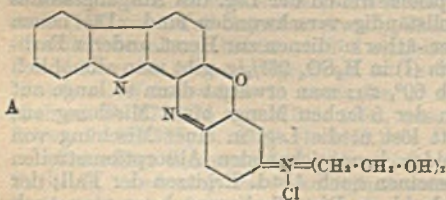
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrachinonderivate*. Auf Diaminochryszine läßt man Alkylierungsmittel einwirken, bis das Spektrum einer aufgearbeiteten Probe in der 5-fachen Menge einer Mischung von Benzoylchlorid u. Bzl. zeigt, daß die kennzeichnenden Absorptionstreifen der Lsg. des Ausgangsstoffes in der gleichen Mischung nahezu oder vollständig verschwunden sind. Die neuen Verbb. sind Farbstoffe für Celluloseester oder -äther u. dienen zur Herst. anderer Farbstoffe. — Zu einer Lsg. von *Diaminochryszin* (I) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96%ig. gibt man allmählich unter Rühren  $\text{CH}_3\text{OH}$ , vorteilhaft unterhalb 60°, zu; man erwärmt dann so lange auf 140°, bis eine aufgearbeitete Probe sich in der 5-fachen Menge einer Mischung aus Benzoylchlorid u. Trichlorbenzol blauviolett löst u. die Lsg. in einer Mischung von Benzoylchlorid u. Bzl. nicht mehr die beiden kennzeichnenden Absorptionstreifen des Ausgangsstoffes zeigt; dies ist im allgemeinen nach 4-std. Erhitzen der Fall; der erhaltene Farbstoff färbt Celluloseacetatseide blau. Die Alkylierung kann man auch bewirken durch Erhitzen mit Methylschwefelsäure, durch Erhitzen einer Lsg. von I in o-Dichlorbenzol mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat, durch Erhitzen

der Lsg. von I in Trichlorbenzol mit Soda u. p-Toluolsulfonsäurebutylester, durch Erhitzen von I mit Äthylenchlorhydrin u. Na-Acetat oder durch Erhitzen von I mit o-Dichlorbenzol, Äthylendioxyd, Na-Acetat im Autoklaven. (F. P. 779 546 vom 10/10. 1934, ausg. 8/4. 1935. D. Prior. 1/11. 1933.) FRANZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd., London, Harold Raistrick, London, Robert Robison, Oxford, und John Henry Victor Charles, Bromley, Anthrachinonfarbstoffe.** Man scheidet das pigmenthaltige Mycelium aus einer Kultur des Schimmels der Unterart *Cylindro-Helminthosporium* (NISIKADO) der Art *Helminthosporium* in einem geeigneten Medium, z. B. einem Czapek-Dux-Medium ab, zieht das Mycelium nach dem Trocknen u. Pulvern mit einem organ. Lösungsm. oder wss. Alkali aus u. reinigt das Prod. erforderlichenfalls. Als Schimmel kann man *H. gramineum* (RABENHORST), *H. cynodontis* (MARIGNONI), *H. catenarium* (DRECHSLER), *H. euchlaenae* (ZIMMERMANN) oder *H. tritici vulgaris* (NISIKADO) verwenden. Unter den gewonnenen Verb. fand man 4,5,8-Trioxy-2-methylantrachinon, *Helminthosporin* genannt, 4,5,8-Trioxy-2-oxymethylantrachinon, *Oxyisohelminthosporin* genannt, 1,4,5,8-Tetraoxy-2-methylantrachinon, *Cynodontin* genannt u. 1,3,5,8-Tetraoxy- $\beta$ -oxymethylantrachinon, *Triticosporin* genannt. Ein Czapek-Dux-Medium stellt man her, indem man 1000 Teile W. mit 50 Teilen Glucose, 2 Teilen  $\text{NaNO}_2$ , 1 Teil  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,5 Teile KCl, 0,5 Teile  $\text{MgSO}_4$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  u. 0,01 Teile  $\text{FeSO}_4$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, sterilisiert u. soviel sterile 1-n. NaOH-Lsg. zusetzt, daß  $\text{pH} = 8$  ist. Das Medium impft man mit einer Suspension *H. gramineum* RABENHORST u. hält 5–6 Wochen bei  $30^\circ$  an der Luft; hierauf filtriert man, wäscht mit k. W., trocknet, extrahiert nach dem Pulvern mit Ä. u. filtriert die ausgeschiedenen dunkelroten Krystalle ab. Sie schm. unscharf von  $160^\circ$  aufwärts, sie können im hohen Vakuum bei  $140$ – $150^\circ$  sublimiert werden; man erhält zwei Krystalltypen, die Haupttype ist in Essigsäure weniger l. als die andere. Der weniger l. Teil ist *Helminthosporin*, F. 225–226°, die Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist kirschrot, auf Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  u. Erwärmen wird sie blauer. Der löslichere Teil ist *Catenarin*, F. 246°, die Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist blaupurpur, die sich auf Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  nicht ändert. — Mit *Helminthosporium cynodontis* Marignoni erhält man in gleicher Weise ein Mycelium, das nach dem Trocknen u. Pulvern mit Chlf. extrahiert wird; aus dem Extrakt scheiden sich beim Kühlen bronzefarbene krystallin. Platten ab, F. 258–260°, aus den Mutterlaugen scheidet sich nach dem Einengen auf  $\frac{1}{10}$  eine kleinere Fraktion, F. 250–255°, ab. Die erste Fraktion liefert beim Umkrystallisieren aus Pyridin bräunliche Blättchen mit Bronzeglanz, F. 260°, es ist wie *Helminthosporin*, wl. in den meisten organ. Fl., unl. in k. verd. wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , l. in wss. NaOH mit tief blavioletter Farbe; die Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist blau mit roter Fluorescenz; die zweite Fraktion liefert nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin mehr *Cynodontin*. Geht man von *H. euchlaenae* ZIMMERMANN aus, so erhält man nach dem Umkrystallisieren des Prod. aus Pyridin reines *Cynodontin*. *H. catenarium* liefert reines *Catenarin* u. *H. tritici vulgaris* NISIKADO hauptsächlich *Catenarin* u. geringere Mengen *Triticosporin*. (E. P. 420 362 vom 30/3. 1933, ausg. 27/12. 1934. F. P. 770 972 vom 30/3. 1934, ausg. 27/9. 1934. E. Prior. 30/3. 1933.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Oxazinfarbstoffe.** Bei der Herst. der Farbstoffe verwendet man mindestens ein Carbazolderiv., wie 1-, 2- oder 3-Oxycarbazol, 2,8- oder 1,8-Dioxy-carbazol oder ihre N-Substitutionsprodd. Die Farbstoffe färben gebeizte Baumwolle blau bis blaugrün oder grauschwarz; die in W. unl. Farbstoffe können als Pigmente verwendet werden. — Zu der sd. alkoh. Lsg. von 2-Oxycarbazol gibt man in kleinen Mengen *Nitrosodimethylanilinchlorhydrat*, der abgeschiedene Farbstoff färbt gebeizte Baumwolle wasch- u. lichtecht rein blau.

Verwendet man das Chlorhydrat des p-Nitrosodiäthanolanilins (I), so erhält man einen ähnlichen Farbstoff (A). Ähnliche Farbstoffe erhält man auch mit p-Nitrosodiäthylanilin-, 1-Methylamino-2-methyl-4-nitrosobenzol- oder 1-Dimethylamino-3-chlor-4-nitrosobenzolchlorhydrat. Verwendet man 1-Oxy- oder 1,8-Dioxy- oder 2,8-Dioxy-carbazol, so erhält man gebeizte Baumwolle grauschwarz färbende Farbstoffe. — Zu der sd. alkoh. Lsg. von 9-Methyl-2-oxycarbazol gibt man I, der erhaltene Farbstoff färbt gebeizte Baumwolle blau. Einen ähnlichen Farb-





stoff erhält man aus 9-Äthyl-2-oxycarbazol; die Farbstoffe aus 9-Benzyl- oder 9-Phenyl-2-oxycarbazol sind schwerer l. in W. — Der Farbstoff aus 2-Oxycarbazol-3-carbonsäure u. I färbt gebeizte Baumwolle blau. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus 2-Oxycarbazol-7-carbonsäure, der sich auch zur Herst. des Ba-Lackes eignet. Der Farbstoff aus 2-Oxy-7,8-benzocarbazol u. I färbt gebeizte Baumwolle grünstichigblau. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus 2-Oxy-5,6-dihydrobenzocarbazol. 2-Oxycarbazol u. 3-Nitrosocarbazol erhitzt man in Eg. 12 Stdn. unter Rückfluß, der ausgeschiedene wl. Farbstoff liefert nach dem Sulfonieren ein in w. W. l. Prod. (F. P. 768 158 vom 5/2. 5/2. 1934, ausg. 1/8. 1934. D. Prior. 10/2. 1933. Schwz. P. 173 745 vom 30/1. 1934, ausg. 1/3. 1934. D. Prior. 10/2. 1933.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gallocyaninfarbstoffe*. Man stellt Gallocyaninfarbstoffe her, die ein oder mehrmals einen Alkylsulfonsäurerest enthalten, dessen Mol.-Gew. größer ist als das der Äthansulfonsäure. — Man kondensiert 1 Mol Gallussäure in sd. CH<sub>3</sub>OH mit 1½ Moll. Nitrosobutylphenylaminopropylsulfonsäure, der entstandene Farbstoff gibt im Chromdruck auf Baumwolle bläuerer Drucke als Gallocyanin. Gallamid gibt mit Nitrosobutylphenylamino-β-oxypropylsulfonsäure einen Farbstoff, der Färbungen liefert, die wesentlich grüner sind, als die des Cölestinblaus B. (F. P. 44 621 vom 30/3. 1934, ausg. 19/3. 1935. D. Prior. 5/4. 1933. Zus. zu F. P. 754 276; C. 1934. I. 1115.) FRANZ.

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

—, *Anrühren und Anreiben von Farben in der Praxis*. (Farbe u. Lack 1935. 273. 5/6.) SCHEIFELE.

Hans Kurz, *Beitrag zur Chemie des Leinölstandöles und zur Verdickung von Zinkweißenreibungen mit Lemnölstandöl*. Die von LINS (C. 1934. II. 2450) angeführten Beweise für die Kolloidnatur des Leinölstandöles werden angezweifelt. Lithographenfirnis (Sz 17,5, D.<sup>20</sup> 0,9663) konnte durch Behandeln mit Aceton in zwei Fraktionen zerlegt werden, von denen die eine Fraktion (27%) dünnfl. war u. viel Säure enthielt, während die Hauptfraktion (73%) hochviscos u. säurearm war u. durch die geringe in ihr enthaltene Säuremenge in der Viscosität sehr stark beeinflußt wurde. Die Verdickung von Zinkweißenreibungen wird dahin erklärt, daß bas. Zinkweiß die im Standöl enthaltenen Säuren chem. oder adsorptiv bindet, wodurch Säure aus Standöl entfernt u. dessen Viscosität erhöht wird. Bei diesem zähflüssigeren Bindemittel ist dann der Ölbedarf des Pigments nicht mehr erreicht, so daß mit der allmählichen Entfernung der Säuren durch das Pigment eine fortschreitende Verdickung eintritt. (Angew. Chem. 48. 304—07. 25/5. 1935.) SCHEIFELE.

Carlton H. Rose, *Modernes Bleiweiß*. Neuzeitliche Herst. von Bleiweißarten mit verschiedenem Ölbedarf u. wechselnden anstrichtechn. Eigg. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 8. 38—39. 18/4. 1935.) SCHEIFELE.

John A. Schaeffer, *Verbesserte Bleimennige*. Sublimierte Bleiglätte kann zu 98% jg. Bleimennige oxydiert werden; letztere besitzt feine Textur u. bildet in Öl-anreibung stabile Paste, die beim Lagern nicht erhärtet. Mittlere Teilchengröße 0,84 Mikron, gröbere Teilchen über 1 Mikron fehlen fast ganz. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 8. 46—49. 18/4. 1935.) SCHEIFELE.

L. Martens, *Über den Stand der Bleichromatfarbenherstellung. Rückblick und Ausblick*. Bldg. von Mischkrystallen aus Bleichromat u. Bleisulfat ergibt lichtechtere Pigmente als gewöhnliche Mischung. (Farbe u. Lack 1935. 267. 279. 12/6.) SCHEIF.

Herbert Chase, *Neue Überzüge aus Pliolite*. Anstrichfarben aus dem Kautschukharz „Pliolite“ eignen sich besonders für den Anstrich von Zement. (Synthet. appl. Finishes 6. Nr. 61. 12—13. 25. April 1935.) SCHEIFELE.

H. R. Thies, *Pliolite als geeignetes Bindemittel für Zementanstrichfarben*. Für den Anstrich von Zementböden eignen sich Anstrichfarben auf Grundlage von Plioliteharz, welches über 95% Kautschuk-KW-stoff enthält u. gegen Feuchteigk., Alkalien u. Säuren recht widerstandsfähig ist. Vorherige Reinigung des Untergrundes mit Seife u. Trinatriumphosphat. Überzüge sollen sehr hohen Scheuerwiderstand zeigen. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 8. 22—24. 18/4. 1935.) SCHEIFELE.

R. Schwarz, *Allerlei Wichtiges von Zementfarben*. Neben Echtheitseigg. wird von den Zementfarben eine Mallfeinheit gefordert, die mindestens der feinstkörnigen Zementsorte gleichkommt, ferner Abwesenheit von l. Salzen u. Stoffen, die zu Ausblühungen oder Zementtreibern führen können. Trotz höheren Preises sind reine Farben

im Gebrauch vorteilhafter. Billige, mit Substraten versetzte Farben u. mehr oder weniger Gangart führende Erdfarben können die Güte des Zementes beeinträchtigen. — Für wss. Anstrich von lufttrockenen Zementflächen hat sich Wasserglas als wetterbeständiges Bindemittel bewährt. — Als Isoliermittel für Ölanstrich werden empfohlen: Oleate, Resinate, Caseinate u. Sulfoleate des Ammoniums, ferner Fluorsilicate des Zn, Mg oder Al. (Farbe u. Lack 1935. 101—02. 27/2.) IMMKE.

**Hans Hadert**, *Beckacite für Tiefdruckfarben*. (Vgl. C. 1935. I. 2093.) Verss. mit Beckacite-Kunsthharzen in Tiefdruckfarben; Rezeptangaben. (Farben-Chemiker 41. 135—36. 171—73. Mai 1935.) SCHEIFELE.

—, *Nitrocelluloselederfarben*. Allgemeine Angaben über die für Lederfarben verwendeten Materialien: Nitrocellulose, Lösungsmm., Weichmachungsmittel u. Pigmente. (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1935. 84—87. 21/4.) SCHEIFELE.

**Fred C. Wright**, *Lösungsmittelfreie Celluloselacke*. Celluloselackschnitzel. Lösungsmittelfreie Pigmentdispersionen in Nitrocellulose u. Weichmacher, sog. Celluloselackschnitzel (Lacquer chips) sollen sich zur Herst. von Celluloselacken besonders gut eignen. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 9. 41. 2/5. 1935.) SCHEIFELE.

**Fritz Ohl**, *Polymerisate als Lackgrundstoffe*. Neue künstliche Lackgrundstoffe sind Vinylpolymerisate (Vinnapas, Mowilith), Acrylsäurepolymerisate (Plexigum, Acronal) u. Polystyrole. Sie sind meist wasserhell, in den meisten Lacklösungsmm. l., chem. ziemlich resistent, dagegen in W. quellbar, aber bis 180° beständig, von hoher Elastizität u. Dehnbarkeit u. guter Haftfähigkeit, Trockenfähigkeit geringer als bei Cellulosederivv., mit Ölen u. Harzen kaum verträglich, in niederviscosen Sorten mit Nitrocellulose gut verträglich u. für viele Zwecke verwendbar. Konz. Lsgg. dieser Polymerisate zeigen beim Verspritzen mit der Spritzpistole spinnwebenartige Fadenbildg., ähnlich wie Chlorkautschuk. Quantitativer Nachweis der Vinylpolymerisate durch Verseifen mit alkoh. KOH. Ausscheidung besteht aus Polyvinylalkohol u. ist in h. W. l. Rückstand von Polyvinylalkohol liefert bei Dest. Essigsäure. (Farbe u. Lack 1935. 195—96. 206—07. 221. 231—32. 18/5.) SCHEIFELE.

**Charles Bogin**, *Der Einfluß von Butanol auf die Viscosität von Cellulose- und Alkydharzlacken*. Bei Lacken aus oxydablen Glycerin-Phthalat-(Alkyd-)harzen ruft Zusatz von Butanol meist starke Viscositätserniedrigung hervor. Schon durch Mitverwendung von etwa 5% Butanol auf den Lösungsmittelanteil kann die Viscosität auf die Hälfte erniedrigt werden. Ein Zusatz von etwa 9% Butanol ermöglicht eine Erhöhung der Harzkonz. um 20—40%. Xylol kann durch Mischungen aus Butanol u. Testbenzin ersetzt werden, ohne daß man dadurch die Viscosität der Lacklsgg. verändert. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 9. 45—48. 2/5. 1935.) SCHEIFELE.

**A. M. Nordström**, *Untersuchung von finnischem Tannenharz*. IV. Mitt. *Oxydation der Harzsäure vom F. 142—143° mit Kaliumpermanganat*. (Vgl. C. 1930. II. 996.) Bei der Oxydation der vom Vf. früher isolierten Harzsäure vom F. 142—143° (I) (als K-Salz in wss. Lsg.) mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wird ein Gemisch von Säuren erhalten, aus dem eine Tetraoxysäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6$ , in Form ihres gut kristallisierten Na-Salzes (Nadeln,  $[\alpha]_D = +14,29$ ) herausgearbeitet wurde; weiterhin wurde das Ag, Ca, Sr u. Ba-Salz dargestellt. Die freie Säure konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden. Sintern ab 86°, F. 162°. Die neue Säure des Vf. ist nicht ident. mit der Tetraoxyabietinsäure von LEVY, da Abietinsäure bei analog wie oben durchgeführter Oxydation keine Säure lieferte, die ein kristallisiertes Na-Salz liefert. Die Bldg. einer Tetraoxysäure aus I beweist, daß I zwei Doppelbindungen enthält. (Finska Kemistsamfund. Medd. 43 (13). 115—20. 1934. Helsingfors, Schwed. Handelshochschule.) WILLSTAEDT.

**M. Rea Paul**, *Toleranz in der Farbennormung*. Besprechung verschiedener App. zur Farbenmessung. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 8. 16—20. 45. 18/4. 1935.) SCHEIF.

**Richard S. Hunter**, *Instrumente zur Messung der Reflexion und Farbe von Oberflächen*. Beschreibung des Glanzmessers von HUNTER, Glanzmesser v. DETROIT PAINT PROD. CLUB, nach SWARD-LEVY, HUNTER- u. PRIEST-LONGE-Reflektometer. (Metal Clean. Finish. 7. 113—16. 189—92. April 1935.) SCHEIFELE.

**Marius Gjersøe**, Oslo, Norwegen, *Zinkweiß*. Die Herst. geht in Muffelöfen vor sich. Im Anschluß an den Zufuhrkanal für die Verbrennungsluft ist ein Gaskanal angeordnet, um durch die Verbrennung des Gases die Temp. der Verbrennungsluft, bevor sie an der Muffelmündung vorbeistreicht, zu erhöhen, ohne daß jedoch die Luft ihres oxydativen Charakters beraubt wird. — Zur Verbrennung dient Generatorgas.

— Hierzu vgl. N. P. 54 735; C. 1935. I. 2740. (N. P. 54 902 vom 20/1. 1934, ausg. 18/2. 1935.)

DREWS.

**Heinrich Rusznák**, Budapest, *Grundierfarbe für Holz und Mauerwerk*. Feingemahlene Pulverfarben werden mit Salmiakgeist, Essigessenz, Petroleum oder rasch trocknenden Ölen vermischt. (Ung. P. 110 192 vom 24/11. 1933, ausg. 15/6. 1934.) KÖN.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Harold James Rose**, Penn Township, Pa., sowie **William Herman Hill**, Arlington, N. J., V. St. A., *Dünnflüssige Überzugsmasse* aus Kohle, einem Lösungsm. u. einem trocknenden Öl. Die Kohle wird mit Solventnaphtha erhitzt, bis eine homogene Fl. erzielt ist. (Can. P. 336 622 vom 9/1. 1930, ausg. 24/10. 1933.)

BRAUNS.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., übert. von: **William Herman Hill**, Witten-Annen i. W., Deutschland, *Kohlenhaltige dickflüssige Masse*, hergestellt durch Vermischen flüchtiger Lösungsmm. mit einer kohlenhaltigen Lsg. u. Verkneten der Massen mit weiteren Lösungsmm. Als Bestandteile werden genannt Kohle, Öl, leichtsd. Lösungsmm. u. inerte Füllstoffe, wie Betonit-Ton. (Can. P. 336 623 vom 12/9. 1930, ausg. 24/10. 1933.)

BRAUNS.

**Koppers Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Harold James Rose**, Penn Township, Pa., V. St. A., und **William Herman Hill**, Witten-Annen i. W., Deutschland, *Kohlenhaltige Masse*, enthaltend Kohle, Teerstoffe, z. B. Teeröl u. ein Koagulierungsmitte, wie Leinöl. (Can. P. 336 624 vom 12/9. 1930, ausg. 24/10. 1933.)

BRAUNS.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **James K. Hunt**, Wilmington, Del., V. St. A., *Antioxydationsmittel für Öllacke*, die ein Trockenmittel enthalten. Als geeignet haben sich erwiesen arylsubstituiertes Guanidin, sowie 2- u. 3-wertige Phenole, wie Pyrogallol, Eugenol, Guajacol. Beispiel: Leinöl 500 g, Verdünnungsmittel 1750 g, Co-Linearol 0,15 g, Diphenylguanidin 5 g. (A. P. 1 985 896 vom 4/6. 1929, ausg. 1/1. 1935.)

BRAUNS.

**Bakelite Corp.**, New York, N. Y., V. St. A., *Phenolharzlacke* mit besonderer Haftfähigkeit für Holz, Metalle usw., gekennzeichnet durch den Zusatz von Dialkylestern organ. Säuren, wie Dibutylphthalat, Diäthyltartrat, Dibutyltartrat u. Dibutyl-oxalat. (It. P. 276 114 vom 11/9. 1928.)

BRAUNS.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Paul Robinson**, Llanerch, und **Ben E. Sorenson**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Schnelltrocknende Überzugsmasse*, bestehend aus einem Ölalkydharz mit organ. Peroxyden, wie Benzoylperoxyd, Dibutylperoxyd, Diolelperoxyd u. Dinitrodibenzoylperoxyd als Trockenmittel. Beispiel: 10 (Teile) TiO<sub>2</sub>, 36 Lithopone, 10 ZnO, 26 Ölalkydharz, 13 Petroläther u. 5 Benzoylperoxyd. (A. P. 1 989 711 vom 2/8. 1930, ausg. 5/2. 1935.)

BRAUNS.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **John W. Iliff**, Ridley Park, und **Paul Robinson**, Llanerch, Pa., V. St. A., *Emailartige Überzugsmasse*, bestehend aus einem Ölalkydharz, welches in der Kälte mit bis zu 58% hitzeverdickten, trocknenden Ölen gemischt ist. Beispiel für die Herst. der Öle: Öl A: Leinöl wird in Abwesenheit von Luft bei 525° F bis zu einer Viscosität von 500 poises durch Hitze verdickt. — Beispiel für eine Überzugsmasse: Lithopone 25,3, ZnO 12,3, Ba-haltiges Ti-Pigment 12,3, Öl A 22,7, Ölalkydharz 1,2, Petroläther (mineral spirit) 25,0 u. Pb, Mn-Trockenmittel 1,2. (A. P. 1 986 930 vom 19/6. 1930, ausg. 8/1. 1935.)

BRAUNS.

**Celluloid Corp.**, Newark, übert. von: **William W. Bell**, Englewood, N. J., V. St. A., *Hochglänzender Überzug*, hergestellt mit einem Lack aus Cellulosederivv., gegebenenfalls mit Harzzusatz, Pigmenten u. perlmutterartigen Stoffen. Das Lösungsm. wird nach dem Lackieren evakuiert. Dem Überzugsmittel kann gefälltes HgCl<sub>2</sub> zugesetzt werden. (Can. P. 341 486 vom 27/5. 1932, ausg. 8/5. 1934.)

BRAUNS.

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Herman A. Bruson**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Lösungs- und Weichmachungsmittel* für auf Lacke zu verarbeitende Nitro- oder Acetylcellulose, bestehend aus dem Ester einer aromat. Ketsäure mit einem einwertigen Alkohol, z. B. dem Butylester der o-Benzoylbenzoesäure (Kp.<sub>20</sub> 241—244°), dem Cyclohexylester der p-Toluylo-benzoesäure (Kp.<sub>7</sub> 252—254°), dem β-Athoxyäthylester der o-Benzoylbenzoesäure (Kp.<sub>5</sub> 221—225°) u. dem Butylester der o-Naphthoylbenzoesäure (Kp.<sub>5</sub> 258—263°). (A. P. 1 909 092 vom 29/5. 1931, ausg. 16/5. 1933.)

SALZMANN.

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Lösungs- und Weichmachungsmittel* für Cellulosederivv., Harze u. dgl. zwecks Herst. von (Rostschutz-) Lacken, Filmen, Fäden u. plast. Massen, bestehend aus den Monoäthern des Glycerins oder der Polyglycerine mit hochmolekularen, aliphat. oder cycloaliphat. Alkoholen oder den

Estern dieser Äther, die mit organ. Säuren, welche noch freie OH-Gruppen besitzen, erhalten werden. In Betracht kommen unter anderem: Der *Essigester des Dodecylglycerinäthers*, der *Buttersäureester des Cetylglycerinäthers*, *Octylglycerin-*, *Cyclohexylglycerin-*, *Diglycerincetyl-* u. *Glycerinooctadecyläther*. (F. P. 771 832 vom 13/4. 1934, ausg. 18/10. 1934. D. Prior. 13/4. 1933.) SALZMANN.

**Celanese Corp. of America**, Del., übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, Md., V. St. A., *Weichmachungsmittel für Celluloseestermassen oder -lacke*, bestehend aus den Sulfamiden von Phenoläthern aus der Gruppe des Anisols u. Phenetols, z. B.  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ . Beispiel für eine M.: Celluloseacetat 20 (Teile), Anisolsulfamid 10 u. Aceton 200. (A. P. 1 995 015 vom 16/4. 1932, ausg. 19/3. 1935.) BRAUNS.

**Celanese Corp. of America**, Del., übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, Md., V. St. A., *Weichmachungsmittel für Celluloseester*, insbesondere Celluloseacetat, bestehend aus den Sulfamiden des Naphthalins u. Derivv., z. B. Äthyl-naphthalinsulfamid =  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ . Beispiel: Celluloseacetat 20 (Teile),  $\alpha$ -Naphthalinsulfamid 10 u. 200 Aceton. (A. P. 1 995 016 vom 16/4. 1932, ausg. 19/3. 1935.) BRAUNS.

**Sweets Laboratories Inc.**, New York, übert. von: **Joseph V. Meigs**, Dobbs Ferry, N. Y., V. St. A., *Umwandlungsprodukte aus Kohlenhydraten*. Kohlenhydrate, insbesondere Zucker, z. B. *Dextrose*, *Rohrzucker*, *Invertzucker*, *Lävulose* u. dgl., sowie *Stärke*, werden durch längeres Kochen mit konz. Alkalilsg. am Rückflußkühler in die Alkalisalze eines Gemisches von Oxyssäuren, vorzugsweise der *Milchsäure*, übergeführt. Diese werden dann in Ggw. von HCl mit Alkoholen, vor allem *Gärungs-butylalkohol*, aber auch mit anderen einwertigen Alkoholen, z. B. *Äthyl-*, *Amyl-*, *Benzyl-* u. *Furfurylalkohol*, sowie mit *Glykolen*, *Glykolmonoäthern* u. *Glycerin* verestert. Bei Verwendung mehrwertiger Alkohole entstehen viscosc Öle harzartigen Charakters. Die Prodd. dienen als *Lösungs-* u. *Weichmachungsmittel für Celluloseesterlacke*. (A. P. 1 932 822 vom 26/8. 1929, ausg. 4/12. 1934.) EBEN.

**Israel Rosenblum**, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte auf Glyptalgrundlage*. In Lacklösungsmm. u. Ölen l. Kondensationsprodd. werden durch Kondensation von aromat. mehrbas. Säuren zusammen mit aliphat. mehrbas. Säuren, Fettsäuren trocknender Öle u. mehrwertigen Alkoholen erhalten. Als aromat. mehrbas. Säure dient vorzugsweise *Phthalsäureanhydrid* (I), als aliphat. mehrbas. Säure vorzugsweise *Maleinsäureanhydrid* (II), doch können auch *Äpfelsäure*, *Weinsäure*, *Bernsteinsäure*, *Adipinsäure* u. dgl. Verwendung finden. Als mehrwertiger Alkohol wird vorzugsweise *Glycerin* (III) verwendet. Gegebenenfalls wird außer den genannten Stoffen noch ein Zusatz von Harzsäuren, z. B. von *Kolophonium* oder *Kopalen*, oder deren Estern angewendet. Die Rk.-Temp. schwanken zwischen ca. 230 u. ca. 300°. Die Prodd. dienen zur Herst. von *Lacken*, *Anstrichfarben* u. *Emallierungen*. An Stelle der Harzsäuren können auch saure *Phenol-CH<sub>2</sub>O-Zwischenkondensationsprodd.* Verwendung finden. — Z. B. werden 300 I, 300 III, 300 *Leinölfettsäuregemisch* u. 15 II 1/2 Stde. bei 190° vorkondensiert, worauf die Temp. allmählich auf 230° gesteigert wird. Bei dieser Temp. wird weiterkondensiert, bis eine Probe in jedem Verhältnis in Toluol l. ist. (F. P. 779 455 vom 11/9. 1934, ausg. 5/4. 1935.) EBEN.

**Israel Rosenblum**, V. St. A., *Herstellung von öllöslichen Phenolformaldehydharzen*. Das Verf. ist das gleiche wie das des F. P. 738 444; C. 1933. II. 140; doch können an Stelle eines Terpenalkohols hier auch andere Terpenverbb., z. B. *Terpentinöl*, verwendet werden. (F. P. 779 450 vom 8/9. 1934, ausg. 4/4. 1935.) NOUVEL.

**Italo de Martin**, Frankreich, *Plastische Masse*, bestehend aus Bimssteinmehl, z. B. 87,5%, Hasenleim, z. B. 12,5% u. Glycerin, z. B. 2% der ganzen Menge. Zur Herst. von Formkörpern wird die unter schwachem Erwärmen hergestellte M. in Formen gefüllt, unter Abkühlen erstarren gelassen u. der Formkörper entformt u. getrocknet. (F. P. 771 060 vom 23/6. 1933, ausg. 29/9. 1934.) SARRE.

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., V. St. A., *Schallplatte*, bestehend aus einer plast. M., die ein Pigment oder Füllmaterial mit einer Teilchengröße von weniger als 5 Mikron enthält. (Can. P. 328 190 vom 16/10. 1931, ausg. 6/12. 1932.) SARRE.

**Ludwig Vanino**, Die Leuchtfarben. Ihre Herstellg., Eigenschaften u. Verwendg. 2., neu bearb. u. erw. Aufl. Stuttgart: Enke 1935. (VI, 168 S.) 8° = Enko's Bibliothek f. Chemie u. Technik. Bd. 22. M. 12.—; Lw. M. 13.60.

[russ.] *Plastische Massen*. Sammlung von Aufsätzen. Teil 1. Leningrad: Chimteoret 1935. (424 S.) 12 Rbl.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**F. Evers**, *Der Kautschuk als Rohstoff*. Im Hinblick auf einen zu erwartenden Mangel an Kohle u. Erdöl wird auf die Möglichkeit hingewiesen, in Zukunft den Kautschuk, u. zwar sowohl den Rohkautschuk als auch den Altkautschuk als neue, große, dauernd fließende Rohstoffquelle für Kohlenstoff heranzuziehen, z. B. durch trockene Dest. u. Vercracking des Materials. (Kautschuk 11. 118—20. Juni 1935.) RIEBL.

**F. D. Ascoli**, *Latexvorräte*. Zapfen u. Verschiffen des Latex. Beschaffenheit der Tanks. Zentrifugierter u. aufgerahmter Latex. Herst. des Revertex durch Eindampfen von Latex. Verpackung u. Transport. (Trans. Instn. Rubber Ind. 10. 352—64. Febr. 1935.) H. MÜLLER.

**E. W. Madge**, *Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Latex und ihre Bedeutung für die Praxis*. Viscosität u. Konz. Viscosität u. Temp.-Einfluß verschiedener Reagenzien auf die Viscosität. Die Wrkg. von Ammoniak. Oberflächenspannung u. Stabilität. (Trans. Instn. Rubber Ind. 10. 393—415. Febr. 1935.) H. MÜLLER.

**Edgar Rhodes**, *Das spezifische Gewicht von Latex*. Bei früheren Verss. von DE VRIES war das spezif. Gewicht der Gummiphase im Latex mit 0,902 festgestellt worden. Zahlreiche Nachprüfungen ergaben einen Wert von 0,9064. DE VRIES arbeitete mit frischem Latex von niedrigem Gummigeh. zu einer Zeit, wo es schwierig war, ein gummireiches Material zu erhalten. Fraglos erniedrigt sich das spezif. Gewicht des Serums in Ggw. des konservierenden Ammoniaks. (India Rubber J. 89. Nr. 14. 7—10. 6/4. 1935.) H. MÜLLER.

**St. Reiner**, *Poröse Gummifabrikate*. Vf. unterscheidet nach bestimmten Gesichtspunkten 7 Gruppen poröser Gummifabrikate vielfacher Verwendungsmöglichkeit im gewerblichen u. Privatleben, deren Herst. kurz beschrieben wird. Zur Erzielung der Porosität des Gummis werden feste, fl. oder gasförmige Stoffe verwendet. Die Fabrikation poröser Gummiwaren erfordert große Erfahrung u. peinlich genaues Arbeiten. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 3. 94—97. Mai/Juni 1935.) RIEBL.

—, *Rückgewinnung von Lösungsmitteln in der Gummiindustrie*. Beschreibung einer modernen Bzn.-Rückgewinnungsanlage für Lsg.-Räume, Streichsäle usw. in einem Betriebe der DUNLOP RUBBER CO. mit zahlreichen Abbildungen. Die Verwendung geeigneter Absaugaufsätze u. einer besonderen Aktiv-Kohle ermöglicht die Rückgewinnung von 80% des Lösungsm. aus der Atmosphäre, selbst bei nur 0,04% Konz. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 11. 220—26. Juni 1935.) RIEBL.

**G. Panouillères**, *Verschiedene Regenerierungsverfahren für Altkautschuk*. Nach einer Übersicht über die Herst. von Präparat u. Alkaliregenerat beschreibt Vf. eingehend ein von M. BEMELMANS, Maestricht, erfundenes thermochem. Regenerierverf., das nicht nur einfacher u. ökonom. arbeitet, sondern auch ein techn. besseres Prod. liefern soll. Vor allem arbeitet das Verf. ohne Verlust, da die im Gummi enthaltenen Füllstoffe u. Gewebe gänzlich erhalten bleiben. Das zu regenerierende Material wird in grobe Stücke geschnitten u. in einem patentierten Autoklaven bei 3 kg/qcm Überdruck u. 220° der Einw. von überhitztem alkal. Dampf ausgesetzt, wobei es nach 60 bis 90 Min. plast. wird. BEMELMANS hat außerdem ein anderes Verf. ausgearbeitet, speziell für die Regenerierung von hellem oder gefärbtem Altgummi, u. a. auch Kaltvulkanisat, wobei die ursprüngliche Farbe erhalten bleiben soll. (Caoutchouc et Guttapercha 32. 17182—85. 15/6. 1935.) RIEBL.

**F. Kirchhof**, *Zur Frage der Bewertung von Kautschukregeneraten auf analytischem Wege*. Vergleichende Unterss. bei einer Reihe in- u. ausländ. Kautschukregenerate meist bekannter Herkunft u. Beschaffenheit über den Chlf.-Extrakt (Extraktmenge in % der gesamten Kautschuksubstanz des Regenerates) u. die entsprechenden physikal. Eigg. ihrer Vulkanisate, ausgedrückt im „Wertigkeitsprod.“ (mathemat. Prod. der optimalen Festigkeits- u. Dehnungswerte geteilt durch 100) zeigten eine deutliche Korrelation zwischen beiden Größen. Dabei ließ sich eine physikal. Überlegenheit der Alkaliregenerate über Heißdampfregenerate gleichen Chlf.-Extraktes feststellen. — Die Auffassung der Regenerierung als Aufspaltung der Vulkanisat-Moleküle in einen prakt. S-freien u. einen S-reichen Anteil wird von Vf. auf Grund seiner Unters.-Ergebnisse nicht geteilt. Vf. neigt mehr zur Annahme einer kolloid-chem. Zerlegung der Vulkanisate in einen ll., S-armen Solkautschuk u. einen S-reichen, schwerl. Gelkautschukanteil. Diese Fragen bedürfen noch einer weiteren Klärung. (Kautschuk 11. 115—18. Juni 1935.) RIEBL.

**Dominion Rubber Co. Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **John Mc Gavack**, Leonia, und **Ralph Francis Teffts**, Nutley, N. J., V. St. A., *Kautschukmilchmischung*, bestehend aus aufgerahmter Kautschukmilch, in der Wachs u. eine NH<sub>3</sub>-Seife des Wachses dispergiert ist u. die keine nicht flüchtigen wasserlöslichen Stoffe enthält. (Can. P. 334 907 vom 4/6. 1932, ausg. 15/8. 1933.) PANKOW.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, übert. von: **Howard I. Cramer**, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von cyclischen organischen Disulfiden* durch Oxydation von *cycl. Mercaptiden* oder von stark alkal. *cycl. Dithiocarbamaten* mit *Alkali-* oder *NH<sub>3</sub>-Per-sulfat* (M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). (Can. P. 337 670 vom 26/9. 1932, ausg. 5/12. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Jean Etienne Charles Bongrand**, Paris, und **Leon Sylvain Max Lejeune**, Wasquehal, Frankreich, *Imprägnieren von Textilien mit Kautschukmilch*. Nach dem Imprägnieren hält man die Textilien unter langsamem Bewegen in einer feuchten Atmosphäre, die Dämpfe eines Antikoagulationsmittels z. B. NH<sub>3</sub> enthält. (Can. P. 340 653 vom 27/10. 1932, ausg. 10/4. 1934. F. Prior. 19/7. 1932.) PANKOW.

**Jean Etienne Charles Bongrand**, Paris, und **Leon Sylvain Max Lejeune**, Wasquehal, *Herstellung von kautschukiertem Gewebe*. Man imprägniert Garn unter Druck mit Kautschukmilch, stellt Gewebe daraus her u. behandelt das Gewebe mit einer Kautschukmilch mit den gleichen Vulkanisationseigg., wie die zuerst verwendete, koaguliert u. vulkanisiert. (Can. P. 342 665 vom 28/12. 1932, ausg. 3/7. 1934. E. Prior. 6/12. 1932.) PANKOW.

**Sidney Blumenthal & Co., Inc.**, New York, übert. von: **John C. Emhardt**, New Haven, Conn., V. St. A., *Herstellung von Fußbodenbelag*. Man überzieht Gewebe mit einer vulkanisierten *Kautschukmilch* u. vulkanisiert bei einer Temp., bei der das W. in der Kautschukmischung kocht. (Can. P. 343 924 vom 16/1. 1933, ausg. 14/8. 1934. A. Prior. 23/8. 1932.) PANKOW.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**M. S. Lowman**, *Das Gedeihen der Basilicumpflanze in Virginia*. Beschreibung der Kulturverss. mit *Ocimum basilicum* L. u. der Dest. des Krautes. — Öle der Ernte 1931 u. 1932 hatten folgende Eigg.: D.<sup>15</sup> 0,9132—0,9278;  $\alpha_D = -6,35$  bis  $-9,7^\circ$ ;  $n_D^{15} = 1,4883$ — $1,4943$ ; l. in 1 Vol. 80°/ig. A. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 30. 76—79. April 1935.) ELLMER.

**V. M. Trikojus** und **D. E. White**, *Die Chemie der Bestandteile des Holzöles der „Callitris“-Kiefern*. II. *Guajol*. (I. vgl. C. 1934. I. 1121.) Callitrisarten von Nord-Australien enthalten verhältnismäßig viel *Guajol*, während der Geh. an „*Callitrol*“ (*l-Citronellsäure*) zurücktritt. Aus dem äther. Öl des Holzes von *C. intratropica* wurde *Guajol* mit einer Ausbeute von 0,41% (berechnet auf das Holz) erhalten. — Nach der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton wurde neben der von RUZICKA u. HAAGEN-SMIT (C. 1931. II. 3338) als *Dioxyoxyd*, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, identifizierten Verb. vom F. 218° durch erschöpfende Extraktion des MnO<sub>2</sub>-Schlammes mit absol. A. eine nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Bzl. u. dann aus Ä. bei 95—97° schmelzende Verb. von der Zus. C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> erhalten. Dieselbe wird in Aceton mit Permanganat nicht weiter oxydiert. — Außerdem wurde bei der Oxydation des *Guajols* in einem Fall noch wenig einer in Soda l. Säure erhalten, die einen stark riechenden *Äthylester* vom Kp.<sub>0,7</sub> 160° lieferte. — Bei der Oxydation des Dioxyoxyds nach CRIGEE (C. 1931. I. 2188) mit Bleitetracetat entstanden keine Oxoverbb. — Durch die quantitative Überführung des *Dioxyoxyds* in eine Verb. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> durch Oxydation mit *Campherpersäure* wurde die Ggw. einer Äthylenbindung oder eines labilen tricycl. Systems festgestellt. — Durch Einw. von Brom auf *Guajol* in Cyclohexan oder Chlf. in einer Wasserstoffatmosphäre unter Kühlung im Kältegemisch u. Zers. des erhaltenen Rk.-Prod. (rote Lsg.) mit Eis wurden ein bewegliches Öl vom Kp.<sub>13,5</sub> 137—138°, vermutlich ein ungesätt. KW-stoff, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, u. daneben ein *Oxyd*, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O erhalten; die Red. des Bromierungsprod. mit Platinnoxid u. Wasserstoff lieferte eine unter 0,8 mm Druck bei 97—98° sd. Fl., welche vermutlich aus einem Gemisch der Verbb. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> u. C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O bestand. — Durch Dehydratation von *Guajol* erhaltenes *Guajen* (Kp.<sub>1,2</sub> 100—102°;  $n_D^{25} = 1,4965$ ) blieb beim Behandeln in Bzl. + Eg. mit 1/10-n. Chromsäure unverändert, durch Red. in Äthylacetat mit Platinnoxid u. Wasserstoff wurde *Dihydroguajen* (Kp.<sub>1</sub> 102,2°;  $n_D^{23} = 1,4836$ ) erhalten. Bei der Oxydation von *Dihydroguajen* mit Permanganat in Aceton bei Zimmertemp. wurden keine charakterisierbaren Verbb. erhalten. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 68. 177—83. 1935.) ELLMER.

**H. Janistyn, Boronia.** Verwendung des aus den Blüten von *Boronia megastigma* gewonnenen Konkrets in der Parfümerie. — Vorschriften. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 21. 163—64. 10/6. 1935.) ELLMER.

**R. Heublum, Aus der russischen Parfümerieindustrie.** Beiträge zur Synthese von *Riechstoffen*. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 21. 115—17. 25/4. 1935.) ELLMER.

**Alexander St. Pfau, Beziehungen zwischen Geruch und Konstitution bei den Alkoxy-cumarinen.** Ein neues Produkt mit Selleriegeruch. 6-Methoxycumarin, F. 106—107°, ist im Gegensatz zu dem im konkreten Lavendelextrakt enthaltenen 7-Methoxycumarin fast geruchlos. — 6-Äthoxycumarin, F. 106—107°, besitzt einen starken feinen cumarinartigen Geruch. — 7-Äthoxycumarin (Umbelliferonäthyläther), F. 89°, besitzt einen stärkeren, weniger cumarinartigen Geruch als der Methyläther mit zimmtähnlichem Einschlag. — 4-Methyl-6-methoxycumarin, F. 163—164°, hat nur sehr schwachen Cumarin Geruch. — 4-Methyl-6-äthoxycumarin, F. 113—114°, riecht noch schwächer als die vorher beschriebene Verb.; der Eintritt der Methylgruppe in 4-Stellung bei 6-Äthoxycumarin schwächt demnach den Geruch außerordentlich. — 4-Methyl-7-methoxycumarin (4-Methylumbelliferonmethyläther), F. 158—159°, besitzt schwachen, aber charakterist. sellerieartigen Geruch. — 4-Methyl-7-äthoxycumarin (4-Methylumbelliferonäthyläther), F. 114,5°, hat starken sellerieartigen Geruch u. erinnert an den Geruch von *Trigonella foenum graecum* L. (Bockshornklee) u. an *Trigonella coerules* Ser. (Schabziegerklee). — 4-Methyl-7-n-propoxycumarin, F. 72—73°, weist ebenfalls sellerieartigen Geruch auf, der in der Stärke zwischen den vorher beschriebenen Methoxy- u. Äthoxyverb. steht. — 4-Methyl-7-isobutoxycumarin, F. 55—56°, besitzt ähnlichen Geruch mit süßlichem, fruchtartigem Einschlag. — 4-Methyl-7-allyloxycumarin, F. 103°, ist prakt. geruchlos. — 4-Methyl-7-äthoxydihydrocumarin, F. 30°, riecht phenolartig. — Gesetzmäßigkeiten zwischen Konst. u. Geruch lassen sich in der untersuchten Reihe nicht erkennen. (Riechstoffind. u. Kosmetik 10. 57—58. April 1935.) ELLMER.

**H. Janistyn, Essence d'Orient.** Herst. von Nagellacken mit Zusatz von *Fischsilber*-(*Guanin*-) Suspensionen („essence d'orient“). Vorschriften. — Das Problem der Herst. von Kreams mit Fischsilber in haltbarer Form zur Erzielung von Perlglanz auf der Haut ist noch nicht gelöst. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 21. 131—32. 10/5. 1935.) ELLMER.

**I. Großer, Über Dauervellen- und Wasserwellenpräparate.** Zur Vorbehandlung des zur „Dauerkrausung“ durch Einw. von Wärme bestimmten Haars wird neben den wss. Lsgg. von Ammoniak, Borax u. sauren Alkalicarbonaten vorteilhaft eine verd. Lsg. (6—7° Bé) von Ammoniumsulfid verwendet. — Es wird die Herst. von „Wasserwellenlsgg.“ mit Hilfe schleimbildender Stoffe, vor allem Tragant oder Quittensamen beschrieben, ferner die Herst. von „Haarkräuselwasser“ (Haarfixativ) mit Benzocinfusion u. von „Dauervellenöl“ (sulfurierte Ricinusöl). (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 21. 132—34. 10/5. 1935.) ELLMER.

**H. Stanley Redgrove, Kosmetische Emulsionen.** Charakterisierung der gebräuchlichen fl. u. festen kosmet. Mittel hinsichtlich ihrer Wrkg. u. Verwendungsart u. Angabe der zu ihrer Herst. jeweils geeignetsten *Emulgatoren*. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 6. 163—64. Mai 1935.) ELLMER.

**M. Földes, Budapest, Hautpflegemittel,** bestehend aus den üblichen Hautpflegemitteln u. *radiumakt.* Verb., wie *Radium-* oder *Thoriumoxyd*. Die Hautpflegemittel können auch solche Metallsulfide (*Li<sub>2</sub>S, CaS, SrS*) enthalten, die die Strahlen absorbieren u. wieder abgeben. (Ung. P. 109 941 vom 8/7. 1933, ausg. 1/5. 1934.) KÖNIG.

**B. J. Baker & Co., Inc., Boston, Mass., und International Proprietaries Inc., Dayton,** übert. von: **William E. Welch**, Dayton, Oh., V. St. A., *Hautreinigemittel*, bestehend aus 4 (Teilen) Menthol, 8 Campher, 4 Terpinolöl, 2 Eucalyptusöl, 1 Thymianöl, 78,5 A., 4,87 Stearinsäure, 1,1 NaOH u. 2,5 Riechstoffe. A., Stearinsäure u. NaOH werden zunächst bei 60° versieft u. dann die anderen Stoffe unter Rühren hinzugefügt. (A. P. 2 001 046 vom 13/2. 1934, ausg. 14/5. 1935.) SCHINDLER.

**Chas. H. Phillips Chemical Co.,** übert. von: **Bruce Walton**, Glenbrook, Conn., V. St. A., *Hautreinigungsmittel*, bestehend aus: 2,77% weißem Bienenwachs, 37,61% hellem Mineralöl, 15,08% W., 2,97% Mg(OH)<sub>2</sub>, 0,28% Borax, 41,04% „Petroleum Jelly“ (Vaseline?), 0,25% Riechstoffe. Das Wachs u. die Mineralölstoffe werden zusammengeschmolzen u. dahinein die wss. Mg(OH)<sub>2</sub>-Suspension emulgiert. Ferner können noch Cholesterin oder Oxycholesterin sowie statt des Mineralöls Äthylenglykol zugesetzt werden. Die Erwärmung der M. soll nicht mehr als 55° betragen. (A. P. 1 999 160 vom 29/7. 1933, ausg. 23/4. 1935. E. P. 427 597 vom 12/7. 1934, ausg.

23/5. 1935. A. Prior. 29/7. 1933 u. A. P. 1999161 vom 29/3. 1934, ausg. 23/4. 1935.) SCHINDLER.

**Frederic Maeder**, Adelaide, Australien, *Herstellung von Dauerwellen*. Das Haar wird zunächst mit einer 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. Lsg. von Ammoniumhydrosulfid, dem Keratin, Casein, synthet. Harze und Nitrocelluloselsgg. zugesetzt sind, befeuchtet u. dann bei etwa 100° getrocknet. Z. B. werden 100 g Keratin in 500 ccm 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. suspendiert u. diese Mischung in 500 konz. NH<sub>3</sub> eingetragen. Nach dem Lösen werden 60 ccm mit 100 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. Ammoniumhydrosulfid gemischt, der Nd. abfiltriert u. das Filtrat verwendet. (Aust. P. 17 990/1934 vom 13/6. 1934, ausg. 21/3. 1935. D. Prior. 13/6. 1933.) SCHINDLER.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**Heinz Heubel**, *Das Arbeiten in der Diffusion mit der Saftführung von unten nach oben*. Bei dieser Arbeitsweise wird durch den starken Auftrieb der Schnittel u. das dadurch bedingte Anpressen derselben an die Siebe der Saftstrom so stark behindert, daß ein weiteres Arbeiten unmöglich wird. Ob das Hineindrücken von Luft oder Gasen mit dem Saft unter die Schnittel den Auftrieb erzeugt oder ob dieser durch von vorne herein an den Schnitteln hängende Luftblasen verursacht wird, konnte nicht ermittelt werden. Jedenfalls schwimmt die Schnittelmasse als Ganzes im Diffusionsaft; nur dadurch ist die bisher übliche Diffusionsarbeit mit Saftführung von unten nach oben möglich. — Über die Druckverhältnisse in der Diffusionsbatterie sollten eingehende Verss. angestellt werden. (Dtsch. Zuckerind. 60. 449—50. 1/6. 1935.) TAEGENER.

**E. Lehne**, *Über Einbauten in Diffuseuren zum Zwecke besseren Durchströmens der Auslaugeflüssigkeit*. Je mehr Einbauten im Oberteil eines Diffuseurs angeordnet werden, um so mehr Hohlräume u. tote Winkel werden in den Gefäßen geschaffen, wodurch ihre Leistungsfähigkeit beeinträchtigt u. eine ungleichmäßige Auslaugung begünstigt wird. Vorausgesetzt, daß genügend Durchlaß für den Saftstrom in der Siebanordnung gegeben ist, besteht kein Hindernis für den Saftstrom in den oberen Schnittelschichten im Diffuseur. — Um das Durchströmen der Auslaugefl. an den Mantelflächen in bestimmten Grenzen zu halten, sind die Seitendrücke der Schnittelmassen gegen die Mantelfläche des Diffuseurs unbedingt erforderlich. — Im allgemeinen ist man stets bestrebt, ein möglichst großes Quantum an Gewicht von Schnitteln (durch Einstampfen) in die Diffuseure einzubringen. — Angabe einiger Daten von Diffusionsbatterien mit langen u. kurzen Diffusionswegen. (Dtsch. Zuckerind. 60. 282. 30/3. 1935.) TAEGENER.

**Josef Hamous**, *Beläge auf Verdampfflächen*. Die Neigung zur Bldg. von Inkrustationen ist von der Intensität des Sinkens der Alkalität des Saftes in der Verdampfung abhängig. Nur durch Einführung von Alkalien (Soda, schwefligsaures bzw. phosphorsaures Na) in den Saft, wobei gleichzeitig der Kalk ausgefällt wird, lassen sich die Inkrustationen, besonders bei Säften mit schwindender Alkalität, vermeiden. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 59 (16). 367. 14/6. 1935.) TAEGENER.

**Arthur F. Bell und P. J. Staunton**, *Mikroorganismen und Verschlechterung des Rohr-Rohrzuckers*. Die thermophilen Bakterien, die durch am Rohr haftende Verunreinigungen in den Betrieb gelangen, sind bis zur Herst. des fertigen Zuckers die Hauptursache der Zers. In Mischsäften werden durch die Klärung der Säfte Bakteriensporen bis zu 98<sup>0</sup>/<sub>0</sub> im Nd. festgehalten. — Während der Fabrikation müssen die Temp. über 71° gehalten werden, bei denen das Wachstum der Mikroorganismen größtenteils verhindert wird. Auch der W.-Geh. des fertigen Zuckers muß unter dem für das Wachstum dieser Organismen nötigen Mindestgeh. bleiben. Da das zum Waschen des Zuckers in den Zentrifugen gewöhnlich verwendete k. W. ebenfalls eine Quelle der Infektion sein kann, ist es vorteilhaft, mit Dampf zu decken. (Int. Sugar-J. 37. 142 bis 144. April 1935.) TAEGENER.

**Alexander Gordon**, *Das Electrynx als Zuckerrohrreifemesser*. Der App. besteht aus einem Mikroamperemeter u. zwei Elektroden aus Fe u. Cu. Letztere werden bis zu einer bestimmten Tiefe in die frischen Rohrstengel hineingesteckt. Durch die Saftfl. fließt dann zwischen den Elektroden ein schwacher Strom, der sofort am Meßinstrument abgelesen werden muß. Aus Tabellen können Brixgeh., Polarisation, Reinheit u. Zuckerausbeute nach den gefundenen Werten berechnet werden. Vf. glaubt, damit den Rohrplanzern eine bessere Möglichkeit geben zu können, sich über den jeweiligen Reifegrad ihres Rohres zu vergewissern. (Sugar News 16. 185—87. April 1935.) TAEG.



**Dorr Co., Inc.**, New York, übert. von: **George M. Darby**, Westport, Conn., V. St. A., *Gewinnung von Rübenzucker aus Melasse*. Die Melasse wird nach dem STEFFENS-Vorf. mit W. zu einer etwa 5<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. verd. u. der darin enthaltene Zucker in *Tricalciumsaccharat* übergeführt. Aus der k. Lsg. scheiden sich etwa 80% des Saccharats ab. Beim Erhitzen der abgetrennten Lsg., der etwa 10% des abgetrennten Saccharats zugesetzt wurden, wird das gel. Saccharat in leicht filtrierbarer Form abgetrennt. — Zeichnung. (A. P. 1 980 257 vom 22/9. 1930, ausg. 13/11. 1934.) M. F. MÜLLER.

**Molaska Corp.**, übert. von: **Theodore Black und Jack Drew**, Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von gepulverter Melasse*. Fl. Melasse wird im Vakuum größtenteils eingedampft u. dann in dem oberen Teil eines Raumes versprüht, in dem sich oben w. Luft u. unten k. Luft befindet. Ersteres dient zum Trocknen der Melasse u. letztere zum Erhärten des getrockneten Prod. in Pulverform. Die w. u. die k. Luft werden dabei ununterbrochen zu- u. abgeführt. — Zeichnung. (A. P. 1 983 434 vom 29/11. 1933, ausg. 4/12. 1934.) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsindustrie.

**Harry Lundin**, *Etwas über die neueste Entwicklung der Gärungsindustrie*. Vortrag. Vf. behandelt die techn. Darst. organ. Verbb. auf Grund der verschiedenen Gärungsformen. (*Glycerin, Milchsäure, Mannit, Propionsäure, Butylalkohol, Aceton, Dioxyaceton, Butylenglykol, CH<sub>2</sub>COOH, Citronensäure, Gluconsäure, Bernsteinsäure, Kojisäure, Mannit, Gallussäure.*) Ferner werden moderne Abarten der alkoh. Gärung besprochen (A. aus *Cellulose* u. ihren Abbauprod., A. aus *Stärke*). (Tekn. Tidskr. 65. Nr. 10 u. 15. Kemi 17—21. 25—30. 13/4. 1935.) WILLSTAEDT.

—, *Die Bildung organischer Säuren durch Gärung*. I, II. Überblick über die biochem. Bldg. von *Essigsäure, Buttersäure, Citronensäure, Fumarsäure, Ameisensäure, Gallussäure, Gluconsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, Propionsäure* u. *Bernsteinsäure*. (Chem. Age 31. 531—32. 555—56. 15/12. 1934.) KOBEL.

**W. Halden**, *Ergosterin- und Fettsäureanreicherung in Brauereihefe*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1934. I. 559 ref. Arbeit des Vf. u. Oe. P. 140 190 C. 1935. I. 3731. (Fettchem. Umschau 42. 29—32. Febr. 1935.) SCHINDLER.

**K. Myrbäck und Henry Larsson**, *Enzymbestimmungen in Gerste und Malz*. (Vgl. C. 1934. I. 2366.) Vf. führen an Material der Ernte 1933 die folgenden Bestst. aus: in *Gerste: Katalasegeh.*, Geh. an freier u. latenter *Amylase*; in *Grünmalz: Geh.* an freier u. latenter *Amylase*, Geh. an  $\alpha$ -*Amylase*; in bei 45° luftgetrocknetem *Grünmalz: Totalamylase,  $\alpha$ -Amylase*; in *Darrmalz* (in der Mälzerei getrocknet): *Totalamylase,  $\alpha$ -Amylase*. (Svenska Bryggarefören. Månadsbl. 49. 321—27. 1934.) WILLST.

**G. Lüstner**, *Zur Frage der Ursache der Reiskrankheit der Rebe*. Als Ursache wird Stoffwechselstörung, nämlich Stärkeschoppung, vermutet, indem die tiefen Nachttemp. Abführung der neugebildeten Stärke u. Zuführung von Nährstoffen in die Blätter hemmen. (Wein u. Rebe 16. 366—67. April 1935. Geisenheim.) GROSZFELD.

**Marcel Quittancon**, *Die Konservierung von Wein*. Vf. tritt für das Schwefeln als bestes Vorbeugungs- u. Konservierungsmittel für Wein ein. (Progrès agric. viticole 103 (52). 373—74. 21/4. 1935.) SCHINDLER.

**Wm. Ferguson**, *Apfelwein als Fruchtprodukt*. Beschreibung verschiedener Verff. zur Bereitung von Apfelwein, besonders aus Äpfeln von geringer Qualität. (Sci. Agric. 15. 557—63. April 1935. Ottawa, Central Experimental Farm.) GROSZFELD.

**Eduard Jacobsen**, *Erdbeerwein nach verschiedenen Methoden*. Prakt. Angaben. (Destillateur u. Likörfabrikant 48. 256—57. 30/5. 1935. Berlin SW 61.) GROSZFELD.

**J. A. Topf & Söhne**, Erfurt, *Verfahren zum gleichzeitigen Weichen und Ankeimen von Malz* gemäß Patent 612193, dad. gek., daß schon vor dem Eintritt in das Weichgefäß des Weichwassers mit in die W.-Zuleitung eingeführtem Luft-O<sub>2</sub> angereichert wird. (D. R. P. 612 862 Kl. 6a vom 5/7. 1930, ausg. 9/5. 1935. Zus. zu D. R. P. 612 193; C. 1935. II. 450.) SCHINDLER.

**Manfred Wahl und Hertha Lucia Wohlmuth**, München, *Alkoholarmes Gärungsgetränk*. Eine n. Bierwürze von 6% Balling wird mit einer neuen, auf Früchten wachsenden Hefeart, die Lävulose u. Glucose zu A. vergärt, Saccharose u. Maltose nur schwer u. Lactose nicht vergärt, während 4—6 Tagen vergoren. Die Nachgärung dauert etwa 4 Wochen. Danach wird auf Flaschen gefüllt u. pasteurisiert. A.-Geh.

0,2—0,3% Beschreibung der Isolierung u. Reinkultur der Hefeart, sowie Morphologie derselben. (E. P. 426 729 vom 9/10. 1933, ausg. 9/5. 1935. D. Prior. 10/10. 1932.) SCHINDLER.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Fritz Fleischer**, *Vorgänge bei der Korrosion der Konservendoseninnenwandung*. Erörterung der Ursache der Marmorierung, Korrosion, chem. Bombage, Verh. der Vermerung dabei: Schädlichkeit des Salpeters bei Fleischkonserven. (Braunschweig. Konservenztg. 1935. Nr. 23. 3—4. 5/6.) GROSZFIELD.

**C. Massatsch und E. Schneider**, *Über die Verteilung des Zinns im festen und flüssigen Anteil von Büchsenkonserven*. In Übereinstimmung mit Befunden von BIGELOW u. BACON (1911) zeigten von Gemüskonserven Spargel (83—124 mg/kg) u. grüne Bohnen (104 mg) die höchsten Sn-Gehh. Die überwiegende Menge des Sn war in den festen Anteilen in unl. Form niedergeschlagen. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1935. 61—62. 30/4. Berlin, SW 68.) GROSZFIELD.

**G. I. Wallace und F. W. Tanner**, *Mikrobiologie gefrorener Nahrungsmittel*. III. *Lebensdauer von reinen Kulturen von in verschiedenen Medien gefrorenen Mikroorganismen*. (II. vgl. C. 1935. I. 2745.) Nach Verss. mit verschiedenen Bakterien, Hefen u. Schimmeln wirkten im allgemeinen die verschiedenen Kältegrade auf die Organismen in gleicher Weise. In einigen Fällen war sogar die Temp. von  $-16^{\circ}$  nicht tödlich. Gewöhnlich trat in der ersten Woche eine deutliche Abnahme der Keimzahl ein, der dann eine langsame stetige Abnahme folgte. In einigen Fällen starben die Organismen schneller im Kirschsafte als in W. Nach gewissen Anzeichen waren Schimmel u. schimmellähnliche Organismen (*Mycoderma*) nicht widerstandsfähiger gegen Kälte + Säure als Bakterien. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 14. 235—37. April 1935. Urbana, Univ. of Illinois.) GROSZFIELD.

**E. Grünsteidl und E. Fromm**, *Studien über das Aleuron und seine Ausnutzung*. 1. *Morphologische Vergleiche der Aleuronzellen von Weizen und Roggen*. Unter Mitarbeit von F. Bauer. Die Aleuronzellen österreich. Weizensorten haben im Durchschnitt 4—5  $\mu$  dicke Wände, Roggensorten 4,5—5,5  $\mu$ . Die Querwände sind etwas dünner als die Längswände. Die Wanddicke scheint in erster Linie von der Sorte, aber auch vom Wetter abzuhängen. Es ist möglich, daß die verschiedene Ausnutzbarkeit von Roggen- u. Weizenaleuronprotein mit der Wanddicke zusammenhängt. (Mühle 72. Nr. 25. Mühlenlabor. 5. 81—90. 21/6. 1935. Wien, Rohstoff-Forschungsstelle.) HAEV.

**R. Geoffroy**, *Schwankungen im Zuckergehalt des Mehlkörpers von Weizen und einigen Handelsmehlen*. Die opt. Drehung von alkoh.-wss. Auszügen aus Mehlen variierte je nach dem untersuchten Teil des Mehlkörpers. Negativ im Zentrum wird sie positiv an der Randzone in der Nähe der Aleuronschicht (Übergang von  $-14$  auf  $+15^{\circ}$ ) entsprechend einer Zunahme des Geh. an Saccharose. Die Backfähigkeit von Handelsmehlen steht nicht immer mit dem Zuckergeh. in Zusammenhang. Besonders die sehr kleberreichen u. in der Müllerei als stark angesehenen nordafrikan. Weizen sind nicht viel saccharosereicher als die französ. Die l. Gummistoffe der Mehle bestehen aus Araban u. Glucosan; ihre Menge beträgt nahezu konstant 0,2%<sub>0</sub>; von Natur linsdrehend wird die Lsg. durch Wrkg. von Säuren rechtsdrehend ( $+50^{\circ}$ ). — Zur Extraktion des l. Zuckers wird das Mehl mit starkem A. fixiert, dann mit A. von  $60^{\circ}$  oder W. ausgezogen. Mit diesem kann man große Mengen Mehl verarbeiten u. auch die Gummistoffe isolieren. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 1297—1305. 1934.) GROSZFIELD.

**J. R. Katz**, *Über die Verkleisterung der Stärke im Brot*. Zusammenfassender Vortrag. (Russ.-dtsch. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1934. Nr. 11. 32—38.) KLEVER.

**Albert Hesse**, *Über die Verwendung von Enzymen in der Industrie*. II. *Neuere Arbeiten über die Wirkung von Enzymen in der Bäckerei*. (I. vgl. C. 1934. II. 856; vgl. auch C. 1934. II. 3686.) Krit. Übersicht über neuere Ergebnisse der Erforschung enzymchem. Vorgänge in der Bäckerei im Anschluß an einen früheren Aufsatz in OPPENHEIMER, *Technologie der Fermente* (Leipzig 1929). Besprochen werden die *Diastase* u. *Proteasen* des Weizenmehles, diastat. *Backhilfsmittel* sowie die Zusammenhänge zwischen Diastase u. Backfähigkeit der Mehle. Es ergibt sich, daß die enzymchem. Forschung in der Bäckerei in den letzten Jahren nicht nur zu einer klareren Erkenntnis der Bedeutung der Enzyme in diesem Gewerbezweig geführt hat, sondern auch zu der Möglichkeit, die Enzyme für die Beurteilung der Mehle heranzuziehen,

ihre Wrkgg. gegebenenfalls in günstiger Weise zu beeinflussen u. Erklärungen für die Erfolge bei der bewußten (zunächst lediglich auf Erfahrungen beruhenden) Anwendung der Enzyme in Form von Backhilfsmitteln zu finden. (Ergebn. Enzymforschg. 4. 147—72. 1935. München.) HESSE.

**A. K. Balls und W. S. Hale, Peroxydase bei der Dunkelfärbung von Äpfeln.** Die Dunkelfärbung der frischgeschnittenen Apfelflächen ist eine von Peroxydase katalysierte Rk. Die Bldg. von  $H_2O_2$  durch ein Respirationsenzym, das molekularen  $O_2$  verarbeitet, ist die nächstnotwendige Stufe. Sowohl Fruchtgewebe als auch Saft dunkeln in Abwesenheit von Luft, aber erst wenn das vorhandene Peroxyd völlig verbraucht ist. Die Rk. läuft bei weiterem Zusatz von  $H_2O_2$  weiter, oder bei weiterer Aussetzung an Luft, wobei wieder enzymat.  $H_2O_2$  gebildet wird. Die Farbstoffbldg. wird durch Meerrettichperoxydase beschleunigt. Bei gekochtem Apfelsaft ist Zusatz von Peroxyd und Peroxydase nötig. Die Peroxydasehemmung ist daher wichtig bei der Verzögerung der Verfärbung geschnittener Früchte. Die Hemmungsfaktoren für Peroxydase zerfallen in 2 Klassen: Substanzen, die das Enzym direkt hemmen u. solche, die seine Inaktivierung durch  $H_2O_2$  beschleunigen. Die erste Klasse, die die Sulphydrylverb. einschließt, ist wichtiger für die Hemmung der Dunkelfärbung der Frucht. Behandlung von Apfelschnitten mit verd. Lsg. von Glutathion oder Cysteinsalzen ermöglicht Trocknung oder lange Erhaltung ohne Verfärbung. Die Sulphydrylderiv. in Ananassaft als natürlicher Aktivator von Bromelin haben die gleiche Wrkgg. Ananassaft kann vergoren, entgastet u. konz. werden, ohne seine Fähigkeit, Apfelfärbung hemmen zu können, zu verlieren. (Vgl. auch C. 1935. I. 209.) (Ind. Engng. Chem. 27. 335—37. März 1935. Washington, Bureau of Chemistry and Soils.) GROSZSFELD.

**H. Jesser, Honigdiastase.** Nach Verss. an 18 württemberg. Honigproben kann der Geh. an Honigdiastase auch bei einheim. Honig niedrig sein. Im allgemeinen stimmen die Ergebnisse nach GOTHE bzw. FIEBE-KORDATZKI u. KOCH-WEISHAAR (vgl. C. 1933. II. 152) überein. Nur Honige mit über 60 Min. Abbauzeit sind als verdorben anzusehen. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1935. 34—35. 16/3. Stuttgart, Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) GROSZSFELD.

**W. Ziegelmayer, Gegenwärtiger Stand der Pektinforschung und Pektinverwendung.** Beschreibung der Verwendung von Pektin für Marmeladenindustrie, Haushalt, Milch u. Milchprodd. (Milcheiweiß, Quarg, Käse), Konditorei, Speiseeis, Süßwaren u. Getränkeindustrie, Seife, Stahlhärtung u. in der Medizin. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1935. 65—69. 15/5. Berlin.) GROSZSFELD.

**G. Pfützer und H. Losch, Veredelung deutschen Tabaks.** Unters. der Einw. von narkot. wirksamen Stoffen, wie Äthylen, Acetylen,  $N_2O$  usw. auf Tabakblätter. Diese Stoffe bewirken, zum Teil in sehr starken Verdünnungen, z. B. Äthylen in Verdünnung mit Luft im Verhältnis 1:1000 bis 1:100 000, eine Reifebeschleunigung der Tabakblätter. — Zum Zwecke der Begasung frühzeitig, etwa 10 Tage vor der Reife geerntete Blätter, wiesen einen höheren K-Geh. auf als gleichwertige, zur üblichen Zeit gepflückte Blätter, da die bei der Reife einsetzende Abwanderung der Mineralstoffe noch nicht eingetreten war. Durch die Begasung mit den genannten Stimulationsmitteln wurde der K-Geh. noch weiter erhöht. — Begasungsverss. bei 20—25° u. relativer Luftfeuchtigkeit um 90% mit Äthylen-Luftgemischen 1:5000 bis 1:10 000 ergaben, daß die Gelbfärbung bei zur n. Zeit oder bis 10 Tage früher geernteten Blättern früher u. stärker auftritt als bei unbegasten. Waren die Blätter jedoch etwa 3 Wochen vor der n. Erntezeit gepflückt, so konnten sie nicht mehr zur Gelbfärbung gebracht werden. — Die Güte des Rauchgeschmackes u. -geruches wurde durch die Begasung verbessert. Der Nicotinge. der Tabakblätter erfuhr bei kurzdauernder Begasung eine Erhöhung, bei längerer Einw. der Gase eine Erniedrigung. Auch bei gleichzeitiger Temp.-Erhöhung wurde eine Verringerung des Nicotinge. erzielt. Doch fiel in den Verss. der Vff. das Optimum der Qualitätsverbesserung durch die Begasung nicht zusammen mit dem Maximum des Nicotinabbaues. — Die Einw. der Begasung bei der Fermentation erwies sich als ebenso günstig wie bei der Behandlung der frisch geernteten Blätter. Ein Dauerbegasungsvers. mit Äthylen (Konz. 1:5000), der 6 Monate währte, ergab bei den begasten, unfermentierten Blättern eine bessere Qualität als bei nicht begastem fermentiertem Tabak. — In geringem Ausmaße konnten auch Tabakfertigwaren durch die genannten Stimulanzien verbessert werden. (Umschau Wiss. Techn. 39. 202—06. 10/3. 1935. Landwirtschaftl. Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) KOBEL.

**Adolf Wenusch**, *Beitrag zur Kenntnis des Tabakrauches*. Vf. hat nachgewiesen, daß der sichtbare Teil des Rauches im wesentlichen aus diskreten Teilchen verschiedener Substanzen besteht, unter denen Harze, Harzsäuren u. höhere Kohlenwasserstoffe mengenmäßig zweifellos die Hauptrolle spielen. Im Hauptstromrauch von 300 g verbrauchtem Zigarettenabak fand er 0,4 g in Ä. l. u. in alkoh. Lsg. durch *Pb-Acetat* fällbare Harzsäure, 1,4 g in Ä. u. in alkoh. Lsg. durch *Pb-Acetat* nicht fällbare Harzsäure, 2,2 g in Ä. unl. Harzsäure, 2,7 g unverseifbares, in Ä. l. Harz, 0,5 g wasserdampf-flüchtiges Öl. Das *Nicotin* ist in dem sauer reagierenden Hauptstromrauch von Zigaretten in Form diskreter Salzteilchen vorhanden u. setzt sich beim Durchleiten des Rauches durch eine Glaswanne, wie die Harze u. Kohlenwasserstoffe nur am Boden, nicht an den Wänden der Glaswanne ab. Das Zubodenfallen der aus Harzen, Harzsäuren, höheren KW-stoffen u. Nicotinsalzen bestehenden Partikelchen erfolgt sehr rasch. — Der Hauptstromrauch von Zigarren, der zum Unterschied von dem Zigarettenrauch alkal. reagiert, besteht ebenso wie der Zigarettenrauch aus Gasen (N, O, CO, CO<sub>2</sub> usw.), aus Dämpfen (Wasserdampf usw.) u. aus diskreten Teilchen (Harzen, Harzsäuren, höheren KW-stoffen, Nicotinsalzen usw.), enthält aber außerdem noch unabhängig von der Sorte u. Stummellänge freies *Nicotin*, das sich beim Durchleiten des Rauches durch eine Wanne an allen den Rauch begrenzenden Flächen absetzt. Die Menge des freien Nicotins im Hauptstromrauch der Zigarren ist abhängig von der Sorte u. Stummellänge. Die Menge des freien Nicotins im Rauch ist maßgebend für die physiolog. Wrkg. der Zigarren. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 76. 297—300. 16/5. 1935.)

KOBEL.

**Francis G. Benedict** und **Ernest G. Ritzman**, *Über die Schwankung des Grundumsatzes bei der Milchkuh*. Der Grundumsatz war bei keinem der Vers.-Tiere konstant, auch nicht innerhalb kurzer Zeit; die Schwankungen bei 7 Tieren lagen innerhalb 10—90%. Es kann also keine bestimmte Zahl für den Grundumsatz der Milchkuh angegeben werden. Bei Schaf u. Pferd wurden ebenfalls Schwankungen, aber in geringerem Ausmaß, beobachtet. (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 21. 304—08. 15/6. 1935. Boston, Carnegie Inst., Nitrit Lab.)

SCHWAIBOLD.

**Theodor Forgács**, *Colimetrische Kontrolle der Budapester pasteurisierten Flaschenmilch*. 50% der pasteurisierten Milchproben waren mit Bakterien der Coli-Aerogenesgruppe infiziert, meist durch mangelhafte Pasteurisierung verursacht. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 248—51. März 1935. Budapest, Chem. u. Nahrungsmitteluntersuchungsanstalt.)

GROSZFELD.

**W. G. Lichatschew**, *Zur Frage der Bestimmung der Verdünnung der Milch durch Wasser*. Es wurde die chem. Zus. der Moskauer Milch untersucht u. die Bedingungen des Nachweises von Verfälschungen durch W. besprochen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 3. Nr. 4. 24—30. 1934. Moskau, Zentralinst. für Volksernähr.)

KLEVER.

**G. Guittonneau** und **R. Chevalier**, *Untersuchung über den Calcium- und Phosphorgehalt von Käse. Die Idee der Kalkphosphorkennzahlen*. (Vgl. C. 1935. I. 1790 u. 3488.) Erweiterung u. Erklärung der früheren Arbeit. (Ann. Falsificat. Fraudes 28. 198—208. April 1935.)

GROSZFELD.

**C. Christen** und **E. Virasoro**, *Pflanzliche Labstoffe. Extraktion und Eigenschaften*. Vf. besprechen Gewinnung, Eigg. u. Verwendung von Lab aus der Distel *Cynara cardunculus*. Das Lab befindet sich prakt. nur in der Blüte u. wird daraus mit W. oder verd. A. ausgezogen u. durch Fällung mit starkem A. oder Dialyse konz. Die optimale Koagulationstemp. liegt bei etwa 68°. Ebenso wie bei tier. Lab. wird die Wrkg. durch Abkühlen mit fl. Luft nicht zerstört sondern anscheinend aktiviert. Im Sonnenlicht wurde in 2 Tagen Distellab in verd. Lsg. nicht geschädigt, tier. Lab um 27% seines Koagulationsvermögens. UV-Licht wirkt ähnlich auf pflanzliches Lab nicht schädigend. Mit pflanzlichem Lab bereitete Käse zeigten n. Reifungsverlauf u. waren von gleicher Güte wie aus tier. Lab. Der in den ersten Reifungstagen vorhandene leicht adstringierende Geschmack verlor sich gegen Ende der Reifung. Diese durch Gerbstoffe bedingte Geschmacksabweichung läßt sich auch wenn erwünscht leicht beseitigen. Distellab kann tier. Lab für die Herst. der meisten Käsesorten ersetzen. (Lait 15. 354—63. 496—505. Mai 1935. Santa Fé, R. Argentinien.)

GROSZFELD.

**E. B. Goldstein**, *Über die Abkürzung der Methodik der quantitativen Bestimmung von Eiweiß- (stickstoffhaltigen organischen) Stoffen in Nahrungsmitteln*. Bei der N-Best. nach KJELDAHL führt der Zusatz von Oxydationsmitteln (Perhydrol, KMnO<sub>4</sub>) zum Gemisch der zu untersuchenden Substanz mit starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Beschleunigung der

Verbrennung häufig zu N-Verlusten. Ebenso beeinflusst die Zeit des Zusatzes der Oxydationsmittel die Analysenergebnisse. Es wird daher gezeigt, daß der Zusatz von feinem Cu-Staub in geringer Menge (0,05—0,1 g) oder von KCl in größeren Mengen (5—10 oder 15 g) beträchtlich die Verbrennung beschleunigt ohne daß Verluste auftreten. Die nach der Verbrennung gebildeten NH<sub>4</sub>-Salze werden dann mittels der Formoltitration bestimmt. Die Formoltitration (nach OKOLOV) beruht auf der Bldg. von Hexamethylentetramin bei der Einw. von Formaldehyd (Formalin) auf die NH<sub>4</sub>-Salze unter Freierwerden einer äquivalenten Säuremenge, die mit Alkalilauge titriert wird. (Problems Nutrit. [russ. : Woprossy Pitaniija] B. Nr. 4. 30—34. 1934. Charkow.) KLEY.

**A. Zeisset**, *Die Ermittlung der Teigausbeute beim Sauerteigbackversuch*. Vf. schlägt vor, in der Berechnung der Teigausbeute den W.-Geh. der Ausgangsprod., den Gärverlust u. den Wirkmehlverbrauch zu berücksichtigen. (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. 22. 86—88. Mai 1935. Berlin, Inst. f. Bäckerei.) HAEVECKER.

**F. D. Merrill, C. C. Baymiller und P. F. Nichols**, *Wasserbestimmung in Trockenäpfeln*. Verschiedene Vakuumöfen lieferten sehr nahe übereinstimmende Ergebnisse. Die mittlere wahrscheinliche Abweichung vom Mittelwert bei der 12-std. Trocknung betrug 0,05 bei 6-std. 0,11%. In 12 Stdn. wurden etwa 0,35% mehr W. gefunden. Beschickungshöhe des Ofens hatte nur geringen Einfluß. Beim Vakuumofen oder Dampftrockenschrank waren ebenso Stellung im Ofen, Art des Trockenschälchens (style of dish), Feinheit der Mahlung, Temp. (80—75° im Vakuum), Luftbewegung im Vakuumofen, Vakuumschwankungen darin, Größe der Probe von 5—20 g, W.-Geh. der Probe wenig von Belang. Zusatz von Äpfelsäure u. SO<sub>2</sub> wurde bei der W.-Best. durch Widerstandsmessung nicht mit bestimmt, Salzzusatz lieferte zu hohe Werte. Bei vergleichenden Verss. der W.-Best., einmal nach dem 6 Stdn.-Vakuumverf., dann mit der Widerstandsmaschine der Dried Fruit Association lieferte bedeutende Abweichungen, auch bei mit Salz getränkten (salt-dipped) Äpfeln, mittlerer wahrscheinlicher Fehler 0,69%. Trocknung von 2 Stdn. + 50 Min. im Dampfschrank lieferte etwa gleiche Werte wie 6 Stdn. im Vakuumofen. (Fruit. Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 14. 232—34. 237. April 1935. Berkeley, Univ. of California.) GROSZFIELD.

**J. Großfeld**, *Beitrag zur Persipan- und Marzipanuntersuchung*. Bei einer invertinhalten Persipanprobe bewirkte Übergießen der lufttrockenen grobgepulverten Substanz mit sd. h. W. nicht völlige Inaktivierung des Invertins, das darauf noch bedeutende Mengen Saccharose invertierte.. Erst Erhitzen in sd. W.-Bade beendigte den Vorgang. Die Probe selbst enthielt nur 1,6% Invertzucker. Beim Behandeln stärkehaltiger Persipan- oder Marzipanproben mit h. W. können störende Mengen Stärke kolloid in Lsg. gehen, die auch bei der Klärung mit Zn-Acetat + K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> gel. bleiben u. Ggw. von Stärkesirup vertäuschen. Diese gel. Stärke kann mit Tannin + Bleiessig quantitativ ausgeschieden werden. Ihr Inlösungsgehen wird auch durch Lösen der Probe in nicht zu h. W. vermieden. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1935. 41—42. 30/3. Berlin, Preuß. Landesanstalt f. Lebensmittelchemie.) GROSZFIELD.

**A. Karsten**, *Der heutige Stand der Lumineszenzanalyse für Milch- und Fleischuntersuchungen*. Literaturübersicht. Hinweis auf die neue tragbare Analysenlampe mit langgestrecktem Dunkel-Uviolglasbrennrohr. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 45. 301—04. 15/5. 1935. Berlin.) GROSZFIELD.

**J. Großfeld**, *Vereinfachungen bei der Prüfung von Speisefettmischungen auf Butterfett und Margarine*. (Vgl. C. 1935. I. 1315 u. 1468.) Beschreibung einer vereinfachten Ausführungsform der Buttersäurezahlbest. mit Ersatz der Abwägung des Fettes durch Abmessung mit Pipette. Untersuchungsgang zur Feststellung des Geh. an Butterfett u. Margarine. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1935. 39—40. 16/3. Margarine-Ind. 28. 87—88. 1/4. Berlin, Preuß. Landesanstalt f. Lebensmittelchemie.) GROSZFIELD.

Jean Courbe, *La farine panifiable et les „améliorants“ biologiques de la panification*. Paris: Vigot frères 1934. (152 S.) 8°. 25 fr.

[russ.] Alexander Alexandrowitsch SchmuK und Mitarbeiter. Sammlung von Arbeiten über die Tabak- und Machorka-chemie. Krassnodar: Inst. der Tabak- u. Machorkaindustrie 1935. (197 S.) Rbl. 3.80.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

**A. Moschkin und W. Swerewa**, *Zur Frage der Reinigung des zirkulierenden Wasserstoffes*. Der durch Fetthärtung mit CO angereicherte H<sub>2</sub> kann auf 0,5% CO

gereinigt werden nach dem Vorgang:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Man läßt das Gasgemisch über einen aus 90% Fe u. 10% Cr (auf Bimsstein) bestehenden Kontakt bei ca. 400° konvertieren; das  $\text{CO}_2$  wird mittels Alkali gebunden. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 11. 23—24. Nov. 1934.) SCHÖNFELD.

**Hetzer**, *Verseifungsgeschwindigkeit von Fetten und Ölen in alkoholischer Lösung und Verseifungszahl*. Vf. macht Angaben über die Verseifungsgeschwindigkeit von Fetten u. Ölen, die 5 Min. nach dem Aufkochen 89—99% beträgt, u. schlägt zur Zeitersparnis vor, nur 15 Min. nach dem Aufkochen weiter zu erhitzen, da dann alles Fett 100%ig verseift ist. Tabelle mit VZZ. verschiedener Fette u. Öle bei verschiedenem langem Kochen im Original. (Seifensieder-Ztg. 62. 463—64. 5/6. 1935. Weinheim a. d. B.) NEU.

**Erich Stock**, *Über das Nigeröl*. Nigeröl von Guizotia abyssinica (Farbzahl nach Helligkeits Stock 22, D.<sup>15</sup> 0,9259,  $n_{23} = 1,4681$ , SZ. 5,8, VZ. 191,7, JZ. (HANUS) 138,9, Unverseifbares 0,5%). Rohes Nigeröl trocknete auf Glas bei 20° u. 46—48%, relativer Feuchtigkeit in etwa 4 Tagen, daraus durch Erhitzen auf 170° u. Zugabe von 5% Pb-Mn-Co-Resinat hergestellter Firnis in 11 Std. Mit erhitztem Öl hergestellte Lacke trockneten besser als die mit rohem Öl bereiteten Lacke u. zwar Harzkalk- u. Harzesterlacke in etwa 15, Kopallack in ca. 11 Std. Mit erhitztem Nigeröl bereitete Lacke sind wasserbeständiger als Leinöllacke. (Farben-Ztg. 40. 476. 11. Mai 1935.) SCHEIFELE.

**W. Issajew**, *Pelargonienöl*. Das russ. Öl hatte folgende Konstanten: D.<sup>20</sup> 0,8901,  $n_D^{23} = 1,4670$ , SZ. 3,12, SZ. 59,4, EZ. nach Acetylierung 201,3. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 11. 50. Nov. 1934.) SCHÖNFELD.

**Ch. Lutenberg und S. Ivanow**, *Über das Bilsenkrautsamenöl*. Vf. untersuchen den Ölgeh. (I) von Bilsenkrautsamen (Hyoscyamus niger) in verschiedenen Reifestadien. Der I nimmt mit der Reife zu, die SZ. sinkt. In reifen Samen sind 28,9% Öl enthalten.  $n_D^{40} = 1,4693$ ; SZ. 11,95; VZ. 186,7; JZ. 142,9; Rhodanzahl 81,1; EZ. 174,8. 7—10 Tage nach der Blüte haben die Samen einen I von 10,3%; JZ. 135,8; Rhodanzahl 78,9. Die Zus. reifer Samen an Glyceriden der Ölsäure beträgt 22,4%, der Linolsäure 71,3%, der gesätt. Säuren 6,3%. Die Linolsäuremenge wächst beim Nachreifen, Öl- u. gesätt. Säuren nehmen ab. Unverseifbares 1,99%, gesätt. Fettsäuren nach BERTRAM 7,22%; F. 50,9%, SZ. 193,2; mittleres Mol.-Gew. 290,7. Fettsäuren reifer Samen (Trennung nach TWITCHELL): JZ. 148,2, Rhodanzahl 85,9; fl. Fettsäuren: JZ. 152, Rhodanzahl 89,0. Aus Oxydation der ungesätt. Fettsäuren nach SAYTZEFF-HAZURA u. Bromierung wurde die Ggw. von Linolsäure nachgewiesen; ferner wird die Ggw. einer festen ungesätt. Säure vermutet. Das Öl trocknete beim Erwärmen auf 280° während 5 Min. in 3 Tagen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 32. 189—94. Mai 1935. Moskau.) NEU.

**W. Prosch**, *Gesichtspunkte über kolloidchemische Seifenforschung*. (Vgl. C. 1935. I. 3868.) Die fettsauren Salze kann man nach ihren kolloiden Eigg. in 3 Klassen einteilen: 1. aus höhermolekularen, 2. aus mittelmolekularen u. 3. aus ungesätt. Fettsäuren. Die Grenze in der gesätt. Reihe liegt zwischen  $\text{C}_{14}$  u.  $\text{C}_{16}$ . Die Temp.-Viscositätskurven verlaufen in der 1. u. 2. Klasse steil, in der 3. flacher. In allen 3 Klassen wird die Schutzwirkg. (Goldzahl) von der Konz. der Seife u. dem Dispersitätsgrad des Goldes beeinflußt, bei Seifen der Klassen 1 u. 2 in fast gleichem Maße, in Klasse 3 ist der Unterschied größer. Bzgl. der Elektrolytempfindlichkeit ähneln sich Klasse 1 u. 3, während Seifen der Klasse 2 weniger empfindlich sind. Der Schaum von Seifen der Klasse 1 ist dicht u. kleinbläsig, der Klasse 2 großbläsig, Klasse 3 nimmt ungefähr die Mittelstellung ein. Vf. berichtet dann über eigene Unterss. der Viscositätsmessung an Seifenlsgg. in starker Konz. (bis zu 40%), die fast an techn. Konz. heranreichen, unter Zusatz von Elektrolyten (NaCl, NaOH). Bei gewissen Elektrolytkonz. besitzt die Viscosität ein Minimum. Es werden die Ergebnisse der Viscositätsmessung von Na-Palmitat + Elektrolytzusatz (NaCl) mitgeteilt. Seifen aus ungesätt. Fettsäuren besitzen eine hohe Viscosität, die in bestimmten Temp.-Bereichen höher als die von Palmitat ist. Ferner wird über Viscositätsmessungen an Na-Oleat 0,5-n., Na-Palmitat 0,5-n., Na-Caprylat 0,5- u. 1,0-n. u. ferner an Na-Palmitat + x Mol. Caprylat u. Oleat sowie 60%ig. techn. Kernseife berichtet. 4 Tabellen im Original. (Kolloid-Z. 70. 106—08. Jan. 1935. Witten/Ruhr.) NEU.

**I. Davidsohn**, *Eschwegerseife*. Die Herst. der Eschwegerseife auf direktem u. indirektem Wege, analyt. Kontrolle, Fettsätze aus Fettsäuren, gefüllte Eschwegerseifen, Färben u. Formen werden beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 62. 401—04. 424—25. 22/5. 1935. Berlin-Schöneberg.) NEU.

**Grann**, *Herstellung glatter, transparenter Ölseifen mit 40% Hartfettfettsäuren*. Vt. empfiehlt an Stelle des vorgeschriebenen 40%ig. Trananteiles (geruchlos bzw. gehärtet) für Schmierseifen den Zusatz von 40% Hartfett u. gibt Ansatz u. Arbeitsweise an. (Seifensieder-Ztg. 62. 486. 12/6. 1935.) NEU.

**P. Rehbinder und D. Roshdestwenski**, *Physikochemie der Waschwirkung von Seifen und praktischen Fragen der Seifensiederei*. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 11. 44—48. Nov. 1934. — C. 1935. I. 3361.) SCHÖNFELD.

**F. C. Pratt**, *Flecke: ihre Entstehung, Verhütung und Entfernung*. Besprochen werden vor allem Öl-, Eisen-, Kupfer-, Tinten- u. Tee- u. Kaffeelecke. (Text. Colorist 54. 337—38. Mai 1935.) FRIEDEMANN.

**K. Täufel, H. Thaler und M. De Mingo**, *Bestimmung der Acetylzahl bei Fetten*. (An. Soc. españ. Física Quim. 33. 90—97. 30/1. 1935. — C. 1935. I. 1796.) PANGRITZ.

**Alexius Rosam**, *Beitrag zur volumetrischen Bestimmung der Fettsäure in Seifen*. Beschreibung einer Fettsäurebest. in Seifen auf volumetr. Wege in einer Spezialapparatur. Die Fettsäuremenge wird aus dem mit 22%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeschiedenen Fettsäurevol. mal D. ermittelt. Ausführungszeit 20—30 Min. (Seifen-Fachbl. 7. Nr. 6. 2—3. 20/6. 1935. Wien.) NEU.

**General Chemical Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Herbert J. Wollner**, Westport, Conn., V. St. A., *Reinigen von Öl*. Das Öl wird mit akt. SiO<sub>2</sub> in Berührung gebracht, welches durch Digerieren von SiO<sub>2</sub>-haltigem Material mit h. Alkalilauge u. Ausfällen des SiO<sub>2</sub> durch Abkühlen der Lsg. erhalten wird. (Can. P. 331 125 vom 16/11. 1931, ausg. 21/3. 1933.) SALZMANN.

„Unichem“ **Chemikalien-Handels-Akt.-Ges.**, Zürich, Schweiz, übert. von: **Peter Friesenhahn**, Berlin-Grünwald, Deutschland, *Reinigungsmittel*. Als solche eignen sich in besonderem Maße Mischungen aus *Alkaliphosphat* u. *Alkalisalzen saurer Schwefelsäureester höhermolekularer aliph. Alkohole*, bestehend z. B. aus 50% K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. 50% NH<sub>4</sub>-Salz des sauren *Octadecylalkoholsulfates*. (A. P. 1 999 629 vom 14/12. 1929, ausg. 30/4. 1935. D. Prior. 8/8. 1929.) R. HERBST.

„Unichem“ **Chemikalien-Handels-Akt.-Ges.**, Zürich, Schweiz, übert. von: **Peter Friesenhahn**, Berlin-Grünwald, Deutschland, *Reinigungsmittel*. 25 Teile *Türkschrotöl* werden mit 25 calc. Soda erhitzt, worauf 50 Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> langsam eingerührt werden. Die M. verfestigt sich; sie kann gemahlen werden u. löst sich leicht in W. An Stelle des Türkschrotöles kann auch ein anderes oberflächenakt. aliph. Sulfonierungsprod. zur Anwendung gelangen. *Seife* sowie *seifenähnliche Prodd.* werden durch Zugabe so gewonnener Mittel in ihrer Wrkg. verbessert. (A. P. 1 999 630 vom 14/12. 1929, ausg. 30/4. 1935. D. Prior. 28/8. 1929.) R. HERBST.

**J. Bonnecaze**, Brüssel, Belgien, *Reinigungsmittel*, bestehend aus K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. einem Ammoniumsalz. (Belg. P. 381 352 vom 14/7. 1931, ausg. 30/3. 1932.) SCHREIBER.

## XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

**E. Meister**, *Die Rohstoffe der deutschen Textilindustrie*. Volkswirtschaftliche u. techn. Betrachtungen über die Versorgung Deutschlands mit *Wolle, Leinen u. Kunstfasern*. Krit. Betrachtung der Aussichten von Ersatzfasern, wie *Nessel, Typha* u. *Yukka*. (Z. Ver. dtsh. Ing. 79. 687—89. 1/6. 1935.) FRIEDEMANN.

**C. D. Blackwelder**, *Textilabwässer*. Art der *Textilabwässer*: stark gefärbte *Färbereiabwässer*, Säuren, Stärkelsgg. u. alkal. *Bäuchlaugen*. Unter diesen Abwässern sind die *Bäuchlaugen* wegen ihres freien Alkalis, ihres hohen Geh. an organ. Substanz u. wegen ihres O-Verbrauches die am schwierigsten zu behandelnden. Der Grad der Abwasserreinigung richtet sich nach den örtlichen Verhältnissen u. den besonderen Anforderungen. Zweckmäßig ist die Anlage eines Sammel- u. Mischbassins für die gesamten Abwässer; hier werden die Abwässer chem. behandelt u. erst einer *Ausflockungskammer*, dann einem *Absitzbassin* zugeführt. Für den Schlamm sind *Trockenfelder* u. dgl. vorzusehen. (Canad. Text. J. 52. Nr. 9. 31—32. 3/5. 1935.) FRIEDE.

**A. H. Pettinger**, *Neue Forschungen und Fortschritte in der Bleichertechnik*. Übersicht über die neuere Zeitschriften- u. Patentliteratur. (Text. Colorist 57. 317—19. Mai 1935.) FRIEDEMANN.

**Wolfgang Stahl**, *Die Selbsterstellung von Bleichlauge*. Herst. von *Na-Hypochloritlauge* durch Elektrolyse von techn. NaCl in einem *Elektrolyser mit Graphitelektroden*. Betrieb eines solchen Elektrolysers u. Vorzüge der damit erzeugten Bleichlauge. (Z. ges. Textilind. **38**. 333. 26/6. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Fortschritte in der Schmälztechnik*. Mikrophographien zeigen die Überlegenheit mittels *Stenolat* hergestellter Emulsion gegenüber Emulsionen, die mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Seife u. Emulgator erzeugt sind. (Mschr. Text.-Ind. **1935**. Fachh. I. 20. Febr.) SÜV.

**W. Kegel**, *Betrachtungen über das Appretieren kunstseidener und naturseidener Strümpfe*. Einzelheiten über das Erzeugen von Seidengriff, das Formen u. Pressen der Strümpfe. (Mschr. Text.-Ind. **50**. 44—45. Febr. 1935.) SÜVERN.

**Richter**, *Die Füllappretur*. Die Mitverwendung von Monopolbrillantöl SO 100<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>, *Tallosan S*, *Tallofin*, *Tallosin JW*, *C* u. *AR* u. die Herst. nicht auswaschbarer Appreturen mittels Kunstharz oder ausgefallter Cellulose ist geschildert. (Mschr. Text.-Ind. **1935**. Fachh. I. 7—8. Febr.) SÜVERN.

—, *Die Trocknung in der Textilindustrie und ihre Einrichtungen*. Das Entwässern durch Schleudern oder Absaugemaschinen u. das Fertigtrocknen nach dem Umluft-Mehrstuufenverf. in verschiedenen Hängetrocknern ist beschrieben. (Mh. Seide Kunstseide **40**. 253—58. Juni 1935.) SÜVERN.

**Fred W. Freise**, *Entfernung von Rinde und Gummi bei Faserpflanzen*. Brasilian. Rohstoffe wurden nach dem C. 1930. II. 2460 beschriebenen Verf., der Baurischen, der Kalt- u. Warmwasseröste u. mit Alkali einerseits, andererseits nach einem neuen Verf. mit Milchsäure unter Druck abgeschlossen. Das letztgenannte Verf. lieferte die besten Ergebnisse. (Melliands Textilber. **16**. 393—94. Juni 1935. Rio de Janeiro.) SÜV.

**Albert Schrenk**, *Der Faser-, Öl- und Futterspender „Flachs“*. Kurze Besprechung von Anbaubedingungen, Bodenart u. -bearbeitung, Fruchtfolge, Düngung (ll. Düngerformen), Saatgut, Aussaat, Pflegearbeiten, Ernte u. Verwertung des Flachsens. (Superphosphat [Berlin] **11**. 14—17. Febr. 1935. Berlin-Dahlem.) LUTHER.

**Alban Eavenson**, *Bericht des Unterausschusses für die Chemie der Wolle*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten von MILTON HARRIS im Jahre 1934. (Amer. Dyestuff Reporter **24**. 315—16. 3/6. 1935.) FRIEDEMANN.

**James Gilet**, *Carbonisieren der Wolle*. Geschichtliche u. allgemeine Bemerkungen. (Amer. Dyestuff Reporter **24**. 180—81. 8/4. 1935.) FRIEDEMANN.

**Bertil A. Ryberg**, *Grundlegende Studie über das Wollcarbonisierverfahren*. IV. (III. vgl. C. 1934. II. 364.) Forts. der Studien über Carbonisieren mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kochende, 2<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. entzieht der carbonisierten Wolle 25—30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> mehr Säure als W.; k.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. wirkt wie W., während bei W. in der Kälte etwas mehr Säure entzogen wird, als in der Hitze. Mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gewaschene Wolle gibt egalere Färbungen als mit W. behandelte. Die von der Wolle wirklich adsorbierte Säuremenge kann nicht aus der Gewichtszunahme nach dem Tränken u. Abschleudern der Wolle entnommen werden. Wollen, die bei 82° mit Säure getränkt waren, färbten sich tiefer an als bei 27° getränkte, doch war bei der niederen Temp. die Carbonisierung besser. Mit Alkali vorbehandelte Wolle zieht mit sauren Farbstoffen stärker als n., beim nachträglichen Carbonisieren alkalibehandelter Wolle ist der Abfall an Affinität geringer als bei n. Wolle. Das Erhitzen auf 93° bei entsprechend längerer Einw. (europäisches System) oder kurz auf 127° (amerikan. System) gibt gleichwertige Resultate; die Tränksäure sollte nicht unter 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  haben. *Netzmittel* haben im allgemeinen keinen Nutzen. Zum Schluß beschreibt Vf. die sehr verschiedene Arbeitsweise der prakt. verwandten Anlagen. (Amer. Dyestuff Reporter **24**. 142—49. 25/3. 1935.) FRIEDE.

**Bertil A. Ryberg**, *Grundlegende Studie über das Wollcarbonisierverfahren*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei der Carbonisierung mit  $\text{AlCl}_3$  wird mit einer 4—10<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>.  $\text{AlCl}_3$ -Lsg. getränkt, abgeschleudert, bei 93° getrocknet u. dann auf 115—127° erhitzt. Zum Schluß wird mit h., verd. HCl, mit W. u. eventuell etwas  $\text{NH}_3$  gewaschen. Um Hydrolyse zu vermeiden, setzt man der  $\text{AlCl}_3$ -Lsg. etwa  $\frac{1}{3}$  des  $\text{AlCl}_3$  Gewichtes an HCl zu bzw. hält das pH auf 1,4—1,6. Carbonisierung mit  $\text{AlCl}_3$  erhöht, genau im Gegensatz zu der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung, die Affinität zu sauren Farbstoffen u. vermindert die zu bas.; die Konz. des  $\text{AlCl}_3$  ist dabei von wenig Einfluß, während die zugegebene HCl die Affinität für saure Farbstoffe weiter erhöht. Während bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermehrte Säure verminderte Affinität zu sauren Farbstoffen mit sich bringt, ist es bei HCl umgekehrt, so daß bei der  $\text{AlCl}_3$ -Behandlung wahrscheinlich die HCl die erhöhte Affinität für saure Farbstoffe bedingt. Rein mechan. Reinigung der carbonisierten Wolle entfernt fast alle Al-Verbb., so daß die Behandlung mit h. HCl entbehrt werden kann;



die verbleibenden Reste — ca. 0,2% Al — stören beim Färben nur selten. Im Gegensatz zum H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verf. muß bei AlCl<sub>3</sub> bei 93° getrocknet werden, weil bei z. B. 71° die Affinität zu sauren Farbstoffen sehr erhöht wird. Hingegen ist die relative Feuchtigkeit im Trockenofen wenig bedeutend. (Beim H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verf. ist niedrige Feuchtigkeit nötig!) Gleichzeitiger Durchsatz größerer Materialmengen gibt infolge stärkerer HCl-Einw. erhöhte Affinität zu sauren Farbstoffen; die Erhitzungstemp. u. die Erhitzungsdauer spielen keine nennenswerte Rolle. Die Möglichkeiten zur Fleckenbildg. sind bei der AlCl<sub>3</sub>-Methode geringer als bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beizenfarbstoffe verhalten sich auf mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, HCl u. AlCl<sub>3</sub> + HCl carbonisierter Wolle analog den sauren Farbstoffen. Vf. legt anschließend dar, daß das wirksame Agens beim Carbonisieren mit AlCl<sub>3</sub> die durch Zers. des Al-Salzes entstehende HCl ist. Im ganzen ist die AlCl<sub>3</sub>-Methode zwar weniger wirksam, aber weniger mit Fehlerquellen belastet als die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 150—63. 25/3. 1935.)

FRIEDEMANN.

**F. Kollmann, Gütevorschriften für die künstliche Holz-trocknung.** Kurze Hinweise auf die Notwendigkeit verbindlicher Gütevorschriften für die Holz-trocknung. (Z. Ver. dtsh. Ing. 79. 786—87. 22/6. 1935.)

FRIEDEMANN.

**Liese, Nowak, Peters, Rabanus, Krieg und Pflug, Toximetrische Bestimmung von Holz-konservierungsmitteln.** Nach Bericht über die Konferenz im Jahre 1930 u. vorbereitende Maßnahmen des Arbeitsausschusses wird weiter über Versuchsarbeiten betr. Längenwachstum u. Zerstörungskraft von Pilzstämmen, Regelung von Versuchsschwierigkeiten (Berücksichtigung der aufgenommenen Imprägnierungsstoffmenge, Stimulationerscheinungen, Beurteilung geringer Klötzchenzerstörungen, n. Verlauf einer Reihe) berichtet. Die Ergebnisse der toximetr. Reihenverss. werden besprochen u. ihre Bedeutung für die Praxis der Holz-konservierung erörtert. Wiedergabe der endgültigen Fassung der Klötzchenmethode. Über Einzelheiten vgl. Original. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik Nr. 11. 19 Seiten 1935. (Ausz.: Angew. Chem. 48. 21—23.))

GROSZFELD.

**Erich Boye, Die chemischen Grundlagen und Methoden der Feuerschutztechnik.** Die für das Unentflammarmachen von Geweben, Holz, Papier, Pappe, Anstrichmassen, Schaumkautschuk, Baumwollballen, Leinwandflächen für Lichtspielprojektionen, Torf, Stroh, Schilf, Flugzeugbespannungen u. a. m. gemachten Vorschläge sind besprochen. (Chemiker-Ztg. 59. 513—15. 26/6. 1935. Darmstadt.)

SÜVERN.

**D. Manson Sutherland, Die Wirkungen des Mahl-gangsvorgangs.** Vf. wünscht die Vorgänge bei der Stoffmahlung zu klären u. die dabei gebrauchten Fachausdrücke einfacher u. eindeutiger zu machen. Vf. unterscheidet das rein mechan. *Aufschlagen des Stoffes (Defibering)* u. das *Mahlen* in Holländern, Jordanmühlen oder Raffineuren (*Refining*) mit allen seinen bekannten mechan. u. chem. Wrkgg. Vf. geht dann besonders auf Größe u. Form der Zellstoffpartikel, auf die Fibrillierung u. auf die Biegsamkeit der Fasern ein. Alle diese Eig. sind von der Beschaffenheit des ungemahlten Stoffes abhängig u. können durch Siebanalyse verfolgt werden. (Paper Trade J. 100. Nr. 22. 34—36. 30/5. 1935.)

FRIEDEMANN.

**E. A. Rees, Wirksamkeit der Filze.** Eingehende Schilderung der Wrkg. u. Bedeutung der *Papiermaschinenfilze*. (Paper Mill Wood Pulp News 58. Nr. 21. 15—21. 25/5. 1935.)

FRIEDEMANN.

**George A. Richter, Die relative Beständigkeit von Papieren bei Bestrahlung mit Sonnenlicht.** Vf. hat eine Anzahl von Papieren in Florida der Bestrahlung mit Sonnenlicht ausgesetzt u. zwar so, daß erst die eine, dann die andere Seite der Bogen nach oben genommen wurde. Die Prüfung des etwaigen Abbaus geschah hauptsächlich mittels der besonders geeigneten Falzfestigkeitsprüfung, sowie chem. durch Feststellung der Viscosität, der Cu-Zahl u. des  $\alpha$ -Cellulose-Geh. (vgl. dazu C. 1931. I. 3741. II. 347. 1932. I. 1314). Die Falzzahlen wurden stets in Maschinenrichtung u. senkrecht dazu bestimmt. Als Musterpapiere dienten reine Lumpenpapiere, Papiere aus gereinigtem Zellstoff, aus Sulfit- u. Kraftstoff u. solche mit Holzschliff. Die Papiere waren teils völlig ungeleimt, teils mit Harz, Leim u. Stärke geleimt. Bei 400 Stdn. behielten die geleimten Papiere 2—15% ihrer Falzfestigkeit, von den ungeleimten die aus Lumpen u. gereinigtem Zellstoff 30—33%, ungeleimtes Sulfitpapier wurde fast festigkeitslos. Nach 2  $\times$  50 Stdn. hatten geleimte Lumpenpapiere noch rund 30, Zellstoffpapiere 10—13% der Falzfestigkeit, nach 2  $\times$  100 Stdn. 15 bzw. 2—4%. Ungeleimte Papiere aus Lumpen u. Edzellstoff behielten nach 2  $\times$  50 Stdn. rund 65% Festigkeit, die aus Sulfit lagen kaum günstiger als die geleimten. Mit ungeleimtem Papier aus gereinigtem Zellstoff wurden Belichtungen von 100 Stdn. sowohl unter Glas u. Cellophan,

als nach Behandlung mit Borax, Alaun, Glycerin, Viscose u. Glycerin bzw. Viscose + Leim vorgenommen. Glas u. Cellophan schützen erheblich. Borax u. Alaun verringern die anfängliche Falzfestigkeit stark, hingegen bleibt sie z. B. bei Borax bei der Belichtung fast unverändert. Glycerin, Viscose u. deren Kombinationen mit Leim verleihen dem Papier eine sehr belichtungsbeständige Falzfestigkeit. Die gewaltige Festigkeit bei Glycerin + Leim geht allerdings bei Belichtung auf 14% des Anfangswertes zurück. Mercerisierte oder mit  $ZnCl_2$  vulkanisierte Papiere zeigten eine ungeheure Zunahme der Falzzahl, die aber bei Belichtung nur zu 22—43% erhalten blieb. Bei schliffhaltigem Zeitungspapier bleibt die schützende Wrkg. von Glas u. Cellophan aus, da Schliff augenscheinlich auch von den sichtbaren Strahlen des Sonnenlichts angegriffen wird. Auch bei den besten Papieren sinkt bei Belichtung die Tintenfestigkeit bis auf  $\frac{1}{10}$  des Anfangswertes ab. Vergleiche zwischen Sonnenlicht, Kunstlicht u. dem bekannten Alterungstest bei 100° gaben noch kein klares Bild, doch ist das Sonnenlicht am aktivsten. Die verschiedenen Jahreszeiten geben keine merklichen Unterschiede. (Ind. Engng. Chem. 27. 177—85. Febr. 1935.) FRIEDEMANN.

**A. Foulon**, *Neuere Verfahren zur Herstellung von Zellstoffwatte und wasserfesten Zellstoffzeugnissen*. Besprechung neuerer Patente, so D. R. P. 596 223 (C. 1932. II. 3177), D. R. P. 588 954 (C. 1935. I. 4416), D. R. P. 602 890 (C. 1934. II. 3871) u. D. R. P. 556 838 (Oe. P. 120 864; C. 1931. I. 2415). (Wbl. Papierfabrikat. 66. 362—64. 11/5. 1935.) FRIEDEMANN.

**Dietz**, *Säurekitt „Höchst“ und Asplit in der Zellstoffindustrie*. Verwendung des Säurekitts „Höchst“ SW 10 u. des besonders spülfeinsten Säurekitts Asplit bei der Ausmauerung von Sulfitkochern. (Papierfabrikant 33. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 172—74. 19/5. 1935.) FRIEDEMANN.

**Oscar E. Anderson**, *Analyse von Zellstofffabrikschwierigkeiten*. Übersicht über wichtige Fragen der rationellen Betriebsführung in Zellstoffabriken. Holz, seine Feuchtigkeit u. Beschaffenheit; der Kochprozeß; Abhängigkeit der Ausbeute von Holz u. Kochung; S-Bedarf je nach Art des Holzes u. nach der Größe der  $SO_2$ -Verluste beim Kocherabblasen usw. (Paper Trade J. 100. Nr. 22. 40—42. 30/5. 1935.) FRIEDEMANN.

**B. L. Browning und Otto Kress**, *Studie über einige Faktoren, welche die Entstehung und Zersetzung von Schwefeltrioxyd in den Gasen von Schwefelverbrennungsofen für die Sulfitzellstoffherstellung bewirken*. Besprechung der Wirkungsweise u. der Vorzüge des Schwefelverbrennungsofens der TEXAS GULF SULPHUR COMPANY. Der Ofen arbeitet nach dem Sprühprinzip. Ein hoher Geh. der Verbrennungsgase an  $SO_2$  geht stets mit einem geringen Geh. an  $SO_3$  einher. Bei der im Sprühofen herrschenden hohen Temp. von 2400° F kann der  $SO_3$ -Geh. ein Maximum nicht überschreiten, das unter den in gewöhnlichen Öfen vorkommenden  $SO_3$ -Gehh. liegt. Ebenso ist der  $SO_3$ -Geh. bei Öfen, die mit feuerfesten Steinen ausgekleidet sind, geringer als bei eisernen Öfen, wogegen der Ersatz des gewöhnlichen Stahles durch Edeltähle z. B. vom Typ des K A-2 keine Vorteile bietet. Das nur zeitweilige Auftreten von  $SO_3$  in den Kochlauge erklärt sich vielleicht dadurch, daß bei den gewöhnlichen Schwefelöfen das Optimum der  $SO_2$ -Entstehung sowohl beim Anheizen, als auch beim Abschüren des Ofens eintreten kann. Die Eisenleitung von der Verbrennungskammer zum Temp.-Ausgleicher wird oft brüchig, da bei 1000°, d. h. 1832° F, sowohl  $SO_2$  als auch  $SO_3$  unter Bldg. von FeS u. FeO zers. werden. Andererseits sollte man die Gase nicht kälter als 400° F in den Temp.-Ausgleicher eintreten lassen, um nicht Kondensation von  $H_2SO_4$  zu bekommen. (Paper Trade J. 100. Nr. 19. 31—43. 9/5. 1935.) FRIEDE.

**Otto Kress und Ward D. Harrison**, *Das Kochen von Kraftzellstoff mit unvollkommen abgesetzter Weißlauge*. Stoff, der mit schlecht geklärter Weißlauge gekocht war, zeigt eine unschöne graue Farbe u. eine verringerte Festigkeit. Vf. hat diese Verhältnisse in Vers.-Kochungen nachgeahmt, indem er der Kochlauge  $CaCO_3$  oder Kaolin zusetzte. Es fand sich, daß die erwähnten Schäden nicht auf chem. Abbau der Faser beruhen, sondern auf Abscheidung von  $CaCO_3$  in der Faser. Dieser Kalk kann durch Waschen mit W. oder verd. HCl entfernt werden. (Paper Trade J. 100. Nr. 22. 30—34. 30/5. 1935.) FRIEDEMANN.

**Otto Kress und James W. Mc Intyre**, *Die Verteilung des Schwefels während des Kraftkochvorganges*. Vf. haben Fichtenholz in Drehkochern u. stehenden Kochern zu Kraftstoff verkocht, wobei die Lauge bei den Drehkochern 26 g  $Na_2S$  u. 52 g NaOH, bei den Standkochern 11 g  $Na_2S$  u. 22 g NaOH im Liter enthielt. Sie fanden, daß die Verluste an nicht kondensierbaren S-haltigen Gasen unter 0,05% des Gesamt-S lagen u. daß die von den Spänen abgezogene Lauge zu niedrige Analysenwerte ergibt, da

die Späne einen Teil der Chemikalien der Kochlaugen adsorbieren. Die Analyse der Schwarzlaugen wurde in Anlehnung an die Arbeiten von HEATH (C. 1933. I. 3145 u. 1934. I. 1906) durch Dest. mit  $\text{NH}_4\text{-Cl}$  ausgeführt, wobei der  $\text{H}_2\text{S}$  statt in J in neutraler  $\text{CdSO}_4$ -Lsg. absorbiert wurde. Die Methode von KRESS zur direkten Titration der Schwarzlauge mit  $\text{Zn-NH}_4$ -Nitrat u.  $\text{Ni-NH}_4$ -Sulfat als Indicator wurde erst nach vorheriger Fällung der Lauge mit  $\text{BaCl}_2$  als brauchbar befunden; sind die Laugen mehr als 1 Woche alt, ist die Methode unzuverlässig. Der Sulfidgeh. der Lauge erleidet nach Ablauf der ersten Kochstunde keine merkbliche Veränderung mehr; am Schluß der Kochung sind in der Schwarzlauge rund 50% des ursprünglichen Sulfids noch als solches vorhanden. (Paper Trade J. 100. Nr. 18. 43—46. 2/5. 1935.) FRIEDE.

**Jean Grévy**, *Die Viscosität von sehr verdünnten Lösungen von Nitrocellulose in Äther-Alkohol*. Während Nitrocellulose lsgg. konstanter, hoher Konz. in Ä.-A. ein Zähflüssigkeitsminimum bei einer Zus. des Lösungsm. 35/65 aufweisen, ist die spezif. Viscosität von Lsgg. geringer Konz. (0,3/1000) im Ganzen unabhängig von der Zus. der Ä.-A.-Mischung. Die Verringerung der Viscosität mit zunehmendem Alter der Lsg. ist verschieden groß u. erreicht ihren Höchstwert, wenn das Lösungsm. 60% A. enthält. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 742—44. 25/2. 1935.) F. BECKER.

**S. I. Skljarenko** und **A. B. Pakschwer**, *Die Wirkung von Nitrocelluloselösungen auf verschiedene Materialien*. (Unter Mitarbeit von O. N. Gelikonowa.) (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 10. Nr. 7. 47—50. 1934. — C. 1935. I. 301.) H. SCHMIDT.

**Gustavus J. Esselen**, *Chemische Fasern*. Angaben, auch statist., über die Erzeugung von Kunstseide in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. (Ind. Engng. Chem. 27. 642—47. Juni 1935.) SÜVERN.

**Ray Mitcheson**, *Die Behandlung von Kunstseide und Celluloseacetatseide*. Allgemeines über Schlichten, besonders Anforderungen an Kunstseidenschlichten angesichts deren leichter Verletzbarkeit u. geringer Elastizität. Als Klebmittel sind *Pflanzen-gummis* von der Art des *Gummi Tragant* der leicht schimmelnden *Gelatine* u. dem hygroskop. *Glycerin* überlegen; mit *Diastase* oder anderen enzymat. Mitteln verflüssigte Stärke findet neuerdings Anwendung. Auf richtiges pH ist hierbei streng zu achten. Über Schimmel bei Acetat- u. Viscoseseide vgl. HEYES u. HOLDEN (C. 1932. II. 1100). Neue Schlichten beruhen auf den *Polyvinylalkoholen* u. ihren Derivv. Als Weichmachungsmittel dienen Fette, Wachse, Öle, Seifen usw., von denen am wichtigsten das teilweise gekochte *Leinsaatöl* (*Boyeux-Schlichte*) ist.

Manche Nachteile des Leinsaatöles vermeiden die *Athanolamine*, von denen das *Triäthanolamin* das wichtigste ist; mit Ölsäure gibt es Seifen von großer Emulgierfähigkeit u. mit Stearin, Kolophonium u. Ölsäure gute Kunstseidenschlichten. Für Kreppgarne sind zahlreiche Schlichten patentiert worden, z. B. sulfonierte, trocknende Öle in wss. Lsg., Albumin, Casein, Latex u. Algin. Auch Na-Silicat oder Metasilicat wird verwandt. Um die Sericinumhüllung der Naturseide zu imitieren, sind Schlichten auf Wachsbasis, z. B. mit Bienenwachs, Japanwachs, Ölsäure, Stearinsäure u. NaOH empfohlen worden. Für den Schuß nimmt man verseifbare, S- u. geruchfreie Öle. Zur Entschlichtung bedient man sich vorteilhaft der Enzyme. Vor dem Bleichen oder Färben bedarf die Kunstseide einer Reinigung, die heute vorzugsweise mit den neuen sulfonierten Prodd. vorgenommen wird. Wegen der Alkaliempfindlichkeit von Acetatseide u. auch Viscose (Quellung!) vermeidet man möglichst einen Alkaliüberschuß. Faserschützend wirken die neuen hydrierten, sulfonierten Fettalkohole, die der Faser auch genügend Weichheit verleihen. Regenerierte Cellulosen u. Celluloseester, Einfluß der Herstellungsverf. auf die färber. Eigg. Der Feinbau der verschiedenen Cellulosen, seine Bedeutung für die fertigen Kunstseiden; Prüfung der Celluloseprodd. durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Enzyme u. gegen Verzuckerung u. durch Viscositätsmessung. Einfluß der zahlreichen Arbeitsgänge des Viscoseverf. auf die chem. Natur der heutigen Kunstseide. — Änderung des kolloidalen Zustandes der Cellulose beim Reifeprozess. Chem. u. kolloidchem. über die Wechsellwrg. zwischen Farbstoffen, speziell direkten Farbstoffen u. der Cellulose u. ihren polaren OH-Gruppen. Kolloidchem. zum Verh. der Farbstoffe in Lsg. u. beim Ausfällen. Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit auf Egalität u. Waschbarkeit der Färbungen. Egal u. unegal färbende Farbstoffe gemäß der COURTAULDSchen Liste. Die direkten Farbstoffe u. ihr färber. Verh. in Abhängigkeit von ihrem Kolloidcharakter u. den Färbbedingungen. Der am schnellsten färbende direkte Farbstoff *Chlorazolechtorange GS* u. das rund 2000 mal so langsam färbende *Diphenylechtblaugrün BL*. Verh. der Naphthol-, bas.

u. Küpenfarbstoffe beim Färben auf Kunstseide. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 72. 232. 7 Seiten bis 549. 73. 89. 16 Seiten bis 575. 7/6. 1935.) FRIEDE.

**Willy Machu**, *Hohl- und Luftseide und ihre Herstellungsverfahren*. In der Patentliteratur niedergelegte Vorschläge sind zusammengestellt. (Kunstseide 17. 150—55. 194—98. Juni 1935. Wien.) SÜVERN.

—, *Fortschritt im Bleichen, Färben und Fertigmachen*. Neuere Arbeiten über Trockenspinnen von Kupferseide, Feuchtigkeitsaufnahme von Wolle u. stärkeres Erschweren von Naturschleide sind besprochen. (Chem. Age 32. 526. 15/6. 1935.) SÜVERN.

**H. Ashton**, *Das Behandeln von Fibro, einer Viscosetapelfaser, auf Baumwollmaschinen*. Die Arbeitsweise der COURTAULDS LTD. in Arrow Mill, Rochdale, ist beschrieben. Angaben über die Wrkg. der Stapellänge u. des Deniers auf die Garnfestigkeit u. die Beziehungen zwischen Drehung u. Festigkeit. (Text. Weekly Suppl. zu Bd. 15. Nr. 376. 1—6. 17/5. 1935.) SÜVERN.

**M. Coyaud und J. Constant**, *Die Herstellung des Viscosekrepps*. (Vgl. C. 1935. I. 1798.) Fehler im Faden u. ihre Ursachen sind besprochen. (Rev. univ. Soies et Soies artif. 10. 101—02. Febr. 1935.) SÜVERN.

**P. Schwendinger**, *Eine notwendige Verbesserung am Defordnenfestigkeitsprüfer*. Eine Abänderung beim Arbeiten mit dem C. 1934. II. 1230 beschriebenen App. ist geschildert. (Melliands Textilber. 16. 394. Juni 1935.) SÜVERN.

**G. H. Hotte**, *Verbesserung der Faserkerze zwecks schnellerer und besserer Herstellung von Mikroskopmustern*. Die Methode bezweckt beim Anfertigen von *Dünnschnitten von Haar* den Übergang vom weichen Paraffin zum spröden Haar weniger plötzlich zu machen. Das mit Ä. entfettete Haar wird erst 12 Stdn. in Kollodiumlsg. eingelegt, vorsichtig getrocknet u.  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Lorbeerwachs imprägniert. Nach Abschrecken mit Eiswasser wird das Präparat mit Paraffin vom F. 56—58°, dem 2% Lorbeerwachs zugesetzt sind, überzogen. (Text. Wld. 85. 1063—64. Mai 1935.) FRIEDE.

**F. M. Williams**, *Die Beziehungen zwischen Glätte und Oberflächenporosität und den drucktechnischen Eigenschaften des Papiers*. Beschreibung des *Williams Finish and Formation Tester*, bei dem die Glätte durch die Zeit gemessen wird, die eine bestimmte Luftmenge bei gleichmäßigem Druck braucht, um zwischen den aufeinandergepreßten zwei Oberflächen des gefalteten Prüfpapiers durchzutreten. Anwendung des Apparates u. der Messungen, um die drucktechn. Eignung des Papiers, besonders seine Aufnahmebarkeit für Druckerschwärze, festzustellen. (Paper Trade J. 100. Nr. 23. 37—39. 6/6. 1935.) FRIEDEMANN.

**Deane B. Judd**, *Methode zur Bestimmung des Weißgehalts von Papier*. Der *General Electric Reflectance Meter (Brightness Tester)*, bei dem die Farbe des Musters mit MgO als Standardweiß verglichen wird, gibt bei gelblichen Papieren Werte, die mit dem Augenschein gut übereinstimmen, nicht aber bei andersfarbigen, besonders bläulichen Papieren. Es wird in Anlehnung an Arbeiten von MC ADAMS eine Methode beschrieben, um mit Hilfe eines Diagramms Messungen bei allen Farbtönen vornehmen zu können. (Paper Trade J. 100. Nr. 21. 40—42. 23/5. 1935.) FRIEDEMANN.

**W. Weltzien und J. Buchkremer**, *Die Adhäsionsmessung an Kunstseiden mittels des Zusatzapparates zum Spannungsmesser „Krefeld“*. Ein früher angegebener, selbstaufzeichnender Spannungsmesser wurde dahin verbessert, daß der Faden unter konstant eingestellter Vorspannung eingeführt wurde. Die Adhäsionsgröße ungeschlichteter Kunstseiden wurde bestimmt, zwischen Viscose-, Cu- u. Acetatseide traten charakterist. Unterschiede auf. Leinöl- u. wasserlösliche Schlichten bewirken bei Kunstseiden mit hoher Adhäsion eine wesentliche, manchmal sehr starke Herabsetzung der Adhäsion, bei Kunstseiden mit niedriger Adhäsion wird diese mindestens nicht heraufgesetzt. (Mh. Seide Kunstseide 40. 218—22. Mai 1935. Krefeld.) SÜVERN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Starck**, Hofheim i. Taunus), *Formkörper aus Polyvinylalkohol*, gek. durch Zusatz eines streibend wirkenden Stoffes. — Unter treibend wirkenden Stoffen sind solche Verb. oder Gemische zu verstehen, die in Ggw. von W. Gase zu entwickeln vermögen, wie z. B. Gemische aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. *Weinsäure* oder *Oxalsäure* oder  $\text{NaHSO}_4$ . Beispielsweise werden 90 (Gewichtsteile) eines pulverförmigen *Polyvinylalkohols* mit 10 eines Gemisches von äquivalenten Mengen  $\text{NaHCO}_3$  u. *Weinsäure* vermischt u. zu Tabletten verpreßt. Dieselben lösen sich in W. ohne Zusammenballen auf; die so bereiteten Lsgg. können zum *Schlichten* gebraucht werden. (D. R. P. 613 344 Kl. 8 k vom 17/12. 1931, ausg. 17/5. 1935.) R. HERBST.

**Farb- und Gerbstoff-Werke Carl Flesch jr., Herbert Flesch, Carl Flesch und Leonore Edith Abelmann**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Hilfsmitteln für die Textil-, Leder- und Papierindustrie* durch Kondensation von Acetalen mit *aliph. Aldehyd- oder Keton-di- oder -polysulfonsäuren* oder mit Derivv. derselben in Ggw. von Kondensationsmitteln, wie  $H_2SO_4$ , Oleum, Säureanhydride oder -chloride oder  $SnCl_4$ . — 100 kg *Methylendimethylcyclohexyläther* werden mit 130 kg *Acetaldehydisulfonsäure* (I) verührt. Das neutralisierte Prod. besitzt starke Schaumwrkg. — 100 kg *Methylendiacetyläther* werden unter Rühren mit 100 kg I bei  $35^\circ$  kondensiert. Das Prod. wird in Ggw. von Trichloräthylen neutralisiert. Es besitzt starke Waschwrkg. — 90 kg *Methylendilauryläther* werden mit 70 kg *Acetontrisulfonsäure* in Ggw. von 30 kg konz.  $H_2SO_4$  bei  $25\text{--}30^\circ$  kondensiert. (E. P. 425 942 vom 29/5. 1934, ausg. 18/4. 1935. D. Prior. 29/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Martin Leatherman**, Hyattsville, Md., V. St. A., *Herstellung von feuerfesten Überzügen auf Cellulosematerial*. Dieses wird zunächst mit einer Lsg. von *Na-Stannat* imprägniert, getrocknet u. dann in eine wss. Lsg. eines Salzes getaucht, das aus einer starken Mineralsäure u. einem Metall besteht, dessen Hydroxyd in W. unl. ist. Darauf wird das Material gewaschen, um die Säurereste zu entfernen, getrocknet u. schließlich mit einem Überzug von *Chlorkautschuk* versehen. Geeignete Salze zur Umsetzung mit dem Na-Stannat sind z. B. Fe-, Cr-, Cu-, Ti-, Ni-, Cd-, Zn- u. Al-Sulfat. (A. P. 1 990 292 vom 16/1. 1933, ausg. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Textilstoff*. Man behandelt Pflanzenfasern mit dem Gemisch einer CSS-Gruppen enthaltenden Celluloseverb. u. geschwefeltem Glycerin u. anschließend mit einem Regenerierungsbad. (Can. P. 329 963 vom 9/3. 1931, ausg. 7/2. 1933.) SALZMANN.

**Terezija Grünwald**, Apatin, und **Cveta Juričić**, Velika, Jugoslawien, *Veredeln von Textilrohstoffen*, wie Hanf, Flachs, Seide u. Wolle. Das unbefeuchtete Gut wird nach dem Pressen nacheinander in 3 Bäder gelegt, u. zwar 1. zum Erweichen der klebrigen Schicht der Fasern 24 Stdn. lang in stark alkal. W. von  $25\text{--}35^\circ$ , 2. zum Zusammenballen u. Absondern des klebrigen Stoffes 24—36 Stdn. lang in W. von  $6\text{--}8^\circ$ , das ca.  $4\text{--}6\%$  Melasse u. ca.  $2\%$  Weinsäure enthält u. 3. ca. 12 Stdn. lang in reines k. W. Schließlich wird das Gut bei  $40\text{--}50^\circ$  getrocknet. Man erhält dadurch ein reines, weißes u. gleichförmiges Gut. (Jugoslaw. P. 11 538 vom 5/5. 1934, ausg. 1/5. 1935.) FUHST.

**Solvay & Cie.**, Belgien, *Bleichen von Bastfasern*. Das Gut wird zunächst mit einer Lsg. von *HClO* bis zum Verbrauch der Hälfte des wirksamen Cl behandelt, worauf ohne eine Zwischenbehandlung mit der nun alkal. gemachten *HClO*-Lsg. weiter eingewirkt wird. — Z. B. werden 550 kg Leinengarn 1 Stde. im offenen Kessel mit  $4\%$ ig. Sodaslg. gebrüht; nach dem Spülen wird  $1/2$  Stde. lang mit einer zirkulierenden Flotte mit 8 g *HClO* im Liter behandelt; sodann wird dieselbe mit konz. Natronlauge alkal. gemacht u. erneut auf das Fasergut  $1/2$ -Stde. lang zur Einw. gebracht. Schließlich wird die Ware in üblicher Weise entchlort u. gegebenenfalls entsäuert. (F. P. 780 248 vom 26/10. 1934, ausg. 20/4. 1935. D. Prior. 26/10. 1933.) R. HERBST.

**Frank M. Best**, New York City, N. Y., V. St. A., *Verfahren zur Erhöhung der Klangeigenschaften von Holz*, das das natürliche Vibrieren des Holzes nicht beeinträchtigt. Das zu verwendende Holz wird mit einer Lsg. von Gummimilch (Latex) in einem flüchtigen organ. Lösungsm. vollständig getränkt. Derart behandeltes Holz wird zur Tonregulierung von hölzernen akust. Geräten benutzt. (Can. P. 338 951 vom 6/6. 1930, ausg. 30/1. 1934.) GRÄGER.

**E. L. Bruce Co.**, übert. von: **Frank H. Lyons**, Memphis, Tenn., V. St. A., *Wasserdichtmachendes Mittel* zur Behandlung von Holz u. dgl., bestehend aus einem filmbildenden trocknenden Öl, einem Wachs, einem Gummi, das das Auskrystallisieren des Wachses verhindert, einem wasserunl. Salz u. einem flüchtigen Lösungsm. Die Lsg. kann sowohl als Anstrich- als auch als Imprägniermittel verwendet werden. (Can. P. 339 023 vom 28/4. 1932, ausg. 30/1. 1934.) GRÄGER.

**Allison R. Chambers**, New Glasgow, Canada, *Herstellen gelatinöser Fällungen*. Zur Herst. der Fällungen werden wasserklare  $Na_2SiO_3$ -Laugen mit  $CaCl_2$ -Lsgg. vermischt. Es werden z. B. poröse Stoffe mit einer  $Na_2SiO_3$ -Lsg. getränkt u. in den Poren die Fällungen durch Zusatz der Fällungsmittel erzeugt. Das Verf. dient z. B. zum Imprägnieren von Bau- u. Nutzholz. (Can. P. 318 553 vom 29/1. 1930, ausg. 5/1. 1932.) HORN.

**Hinde & Dauch Paper Co.**, übert. von: **Pierre Drewsen**, Sandusky, O., V. St. A., *Herstellung von Papierstoff aus Stroh*. Das Stroh wird in einer Mühle in Ggw. von h. Alkalilauge gemahlen u. dabei gleichzeitig erweicht. Anschließend kommt das Material auf eine Jordanmaschine u. von dort auf die Papiermaschine. — Z. B. werden 100 Pfund Stroh mit einer h. Lsg. aus 300 Pfund W. u. 6—10 Pfund NaOH oder 5—10 Pfund CaO angerührt u. etwa 1 Stde. gemahlen. Die Temp. wird dabei auf etwa 100° gehalten. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie vorher erwähnt. — Zeichnung. (A. P. 1 991 499 vom 8/1. 1932, ausg. 19/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Snyder Maclaren Processes, Inc.**, New York, übert. von: **Francis H. Snyder**, Niagara Falls, N. Y., *Gewinnung von Papierstoff aus Abfallpapier*. Dieses wird zerkleinert u. in einem Holländer mit W., dem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. eine seifenbildende Fettsäure zugesetzt worden ist, gemahlen. Z. B. werden auf 20—25 Tonnen W. 50—150 Pfund Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> angewandt u. auf 1 Tonne zerkleinertes Abfallpapier werden 10—20 Pfund Ölsäure zugesetzt. Die M. wird etwa 15—30 Min. geholländert, worauf die Fl. abgesehen u. der Stoff gewaschen wird. (A. P. 1 991 823 vom 11/8. 1933, ausg. 19/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Snyder Maclaren Processes Inc.**, New York, übert. von: **Francis H. Snyder**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Bleichen von Papierstoff aus Holz, Jute, Stroh u. dgl.* Eine 4—5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Suspension von Holzschliff wird in einem Holländer mit 5—25 Pfund, insbesondere mit 7—12 Pfund Zn-Staub, auf 1 Tonne trockenes Fasermaterial berechnet, verrührt. Zweckmäßig wird der Zn-Staub vorher mit 20—50 Pfund W. angerührt. Darauf wird eine 3—5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. wss. SO<sub>2</sub>-Lsg. in einer Menge von 1 Teil SO<sub>2</sub> auf 1—2 Teile Zn-Staub zugegeben. Gegebenenfalls kann auch an Stelle von SO<sub>2</sub> NaHSO<sub>3</sub> oder Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> benutzt werden. Es wird einige Minuten verrührt u. dann werden 10—100 Pfund, insbesondere 50 Pfund fein gemahlene CaCO<sub>3</sub> zugesetzt. (A. P. 1 991 824 vom 11/8. 1933, ausg. 19/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Carl Busch Thorne**, Hawkesbury, Ontario, Canada, *Bleichen von Papierstoff mit Chlorgas in zwei Stufen*. Der verd. Stoffbrei wird in einem geschlossenen Gefäß mit Cl<sub>2</sub>-Gas behandelt, wobei das Chlor absorbiert wird, u. gleichzeitig wird am Boden des Gefäßes gerührt zur Vermeidung der Bldg. eines Bodensatzes. In dem oberen Teile des Gefäßes ist die M. im wesentlichen in Ruhe, damit das Cl<sub>2</sub>-Gas nicht entweicht. Die M. fließt oben in ein zweites Gefäß über, wo sie einige Zeit stehen bleibt u. dann abgezogen wird. — Zeichnung. Vgl. N. P. 54803; C. 1935. I. 2921. (A. P. 1 989 571 vom 6/5. 1932, ausg. 29/1. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Johns-Manville Corp.**, New York, übert. von: **Carlton J. O'Neil**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Papier* aus gewöhnlichem Papierstoff, der in der Regel etwa 1,7% harzartige Beimischungen enthält. Um diese in dem Papier unschädlich zu machen, wird dem Stoff ein feingemahlene poröses Füllmaterial, wie gebrannte Diatomeenerde, zugesetzt. Davon werden etwa 1/2—2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, auf Trockenstoff berechnet, zugesetzt. (A. P. 1 989 709 vom 27/4. 1932, ausg. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Harry Huet Nelson und Guillaume Becker**, Frankreich, *Herstellung von hochfestem Papier*, gek. durch die Verarbeitung eines Stoffes, auf den, nachdem er im aufgeschwämmten Zustand mit frisch bereiteter Viscose vermischt worden ist, durch Zugabe von 0,2-n. Lsg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,2-n. Lsg. NaHSO<sub>3</sub> thyxotropes Cellulosehydrat ausgefällt wird (Kennzeichen: Farbenumschlag von Grün nach Blau). Die Umwandlung des Cellulosesols kann mittels Säure, A., HCHO oder Tannin bewirkt werden. Man erhält durchscheinende wasser- u. fettbeständige Folien, die eine Nachbehandlung mit Glycerin oder Seife erfahren können. (F. P. 44 155 vom 19/7. 1933, ausg. 20/11. 1934. Zus. zu F. P. 735 525; C. 1933. I. 1376.) SALZMANN.

**Industrial Chemical Sales Co., Inc.**, New York, übert. von: **Noel Statham**, Irvington, N. Y., und **Thomas G. Leek**, Covington, Va., V. St. A., *Herstellung von Druck- und Lithographenpapier*. Dem Papierstoff wird frisch gefälltes CaCO<sub>3</sub> in lockerer Form zugesetzt, gegebenenfalls zusammen mit frisch gefälltem CaSO<sub>3</sub>. Die Pigmentstoffe können auch auf der Papiermaschine oberflächlich auf das Papier gebracht werden. — Zeichnung. (A. P. 1 983 572 vom 8/3. 1933, ausg. 11/12. 1934.) M. F. MÜ.

**Oskar Camillo Recht**, Kopenhagen, Dänemark, *Herstellung von Papier für Geldscheine, Dokumente und dgl.* Dem Papierstoff wird ein Fasermaterial beigegeben, das dem Papier eine besondere Oberfläche bzw. Struktur verleiht, z. B. Flachs, Hanf, Baumwolle, Wolle, künstliche oder natürliche Seide. Gegebenenfalls werden diese Fasern nur dem unbedruckten Teil des Papiers beigegeben. (E. P. 423 281 vom 26/2. 1934, ausg. 28/2. 1935. Prior. 25/1. 1934.) M. F. MÜLLER.

**Du Pont Cellophane Co., Inc.**, New York, übert. von: **William Hale Charch**, Buffalo, und **James E. Snyder**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Einwickelpapier*, das durchsichtig, weich u. geruchlos ist, insbesondere zum Einwickeln von Brot u. anderen Materialien, die vor W.-Abgabe zu schützen sind. Das Papier wird aus mehreren Schichten hergestellt, von denen eine aus regenerierter Cellulose besteht. Als Bindemittel für die Schichten dient ein thermoplast. Prod., das erhalten wird durch Auflösen eines Leimes oder Harzes, wie tier. Leim, Manilaharz oder Kaurigummi, in einem Lösungsm. in Ggw. eines Plastizierungsmittels, wie Ricinusöl (I) oder Trikresylphosphat (II). — Z. B. werden benutzt 1 (Teil) Leim, 0,6—1,0 I u. 1 Aceton, — oder 1 (Teil) Manilaharz, 0,7—1,0 I u. 1 Aceton, — oder 1 (Teil) Pontianak (Kautschukharz), 1,0—1,3 II u. 1 Aceton. (A. P. 1 992 190 vom 21/11. 1929, ausg. 26/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Du Pont Cellophane Co., Inc.**, New York, übert. von: **William Hale Charch**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Wachspapier*, insbesondere für Einwickelzwecke, ausgehend von regenerierter Cellulose im Gelzustande, die in Form einer Bahn oder eines Filmes mit einem wasserdichtmachenden Mittel imprägniert wird. Zum Wasserdichtmachen dient ein Wachs, z. B. hochschmelzendes Paraffin, das unter Zusatz eines Plastizierungsmittels in organ. Lösungsmm. gel. oder dispergiert wird. — Z. B. wird 1 Teil Paraffin in 200 Teilen Toluol unter Zusatz von 20 Teilen Trikresylphosphat gel. Die imprägnierte regenerierte Cellulose wird dann mit einem Überzug von Schellack, Firnis oder Celluloselack versehen. (A. P. 1 989 681 vom 21/2. 1929, ausg. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Gardner-Richardson Co.**, übert. von: **Joseph H. Swan**, Middletown, O., V. St. A., *Herstellung von fett- und wasserdichtem Papier oder Pappmaterial* aus mehreren Schichten unter Verwendung einer Zwischenschicht, die einen wasserdichten u. einen zweiten fettichten Überzug besitzt, z. B. einen Latexüberzug u. darüber ein in Öl unl. Bindemittel, z. B. Casein, das nach dem Aufbringen mit H·CHO behandelt wird. — Zeichnung. (A. P. 1 985 698 vom 30/8. 1929, ausg. 25/12. 1934.) M. F. MÜLLER.

**International Latex Processes Ltd.**, Île de Guernesey, *Herstellung von wasser- und fett-dichtem Papier*. Das Papier wird zunächst mit einer proteinhaltigen wss. Dispersion von Latex überzogen. Als Proteinzusatz dient z. B. Casein, Leim, Gelatine, Blutalbumin, Eiweiß oder Hämoglobin. Nach dem Trocknen u. gegebenenfalls nach höherem Erhitzen auf Vulkanisationstemp. wird ein Lack, z. B. Harz- oder Cellulose-esterlack, aufgebracht u. getrocknet. Die Kautschukschicht soll gleichzeitig das tiefere Eindringen der Lacklsg. in das Papier verhindern. (F. P. 779 205 vom 3/10. 1934, ausg. 1/4. 1935. A. Prior. 6/10. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Henry Dreyfus**, London, *Cellulosegewinnung*. Es wird eine Vorr. beschrieben, in der Holzspäne in diskontinuierlichem oder kontinuierlichem Betriebe mit das Lignin des Holzes lösenden Mitteln unter Druck bei Temp. von 100—250° extrahiert werden. Geeignete Lösungsmm. sind z. B. ein- u. mehrwertige Alkohole, Aceton, Dioxan u. a. Bei Verwendung von ca. 50%<sub>ig</sub> wss. A. z. B. findet die Extraktion bei 170—220° statt. Die mit Lignin beladenen Anteile des verwendeten Lösungsm. werden durch Abkühlung vom Lignin, das sich dabei als Nd. ausscheidet, befreit. Gegebenenfalls werden die Lösungsmm., ehe sie wieder in den Prozeß zurückkehren, durch Dest. gereinigt. Dazu 1 Abb. (F. P. 773 850 vom 31/5. 1934, ausg. 26/11. 1934. E. Prior. 12/6. 1933, 17/1. 1934. E. P. 421 379 vom 12/6. 1933, ausg. 17/1. 1935.) EBEN.

**Henry Dreyfus**, London, *Cellulose aus Holz*. Holz wird in Form von Spänen oder als Brei einem Kochprozeß unter Druck mit Alkoholen, Ketonen, Äthern, Aldehyden, niedermolekularen organ. Säuren oder deren Estern sowie den Gemischen dieser Lösungsmittel untereinander oder mit KW-stoffen bzw. mit deren Chloridrivv. bei Temp. zwischen 80 u. 220°, wobei das Lignin in Lsg. geht, unterworfen. Geeignete Alkohole sind z. B. A., Isopropylalkohol, Glykole u. Glycerin, geeignete Ketone z. B. Aceton, Cyclohexanon, Diacetonalkohol u. dgl., geeignete Äther z. B. A., Äthylpropyläther u. Dioxan, geeignete Säuren z. B. Essig- u. Ameisensäure, geeignete Ester z. B. Methylformiat u. Essigester. Geeignete Aldehyde sind z. B. aromat. Aldehyde, z. B. Benzaldehyd. Als geeignete App. können z. B. Sulfitecellulosekocher verwendet werden. Anwesenheit von Mineralsäuren oder Alkalien ist nur in kleinsten Mengen zulässig. Die gewonnene Cellulose kann zur Herst. von Papier u. von Cellulosederivv. dienen. Der Prozeß kann sowohl diskontinuierlich wie kontinuierlich geführt werden, wobei sich der Druck nach der Art des verwendeten Lösungsm. bzw. Lösungsmittelgemisches richtet. — Z. B. werden Holzspäne mit dem 8—10-fachen ihres Gewichts an 50—60%<sub>ig</sub>.

wss. Dioxan 2—3 Stdn. im Autoklaven auf 180—200° erhitzt. Darauf wird das Lösungsmittel ohne Druckverminderung abgetrieben u. durch neues 50—60%ig. Dioxan ersetzt. Gegebenenfalls wird der Wechsel des Lösungsm. noch einige Male wiederholt. In der letzten Extraktionsstufe wird die Temp. auf 220—230° gesteigert. Nach 9—12 Stdn. ist die Kochung beendet. Das Prod. wird danach mit W. oder A. gewaschen. (E. P. 416 416, 416 549 u. 416 558 vom 7/3. 1933, ausg. 11/10. 1934.) EBEN.

**Friedrich Frisch**, Dettingen, Württemberg, *Herstellung von Halbzellstoff* aus Flachs, Hanf- oder Juteabfällen, dad. gek., daß die Abfälle zusammen mit Kalkmilch in einen Behälter eingebracht u. dort von Zeit zu Zeit über die Dauer einiger Tage gemischt, vorzugsweise gestampft werden u. daß das vom größten Teil der Inkrusten befreite Fasergut anschließend mit Hydroxyden alkal. Erden unter Druck gekocht wird. (D. R. P. 612 730 Kl. 55 b vom 29/3. 1934, ausg. 3/5. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Clark T. Henderson**, Burlingame, Calif., V. St. A., *Bleichen von Zellstoff*. Dieser wird zunächst mit einer Lsg. vorbehandelt, die erhalten wird durch Zusammenbringen von Chlor mit W. in Ggw. von CaCO<sub>3</sub>-Stücken. Dabei werden zunächst die stark färbenden Verunreinigungen entfernt. Nach dem Abziehen der Lsg. u. Waschen mit W. wird der Stoff mit einer Hypochloritlsg. gebleicht. — Zeichnung. (A. P. 1 990 942 vom 26/9. 1933, ausg. 12/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von gereifter Alkalicellulose aus Sulfitzellstoff*. Eine 4—5-tägige Reifung ersetzt man durch 2—3-st. Einw. von Luft oder O<sub>2</sub>-haltigem Gas auf mit Na<sub>2</sub>S-haltiger Laugo mercerisiertem Zellstoff oder mit Na<sub>2</sub>S-Lsg. getränkter Alkalicellulose. (F. P. 774 150 vom 5/6. 1934, ausg. 30/11. 1934. D. Prior. 27/6. 1933. E. P. 419 585 vom 28/5. 1934, ausg. 13/12. 1934. D. Prior. 27/6. 1933.) HANNS SCHMIDT.

**Henry Dreyfus**, London, *Alkylcellulosederivate. Oxyalkyläther der Cellulose*, entstanden durch Einw. von Alkylenoxyden, Epichlorhydrin oder Alkylenchlorhydrinen auf reine Cellulose in Ggw. von Alkali, werden einer reduzierenden Behandlung, z. B. mittels katalyt. Hydrierung oder mit Na- oder Al-Amalgam, unterworfen. Hierbei werden die Oxyalkylgruppen ganz oder zum Teil zu Alkylgruppen reduziert. Gegebenenfalls wird in das Mol der Cellulose noch eine Estergruppe, vor allem die der Essigsäure, vor oder nach Einführung der Oxyalkylgruppen sowie vor oder nach der Red. in üblicher Weise eingeführt. Es entstehen so Ester von Alkyläthern der Cellulose. Die Prodd. werden mit Zusätzen üblicher Art zur Herst. von Geweben, Garnen, Bändern, Filmen u. dgl. verwendet. (F. P. 775 013 vom 18/6. 1934, ausg. 18/12. 1934. E. Prior. 27/6. 1933.) EBEN.

**Henry Dreyfus**, London, *Celluloseoxyalkylester*. In einem Weichmachungsprozeß mit Alkali oder Eg. vorbehandelte Cellulose in Gestalt von Baumweichtern oder Sulfit-, Sulfat- oder Natronzellstoff wird mit Alkylenoxyden, Glycid oder Epichlorhydrin unter einem Druck von 5—50 at, vorzugsweise bei Temp. zwischen 40 u. 100°, zu entsprechenden Oxyalkylestern umgesetzt, die als Zwischenprodd. für die Herst. anderer Celluloseester dienen. Der erforderliche Druck wird gegebenenfalls durch Einpressen von inerten Gasen, z. B. N<sub>2</sub>, in das Rk.-Gefäß erzeugt. (E. P. 415 383 vom 16/2. 1933, ausg. 20/9. 1934.) EBEN.

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., übert. von: **Herbert E. Martin**, **James W. Alder** und **Linwood N. Rogers**, Cumberland, Md., V. St. A., *Celluloseester*. Zweistufige Vorbehandlung der Cellulose, um sie reaktionsfähiger zu machen, bestehend 1. in einer Behandlung mit organ. Säure, 2. mit einem organ. Säureanhydrid. (Can. P. 327 930 vom 18/1. 1929, ausg. 22/11. 1932.) SALZMANN.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, *Celluloseester*. Die bekannte Akylierung der Cellulose mittels Säureanhydriden in Ggw. von Katalysatoren bekannter Art, z. B. von Alkalisalzen schwacher Säuren oder von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder ZnCl<sub>2</sub> in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsmm. gleichfalls bekannter Art findet in allen Verfahrensstufen in ein u. demselben Gefäß, nämlich in einer geschlossenen Zentrifuge statt, wobei sich das zu veresternde Material im rotierenden Teil derselben befindet. So kann die Acylierung, das Abziehen der Säure u. die Trocknung der Verf.-Prodd. in derselben Apparatur vorgenommen werden. (F. P. 779 216 vom 4/10. 1934, ausg. 1/4. 1935. Schwz. Prior. 7/10. 1933.) EBEN.

**Soc. An. Italiana la Soie de Châtillon**, Mailand, *Celluloseacetat*. Zuerst wird die Cellulose einem oxydativen Aufschluß mittels Alkalisuperoxyden, Alkaliperboraten oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkal. Lsg. unterworfen. Hierauf folgt eine weichmachende Behandlung mit gasförmigen Halogenen u. Essigsäuredampf, worauf sich die eigentliche Acetylierung



vermittelt Eg. u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas konz.  $H_2SO_4$  durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Gemischen dieser Reagentien in einer Reihe von Bädern anschließt. Dann wird das Prod. durch eine „verseifende“ Behandlung mit einem Gemisch aus verd. Essig- oder Ameisensäure, HCl u. etwas HF stabilisiert. Gegebenenfalls kann der vorhergehende oxydative Aufschluß weggelassen. Gleicherweise kann die der Acetylierung folgende Stabilisierung auch auf unter Zuhilfenahme eines anderen Katalysators als konz.  $H_2SO_4$  acetylierte Cellulose angewendet werden. Abb. der geeigneten Vorr. sowie graph. Darst. erläutern das Verf. (It. PP. 267 537, 267 539, 267 540 u. 267 553 vom 10/3. 1928.) EBEN.

**Soc. An. Italiana la Soie de Châtillon**, Mailand, *Celluloseacetat*. Bei der Acetylierung der *Cellulose* vermittelt *Eg.* u. *Essigsäureanhydrid* werden kleine Mengen *HF* u./oder *HNO<sub>3</sub>* als Katalysatoren zugesetzt. — Z. B. werden 100 *Baumwolle* 6 Stdn. bei ca. 20° mit 500 90<sup>o</sup>/<sub>ig</sub> *Eg.*, in dem 12 wasserfreie HF u. 0,5 rauchende *HNO<sub>3</sub>* aufgel. sind, behandelt. Dann werden 260 Essigsäureanhydrid (93<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>) zufließen gelassen, worauf unter mäßiger Steigerung der Temp. sich die Acetylierung in 7<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stdn. vollzieht. (It. P. 267 550 vom 10/3. 1928.) EBEN.

**Soc. An. Italiana la Soie de Châtillon**, Mailand, *Celluloseacetat*. Es wird zunächst durch Sulfonierung in Ggw. von Essigsäureanhydrid u. *Eg.* mittels  $H_2SO_4$  ein Schwefelsäureester der *Cellulose* hergestellt, worauf dieser mit Essigsäureanhydrid in *Celluloseacetat* übergeführt wird. — Z. B. werden 100 *Cellulose* (mit 2<sup>o</sup>/ <sub>W.</sub>) mit einem Sulfonierungsgemisch aus 4  $H_2SO_4$ , 30 Essigsäureanhydrid u. 300—500 *Eg.* einige Stdn. behandelt, worauf das Prod. mit Bzl. oder einem anderen inerten organ. Lösungsm. gewaschen u. gegebenenfalls bei tiefer Temp. getrocknet wird. Bei sofortiger Weiterverarbeitung werden 200 des feuchten  $H_2SO_4$ -Einwirkungsprod. in ein Gemisch aus 240 Essigsäureanhydrid u. 200 *Eg.* eingetragen. Unter spontaner Erhöhung der Temp. vollzieht sich die Rk. unter Bldg. einer klaren Lsg. in 20—25 Min. (It. PP. 267 552, 267 597 vom 10/3. 1928.) EBEN.

**North American Rayon Corp.**, New York, übert. von: **Richard Elbner**, Elizabethton, Tenn., *Viscoselösung*, enthaltend Alkali- oder Erdalkalisalze von *Dithiocarbonsäurealkyl- oder -arylestern*, z. B. von *o-Isobutylalkohol* (vgl. A. P. 1 937 110; C. 1934. II. 3873) oder *Stärke*. Beispiel: *Alkalicellulose* setzt man 5—10<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (vom *Cellulosegewicht*) *Stärke* zu, die mit 18<sup>o</sup>/<sub>ig</sub> *NaOH-Lsg.* u. dann 1—2 Stdn. mit 30—40<sup>o</sup>/<sub>o</sub> *CS<sub>2</sub>* behandelt ist. (A. P. 2 000 887 vom 7/7. 1933, ausg. 7/5. 1935.) HANNS SCHMIDT.

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., übert. von: **William Whitehead**, Cumberland, Md., V. St. A., *Herstellung von Kunstseide* aus in einem Gemisch eines flüchtigen Lösungsm. u. eines weniger flüchtigen Nichtlösungsm. gel. *Cellulosederiv.*, dad. gek., daß die Verdampfungsatmosphäre in der oberen Trocknungszone der Spinnzelle durch Zuführung eines kräftigen gleichmäßigen Trockengasstromes konstant gehalten wird. (Can. P. 330 278 vom 13/10. 1930, ausg. 14/2. 1933.) SALZMANN.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Kunstseide*, gek. durch das Verspinnen von mit Faserstoffen versetzten *Celluloseacetatlsgg.* (Can. P. 331 025 vom 13/11. 1930, ausg. 21/3. 1933.) SALZMANN.

**Henry Dreyfus**, London, übert. von: **Edward Kinsella**, **Joshua Bower**, **John Frederick Briggs** und **Robert Pierce Roberts**, Spondon, England, *Trockenspinnverfahren für Celluloseacetatlösungen* u. andere *Cellulosederivv.*, dad. gek., daß das Verdampfungsmittel innerhalb des Faserbündels in der Nähe der Spinn Düse zugeführt wird. (Can. P. 330 275 vom 1/10. 1930, ausg. 14/2. 1933.) SALZMANN.

**Camille Dreyfus**, New York, übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, Md., V. St. A., *Gebilde aus Cellulosederivaten*. Zur Herst. von *Fäden*, *Filmen*, *Folien* u. dgl. verwendet man *W.-freie Lsgg. organ. Cellulosederivv.*, z. B. das *Acetat* mit mehr als 58<sup>o</sup>/<sub>o</sub> *Acetylgruppen*, in *Methylenäthyläther*. (Can. P. 345 556 vom 7/4. 1933, ausg. 23/10. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Gebilden aus Cellulosederivaten*. *Filme*, *Folien*, *Schichten* usw. gewinnt man aus *Methylenäthyläther* enthaltenden *Lsgg. organ. Cellulosederivv.*, die mindestens 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> *Substituenten* auf  $C_6H_{10}O_2$ -*Einheit* enthalten. (Can. P. 345 451 vom 31/10. 1932, ausg. 23/10. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Gebilden aus Cellulosederivaten*. Zur Herst. von *Fasern*, *Fäden* u. dgl. verwendet man *Cellulosederivv.*, z. B. das *Acetat*, die mit *1,3-Cyclodiäthern*, z. B. mit *2-Methyl-1,3-cyclotrimethylenätheroxyd*, behandelt sind.

(Vgl. E. P. 392 160; C. 1935. I. 2287.) (Can. P. 345 452 vom 23/11. 1932, ausg. 23/10. 1934.)

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Gebilden von Cellulosederivaten*. Zur *Kunstfaserherst.* verwendet man Lsgg. von Cellulosederiv., z. B. das Acetat mit wenigstens 56% Acetylgruppen (gemessen als CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), die mit *Methylenäthylen-äthern* behandelt sind, bzw. diese Äther enthaltende Spinn- oder Fällfl. (Can. P. 345 453 vom 19/4. 1934, ausg. 23/10. 1934.)

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., V. St. A., *Verbundfolien* aus plast. Material, gek. durch eine Anzahl Cellulosederivatfolien, die mittels eines geeigneten Klebemittels bei erhöhter Temp. verpreßt worden sind. (Can. P. 332 236 vom 31/1. 1930, ausg. 9/5. 1933.)

**A. Maurer**, S. A., Italien, *Feuchtigkeitsbeständige Cellulosederivatfolien*. Die Folien werden gemeinsam mit dem in ihnen enthaltenen Glycerin oberflächlich verestert, u. zwar mit Säure oder Anhydriden der HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCOOH u. CH<sub>3</sub>COOH. Die Veresterungsbäder enthalten zweckmäßig noch einen Celluloseesterlack im Verhältnis von 20:1 bis 10:3. Die Trocknung der Folien erfolgt in einer 2—40% des Lacklösungsm. enthaltenden Atmosphäre bei 40—100° u. 40% Feuchtigkeit. (F. P. 770 346 vom 9/6. 1933, ausg. 12/9. 1934.)

**Kenneth Stewart Low**, London, *Mehrfarbige Flaschenkapseln* aus wss. Cellulose-lsgg. erhält man durch Vermischen von verschieden gefärbten Anteilen der Gießlsg., unmittelbar daran anschließendes Formen der Kapseln u. Koagulieren bzw. Regenerieren derselben, bevor sich die M. vollständig homogen vermischt hat. Die Farbstoffe können auch ohne weiteres einer vollgefärbten Viscose zugegeben werden. (E. P. 418 835 vom 8/5. 1933, ausg. 29/11. 1934.)

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**Louis Coppens**, *Studien über die Verteilung schlagender Wetter*. 1. *Die Adsorptionskraft verschiedener Kohlen*. Adsorptionsverss. mit Methan an zahlreichen verschiedenen Kohlen ergaben, daß ihre Adsorptionskraft mit dem Grad der Gasabspaltung wächst. Die Adsorptionseigg. scheinen von Humusanteil der Brennstoffe herzuführen. Ausnahmen werden durch Fusitgeh. hervorgerufen. Auch die Cannelkohlen bilden eine Ausnahme. (Bull. Soc. chim. Belgique 44. 215—48. Mai 1935. Paturages.) SCHUSTER.

**H. E. Newall**, *Die Fortpflanzung einer Verbrennungszone in Staubkohle*. Unters. des Einflusses der Feinheit des Staubes von Glanz- u. Mattkohle auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung. Beziehungen zur Rk.-Fähigkeit gegen Sauerstoff. (Fuel Sci. Pract. 14. 160—67. Juni 1935.)

**E. S. Grumell**, *Die Bewertung von Kohle mit besonderer Berücksichtigung von Feinkohle für Dampferzeugung*. Für die Bewertung maßgebende Eigg. u. ihr Einfluß auf die Verwendung. (J. Inst. Fuel 8. 220—24. April 1935.)

**A. B. Manning**, *Tieftemperaturverkokung*. Übersicht der in den letzten Jahren in England verarbeiteten Kohlenmengen u. der Erzeugnisse. Angewandte Verff. Zus. von Tieftemp.-Teeren u. daraus isolierte Verbb. Literatur. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 459—63. Juni 1935.)

**H. E. Blayden** und **H. L. Riley**, *Die nasse Oxydation von Kohlenstoff*. Zur Ermittlung der Natur des in Koksen enthaltenen „Kohlenstoffs“ wird die Bldg. von CO<sub>2</sub> bei Behandlung des auf bestimmte Korngröße gebrachten Kokspulvers bei 100° mit einem Gemisch von Chrom- u. Phosphorsäure bestimmt. Zusammenstellung zahlreicher Vers.-Ergebnisse an verschiedenen Koksproben. Diskussion der Ergebnisse. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 159—63. 7/6. 1935. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong College, Lab. of the Northern Coke Res. Com.)

**A. Fisher**, *Kohlenwasserstoffverfahren mit besonderer Berücksichtigung der Entwicklung in Corby*. Anwendung des Knowlesofens zur Verkokung von Kohle, Orlückständen, Teer u. Pech, nichtkokenden Kohlen u. zur Vergasung von Fl. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 150. 657—60. 706—08. Petrol. Times 33. 563—64. 591—92. 1935.)

**P. T. Dashiell**, *Behandlung von Emulsionen und Schwerölteer*. Krit. Besprechung verschiedener, bei der Entwässerung von Teeren auftauchender Fragen. (Gas Age-Rec. 75. 573—74. 6/8. 1935. Philadelphia, Pa., Gas Works Comp.)

**David White**, *Metamorphismus organischer Sedimente und der aus ihnen entstandenen Öle*. Aus geolog. Erkenntnissen werden Beziehungen zwischen der Ent-

stehung von Kohle u. Erdöl abgeleitet. (Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists 19. 589 bis 617. Mai 1935.) K. O. MÜLLER.

**Siegfried Hummel**, *Bedeutung der Erdgase für die Erdölgewinnung*. Die verschiedenen Erdölförderverf. werden an Hand von Abbildungen u. prakt. Erfahrungen besprochen. (Petroleum 31. Nr. 6 13—20. Nr. 9. 21—28. Nr. 14. 1—8. Nr. 18. 9—16. 1/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

**Donald C. Barton**, *Veränderung und Wanderung des Rohöls von Spindletop, Jefferson County und Texas*. Das Rohöl läßt sich in 4 Typen aufteilen, die durch den Wanderungsvorgang entstanden sind. Durch die Wanderung hat das Öl im ganzen an Rückstand verloren u. seine Viscosität ist geringer geworden. Mit zunehmender Tiefe ist eine Abnahme des spezif. Gewichtes u. eine Zunahme der leichteren Destillate festzustellen. (Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists 19. 618—43. Mai 1935.) K. O. MÜ.

**Emory Kemler** und **L. L. Thomas**, *Grundbegriffe der angewandten Weiterförderung von Erdölen in Rohrleitungen*. VII—IX. (VI. vgl. C. 1935. I. 3367.) Wiedergabe von 10 Diagrammen zur Lsg. des Durchflußproblems in Einfach- u. Doppelrohren von verschiedenen Durchmessers. (Petrol. Engr. 6. Nr. 5. 72—75. Nr. 6. 77—78. Nr. 7. 69 bis 70. 1935.) K. O. MÜLLER.

**C. Walther**, *Ununterbrochene Destillation von Mineralölen im Laboratorium*. An Hand der Dest. eines Zweistoffgemisches wird rechner. gezeigt, daß bei der Röhren- oder Gleichgewichtsdest. die Menge an höher sd. Bestandteilen im Destillat bei gegebener Dest.-Temp. größer sein muß als bei der Blasendest. Zur Nachahmung der Röhrendest. im Laboratorium werden zwei App. empfohlen, bei denen ein in einer Rohrschlinge auf Dest.-Temp. vorgewärmtes Öl in einen auf gleicher Temp. gehaltenen Verdampfer gelangt, aus dem die Dämpfe sofort abgezogen u. kondensiert werden. Die Apparaturen zeigen gegenüber der Englerdest. eine Vermehrung des Destillats um etwa 20% für eine gegebene Dest.-Temp. (Oel Kohle Erdoel Tecr 11. 324—26. 15/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

**J. T. Ward** und **H. O. Forrest**, *Flüssige Extraktionsmittel in der Mineralölraffination*. Aufsatz allgemeinen Inhalts unter besonderer Berücksichtigung der Extraktion mit Phenol u. des Duo-Solverf. mit Propan u. einem anderen Lösungsm. (Chem. metallurg. Engng. 42. 246—50. Mai 1935.) K. O. MÜLLER.

**Rafael Fussteig**, *Die flüssigen Brennstoffe von heute*. (Quim. e Ind. 12. 4—5. 1935.) WILLSTAEDT.

**V. N. Ipatieff** und **Gustav Egloff**, *Polymerisationsbenzin und seine Verschnittfähigkeit*. In einer halbertechn. Polymerisationsanlage wurden Verss. mit 5 verschiedenen Spaltgasen durchgeführt, wobei die Arbeitsbedingungen zwischen 0,05 u. 11,4 Kubikfuß Gas pro Stde. u. engl. Pfund Katalysator bei 450 u. 500° F u. 100—175 engl. Pfund/Quadratzoll Druck wechselten. Die Ausbeuten bewegten sich zwischen 3,0 u. 8,4 gallons pro 1000 Kubikfuß Gas, entsprechend einer 71—99%<sub>w</sub> Polymerisation der Olefine. Das gewonnene Bzn. hat eine hohe Octanzahl. Seine Dest.-Grenzen wechseln erheblich, was aber keinen Einfluß auf seine Klopfestigkeit hat. Seine Verschnittfähigkeit ist größer als die des Bzl. oder des reinen Isooctans, obwohl es nur eine Octanzahl von etwa 81 gegenüber 97 u. 100 hat. Seine Farbbeständigkeit ist geringer als die der gewöhnlichen Benzine. Dafür ist die Aufnahmefähigkeit für oxydationsverhindernde Stoffe groß. (Oil Gas J. 33. Nr. 52. 31—32. 99. 16/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

**Otto Krebs**, *Die Verwendung der Holzabfälle im Holzgaserezeuger*. Beschreibung der Arbeitsweise u. der Leistung von mit Holzgasgeneratoren ausgestatteten M. A. N.-Lastkraftwagen. (Automobiltechn. Z. 38. 223. 10/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

**A. Spilker**, *Über Perhydrochrysen (Oktokaidkahydrochrysen (C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>)) und Konstitution der Schmieröle*. Während die katalyt. Hydrierung des Chrysens (vgl. SPILKER u. ZERBE, C. 1926. II. 2252; LIEBERMANN u. SPIEGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 22 [1889]. 135 u. v. BRAUN u. IRMISCH, C. 1932. II. 216) bisher nur zu Prodd. der Zus. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub> führte, erhält Vf. bei Verwendung S-freier Ausgangsmaterialien u. ebensolcher Autoklaven unter Anwendung von Ni-Katalysatoren das Perhydrochrysen in reinem Zustand. Obwohl dieses ein dickfl. Öl darstellt, ist es doch nicht als brauchbares Schmieröl anzusprechen, da seine Viscosität mit steigender Temp. stark abfällt. Auch die früher (l. c.) durch Hydrierung des Chrysens gewonnenen Prodd. sind in bezug auf eine gute Viscositätstemperaturkurve keine guten Schmieröle. Sperrigkeit des Atomgefüges in Verb. mit hohem H-Geh. sind nach Ansicht des Vf. die Grundbedingungen, welche Körper mit wirklichem Schmierölcharakter erfüllen müßten. Die von FISCHER (vgl. C. 1934. I. 1592) vertretene Anwesenheit des C-Ringes für das

Zustandekommen der den Schmierölen eigenen Viskosität u. Schmierfilmbldg. hält Vf. nicht für unbedingt erforderlich.

**Versuche.** (Von O. Kruber u. A. Schmitt.) *Perhydrochrysen*, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>, durch Hydrierung von Chrysen (aus Inden durch Überhitzen) in Dekalin bei 270° (170–200 at H<sub>2</sub>-Druck) mit frischem Ni-Katalysator u. Ausschütteln des Hydrierungsprod. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.-1, 200°, Kp.-771, 359–360°,  $d_{20}^{20} = 0,9827$ ,  $n_D^{17} = 1,52412$ ; beim Überleiten über Pb-Oxyd bei Rotglut bildet sich Chrysen zurück. (Angew. Chem. 48. 368–69. 22/6. 1935. Duisburg-Meiderich, Wissenschaftl. Labor. der Ges. für Teerverwertung m. b. H.) SCHICKE.

**E. H. Kadmer**, *Neuzeitliche Schmiermittel* (Vgl. hierzu auch C. 1935. I. 3082.) Ergänzend wird an Hand von Patentliteratur ausführlich berichtet über seifenverdickte Öle, über geschwefelte, chlorierte u. kondensierte Öle u. über konsistente Fette. Ausführlich werden die kolloid graphitierten Schmiermittel krit. behandelt. (Seifensieder-Ztg. 61. 1029–30. 62. 48–49. 109. 310–11. 10/4. 1935.) K. O. MÜ.

**L. Steiner**, *Schmieröl in der Zuckerfabrik*. Die Verwendung von Schmierölen in den Zuckerfabriken soll nach Möglichkeit auch durch charakterist. Konstanten des Öles bedingt werden. Am besten ist es auch hier, die Viskositätstemp.-Kurve des Öles zu kennen u. sich beim Einkauf von Ölen nach derselben zu richten. Zur Messung der Viskosität wird das STEINER-Viscosimeter als besonders geeignet vorgeschlagen. (Sucrerie belge 54. 361–68. 1/6. 1935.) K. O. MÜLLER.

**S. D. Heron**, *Einfluß des Schmieröls auf den Lauf von Flugmotoren*. Da die Kühlung des Öls in Flugmotoren zunehmend schwieriger wird, u. die dazu erforderlichen Apparate laufend an Gewicht zunehmen würden, wird vorgeschlagen, die Temp. des Öls im Kühler bis auf 104° statt nur bis auf 85° steigen zu lassen. Dadurch können die Ölkühler sowohl im Gewicht geringer als auch in der Ausführung einfacher gehalten werden. Geeignete Schmieröle können nach den neuen Raffinationsmethoden ohne Schwierigkeiten gewonnen werden. Ferner wird besprochen, welchen Temp. das Öl annähernd bei seinem Gang durch die Maschine ausgesetzt ist, wobei auf seine Wirksamkeit als Wärmeüberträger u. seine Stabilitätscigg. hingewiesen wird. Nur eingehende Betriebsverss. können die Stabilität eines noch nicht geprüften Öls sicher stellen. (S. A. E. Journal 36. 201–05. Juni 1935.) K. O. MÜLLER.

**Ernst W. Steinitz**, *Über die Anforderungen an Fahrgestellschmiermittel*. An Hand prakt. Erfahrungen bespricht Vf. die Schmiermittel für Fahrgestell u. Gelenke mit Ausnahme des Motors u. der Getriebe. (Automobiltechn. Z. 38. 238–39. 10/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

**A. W. Rick**, *Die Bedeutung nichtbituminöser Zusätze in Bitumenmassen*. Nicht bituminöse Zusätze in durch das Material bedingten Grenzen sind geeignet, die Standfestigkeit, Temp.-Beständigkeit u. auch die Widerstandsfähigkeit gegen gewisse chem. Einww. zu erhöhen. (Bitumen 5. 68–69. 81–82. April 1935. Neckargemünd.) CONS.

—, *Untersuchung des Einflusses von Bitumenzusatz zu Teer an Probekörpern*. Eine Erhöhung des Bitumenzusatzes zum Teer steigert die Festigkeitswerte, macht sich aber am stärksten bei der Penetration u. am wenigsten bei der Zugfestigkeit bemerkbar. Diese Änderungen machen sich bei Bitumina von höherem Tropfpunkt stärker bemerkbar. Bei 90-, 180- u. 270-tägiger Lagerung findet eine Erhöhung der Druckfestigkeiten, Penetrationswerte u. Zugfestigkeiten statt. Diese Erhöhung ist bei Probekörpern mit Bitumenzusatz größer als bei solchen aus reinem Teer. Ausführliche Vers.-Ergebnisse u. Tabellen im Original. (Teer u. Bitumen 33. 151–57. 1/5. 1935. Darmstadt, Techn. Hochschule.) CONSOLATI.

**R. Souček**, *Bedeutung und Feststellung des Hohlraumgehaltes der Mineralmischungen für bituminöse Betone*. Vf. gibt eine Formel zur theoret. Errechnung des Hohlraumgehaltes u. beschreibt die prakt. Feststellung desselben unter besonderer Berücksichtigung der von ihm ausgearbeiteten Verbesserungen. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 35. 267–69. 27/3. 1935. Prag.) CONSOLATI.

**F. J. Nellensteyn**, *Asphaltgrobbleton*. Besprechung der Ausgangsmaterialien u. der Arbeitsweisen. (Bitumen 5. 73–77. Mai 1935. Haag.) CONSOLATI.

**Fr. Schulte** und **H. Presser**, *Das Laufbild in der Feuerungstechnik*. Filmaufnahmen der Verkokung u. der Verbrennung von Steinkohle in Rostfeuerungen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 79. 662–64. 1/6. 1935. Essen.) SCHUSTER.

**J. S. Doolittle**, *Heizwerte von Brennstoffen*. Es werden die Definitionen für oberen u. unteren Heizwert u. der Einfluß der Rk.-Bedingungen (Feuchtigkeit der Verbrennungsluft, H<sub>2</sub>O-Tension der Abgase) auf diese u. der Unterschied zwischen Verbrennung bei

konstantem Vol. u. konstantem Druck besprochen. (Combustion [New York] 6. Nr. 11. 14—15. Mai 1935. The Pennsylvania State College.) J. SCHMIDT.

**Clement R. Brown**, *Die Bestimmung der Entzündungstemperatur fester Massen*. An Hand des Schrittmittels wird das Phänomen der Entzündung dargestellt, der Entzündungspunkt definiert u. eine Übersicht der Terminologie gegeben. Ausführliche Besprechung der Vorliteratur. Faktoren, die die Best. beeinflussen. Eigenes Unters.-Verf. Ergebnisse u. deren Diskussion. Ausführliche Literaturzusammenstellung. (Fuel Sci. Pract. 14. 14. 30 Seiten bis 179. Juni 1935. Washington, D. C., Catholic Univ.) SCHUSTER.

**Hans Tropsch** und **W. J. Mattox**, *Bestimmung des Gasolingehts von Gasen*. Beschreibung einer mit fraktionierter Kondensation bei tiefer Temp. arbeitenden Methode u. ihre Anwendung auf die Analyse verschiedener Raffineriegase. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 405—08. 1934. Riverside, Ill., Univ. Oil Prod. Comp.) SCHUSTER.

**Ralph J. Schilthuis**, *Technik der Probenahme und Untersuchung von unterirdisch entnommenen Öl-Gasproben*. App. u. Arbeitsweise für die Probenahme von Öl-Gasproben werden beschrieben, wobei besondere Rücksicht darauf genommen wird, daß sich die Proben vor der Unters. in keiner Weise verändern. (Oil Gas J. 33. Nr. 52. 69—73. 16/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

**Nova Coal Sales Ltd.**, übert. von: **George McAvity Blizzard**, Saint John, Canada, *Behandlung von Kohle*. Man verwendet eine Lsg. von  $\text{NaCl}$  u.  $\text{CaCl}_2$  in W. unter Zusatz eines Pigmentes. Die Behandlung erfolgt offenbar, um die Kohle zu kennzeichnen u. das Stauben zu verhindern. (Can. P. 343 672 vom 17/11. 1933, ausg. 7/8. 1934.) DERSIN.

**Coal Processing Co.**, Cleveland, übert. von: **Lawrence P. Creelius**, Shaker Heights, O., V. St. A., *Aufbereitung von Steinkohle*. Zur Verbesserung der Brenneigenschaften u. der Asche von pyrithaltiger Kohle wäscht man diese mit W. zur Entfernung von Staub u. behandelt sie dann mit einem Halogen abspaltenden Stoff unter Zusatz eines die Oxydation begünstigenden Mittels u. eines organ. Stoffes, der das Anhaften der erstgenannten Stoffe an der Kohle begünstigt. (Can. P. 342 976 vom 11/9. 1931, ausg. 10/7. 1934.) DERSIN.

**Techno-Chemical Laboratories Ltd.**, London, England, *Trocknen von Torf o. dgl.* in mehreren Stufen bei verschiedenen Temp. unter Rückgewinnung der latenten Wärme aus den in der letzten Stufe bei der höchsten Temp. entwickelten Dämpfen u. Verwendung dieser Wärme zum Trocknen in einer mit niedrigerer Temp. arbeitenden Stufe mit Hilfe einer zirkulierenden Fl., in der die erwähnten Dämpfe unmittelbar durch Kondensation aufgenommen werden, dad. gek., daß eine besondere Flüssigkeitsmenge zur Erwärmung der mit niedriger Temp. arbeitenden Trockenstufe in Umlauf gesetzt u. indirekt durch die erstgenannte Fl. erwärmt wird. — Der Wärmetausch zwischen den beiden Fl. erfolgt unter Vermittlung von Wärmeflächen aus korrosionsbeständigem Material bei vorzugsweise geringen Temp.-Unterschieden von z. B. 2—5°, während die gegenseitige Geschwindigkeit der beiden Fl. verhältnismäßig groß ist. (Dän. P. 50 269 vom 23/8. 1933, ausg. 27/5. 1935. E. Prior. 2/9. 1932.) DREWS.

**Superior Cement Corp.**, Portsmouth, Ohio, übert. von: **Leveritt I. Loghry**, Portsmouth, Ohio, V. St. A., *Brikettierung von Kohle*. Als Bindemittel zur Brikettierung von Kohle dient eine Mischung von 75—99% Zement, 0,2—10% Pech, Teer, Bitumen, Asphalt oder Harz, 0,1—10% Metallsalze, wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ , besonders ein Gemisch von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u.  $\text{CaCl}_2$ , u. 0,05—5% von die Verbrennung beschleunigenden Salzen, wie  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KNO}_3$  u. dgl. Die M. wird zu etwa 3—4% vom Kohlegewicht mit dieser gut vermischt, worauf die Kohle mit 5—6% W. angefeuchtet u. brikettiert wird. (A. P. 1 990 948 vom 18/1. 1933, ausg. 12/2. 1935.) DERSIN.

**Élső Dunagőzhajózási Társaság magyarországi képviselősege**, Budapest, *Briketts*. Werden für Briketts leicht verderbliche Bindemittel, wie Stärke, Leim u. dgl., angewandt, mischt man den Bindemitteln wasserlösliche Borsalze als Konservierungsmittel zu. Man kann auch die Oberfläche der Briketts mit der Lsg. der Borsalze überziehen. (Ung. P. 109 907 vom 30/3. 1933, ausg. 1/5. 1934.) KÖNIG.

**William L. Hoernle**, Trenton, N. J., V. St. A., *Brennstoffbrikett*. Man mischt fein verteilte Kohle, z. B. Anthracitstaub, mit Teer oder Asphalt von niedrigem F. in einer Menge von 5—7% u. erwärmt die Mischung, daß die Kohle von dem Teer gut durchtränkt wird. Die M. wird dann brikettiert, worauf die Briketts auf etwa 500° F. unter Durchleiten von vorgewärmter Luft erhitzt werden. Dadurch soll das

Bindemittel polymerisiert u. in eine hochschm. Form übergeführt werden, wobei gleichzeitig rauchbildende Stoffe entfernt werden. (A. P. 1 990 405 vom 22/8. 1930 ausg. 5/2. 1935.) DERSIN.

**Coal Process Corp.**, Dover, Del., übert. von: **Clarence B. Wisner**, Orange, N. J., V. St. A., *Kühlung von Schwelkoksbricketts*. Abgeschwelte Bricketts werden mittels Transportschnecken durch gelochte Rohre geführt, in denen der Feinkoks abgesiebt wird. Die Preßlinge werden dann durch Kühlrohre geführt, die von außen mit W. gekühlt werden, während durch den Halbkoks W.-Dampf unter Zusatz geringer Luftmengen geleitet wird. (A. P. 1 993 199 vom 24/11. 1930, ausg. 5/3. 1935.) DERSIN.

**Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H.**, Bochum, *Verfahren zur Erhöhung der Gasausbeute von Kammeröfen zur Erzeugung von Gas und Koks*, bei dem dampfförmige, der Zers. mit dem glühenden Kammerinhalt zu unterwerfende Stoffe in den Gassammelraum durch eine Düse eingeführt werden, deren Ausströmöffnung dem Steigrohr abgewendet ist, nach D. R. P. 609 223, dad. gek., daß W.-Dampf außer in den Gassammelraum auch von oder nahe der Kammersohle in den Kammerinhalt eingeführt wird. 2 weitere Ansprüche. — Die zusätzliche Dampfzufuhr erfolgt durch eiserne Rohre, die durch die Ofentüren dicht oberhalb der Sohle in die Kammern eingeführt werden. Nach Ausgarung des Koksstückens wird zunächst in die Kammer oben u. unten reiner W.-Dampf u. nach Absinken der Temp. auf 900° in den Gassammelraum Teer u. in den unteren Kammerteil nur W.-Dampf eingeführt. (D. R. P. 610 232 Kl. 10a vom 17/2. 1932, ausg. 6/3. 1935. Zus. zu D. R. P. 609 223; C. 1935. I. 3370.) DERSIN.

**Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H.**, Bochum, *Verfahren zur Erhöhung der Gasausbeute von Kammeröfen zur Erzeugung von Gas u. Koks* nach D. R. P. 609 223, bei dem die umzusetzenden dampfförmigen Stoffe in nebelförmiger feiner Verteilung durch eine Düse mit einer der zu dem Steigrohr führenden Richtung entgegengesetzt gerichteten Ausströmöffnung aufgegeben werden, dad. gek., daß durch Anordnung einer zweiten Düse zwischen der ersten Düse u. dem Steigrohr ein als Sperrschicht wirkender Dampfschleier gebildet wird. — Dadurch gelingt es, die Druckverhältnisse im Gassammelraum so zu beeinflussen, daß unter Aufrechterhaltung der gewünschten absol. Drucke am Steigrohr u. in dem vom Steigrohr getrennten Teilraum die zugeführte Dampfmenge um über 50% gegenüber der Anordnung mit nur einer Düse gesteigert wird. (D. R. P. 610 233 Kl. 10a vom 15/6. 1932, ausg. 6/3. 1935. Zus. zu D. R. P. 609 223; C. 1935. I. 3370.) DERSIN.

**Gewerkschaft Mathias Stinnes**, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Schwefelreinigung von Kohlendestillationsgasen* mit Hilfe von Raseneisenerz, Luxmasse, extrahierten Gasmassen unter Zusatz von Luft vom Rohgas, dad. gek., daß automat. der O<sub>2</sub>-Geh. des Reingases laufend gemessen u. in Abhängigkeit hiervon die Luftzugabe automat. geregelt wird. (D. R. P. 613 615 Kl. 26 d vom 18/11. 1932, ausg. 22/5. 1935.) HAUSWALD.

**N. V. Machinerieën en Apparaten Fabrieken „MEAR“**, Utrecht, Holland, *Gewinnung flüchtiger Kohlenwasserstoffe* aus Gasen durch Waschen mit einem hochsd. Öl, dad. gek., daß das mit Bzl.-KW-stoffen beladene Waschöl in einem Röhrenerhitzer für kurze Zeit auf eine Temp. erhitzt wird, die den Kp. der höchstd. Bzl.-KW-stoffe nicht übersteigt, worauf die verdampften KW-stoffe direkt u. ununterbrochen einer fraktionierten Kondensation unterworfen werden. Neben der Gewinnung einer Mehrzahl von Fraktionen von Bzl.-KW-stoffen erfolgt gleichzeitig die Regeneration des Waschöls. (E. P. 427 598 vom 24/7. 1934, ausg. 23/5. 1935. D. Prior. vom 24/7. 1933.) HAUSWALD.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Holland, *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Klopfende Benzine werden durch Dest. in eine niedrigsd. u. eine hochsd. Fraktion zerlegt. Die hochsd. Fraktion wird mittels selektiven Lösungsm., wie Furfuröl, Nitrobenzol, SO<sub>2</sub>, Kresol oder Phenol, zerlegt u. das Raffinat (paraffinbas. Anteile) wird in Ggw. von Katalysatoren gespalten. Die Spaltprodd. werden mit dem Extrakt u. den niedrigsd. Anteilen dann wieder vereinigt. Die Klopfestigkeit des Bzn. soll dadurch sehr gesteigert werden. (F. P. 776 344 vom 19/7. 1934, ausg. 23/1. 1935.) K. O. MÜLLER.

**Ruhrchemie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Motortreibmittel*. Man gewinnt aus Koks- ofengas durch Abkühlung unter Druck ein Gemisch von gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen, z. B. bei 10—15 at Druck u. bei — 120 bis — 140°, das aus 20—30% Äthan u. Äthylen, 30—40% Propylen u. Butylen u. aus etwa 30% Propan, Butan u. Pentan u. gegebenenfalls Bzl. besteht u. das bei gewöhnlicher Temp. bei einem Druck von 20—30 at fl. ist u. in Stahlflaschen versandt werden kann. Das Gemisch enthält noch geringe Mengen

*CO*, *CH*<sub>4</sub>, *N*<sub>2</sub> u. *H*<sub>2</sub>. Man kann ferner noch gesätt. KW-stoffe aus *Erdgas* oder *Druckhydrierungsabgasen*, oder auch ungesätt. KW-stoffe, wie *Allen*, *Allylen*, *Butylen*, *Butadien* oder *Methyläther*, ferner auch fl. Treibstoffe, wie *Bzn.*, *Bzl.*, *Toluol* zusetzen, wobei der Geh. an *Athan* oder *Äthylen* nicht mehr als 50% betragen soll. Man kann die KW-stoffe aus den Gasen auch durch Auswaschen mit Waschöl oder mit festen Absorptionsmitteln, wie *akt. Kohle* oder *SiO<sub>2</sub>-Gel* gewinnen. (F. P. 775 799 vom 12/7. 1934, ausg. 9/1. 1935. D. Priorr. 15/7., 31/7., 17/10., 9/12. 1933, 29/1. u. 2/2. 1934.)

DERSIN.

**August Hagemann**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Herstellung eines leicht zündenden Dieseltreibstoffes aus Steinkohlenteeröl*, 1. dad. gek., daß die Zündwilligkeit des Steinkohlenteeröls mit Hilfe autoxydabler Stoffe verbessert wird. — 2. dad. gek., daß Aldehyde u. Chinone zugesetzt werden. — 3. dad. gek., daß öartige Stoffe, wie Holzteer u. seine Destillate, fette Öle u. äth. Öle zugesetzt werden. — 4. dad. gek., daß Steinkohlenteeröle zugesetzt werden, die in der Dampfphase einer teilweisen Oxydation mittels Luft u. gegebenenfalls in Anwesenheit von W.-Dampf u. an sich bekannter Oxydationskatalysatoren, z. B. Vanadiumpentoxyd oder Chromoxyde, bei etwa 400—600° unterworfen worden sind. — 5. dad. gek., daß man den unbehandelten Steinkohlenteerölen öllösliche Oxydationskatalysatoren, wie die fettsauren leinölsauren, harzsauren u. bzw. oder borsauren Salze des Bleis, zusetzt. — 6. dad. gek., daß man den nach den Ansprüchen 2, 3 u. 4 hergestellten Ölen bekannte öllösliche Oxydationskatalysatoren, wie die fettsauren, leinölsauren u. bzw. oder borsauren Salze von Blei, Mangan u. Kobalt, zusetzt. (D. R. P. 612 073 Kl. 23b vom 16/6. 1931, ausg. 15/4. 1935.)

BEIERSDORF.

**Charles B. Hillhouse**, New York, N. Y., V. St. A., *Vergasung von Heizöl*. Man führt einen Teil des Heizöles in schraubenförmigem Weg an der Brennerwand entlang in den Brenner ein, wobei das Öl vorerhitzt u. durch die in der Mitte des Brenners brennende Flamme gespalten wird. Der Flamme wird soviel Luft zugeführt, daß das Öl ohne Rußabscheidung in *CO* u. *H*<sub>2</sub> übergeführt wird, worauf eine weitere Ölmenge in den h. Gasstrom eingeblasen u. dieser mit Sekundärluft völlig verbrannt wird. (A. P. 1 987 400 vom 7/1. 1933, ausg. 8/1. 1935.)

DERSIN.

**Charles B. Hillhouse**, New York, N. Y., V. St. A., *Vergasung von Heizöl*. Ein Teil des Öles wird durch partielle Verbrennung in einem Brenner in ein Gemisch von *CO* u. *H*<sub>2</sub> übergeführt, dann wird fl. Öl in das h. Gas eingespritzt u. vergast u. anschließend das Gas mit weiterer Luft vollständig verbrannt. (A. P. 1 987 401 vom 10/7. 1933, ausg. 8/1. 1935.)

DERSIN.

**Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston**, Frankreich, *Stabilisieren von Isolierölen* mittels eines Zusatzes von mehrbas. organ. Carbonsäuren oder deren Anhydriden, wie Malein-, Bernstein-, Citronen-, Weinstein-, Malon-, Adipinsäure u. dgl., in Mengen von 0,1—5 Gewichts-%. Es können auch Mischungen der Säuren oder der Anhydride Verwendung finden. (F. P. 44 763 vom 26/4. 1934, ausg. 6/4. 1935. A. Prior. 29/4. 1933. Zus. zu F. P. 758 072; C. 1934. I. 2698.)

KÖNIG.

**William Rhodes Carlisle**, V. St. A., *Antioxydationsmittel*. Als Mittel zur Verhinderung der Oxydation von KW-stoffölen, insbesondere *Schmierölen*, dienen oberhalb 150° sd. arom. Verb., die S, Te oder Se in Form von Mercaptanen oder Disulfiden oder den entsprechenden Te- oder Se-Verb. direkt am Kern gebunden enthalten. Als besonders wirksam sind genannt das  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Thionaphthol. (F. P. 778 545 vom 17/9. 1934, ausg. 18/3. 1935. A. Prior. 3/10. 1933.)

K. O. MÜLLER.

**Joseph Chambon**, Frankreich, *Regeneration von Ölen*. Die zu filtrierenden Öle werden in w. Zustand unter Druck durch durchlochte Filterelemente, die auf der Oberfläche eine Filterschicht tragen, gepreßt. Die Filterschicht wird vor der Filtration des zu regenerierenden Öles derart aufgetragen, daß kolloidale Bleicherde usw., die in sauberem Öl suspendiert ist, auf dem Filterelement niedergeschlagen wird. (F. P. 776 498 vom 27/7. 1934, ausg. 26/1. 1935.)

K. O. MÜLLER.

**Ralston Steel Car Co.**, übert. von: **Francis E. Symons** und **Frank M. Cowgill**, Columbus, O., V. St. A., *Regeneration von Ölen*. Um die Schmierölverdünnung aus den mit *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* behandelten Ölen zu entfernen, wird bei der Dest. ein Gasstrom (KW-stoffgase, W.-Dampf oder inerte Gase) durch das erhitzte Öl geleitet. Das Öl wird dann mit Bleicherde fertig raffiniert. (A. P. 1 970 346 vom 25/3. 1932, ausg. 14/8. 1934.) K. O. MÜ.

**Hermann Suida** und **Hans Pöhl**, Wien, und **Alfred Nowak**, Mödling b. Wien, *Scheidung von Mineralölen in paraffinische, naphthenische und aromatische Bestandteile*. Man extrahiert die Öle (Destillate, Konzentrate, Rückstände) mit einem Gemisch von

wasserfreiem Rohkresol u. Nitrobenzol, wodurch sämtliche naphthen., arom., harzigen u. harzbildenden Anteile in Lsg. gebracht werden u. trennt die unl. rein paraffin. Anteile ab. Hierauf sättigt man die Extraktionsfl. mit W., wodurch die naphthen. Anteile in reiner Form abgeschieden werden, während Aromaten, Harze u. Harzbildner gel. bleiben u. von dem Lösungsm. in bekannter Weise durch Dest. abgetrennt werden können. (Oe. P. 141 514 vom 5/5. 1934, ausg. 25/4. 1935.) BEIERSDORF.

**Barber Asphalt Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Preston R. Smith**, Rahway, N. J., V. St. A., *Bitumenemulsion*. Diese soll 0,1—1,8% eines Alkalimetasilicates als Emulgierungsmittel enthalten. (A. P. 1 989 775 vom 3/6. 1931, ausg. 5/2. 1935.) HOFFMANN.

**International Bitumen Emulsions Corp.**, San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **John Alexander Montgomerie**, Glasgow, Schottland, *Bitumenemulsion*. Einer „Bitumen-in-W.-Emulsion“ wird eine geringe Menge Casein zugesetzt. (Can. P. 330 943 vom 2/3. 1932, ausg. 14/3. 1933.) HOFFMANN.

**Pipe Lining Ltd.**, Neu-Südwaies, Australasien, *Überziehen von Rohren*. Die Rohre werden mit einer trockenen Bitumenmasse mit 11—20% Diatomeenerdezusatz gefüllt, sodann vorn u. hinten verschlossen u. im Ofen bei 400° F schnell gedreht. Das verwendete Bitumen wird durch folgende Angaben näher gekennzeichnet: D. 1—1,5 bei 77° F, Erweichungspunkt 185—190, Flammpunkt 410—430° F, Durchdringung 33—40, Elastizität 3—4 c. m. bei 77°. (Aust. P. 12 309/1933 vom 16/5. 1933, ausg. 17/5. 1934.) BRAUNS.

**Rudolf Traut**, Deutschland, *Überziehen von Rohren mit Asphalt*. Die Rohre werden in ein Asphaltbad bei einer Temp. von 220—230° getaucht u. nach dem Herausziehen zunächst mit einer Geschwindigkeit von 5 m pro Minute gedreht. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wird mit dem Erkalten verlangsamt. Das verwendete Asphaltmaterial hat einen Erweichungspunkt von 75°. (F. P. 772 504 vom 27/4. 1934, ausg. 31/10. 1934. D. Prior. 16/8. 1933.) BRAUNS.

**Francois Cementation Co. Ltd.**, London, *Wasserdichtmachen von Mauerwerk o. dgl.* Durch Einpressen einer sehr feinen *Bitumenemulsion* in die zu dichtenden Massen. Im Anschluß hieran kann ein Ausflockungsmittel für Bitumenemulsionen in die vorbehandelten Massen eingepreßt werden. (Ind. P. 20 589 vom 5/2. 1934, ausg. 10/11. 1934.) HOFFMANN.

[russ.] **B. M. Rybak**, Die Analyse des Erdöls und der Erdölprodukte. Baku-Moskau: Asnefteisdat 1934. (V, 287 S.) 3 Rbl.

[russ.] **Viktor Grigorjewitsch Schalnew**, Die Schmierung beim Walzen. Swerdlowsk-Moskau: ONTI 1935. (III, 127 S.) Rbl. 1,10.

[russ.] **Das Spalten von Kohlenwasserstoffen**. Sammlung von zusammenfassenden Aufsätzen. Leningrad-Moskau: Glaw. red. gorno-topliwnoi lit-ry 1935. (II, 373 S.) Rbl. 7,50.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**K. Klanfer**, *Über die Anwendung des Tridesolins in der Lederfabrikation*. Nach den Unterss. des Vf. ergibt Tridesolin, besonders bei der Weiche von Häuten u. Fellen günstige Resultate, da der l. N sehr stark herabgesetzt wird. Ferner wird die Dehnung u. Reißfestigkeit der mit Tridesolin behandelten Häute u. Felle günstig beeinflusst. Aber auch zu vielen anderen in der Gerberei gebräuchlichen Stoffen (Appreturen, Gerbbrühen u. Enzymbeizen) kann Tridesolin in vielseitiger Weise zu Desinfektions- u. Konservierungszwecken Anwendung finden. Es ist in kleinen Mengen wirksam u. übt keine schädliche Nebenwrkg. bei den Arbeitsvorgängen oder auf das Hautmaterial aus. (Wiss. Mitt. österr. Heilmittelstelle Folge 13. 7—8. Mai 1935.) MECKE.

**B. Rewald**, *Chemische, physikalische und kolloidale Eigenschaften von Lecithin*. Vf. bespricht kurz den chem. Aufbau des Lecithins (3 Formeln) u. anschließend die Gewinnung durch Extraktion mit Fettlösungsmitteln unter Zusatz von Alkohol. Ferner bringt Vf. Beispiele für die außerordentlich emulsionsbildende Fähigkeit. Im Gegensatz zum reinen Sojabohnenlecithin, welches sehr leicht verderblich ist, hält sich handelsübliches Lecithin durch seinen gewissen Fettgeh. (25—30%) fast unbegrenzt lange. Das Lecithin hat an u. für sich keine fettenden Eig. Allerdings wird es vom Leder gebunden u. macht es sehr weich. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 19. 220—25. Juni 1935.) MECKE.

**Josef Wagner**, *Beitrag zur Frage zweckmäßiger Lederzurichtung*. Vf. bespricht



eingehend die Zus. u. Anwendung der Cascindeckfarben für die Zurichtung von Boxkalbleder. (Gerber 61. 25—26. 41—43. 10/6. 1935.) MECKE.

Everett L. Wallace, Charles L. Critchfield und John Beck jr., *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chromleder*. Nach Behandeln von chromgerer Stierhaut mit 1,0, 1,75 u. 2,5%  $H_2SO_4$  (bezogen auf trockenes Leder) ließen die Vff. die so vorbehandelten Proben 24 Monate bei 70° u. 65% relativer Feuchtigkeit lagern. Die Einw. der  $H_2SO_4$  bestimmten sie an Hand der Reißfestigkeit u. des  $pH$ -Wertes. Sogar bei Einw. von 2,5%  $H_2SO_4$  war die Reißfestigkeit nur um 5% u. der  $pH$ -Wert von ursprünglich 3,30 auf 2,85 gesunken. Die Basizität war von 66 auf 47% zurückgegangen. Dies besagt, daß die hinzugefügte  $H_2SO_4$  weitgehend von den im Leder vorhandenen bas. Chromkomplexen neutralisiert worden ist. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 30. 311—15. Juni 1935.) MECKE.

I. Smorodinzew und S. Pawlow, *Die Anwendung des Koeffizienten D zur Beurteilung der Qualität der Lederrohstoffe*. Vff. beschreiben eine einfache Methode zur Best. der mehr oder minder fortgeschrittenen Zers. der Rohhaut, wobei sie von der Tatsache ausgehen, daß lediglich eine Gesamt-N-Best. im wss. Auszug des zu untersuchenden Materials keinen Anhaltspunkt für die Qualität der Rohhaut gibt. Die Ermittlung des Koeff. D, der nach Ansicht der Vff. eine objektive Beurteilung des Zustandes der Haut gestattet, gründet sich auf die Titration der Eiweißspaltprodd. bei Anwesenheit von 96%ig. A. In aliquoten Teilen des wss. Auszugs der zu untersuchenden Hautstücke werden zunächst Gesamt-N, der N der nicht fällbaren Eiweißkörper u. die flüchtigen Substanzen nach bekannten Methoden bestimmt. Dann wird in einem anderen aliquoten Teil, der durch Glaswolle filtriert ist, das koagulierbare Eiweiß durch 1%ig. Lsg. von kolloidem Eisen gefällt, filtriert, das Filtrat mit 0,1-n. Lauge u. Phenolphthalein bis schwach rosa titriert (Größe E), dann wird das gleiche Volumen 96%ig. A. zugegeben u. weiter titriert bis wieder schwach rosa (Größe F). Differenz (F—E) auf 100 g absol. trockene Haut umgerechnet = Koeff. D. — Vergleichende Unterrs. an frischen u. an kürzere oder längere Zeit gelagerten Häuten ergaben gute Beurteilungsmöglichkeiten. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwaja Promyschlennost S. S. S. R.] 13. 598—99. 1934.) SESSLER.

G. Labsin, *Technische Kontrolle der Dispersität von Rotgerbsäften*. Zur Durchführung der fraktionierten Gerbung ist die Kenntnis der Zus. der Dispersität der Brühen notwendig. Vf. beschreibt eine einfache, für Betriebe geeignete Methode, die mit nur geringen Fehlerquellen behaftet ist, die sog. Filtermethode. Damit läßt sich einwandfrei der Geh. der einzelnen Brühen an grobdispersen, mittel- u. hochdispersen u. molekulardispersen Gerbstoffen nebeneinander in Prozenten angeben, sowohl in frischen als auch in schon gebrauchten Brühen. — Weiter wird die Methode der „Aussalzungszahl“ beschrieben, worunter man diejenige Anzahl g Kochsalz versteht, die zu 100 ccm einer frischen oder gebrauchten Brühe zugegeben eine Niederschlagsbildung hervorruft, was durch Änderung des Farbtons der Brühe festzustellen ist. Diese Zahl kennzeichnet die Brühe nur in bezug auf ihre Frische, d. h. auf den Grad der Ausnutzung. Kennt man D,  $pH$  u. die Aussalzungszahl einer Brühe, so kann man dieselbe auf Grund dieser Daten bei der fraktionierten Gerbung an der geeigneten Stelle verwenden. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwaja Promyschlennost S. S. S. R.] 13. 602—04. 1934.) SESSLER.

Carl Freudenberg G. m. b. H., Deutschland, *Überführung von aus Hautsubstanz gewonnenem, Wasser enthaltendem Fasermaterial in haltbare, transportfähige Form*, dad. gek., daß das Fasermaterial mit organ., mit W. mischbaren Fl. u./oder mit Stoffen, wie Alkalien, Erdalkalien u. Säuren behandelt wird, die eine lösende Wrkg. auf die verklebenden u. verhörnenden Stoffe bei der Entziehung von W. Anlaß geben u. eine Quellwrkg. auf das Fasermaterial ausüben, dann mit Gerbstoffen oder ihren Lsgg. gegerbt u. schließlich mehr oder weniger stark getrocknet wird. — Geäscherte, zerfaserte, entkälte Hautfasern werden abgepreßt, dann mit A. oder Aceton entwässert. Nach dem Absaugen der Lösungsm. werden die Fasern getrocknet u. bis zur Weiterverarbeitung gelagert. Z. B. wird 14 Tage geäschertes Hautmaterial neutralisiert, mit HCl auf  $pH$  2,8 eingestellt, gequollen, zerfasert, mit  $NaHCO_3$  auf  $pH$  4 entsäuert, in eine 6%ig. NaCl-Lsg. eingelegt u. mit Chromgerbstoffen ausgegerbt u. getrocknet. Das Fasermaterial kann in üblicher Weise gefärbt u. gefärbt u. zur Herst. von Kunstleder verwendet werden. (F. P. 780 123 vom 23/10. 1934, ausg. 19/4. 1935. D. Prior. 14/8. 1934.) SEIZ.

**George M. Argabrite**, Chicago, Ill., V. St. A., *Ledertrocknung*. Die feuchten Leder werden auf eine Al-Platte, die durch  $\frac{1}{2}$ -std. Behandlung mit 25<sup>o</sup>/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Einhängen in h. W. anoxydiert wurde, ausgestoßen u. auf einer Schiene durch einen Trockenraum bewegt. (A. P. 1 992 138 vom 8/12. 1934, ausg. 19/2. 1935.) SEIZ.

**Seymour Troy**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von imitiertem Reptilienleder*. Gefärbtes u. zugerichtetes Leder wird zunächst in Längsfalten gelegt, die Zwischenräume auf der Rückseite mit einem Lederklebstoff ausgefüllt u. getrocknet. Die so das Narbenbild von Reptilienleder aufweisende Lederschicht wird nun auf eine zweite, glatte u. elast. Lederbahn aufgeklebt. (A. P. 1 995 828 vom 11/7. 1933, ausg. 26/3. 1935.) SEIZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Färben von Leder*, dad. gek., daß man tanningegerbtes oder mit einem Pflanzenfarbstoff gefärbtes Leder mit Lsgg. von Diazoverbb. behandelt. Man erhält waschechte Färbungen, besonders dann, wenn Diazoverbb. wasserunl. Amine verwendet werden. (F. P. 779 801 vom 15/10. 1934, ausg. 13/4. 1935. E. Prior. 17/10. 1933.) SCHMALZ.

**Rudolf Heinrich Engeland**, Saar, Deutschland, *Färben von Häuten*, dad. gek., daß man Lsgg. von Diazoverbb. auf die Häute einwirken läßt. — Verwendet man Diazoverbb., die saure Gruppen, z. B. SO<sub>3</sub>H-Gruppen, enthalten, so erhält die Haut Affinität für bas. Verb., z. B. für Metalloxyde. Bei Anwesenheit von bas. Gruppen in der Diazoverb. erhält die Haut die Eig., saure Verb., z. B. Tannin, zu binden. Die *Gerbung* wird dadurch beschleunigt. — 1 kg gereinigte u. getrocknete Haut wird 1 Stde. in 6 l einer Lsg. behandelt, die  $\frac{1}{4}$ <sup>o</sup>/o wasserfreies Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält. Dann wird durch Zusatz von Eis auf 0—5<sup>o</sup> abgekühlt u. unter Rühren eine Lsg. von *Diazobenzolsulfonsäure* (40 g. gel. in 3<sup>o</sup>/ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg.) zugesetzt. Man behandelt 2 Stdn. bei dieser Temp., wäscht in kalkfreiem W. u. spült zweckmäßig 1 Stde. unter Rühren in  $\frac{1}{10}$ <sup>o</sup>/ig. Essigsäurelsg. Dann wird nochmals 1 Stde. gewaschen u. getrocknet. Die Haut ist durch Umsetzung der Diazoverb. mit den Eiweißbestandteilen gefärbt u. gleichzeitig gerbt. (F. P. 780 491 vom 30/10. 1934, ausg. 26/4. 1935.) SCHMALZ.

**Frederick B. Collinson**, Liverpool, England, *Imprägnieren von Ledersohlen*. Die ausgestanzten, auf der Fleischseite aufgerauten Ledersohlen werden auf einem endlosen Band zunächst durch eine Trockenkammer geführt, dann wird das Band über Heizvorr. zur Erwärmung der Sohlen geführt u. dieselben auf der Fleischseite mit geschmolzenem Wachs, das unter Druck aufgespritzt wird, imprägniert u. getrocknet. (E. P. 423 946 vom 12/8. 1933, ausg. 14/3. 1935.) SEIZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Hermann Schuette**), *Herstellung von Gerbstoffen*. Dioxydiphenylsulfone werden mit CH<sub>2</sub>O-Sulfit umgesetzt. Z. B. erhitzt man 125 g *4,4'-Dioxydiphenylsulfon* (I) mit 150 g 30<sup>o</sup>/ig. CH<sub>2</sub>O, 126 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. 500 g W. im geschlossenen Gefäß 36 Stdn. auf 155—160<sup>o</sup>. Nach dem Ansäuern mit 20—25<sup>o</sup>/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Eindampfen erhält man ein hellgelbes, als Gerbstoff verwendbares Prod. Statt I kann *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon* benutzt werden. (Aust. P. 18 692/1934 vom 31/7. 1934, ausg. 21/2. 1935. F. P. 776 027 vom 16/7. 1934, ausg. 15/1. 1935. D. Prior. 8/8. 1933.) NOUVEL.

**Röhm & Haas Co.**, übert. von: **William F. Hester**, **Harry R. Raterink** und **Jan C. Somerville**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von wasserlöslichen, synthetischen, harzartigen Gerbstoffen* durch Kondensation von *Naphthalin* (I) oder *alkylierten Phenolen*, *Formaldehyd* (II) u. *Salicylsäure* (III). — 128 g I werden bei 130<sup>o</sup> mit 128 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98<sup>o</sup>/ig) bis zur Wasserlöslichkeit sulfoniert. Nach Zusatz von 75 ccm W. werden 48 g III u. nach Erhöhung der Temp. auf 85<sup>o</sup> 73 g II (37<sup>o</sup>/ig.) zugesetzt. Die Temp. wird auf 100<sup>o</sup> erhöht. Nach beendeter Kondensation wird das Prod. mit W. verd. u. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. — 54 g *p-Kresol* werden mit 75 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98<sup>o</sup>/ig) 1 Stde. bei 75<sup>o</sup> erhitzt. Anschließend werden 36 ccm W., 13,8 g III u. 40 g II (37<sup>o</sup>/ig) zugesetzt. Das Kondensationsgemisch wird  $\frac{2}{3}$  Stdn. bei 75<sup>o</sup> erhitzt. Das Prod. wird mit W. verd. u. neutralisiert. Weitere Kondensationskomponenten sind *p-tertiär Amylphenol*, *Diisobutylphenol*, *4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan*, *Tetrahydronaphthalin*, *Carbazol*,  $\beta$ -*Naphthol*, *o-Phenylphenol* u. *Phenol*. (A. P. 1 989 802 vom 10/10. 1932, ausg. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Schmidt** und **Fritz Mühlbauer**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Kondensationsprodukten*, dad. gek., daß man arom. Oxyverb. oder deren Derivv. mit KW-stoffen der Butadienreihe oder deren Derivv., zweckmäßig in Ggw. von Kondensationsmitteln, behandelt. — Z. B. leitet man in eine Lsg. von 1 Mol. *Phenol* in 80 g Tetrachloräthan in Ggw. von

etwas BF<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temp. *Butadien* ein, bis 1—1,5 Moll. aufgenommen sind. Nach Abdampfen des Tetrachloräthans u. W.-Dampfdest. hinterbleibt ein in organ. Lösungsm. l. rötliches Harz. Statt Phenol können *o*-, *m*-, *p*-Kresol,  $\alpha$ -Naphthol oder *o*-Chlorphenol, statt Butadien können 1,4-Dibrombuten oder 1,3-Butenglykol verwendet werden. Die Prodd. lassen sich sulfonieren. Man kann auch die Butadienverbb. auf die Sulfonsäure des betreffenden Phenols einwirken lassen. Die Sulfonsäuren werden als *Gerbstoffe* verwendet. (D. R. P. 609 477 Kl. 12 q vom 12/8. 1933, ausg. 6/3. 1935.)

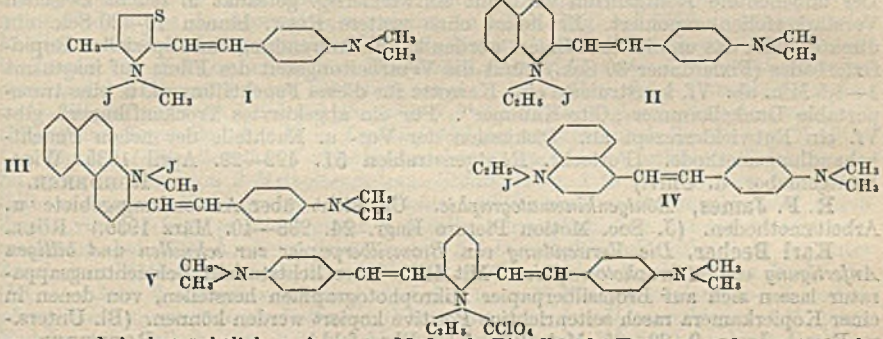
NOUVEL.

## XXIV. Photographie.

J. E. de Langhe, *Über die Beziehung zwischen Exposition und Schwärzung bei Belichtung mit Röntgenstrahlen*. (Vgl. HOFER, C. 1935. I. 1326.) Es wird eine allgemeine Gleichung für die Schwärzungskurve einer Emulsionsschicht nach Belichtung mit Röntgenstrahlen auf Grund der folgenden Hypothesen abgeleitet: 1. Die Emulsionsschicht ist eine monodisperse Einkornschicht (dieser einfache Fall läßt sich leicht zu einer willkürlichen Schicht verallgemeinern). 2. Die Röntgenstrahlung ist monochromat. 3. Jedes akt. an der AgBr-Oberfläche adsorbierte Röntgenquant bildet  $y$  Entw.-Keime. 4. Ein jedes Korn wird durch mindestens einen Entw.-Keim vollständig entwickelbar. 5. Die Entw.-Keime sind an der AgBr-Oberfläche nach den reinen Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilt. 6. Durch die Entw. wird die projizierte Kornoberfläche nur proportional geändert. — Die Diskussion der abgeleiteten Gleichung führt zu den folgenden Schlußfolgerungen: I. In ihrem unteren Teil ist die numer. Schwärzungskurve geradlinig. Aus der Gleichung dieses geradlinigen Anstiegs läßt sich ersehen, daß die Schwärzung dem Ausdruck  $\Sigma \varphi_i a_i^2 n$  ( $\varphi \times$  Kornoberfläche  $\times$  gesamte AgBr-Oberfläche pro Einkornschicht) proportional ist. Für eine monodisperse Schicht ist demnach die Schwärzung sowohl der individuellen wie der gesamten Kornoberfläche proportional. Die Schwärzung ist durch  $[\log(y)/h] \nu$  eine Funktion der Wellenlänge. II. Die Maximaltangente der logarithm. Schwärzungskurve ist von der Wellenlänge des eingestrahnten Röntgenlichtes unabhängig. Für eine monodisperse Einkornschicht läßt sie sich aus angegebenen Gleichungen errechnen. — Alle Rechnungen u. Schlußfolgerungen gelten auch für  $\alpha$ -Teilchen, wenn der Quantenwert  $h \nu$  durch  $m v^2/2$  ersetzt wird. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 34. 174—80. Juli 1935. Antwerpen.)

LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Zur Verschleierung der Bromsilberplatte durch Farbstoffe*. (Vgl. C. 1934. II. 3212.) Es wird die schleiernde Wrkg. von Pinaflavol u. den verwandten Verbb. I (aus 2,4-Dimethylthiazoljodmethylat), II (aus Chinaldinjodäthylat), III, IV u. V untersucht (2 $\frac{1}{2}$  Min. in Lsg. 1:5000 gebadet u. getrocknet; Entw. 6 Min. in reinem Hydrochinon-Entwickler; Kranz I-Platte). Die Verbb. I—V bilden Schleier,



wenn auch in beträchtlich geringerem Maße als Pinaflavol. Ferner werden untersucht die *Carbocyaninjodäthylate* von *Chinolin* (äquivalent *Pinacyanol*), *Benzoselenazol*, *Benzthiazol* u. *Benzoxazol*. Die Absorption u. Sensibilisierung verschiebt sich bei diesen Farbstoffen in der angegebenen Reihenfolge ins kurzwellige, so daß der zuletzt genannte Farbstoff ein reiner Blausensibilisator ist. In der gleichen Reihenfolge nimmt mit abnehmender Basizität auch die schleiernde Wrkg. ab. — Die bei gleichzeitiger Ggw. von FeSO<sub>4</sub> beobachtete Verschleierung durch Farbstoffe (vgl. C. 1933. I. 885) veranlaßt Verss. über die Schleierbildg. durch in Hydrochinon nicht schleiernde Farbstoffe im

Eisenoxalatentwickler. (Die Beschleunigung der Eisenoxalatentw. durch Acridin-farbstoffe wurde von EDER bereits 1884 beobachtet.) Vf. beobachtet Schleierbildg. im Eisenoxalatentwickler durch Vorbäder (ohne Trocknung) in Lsgg. von *Phosphin*, *Acridingelb*, *Acridinorange*, *Pinakryptolgelb*, *Phenosafranin*, *Isochinolinrot*, *Pinakryptolgrün*, *Pinachron* u. *Pinacyanol*. Keine Schleierbildg. trat auf bei Tolusafranin, Brillant-rhodulinrot, Fuchsin, Erythrosin u. Rhodamin B. Im Anschluß an den Erklärungsver-s. von WEBER (C. 1933. II. 486) für die Wrkg. der Schwermetallsalz-Farbstoff-gemische wird auf einige ältere Arbeiten verwiesen, in denen bereits den Leukobasen der Farbstoffe entwickelnde Eigg. zugeschrieben wurden. — Es ist kaum anzunehmen, daß die Metallsalze selbst einen Einfluß auf die Adsorptionsverdrängung der Gelatine durch die Farbstoffe ausüben können. Wohl aber könnte die Anfärbung des AgBr mit solchen Farbstoffen, die für sich allein noch zu keiner Schleierbildg. führen, die aber auch wohl die Grenzfläche zwischen AgBr u. seinem Schutzkolloid verändern, d. h. die Schutzwrkg. herabsetzen könnten, zur Folge haben, daß die durch die Schwer-metallsalze beschleunigte Rk.-Wrkg. des Entwicklers schon von dieser Schwächung der Gelatineschutzwrkg. Nutzen zöge. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 34. 150—55. Juli 1935. Jena, Inst. f. angew. Optik.) LESZYNSKI.

**A. Steigmann**, *Reaktionen von Cystin und cystinhaltigen Stoffen*. Vf. arbeitete einige Rkk. zum Nachweis von Cystin, Keratosen, Albuminen u. Albumosen aus, die in Verb. mit der FEIGLschen Jodazidrk. u. den Eiweißrkk. ziemlich spezif. indizieren können. (Photographische Ind. 33. 445—46. 15/5. 1935. Luxemburg.) ROEDERER.

**H. K. Weichmann**, *Photographische Platten für die wissenschaftliche Photographie*. 1. AGFA-Spektralplatten. 2. AGFA-Ultraviolettplatten. 3. AGFA-Infrarotplatten. 4. Entw. 5. Übersensibilisierung. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 34. 136—47. Juni 1935. Wiss. Zentrallab. d. Photogr. Abt. d. I. G. Farbenind. [AGFA].) LESZYNSKI.

**Weizsaecker**, *Farbtonentwicklung*. Zusammenstellung von verschiedenen Rezepten für Farbtonentw., das ist Beeinflussung des Bildtons durch Anwendung besonderer Entw.-Verf. (Braun- u. Blauschwarzentwickler). (Fotogr. Rdsch. Mitt. 72. 210—11. Juni 1935.) ROEDERER.

**H. Nitze**, *Fehler bei der indirekten Schwefeltonung*. Innhaltung der speziellen Vorschriften betreffs Zus. von Entwickler, Unterbrechungs- u. Fixierbad u. betreffs Dauer der Entw., der Unterbrechung u. des Fixierens sowie sorgfältiges Wässern nach Fixage u. Bleichen sind Voraussetzungen für erfolgreiche Anwendung der indirekten Schwefeltonung. (Photographische Ind. 33. 424—25. 8/5. 1935.) ROEDERER.

**Karl Goldhamer**, „*Cito-Röntgenographie*“, *beschleunigtes Röntgenverfahren*. (Vorl. Mitt.) „*Cito-Röntgenographie*“ ist ein vom Vf. ausgearbeitetes Verf. zur Abkürzung von Entw.- u. Fixierzeit von Röntgenaufnahmen (speziell solchen von Operationen). Der unbelichtete Röntgenfilm wird mit Entwicklerlsg. getränkt u. feucht zwischen Verstärkerfolien exponiert. Er liefert ohne weitere Entw. binnen 10—20 Sek. ein direktes Bild, das unmittelbar fixiert werden kann. Anwendung eines speziellen Rapid-fixierbades (Fixierdauer 30 Sek.) kürzt die Verarbeitungszeit des Films auf insgesamt 1—1,5 Min. ab. Vf. konstruierte eine Kassette für dieses Feuchtfilmverf. u. eine transportable Dunkelkammer „*Cito-Kammer*“. Für ein abgekürztes Trockenfilmverf. gibt Vf. ein Entwicklerrezept an. Diskussion der Vor- u. Nachteile der neuen Feucht-behandlungsmethode. (Fortschr. Röntgenstrahlen 51. 422—29. April 1935. Wien, Röntgenlabor. d. Univ.) ROEDERER.

**R. F. James**, *Röntgenkinematographie*. Übersicht über Anwendungsgebiete u. Arbeitsmethoden. (J. Soc. Motion Picture Engr. 24. 233—40. März 1935.) RÖLL.

**Karl Becher**, *Die Verwendung von Bromsilberpapier zur schnellen und billigen Anfertigung von Mikrographien*. Mit Hilfe einer lichtstarken Beleuchtungsappara-tur lassen sich auf Bromsilberpapier Mikrographien herstellen, von denen in einer Kopierkamera rasch seitenrichtige Positive kopiert werden können. (Bl. Unters.- u. Forsch.-Instr. 9. 22—25. Mai 1935. Köln-Ehrenfeld.) ROEDERER.

**F. Zimmermann**, *Die Glühlampe als photographische Aufnahmelichtquelle*. Vf. be-spricht die für die Verwendung von Glühlampen als Aufnahmelichtquellen in Film-technik u. Berufsphotographie maßgebenden Punkte: den photograph. wirksamen Energiestrom, berechnet aus der spektralen Energieverteilung der Lampe u. der spektralen Empfindlichkeit der photograph. Schicht; die prakt. Best. der photograph. Wirksamkeit durch Ermittlung der Aktinität einer Lampe (bezogen auf die Standard-lichtquelle des DIN-Systems) u. der Lichtausbeute; die Vorteile von dickdräftigen

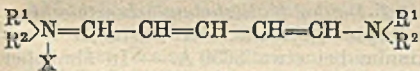
Lampen für niedrige Spannungen u. von großen Lampeneinheiten in Hinblick auf Lichtausbeute u. relative Betriebskosten. (Elektrotechn. Z. 56. 640—43. 6/6. 1935. Berlin.) ROEDERER.

—, Die „Gegenkeil-Differenzmethode“. Es wird abgeleitet, daß die Meßgenauigkeit der „Gegenkeildifferenzmethode“ die gleiche ist wie die der HÜBLschen Verschiebungsmethode. Hinweis auf den Nachteil der Gegenkeildifferenzmethode, bei der Best. von Filterfaktoren gewisse Anomalien im Verh. der Schicht, z. B. Änderung der Gradation mit Änderung der einwirkenden Wellenlängen, nicht unmittelbar anzuzeigen. (Photographische Ind. 33. 402—03. 1/5. 1935.) ROEDERER.

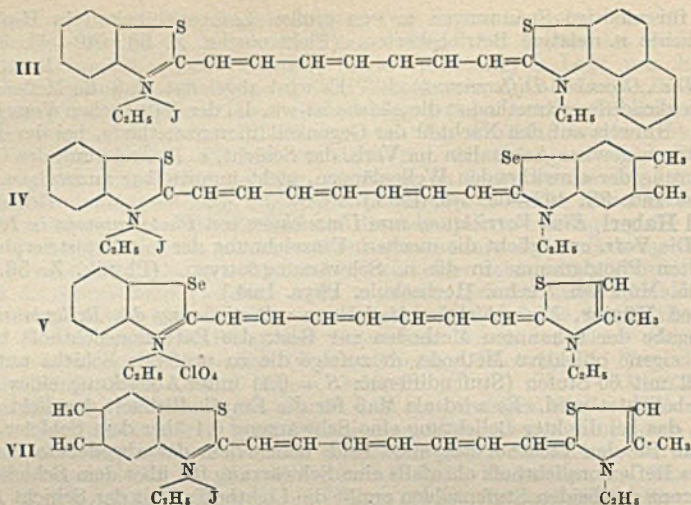
Karl Haberl, Eine Vorrichtung zum Umzeichnen von Photogrammen in Intensitätskurven. Die Vorr. ermöglicht die mechan. Umzeichnung der mit Registrierphotometer hergestellten Photogramme in die n. Schwärzungskurven. (Physik. Z. 36. 59—61. 15/1. 1935. München, Techn. Hochschule. Phys. Inst.) RÖLL.

Alfred Küster, Eine objektive Methode zur Bestimmung des Reflexionslichthofes. Nach Angabe der bekannten Methoden zur Best. des Reflexionslichthofes beschreibt Vf. seine eigene objektive Methode, derzufolge die zu prüfende Schicht unter einem Stufenkeil mit 60 Stufen (Stufendifferenz  $S = 0,1$ ) unter Abdeckung eines schmalen Streifens belichtet wird. Es wird als Maß für die Empfindlichkeit das Feld des Keils ermittelt, das bei direkter Belichtung eine Schwärzung 0,1 über dem Schleier aufweist, u. als Maß für den Lichthof dasjenige Feld, neben dem der abgedeckte Streifen als Wrkg. des Reflexionslichthofes ebenfalls eine Schwärzung 0,1 über dem Schleier besitzt. Die Differenz der beiden Stufenzahlen ergibt die Lichthoffreiheit der Schicht L (das ist der 10-fache Logarithmus des lichthoffreien Belichtungsumfanges). Evtl. Streuung des Stufenkeils hat keinen merklichen Einfluß auf die L-Werte, ebenso die Entw.-Dauer u. die Dicke des Schichtträgers. Wohl aber steigt L mit steigender Gußdicke der Schicht. Als Bezugsschwärzung kann auch ein höherer Wert als 0,1 über dem Schleier gewählt werden. (Photogr. Korresp. 71. 65—71. 73—76. Juni 1935. Dessau.) ROEDERER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von asymmetrischen Heptacarboyaninfarbstoffen. Äquimolekulare Mengen eines quaternären Ammoniumsalzes u. eines Pentamethinfarbstoffes der nebenstehenden Formel, worin  $R^1 = \text{Aryl}$ ,  $R^2 = \text{H}$ , Alkyl oder Aralkyl u.  $X = \text{Säureradikal}$  wie Cl, Br, läßt man in Ggw. von alkal.



Kondensationsmitteln aufeinander einwirken, scheidet den entstandenen Hexamethinfarbstoff ab u. kondensiert ihn in Ggw. von alkal. Kondensationsmitteln mit äquimolekularen Mengen eines quaternären Ammoniumsalzes einer heterocycl. Base. — 2-Methylbenzthiazoljodäthylat erhitzt man mit  $\alpha$ -Phenylamino- $\epsilon$ -phenylimino- $\alpha,\gamma$ -pentadienhydrobromid (I) in A. unter Zusatz von Piperidin, der erhaltene Farbstoff (II), grüne Nadeln aus A., Absorptionsmaximum in alkoh. Lsg. bei 6250 u. A., gibt beim Erhitzen mit 2-Methyl- $\alpha$ -naphthiazoldiäthylsulfat in A. unter Zusatz von Diäthylamin u. Zusatz von KJ-Lsg. nach dem Erkalten 1,1'-Diäthylbenzthio-6',7'-benzoheptacarboyaninjodid (III), grünbraune Stäbchen aus A. — Aus II u. 2,5,6-Trimethylbenzselenzoljodäthylat entsteht 1,1'-Diäthylbenzthio-5',6'-dimethylbenzselenoheptacarboyaninjodid (IV), grüne Krystalle. Aus II u. Lepidinjodäthylat entsteht nach Zusatz von  $\text{NaClO}_4$ -Lsg. das 1,1'-Diäthylbenzthio-4'-chinoheptacarboyaninperchlorat, rotbraune Täfelchen. — Zu einer w. Lsg. von 2-Methylbenzselenzoljodäthylat u. I in A. gibt man Piperidin, fällt nach dem Kühlen das Phenylamino-1-äthylbenzselenzolhexamethinjodid durch Zusatz von KJ-Lsg., es bildet grüne Krystalle, seine alkoh. Lsg. hat ein Absorptionsmaximum bei 6380 Å; beim Erhitzen mit 2,4-Dimethylthiazoljodäthylat in A. unter Zusatz von Diäthylamin u. Fällen mit  $\text{NaClO}_4$  erhält man das Perchlorat des Farbstoffes (V). — Aus 2-Methylbenzselenzoljodäthylat u.  $\alpha$ -N-Methylphenylamino- $\epsilon$ -N-methylphenylimino- $\alpha,\gamma$ -pentadienhydrobromid (VI) erhält man den Hexamethinfarbstoff, grüne Nadeln, seine alkoh. Lsg. hat ein Absorptionsmaximum bei 6100 Å; beim Erhitzen mit Lepidinjodäthylat erhält man 1,1'-Diäthylbenzseleno-4'-chinoheptacarboyaninjodid, braune Krystalle aus A. — in ähnlicher Weise gibt 2-Methyl-5-methoxybenzselenzoljodäthylat mit VI ein Zwischenprod., Absorptionsmaximum bei 6150 Å, das mit 2-Methyl-5-diäthylaminobenzthiazoljodäthylat das 1,1'-Diäthyl-6-methoxybenzseleno-6'-diäthylaminobenzthioheptacarboyaninjodid, kupferbraune Krystalle aus A. gibt. — 2-Methylbenzthiazoljodäthylat gibt mit  $\alpha$ -Phenylamino- $\epsilon$ -phenylimino- $\gamma$ -methyl- $\alpha,\gamma$ -pentadienhydrobromid einen Hexamethinfarbstoff, Absorptionsmaximum bei 6200 Å, der



mit 2-Methyl- $\beta$ -naphthothiazoljodäthylat 1,1'-Diäthylbenzthio-4',5'-benzobenzthio- $\delta$ -methylheptacarbo-cyaninjodid, braune Krystalle aus A. liefert. — Toluchinaldinjodäthylat gibt mit VI ein Zwischenprod., Absorptionsmaximum 6050 Å, das mit 2-Methylbenzthiazoljodäthylat 1,1'-Diäthyl-6-methylchinobenzthioheptacarbo-cyaninjodid, grüne Nadeln, liefert. — 2,5,6-Trimethylbenzthiazoljodäthylat gibt mit VI ein Zwischenprod., blaugrüne Nadeln, das mit 2,4-Dimethylthiazoljodäthylat einen Farbstoff (VII), bräunlichgrüne Krystalle, liefert. — 2-Methyl-5-diäthylaminobenzthiazoljodäthylat gibt mit VI einen Hexamethinfarbstoff, Absorptionsmaximum 6350 Å, der beim Erhitzen mit Lepidinjodäthylat u. Umsetzen mit NaClO<sub>3</sub>-Lsg. 1,1'-Diäthyl-6'-diäthylaminobenzthiochino-2,4'-heptacarbo-cyaninperchlorat liefert, schwarzblaue Krystalle, der Farbstoff sensibilisiert von 6500—10000 Å mit einem Maximum bei etwa 8650 Å. — In ähnlicher Weise erhält man das 1-Äthyl-1'-methyl-6-diäthylaminobenzthio-5'-methylthioheptacarbo-cyanin, bronzefarbene Krystalle, es sensibilisiert von 6000—9200 Å mit einem Maximum bei 8200 Å. Das aus VI u. 2-Methyl-5-methoxybenzelenazoljodäthylat erhaltene N-Äthyl-6-methoxybenzelenohexamethin-N-methylanilidojodid gibt mit 2-Methyl-4-phenylthiazoljodmethylat 1-Äthyl-1'-methyl-6-methoxybenzeleno-5'-phenylthioheptacarbo-cyaninjodid, grüne Krystalle, es sensibilisiert von 6000—9000 Å mit einem Maximum bei etwa 8000 Å. Durch Erhitzen von N-Äthylbenzelenohexamethin-N-methylanilidojodid mit  $\alpha$ -Picolinjodäthylat in Pyridin erhält man nach Zusatz von NaClO<sub>3</sub> das 1,1'-Diäthylbenzelenopyridinheptacarbo-cyaninperchlorat; es sensibilisiert von 5500—8100 Å mit einem Maximum bei etwa 7400 Å. — Aus I u. 2,6-Dimethyl-5-äthoxybenzthiazoljodäthylat erhält man ein Zwischenprod., grüneschwarzes Krystallpulver, das mit 2,5,6-Trimethylbenzelenazoljodäthylat das 1,1'-Diäthyl-5-methyl-6-äthoxybenzthio-5',6'-dimethylbenzelenoheptacarbo-cyaninjodid, grüne Krystalle, liefert; es sensibilisiert von 7500—9000 Å mit einem Maximum bei 8400 Å. — VI gibt mit 2-Methylbenzthiazoljodäthylat das N-Äthylbenzthiohexamethin-N-methylanilidojodid, das mit 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxythiazoljodmethylat das 1-Äthyl-1'-methylbenzthio-4'-carbäthoxy-5'-methylthioheptacarbo-cyaninjodid, blauschwarze Krystalle, liefert; es sensibilisiert von 6500—9000 Å mit einem Maximum bei 8000 Å. — In ähnlicher Weise erhält man aus 2-Methyltetrahydro- $\beta$ -naphththiazoljodäthylat u. N-Äthylbenzthiohexamethinanilidojodid das 1,1'-Diäthylbenzthio-4',5'-tetrahydrobenzobenzthioheptacarbo-cyaninjodid, es sensibilisiert von 6700—8800 Å mit einem Maximum bei 8150 Å. — Aus VI u. Lepidinjodmethylat erhält man ein Zwischenprod., grüne Krystalle, das mit 2-Methyl-6-methoxybenzthiazoljodäthylat das 1-Methyl-1'-äthylchino-5'-methoxybenzthio-4,2'-heptacarbo-cyaninjodid, liefert schwarzblaues krystallisiertes Pulver, es sensibilisiert von 6500—9500 Å mit einem Maximum bei 8300 Å. Beim Erwärmen von Chin-aldinjodäthylat mit VI erhält man N-Äthylchinoxexamethinanilidojodid, grüne Nadeln, das mit 2,4-Dimethylthiazoljodmethylat das 1-Äthyl-1'-methylchino-4'-methylthio-2,2'heptacarbo-cyaninjodid gibt, grüne Nadeln, es sensibilisiert von 7000—9000 Å mit

einem Maximum bei 8400 Å. (F. P. 773 648 vom 17/5. 1934, ausg. 22/11. 1934. D. Prior. 18/5. 1933.) FRANZ.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Leslie G. S. Brooker**, Rochester, N. Y., *Thiazolcarbocyaninfarbstoffe*. Man kondensiert 2 Moll. eines quaternären Alkylsalzes eines Thiazols in der Wärme mit 1 Mol eines Orthoesters einer aliphat. Monocarbonsäure in Ggw. einer organ. Base, die ein Lösungsm. für die Rk.-Komponenten u. Säurebindemittel ist. Die Farbstoffe sind *Sensibilisatoren* für den grünen Teil des Spektrums. — *2,4-Dimethylthiazolmethojodid* erhitzt man unter Rückfluß 5 Stdn. in Pyridin mit Orthoameisensäureäthylester (I), das erhaltene *3,3',4,4'-Tetramethylthiazolcarbocyaninjodid* krystallisiert aus CH<sub>3</sub>OH in dunkelblauen Nadeln. In ähnlicher Weise erhält man aus *2,4-Dimethylthiazoläthojodid* u. I *4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthylthiazolcarbocyaninjodid*, dunkle Nadeln mit grünlichem Reflex aus CH<sub>3</sub>OH, aus *4-Phenyl-2-methylthiazolmethojodid* u. I *4,4'-Diphenyl-3,3'-dimethylthiazolcarbocyaninjodid*, kleine dunkle grünlich glänzende Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, aus *4-Phenyl-2-methylthiazoläthojodid* u. I *4,4'-Diphenyl-3,3'-diäthylthiazolcarbocyaninjodid*. Das durch Erwärmen von *2,4-Dimethylthiazol* mit *Äthyl-p-toluolsulfonat* gebildete *Ätholsulfonat* erhitzt man in Pyridin mit *Orthopropionsäureäthylester* u. fällt den Farbstoff nach dem Kühlen mit Ä., dekantiert u. löst den teerigen Rückstand in w. CH<sub>3</sub>OH, auf Zugabe von gel. KJ fällt das *4,4'-Dimethyl-3,3',7-triäthylthiazolcarbocyaninjodid*, dunkle Nadeln mit grünem Reflex aus CH<sub>3</sub>OH. In analoger Weise erhält man aus dem *Metho-p-toluolsulfonat* des *4-Phenyl-2-methylthiazols* u. *Orthoessigsäuremethylester* das *4,4'-Diphenyl-3,3',7-trimethylthiazolcarbocyaninjodid*, lebhaft glänzende kleine grüne Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH u. aus *4-Phenyl-2-methylthiazolmetho-p-toluolsulfonat* u. *Orthopropionsäuremethylester* *4,4'-Diphenyl-3,3'-dimethyl-7-äthylthiazolcarbocyaninjodid*, kleine grüne Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH. (A. P. 1 994 563 vom 29/6. 1932, ausg. 19/3. 1935.) FRANZ.

**John David Kendall**, Ilford, Essex, *Herstellung von Cyaninfarbstoffen*. Auf heterocycl. N-haltige Basen mit einer Thioäthergruppe in α- oder γ-Stellung zum N läßt man Alkylsalze u. quaternäre Ammoniumsalze heterocycl. N-haltiger Verb. mit einer reaktionsfähigen CH<sub>2</sub>-Gruppe einwirken. — Eine Lsg. von 1 Mol *1-Methylmercaptobenzthiazoläthojodid* (I) u. 1 Mol *Chinaldinäthochlorid* löst man unter Erwärmen in absol. A. u. gibt 1 Mol wasserfreies Na-Acetat zu; die Lsg. wird orange u. entwickelt CH<sub>3</sub>SH, das abgeschiedene *1',2-Diäthylthiopseudocyaninjodid* krystallisiert aus h. CH<sub>3</sub>OH. In ähnlicher Weise erhält man aus I u. *2-Methyl-β-naphthoxazoläthojodid* *2,2'-Diäthyl-3',4'-thiobenzoxacyaninjodid*, blaßgelbe Krystalle; es sensibilisiert AgCl-Emulsion mit einem Maximum bei 4300 Å. Aus I u. *2,3,3'-Trimethylindoleninmethojodid* erhält man *2-Äthyl-1',3',3'-trimethylthioindocyaninjodid*, kleine lebhaft orangefelbe Nadeln aus 50%ig. A., es hat ein Maximum bei 4700 Å. Aus I u. *1-Methylbenzthiazoläthochlorid* erhält man *2,2'-Diäthylthioacyaninjodid*, gelbe Krystalle aus h. A. In ähnlicher Weise erhält man aus I u. *2,4-Dimethylchinolinmethojodid* das *1,4-Dimethyl-2'-äthylthiopseudocyaninjodid*, hellrote Krystalle, aus I u. *Lepidinmethojodid* das *2-Äthyl-1'-methylthioisocyaninjodid*, dunkelrote Nadeln, aus I u. *α-Picolinäthojodid* das *1,2'-Dimethylpyridothiopseudocyaninjodid*, orangefelbe Krystalle, aus I u. *1-Methyl-5,6-benzbenzthiazoläthojodid* das *2,2'-Diäthyl-5,6-benzthioacyaninjodid*, kleine gelbe Krystalle, F. 315°, aus I u. *6-Äthoxychinaldinäthojodid* das *2,1'-Diäthyl-6'-äthoxythiopseudocyaninjodid*, hellrote Nadeln, F. 270°, aus I u. *6-Dimethylamino-2-methylchinolinäthojodid* das *2,1'-Diäthyl-6'-dimethylaminthiopseudocyaninjodid*, dunkelrote unregelmäßige Prismen, aus I u. *p-Toluchinaldinäthojodid* das *2,1'-Dimethyl-6'-methylthiopseudocyaninjodid*, hellrote Nadeln, aus I u. *1-Methylbenzoxazolmethojodid* das *2-Äthyl-2'-methylthiooxacyaninjodid*, hellgelbe Krystalle, aus *1-Methylmercaptobenzthiazoläthyl-p-toluolsulfonat* u. *1-Methyl-4,5-dimethoxybenzthiazoläthyl-p-toluolsulfonat* das *2,2'-Diäthyl-4,5-dimethoxythioacyanin-p-toluolsulfonat*, das durch Umsetzen mit NH<sub>4</sub>Br in das *Bromid* übergeführt wird, grünlichgelbe Krystalle, F. 292°. — *1-Methylmercaptobenzthiazol* (II), *1-Methyl-α-naphthoxazol* (III) u. *p-Toluolsulfonsäureäthylester* (IV) erhitzt man 3¼ Stde. auf 140°, gibt absol. A. u. wasserfreies Na-Acetat zu, erhitzt 20 Min. zum Sieden u. giebt in eine w. KJ-Lsg., das erhaltene *2',2-Diäthyl-5',6'-benzthiooxacyaninjodid* krystallisiert in hellgelben Krystallen aus CH<sub>3</sub>OH. In ähnlicher Weise erhält man aus II, *1-Methyl-α-naphththiazol* u. IV das *2,2'-Diäthyl-5,6-benzthioacyaninjodid*, hellgelbe Krystalle, F. 230°, aus II, *1-Methyl-4,5-dioxythiophenbenzthiazol* u. IV das *2,2'-Diäthyl-4,5-dioxythiophenbenzthiazol* u. IV das *2,2'-Diäthyl-4-dimethylaminobenzthiazol* u. IV das *2,2'-Diäthyl-4-dimethylaminthioacyaninjodid*, orange Krystalle, F. 281°; aus *1-Äthylmercaptobenzthiazol*, *α-Picolin* u. IV das *2,1'-Diäthyl-4,5-dimethoxythiopyrido-*

*pseudocyaninjodid*, orange Krystalle; aus *1-Methylmercapto-4,5-dimethoxybenzthiazol*, *Chinaldin* u. *IV* das *2,1'-Diäthyl-4,5-dimethoxythiopseudocyanin-p-toluolsulfonat*, dunkelrote Nadeln, F. 294°; aus *1-Methylmercapto-4,5-diozymethylenbenzthiazol*,  $\alpha$ -*Picolin* u. *IV* das *2,1'-Diäthyl-4',5'-diozymethylenthiopyridopseudocyaninjodid*, orange Krystalle, F. 303°; aus *1-Methylmercaptobenzoxazol* (*V*), *Chinaldin* u. *IV* das *2,1'-Diäthylloxapseudocyaninjodid*, goldbraune Nadeln, F. 278°, es sensibilisiert bis 5050 Å mit Maxima bei 4500 Å u. 4740 Å; aus *V*, *1,4,5-Trimethylbenzoxazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-4,5-dimethyloxacyaninjodid*, schwach gelbe Nadeln, F. 292—293° (Zers.), es sensibilisiert bis 4280 Å, mit einem Maximum bei 4280 Å; aus *V*, *1-Methylbenzthiazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthylthiooxacyaninjodid*, gelbe Krystalle, F. 304° (Zers.), es sensibilisiert bis 4640 Å mit einem Maximum bei 4200 Å; aus *V*, *III* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-5,6-benzoxacyaninjodid*, gelbe Krystalle, F. 310°, es sensibilisiert bis 4300 Å mit einem Maximum bei 4080 Å; aus *V*, *1-Methylnaphthathiazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-5,6-benzthiooxacyaninjodid*, hellgelbe Krystalle, F. 281°, es sensibilisiert bis 4700 Å mit einem Maximum bei 4350 Å; aus *V*, *1-Methylbenzoxazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthylloxacyaninjodid*, fast farblose, gelbliche Krystalle, F. 300° (Zers.), es sensibilisiert bis 4080 Å mit einem Maximum bei 3940 Å; aus *V*, *2-Methyl- $\beta$ -naphthathiazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiooxacyanin-p-toluolsulfonat*, F. 303° (Zers.), das *2,2'-Diäthyl-3,4-benzthiooxacyaninjodid* bildet gelbe Krystalle, F. 260° (Zers.), es sensibilisiert bis 4350 Å mit einem Maximum bei 4100 Å; aus *V*, *1-Methyl-4-dimethylaminobenzthiazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-4-dimethylaminothiooxacyaninjodid*, bräunlichgelbe Krystalle, F. 278° (Zers.), es sensibilisiert bis 5100 Å mit Maxima bei 4150 Å u. 4600 Å; aus *V*, *2-Methyl-4,5-diphenyloxazol* u. *IV* einen Farbstoff, blaßgelbe Krystalle, F. 270° (Zers.), er sensibilisiert bis 4200 Å mit einem Maximum bei 4000 Å; aus *V*, *1,3,3-Trimethylmethylenindol* u. *IV* das *1,3,3-Trimethyl-2'-äthylindoxacyaninjodid*, gelbe Krystalle, F. 281°, es sensibilisiert bis 4400 Å mit einem Maximum bei 4300 Å; aus *1-Methylmercapto-4,5-dimethylbenzoxazol* (*VI*), *1,4,5-Trimethylbenzoxazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-4,5,4',5'-tetramethyloxacyaninjodid*, gelbe Nadeln, F. 311° (Zers.); aus *VI*, *2,3,3-Trimethylindolenin* u. *IV* das *1,3,3,4',5'-Pentamethyl-2'-äthylindoxacyaninjodid*, gelbe Krystalle, F. 290°, es sensibilisiert bis 4550 Å mit einem Maximum bei 4320 Å; aus *VI*, *2-Methyl- $\beta$ -naphthoxazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-3,4-benz-4',5'-dimethyloxycyaninjodid*, schwach gelbe Krystalle, F. 300° (Zers.); aus *VI*, *2-Methyl- $\beta$ -naphthathiazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-3,4-benzthio-4',5'-dimethyloxacyanin-p-toluolsulfonat*, F. 303° (Zers.); aus *VI*, *2,4-Dimethylthiazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-4,4',5'-trimethylthiazolooxacyaninjodid*, gelbe Krystalle, F. 298°, es sensibilisiert bis 4400 Å mit einem Maximum bei 4150 Å; aus *1-Methylmercapto-5-methylbenzoxazol* (*VII*), *Chinaldin* u. *IV* das *2,1'-Diäthyl-5-methyloxapseudocyaninjodid*, gelbe Nadeln, F. 298° (Zers.); aus *VI*, *2-Methyl- $\beta$ -naphthathiazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-3,4-benzthio-5-methyloxacyanin-p-toluolsulfonat*, hellgelbe Krystalle, F. 299° (Zers.); aus *VII*, *1,5-Dimethylbenzoxazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-5,5'-dimethyloxacyaninjodid*, blaßgelbe Krystalle, F. 306° (Zers.); aus *VII*, *1,3,3-Trimethylmethylenindol* u. *IV* das *1,3,3,5'-Tetramethyl-2'-äthylindoxacyaninjodid*, rotbraune Krystalle, F. 240° (Zers.), es sensibilisiert bis 4500 Å mit Maxima bei 4300 Å u. 4100 Å; aus *2-Methylmercapto- $\beta$ -naphthoxazol* (*VIII*), *2-Methyl- $\beta$ -naphthoxazol* u. *IV* das *2,2'-Diäthyl-3,4,3',4'-dibenzoxacyaninjodid*, hellgelbe Krystalle, F. 262° (Zers.), es sensibilisiert bis 4350 Å mit Maxima bei 4000 Å u. 4200 Å u. einem Minimum bei 4100 Å; aus *VIII*, *Chinaldin* u. *IV* das *2,1'-Diäthyl-3,4-benzoxapseudocyaninjodid*, orange Krystalle, F. 270—272° (Zers.), es sensibilisiert bis 5380 Å mit einem Maximum bei 5000 Å u. einem Minimum bei 4000 Å; aus *VIII*, *Lepidin* u. *IV* das *2,1'-Diäthyl-3,4-benzoxaisocyaninjodid*, orangefarbene Nadeln, F. 263° (Zers.), es sensibilisiert von 4300 Å bis 5500 Å mit Maxima bei 4800 Å u. 5200 Å; aus *VIII*, *1,3,3-Trimethylmethylenindol* u. *IV* das *1,3,3-Trimethyl-2'-äthyl-3,4-indolbenzoxacyaninjodid*, gelbe Krystalle, F. 246° (Zers.), es sensibilisiert bis 4720 Å mit Maxima bei 4560 Å u. 4300 Å. (E. P. 424 559 vom 18/5. 1933, ausg. 21/3. 1935.) FRANZ.

**John David Kendall**, Ilford, Essex, Herstellung von sensibilisierend wirkenden Methin- oder Polymethinfarbstoffen. Zu der gekühlten Lsg. von *Dimercaptothiodiazol* in 10%<sub>10</sub> NaOH läßt man Methylsulfat laufen, erwärmt auf 50°, trennt die untere der entstandenen Schichten ab u. zieht die obere zweimal mit Ä. aus. Nach dem Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dest. man den Ä. ab u. dest. den Rückstand im Vakuum, das erhaltene *Dimethylmercaptothio- $\beta$ , $\beta$ -diazol* (I) hat Kp.<sub>23</sub> 170—171°. — Eine Mischung von I mit *Chinaldin* (II) u. *Äthyl-p-toluolsulfonat* (III) erhitzt man 3½ Stde. auf 140—150°, gibt Pyridin (IV) zu, erhitzt zum Sieden u. gießt in eine KJ-Lsg. Die beim Stehen über Nacht abgeschiedene Ölschicht versetzt man nach dem Abtrennen mit Ä. u. A. u.



krystallisiert den abgeschiedenen Cyaninfarbstoff aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  um, hellbraune Krystalle, F. 220°; er sensibilisiert die AgCl-Emulsion bis 5200 Å mit Maxima bei 4800 Å u. 5000 Å. — Man erhitzt I mit *Methylbenzthiazol* (V) u. III, gibt IV zu, erhitzt zum Sieden u. gießt in KJ-Lsg.; der erhaltene Farbstoff, gelbe Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 237° (Zers.), sensibilisiert bis 4600 Å mit Maxima bei 4200 Å u. 4350 Å. — *Dimethylmercaptothio- $\alpha,\beta'$ -diazol* (VI) (darstellbar durch Behandlung von *Isoperthiocyansäure* mit NaOH u. Methylsulfat) erhitzt man mit V u. III, gibt IV zu u. gießt in KJ-Lsg., der erhaltene Farbstoff, gelbbraune Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 257° (Zers.), sensibilisiert bis 4500 Å mit einem Maximum bei 4280 Å. — Man erhitzt II mit VI u. III  $3\frac{1}{2}$  Stde. auf 140—150°, kühlt, gießt in KJ-Lsg.; der erhaltene Cyaninfarbstoff, kleine, braune Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 225° (Zers.), sensibilisiert bis 5100 Å mit einem Maximum bei 4900 Å. — Das durch 6-std. Erhitzen von *Formamid* u. *Anthranilsäure* auf 140—150° erhaltliche *Chinazolon* vermischt man nach dem Trocknen mit  $\text{POCl}_3$  u.  $\text{PCl}_5$  u. erwärmt 3 Stdn. auf 160°; nach dem Abdest. des Überschusses von  $\text{POCl}_3$  bei 180° extrahiert man den Rückstand mit trockenem Bzl. u. dest. das Bzl. ab; man erhält *Chlorchinazolin*, gelber Körper, F. 96°; dies gibt man zu einer Lsg. von KOH in absol. A., in die man  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet hat, beim Erwärmen scheidet sich *4-Mercaptochinazolin*, Krystalle aus Eg., F. 312°, aus; durch Methylieren mit Methylsulfat u. NaOH erhält man *4-Methylmercaptochinazolin* (VII), gelbe Nadeln aus A., die nach der Dest. im Vakuum, Kp.<sub>28</sub> 182 bis 185°, u. Umkrystallisieren aus A. schwach gelbe prismat. Nadeln liefern, die bei 68° schm. Beim Erhitzen von VII mit V u. III auf 135°, Lösen in A., Versetzen mit wasserfreiem Na-Acetat u. Eingießen in KJ-Lsg. erhält man *2,1' (oder 3')-Diäthyl-1,4'-thiochinazocyaninjodid*, orangegelbe Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 295° (Zers.), es sensibilisiert AgCl-Emulsion bis 5300 Å mit Maxima bei 4700 Å u. 5000 Å. — Beim Erhitzen von II mit VII u. III u. Umsetzen mit KJ-Lsg. erhält man *1 (oder 3)-1'-Diäthyl-4,2'-chinazopseudocyaninjodid*, scharlachrote Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 292°, es sensibilisiert bis 5600 Å mit einem Maximum bei 5300 Å. — Beim Erhitzen von *1-Methylbenzoxazol* mit VII u. III u. Umsetzen des Prod. mit KJ-Lsg. erhält man *2,3' (oder 1')-Diäthyl-1,4'-oxachinazocyaninjodid*, dunkelorange Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 284—285° (Zers.); es sensibilisiert bis 5000 Å mit Maxima bei 4600 Å u. 4800 Å. — Beim Erhitzen von *Lepidin* mit VII u. III u. Umsetzen mit KJ-Lsg. erhält man *1 (oder 3)-1'-Diäthyl-4,4'-chinazoiscyaninjodid*, dunkelrote Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 278° (Zers.), es sensibilisiert bis 6000 Å mit einem Maximum bei 5600 Å. — *Uracil* (darstellbar aus Harnstoff in 15%<sub>ig</sub>. Oleum u. Äpfelsäure) gibt mit  $\text{POCl}_3$  bei 110—120° *2,4-Dichlorpyrimidin*, dies gibt man zu einer Lsg. von KOH in absol. A., in die man  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet hat; man erhält *2,4-Dithiopyrimidin*, gelbe Nadeln aus H. W., F. über 300°; mit NaOH u. Dimethylsulfat erhält man *2,4-Dimethylmercaptopyrimidin* (VIII), hellgelbes Öl, Kp.<sub>30</sub> 156°. Beim Erhitzen von VIII mit V u. III auf 130—140° u. Umsetzen mit KJ-Lsg. erhält man einen Farbstoff, orange Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 249° (Zers.). In ähnlicher Weise erhält man durch Erhitzen von VIII mit II u. III einen Farbstoff, orangefarbene Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 243° (Zers.); er sensibilisiert bis 5400 Å mit Maxima bei 4800 Å u. 5100 Å. — *4-Methylchinazolin* (IX) (darstellbar aus *o-Formylaminoacetophenon* durch 16-std. Erhitzen mit  $\text{NH}_3$  u. absol. A. im geschlossenen Rohr auf 140°, gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 138°, als fester Körper, F. 37°) gibt beim Erhitzen mit *Methylmercaptobenzthiazol* u. III u. Umsetzen mit KJ-Lsg. *2,3' (oder 1')-Diäthyl-1,4'-thiochinazocyaninjodid*, hellorangebraune Krystalle aus A., F. 295° (Zers.), es ist anscheinend ident. mit dem aus V, VII u. III erhaltlichen Prod. — IX erhitzt man mit III 3 Stdn. auf 140°, gibt trockenes IV u. Äthylorthoformiat zu, erhitzt 3 Stdn. unter Rückfluß u. gießt in KJ-Lsg. Man erhält *1,1' (oder 3,3')-Diäthyl-4,4'-chinazocarbocyaninjodid*, blaugüne Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 286° (Zers.), der Farbstoff wirkt in verd. Lsg. sehr schwach sensibilisierend mit einem Maximum bei 6900 Å. — IX erhitzt man 3 Stdn. mit VII u. *Methyl-p-toluolsulfonat* auf 130°, gibt IV zu, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß u. gießt in eine Lsg. von KJ; das erhaltene *1,1' (oder 3,3')-Dimethyl-4,4'-chinazocyaninjodid* bildet dunkelrotbraune Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 290°. — *2,4-Dimethylchinazolin* (X) (darstellbar durch 6-std. Erhitzen von *o-Acetylaminocetophenon* mit  $\text{NH}_3$  auf 140°, farblose Fl., Kp.<sub>20</sub> 143°) erhitzt man einige Stdn. mit Äthyljodid unter Rückfluß, gibt IV u. Äthylorthoformiat zu u. erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß; man erhält *2,2'-Dimethyl-1,1' (oder 3,3')-diäthyl-4,4'-chinazocarbocyaninjodid*, grüne Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 250°. X erhitzt man mit *Methylmercaptobenzthiazol* u. *Methyl-p-toluolsulfonat*  $3\frac{1}{2}$  Stde. auf 140—150°, gibt IV zu, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß u. gießt in eine Lsg. von KJ; man erhält *2,2',1' (oder 3')-Trimethyl-1,4'-thiochinazocyaninjodid*, orange Krystalle, F. 276° (Zers.), es sensibilisiert bis 5206 Å mit un-

bestimmten Maxima bei 4600 Å u. 4900 Å. In ähnlicher Weise erhält man aus X, Äthylmercaptobenzthiazol u. III 2'-Methyl-2,1'-(oder 3')-diäthylthiochinazocyaninjodid, orange Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 283° (Zers.), er sensibilisiert bis 5100 Å mit einem Maximum bei 4800 Å. — IX erhitzt man mit CH<sub>3</sub>J 24 Stdn. unter Rückfluß, dest. den Überschuß von CH<sub>3</sub>J ab u. gibt 2-Acetilidovinyl-1,3,3-trimethylindoleniniumjodid (darstellbar aus 2,3,3-Trimethylindoleninmethojodid, Diphenylformamidin u. Essigsäureanhydrid) u. trockenes IV zu; man erhitzt 30 Min. unter Rückfluß, kühlt, filtriert von etwas blauem 1,1'-(oder 3,3')-Dimethylchinazocarbocyaninjodid ab u. verd. mit W., hierbei scheidet sich 1,3,3,1'-(oder 3')-Tetramethyl-2,4'-indochinazocarbocyaninjodid in grünen Krystallen ab. — IX erhitzt man mit CH<sub>3</sub>J 24 Stdn. unter Rückfluß, dest. das überschüssige CH<sub>3</sub>J ab, gibt p-Dimethylaminobenzaldehyd u. absol. A. zu, erhitzt zum Lösen, versetzt mit Piperidin, kocht 2 Stdn. unter Rückfluß u. fällt mit W.; man erhält 4-p-Dimethylaminostyrylchinazolinmethojodid, grüne Krystalle aus A. (E. P. 425 609 vom 12/9. 1933, ausg. 18/4. 1935.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Mehrfarbenlichtfiltern*, dad. gek., daß 1. mindestens eine der Filterschichten unmittelbar auf ein Deckglas gegossen u. nach dem Trocknen durch Entfernen der überflüssigen Schichtflächenteile derart passend begrenzt wird, daß sie von den benachbarten Filterfarbflächen nicht durch schwarze Decklinien abgegrenzt zu werden braucht; — 2. zwei Deckgläser flächenweise, ungefähr den Farbflächen entsprechend, abwechselnd mit den Filterschichten begossen werden, derart, daß je zwei im fertigen Filter aneinanderstoßende Farben auf verschiedene Deckgläser aufgetragen werden. — Das Entfernen der überflüssigen Filterschichtteile an den Rändern geschieht mit Hilfe von Messern oder messerartigen Schabvorr. (D. R. P. 583 748 Kl. 57b vom 8/4. 1932, ausg. 12/9. 1933. E. P. 401 963 vom 7/4. 1933, ausg. 29/11. 1933. D. Prior. 7/4. 1932.) FUCHS.

**Soc. An. Industrielle d'Applications Photographiques**, Paris, *Herstellung von schwer entflammaren Cellulosehydratfilmen* aus Viscose für kinematograph. u. andere Zwecke, bestehend in einer Imprägnierung der Folie vor oder nach dem Trocknen bzw. vor, während oder nach der Sensibilisierung bzw. Entw. mit einem Gemisch einer Diazoverb. u. Phenol u. anschließender Einw. von gasförmigem NH<sub>3</sub>. Statt dessen kann der Film auch mit 10%ig. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. [bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NH<sub>4</sub>Cl] getränkt werden. (It. P. 275 413 vom 6/12. 1928. F. Prior. 7/12. 1927.) SALZMANN.

**Luigi Christiani**, Mailand, *Herstellung von Pigment- und Kohleldrucken photographischer Positive*. Als Reproduktionsmaterial benutzt man Cellulosehydratfolien, die auf Glas, Celluloid oder Papier aufgebracht sind u. über einer Gelatineschicht die Pigmentemulsion tragen. (It. P. 276 245 vom 23/1. 1929.) SALZMANN.

**Thomas A. Wilson**, The practice of collotype. Boston: Amer. Photographic Pub. Co. 1935. (104 S.) 12°. 2.00.

---

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 95  
 Printed in Germany DA. II. Vj. 1935: 2850 Druck von Metzger & Wittig in Leipzig